



ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE
OCHRONY ŚRODOWISKA

Rocznik
Ochrona Środowiska
Tom 9. Rok 2007

Koszalin 2007

Komitet Naukowy – Wydawniczy – Rada Programowa

<i>Anna M. Anielak,</i>	<i>Lesław Maciek</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 Jurgielaniec,</i>	<i>Tadeusz Pałosz,</i>	<i>Mirosław Szklarczyk,</i>
<i>Karl E. Lorber (Austria),</i>	<i>Janusz Pempkowiak,</i>	<i>Edward Wojtalik.</i>

Recenzenci

Bronisław Bartkiewicz *Politechnika Warszawska*, Włodzimierz Deluga *Politechnika Koszalińska*, Józef Domagała *Uniwersytet Szczeciński*, Ludwik Domka *Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań*, Sławczo Denczew *Politechnika Białostocka*, Anna Grabińska-Łoniewska *Politechnika Warszawska*, Zdzisław Harabin *PAN, Zabrze*, Marta Janosz-Rajczyk *Politechnika Częstochowska*, Andrzej Królikowski *Politechnika Białostocka*, Józef Malej *Politechnika Koszalińska*, Hanna Obarska-Pempkowiak *Politechnika Gdańska*, Michał Palica *Politechnika Śląska, Gliwice*, Lucjan Pawłowski *Politechnika Lubelska*, Janusz Pempkowiak *Instytut Oceanologii PAN, Sopot*, Tadeusz Piecuch *Politechnika Koszalińska*, Czesław Przybyła *Akademia Rolnicza, Poznań*, Edward Ratuszniak *Akademia Pomorska, Słupsk*, Czesława Rosik-Dulewska *PAN, Zabrze*, Zofia Sadecka *Uniwersytet Zielonogórski*, Jerzy Siepak *Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań*, Robert Sidelko *Politechnika Koszalińska*, Leszek Styszko *Politechnika Koszalińska*, Czesław Szafranski *Akademia Rolnicza, Poznań*, Daniela Szaniawska *Akademia Rolnicza, Szczecin*, Aleksander Szkarowski *Politechnika Koszalińska*, Kazimierz Szymański *Politechnika Koszalińska*, Leon Troniewski *Politechnika Opolska*, Edward Urbańczyk *Uniwersytet Szczeciński*, Krystian Wilk *Politechnika Śląska, Katowice*, Tomasz Winnicki *Kolegium Karkonoskie, Politechnika Wrocławska*, Paweł Zarzycki *Politechnika Koszalińska*, Waldemar Żuchowicki *Politechnika Koszalińska*

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 9. Year 2007

Koszalin 2007

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>Mirosław Szklarczyk,</i>
<i>Karl E. Lorber (Austria)</i>	<i>Janusz Pempkowiak,</i>	<i>Edward Wojtalik.</i>

Reviewers

Bronisław Bartkiewicz *Warsaw University Of Technology*, Włodzimierz Deluga *Koszalin University of Technology*, Józef Domagała *University of Szczecin*, Ludwik Domka *Adam Mickiewicz University, Poznań*, Sławczo Denczew *Białystok University Of Technology*, Anna Grabińska-Loniewska *Warsaw University Of Technology*, Zdzisław Harabin *PAoS, Zabrze*, Marta Janosz-Rajczyk *Częstochowa University Of Technology*, Andrzej Królikowski *Białystok University Of Technology*, Józef Malej *Koszalin University of Technology*, Hanna Obarska-Pempkowiak *Gdańsk University of Technology*, Michał Palica *Silesian University of Technology, Gliwice*, Lucjan Pawłowski *Lublin University of Technology*, Janusz Pempkowiak *Institute of Oceanology PAoS, Sopot*, Tadeusz Piecuch *Koszalin University of Technology*, Czesław Przybyła *Agricultural University, Poznań*, Edward Ratuszniak *Pomeranian Pedagogical University, Słupsk*, Czesława Rosik-Dulewska *PAoS, Zabrze*, Zofia Sadecka *University of Zielona Góra*, Jerzy Siepak *Adam Mickiewicz University, Poznań*, Robert Sidelko *Koszalin University of Technology*, Leszek Styszko *Koszalin University of Technology*, Czesław Szafrański *Agricultural University of Poznań*, Daniela Szaniawska *Agricultural University of Szczecin*, Aleksander Szkarowski *Koszalin University of Technology*, Kazimierz Szymański *Koszalin University of Technology*, Leon Troniewski *Opole University of Technology*, Edward Urbańczyk *University of Szczecin*, Krystian Wilk *Silesian University of Technology, Katowice*, Tomasz Winnicki *Karkonosze College, Wrocław University of Technology*, Paweł Zarzycki *Koszalin University of Technology*, Waldemar Żuchowicki *Koszalin 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 510 copies, 18 publishing sheets, format B-5
Printed by: INTRO-DRUK, Koszalin

Spis treści

1. Anna M. Anielak, Mirosława Arendacz <i>Efektywność usuwania żelaza i manganu na zeolitach</i> _____	9
2. Ewa Czerwińska, Joanna Piepiórka, Wojciech Piotrowski <i>Aktywność przeciwdrobnoustrojowa czwartorzędowych związków amonowych z oceną metod badania</i> _____	19
3. Leszek Styszko, Diana Fijałkowska, Monika Sztyma, Adam Majewski <i>Wpływ rejonu uprawy i odmiany kukurydzy na potrzeby nośników energii do suszenia ziarna</i> _____	31
4. Tomasz Borowski <i>Megistaspis gibba z terenu zakładu górniczego w Mielenku Drawskim, Pojezierze Drawskie – Polska</i> _____	47
5. A.V. Klimov, S.B. Panov, V.V. Serdiuk, L.A. Ashkinazi <i>Przemysłowe oczyszczanie paliw ciekłych metodą filtracji przez porowate materiały polimerowe</i> _____	55
6. Arkadij Ivanov <i>Spoleczna odpowiedzialność biznesu czynnikiem rozwoju regionalnego zorientowanego na ochronę środowiska</i> _____	67
7. Anatolij Kolienko <i>Analiza optymalnych kierunków rozwoju ciepłownictwa na Ukrainie</i> _____	77
8. Mikołaj Protasowicki, Władysław Ciereszko, Anna Perkowska, Artur Ciemniak, Izabela Bochenek, Ewa Brucka-Jastrzębska, Jan Błachuta <i>Metale ciężkie i chlorowane węglowodory w niektórych gatunkach ryb z rzeki Odry</i> _____	95
9. Barbara Juraszka, Tadeusz Piecuch <i>Matematyczny opis technologii podczyszczania ścieków zawierających kleje organiczne</i> _____	107
10. Michał Palica, Aneta Grotek, Magdalena Gruca, Jan Niemirowski <i>Opis odwadniania zawiesiny zrzutowej po wirówce filtracyjno-sedymentacyjnej BIRDa modelem SØRENSENA</i> _____	133
11. Aleksander Szkarowski <i>Kompleksowy problem ochrony atmosfery na początku nowego tysiąclecia</i> _____	159
12. Grażyna Głosińska, Jerzy Siępak <i>Zanieczyszczenie środkowej i dolnej Odry wybranymi metalami ciężkimi w latach 1991÷2005 na podstawie wyników monitoringu geochemicznego osadów dennych</i> _____	167
13. Krzysztof Piaskowski, Marta Ćwikalowska <i>Profil zmian stężenia ortofosforanów podczas oczyszczania ścieków i przeróbki osadów ściekowych</i> _____	183
14. Marcin Zieliński, Marcin Dębowski, Mirosła Krzemieniewski <i>Możliwość beztlenowej biodegradacji zanieczyszczeń zawartych w permeacie po nanofiltracji serwatki kwaśnej</i> _____	199

15. Ilona Hauzer, Jacek Piekarski <i>Porównanie skuteczności koagulacji wodorotlenkiem wapnia oraz PIX-111 ścieków poprodukcyjnych z przetwórstwa ryb zakładu SUPERFISH w różnych warunkach temperaturowych</i> _____	211
16. Piotr Stachowski <i>Ocena odbudowy zwierciadła wody na terenach przekształconych działalnością górnictwa węgla brunatnego</i> _____	225
17. Rafał Schmidt, Dominika Michna <i>Walidacja metod analitycznych chemicznych i mikrobiologicznych</i> _____	239
18. Aneta Duda, Krystyna Pomorska <i>Charakterystyka emisji pyłów w aglomeracji Lublin</i> _____	259
19. Stanisław Biedugnis, Paweł Podwójci, Grzegorz Serejko <i>Analiza wybranych parametrów opisujących zużycie wody w zabudowie wielorodzinnej z punktu widzenia rozbieżności między wskazaniami wodomierzy głównych a sumą wskazań wodomierzy mieszkaniowych</i> _____	267
20. Katarzyna Ignatowicz <i>Określenie wielkości migracji pozostałości pestycydów i metali ciężkich z mogilników do wód naturalnych</i> _____	281
21. Robert Kasperek, Czesława Rosik-Dulewska, Mirosław Wiatkowski <i>Badania osadów dennych w rejonie granicznych meandrów Górnej Odry</i> _____	293
22. Stanisław Biedugnis, Mariusz Smolarkiewicz, Paweł Podwójci, Andrzej Czapczuk <i>Mapy ryzyka funkcjonowania rozległych systemów technicznych</i> _____	303
23. Lidia Kozak, Armand Dostatni, Przemysław Niedzielski <i>Badania specjacji arsenu w łatwo wymywanych frakcjach osadów jeziornych</i> _____	313
24. Joanna Struk-Sokolowska <i>Obieg związków organicznych i form azotu w oczyszczalni ścieków z reaktorem przepływowym</i> _____	323
25. Czesława Rosik-Dulewska, Urszula Karwaczyńska, Tomasz Ciesielczuk <i>Migracja WWA z nieuszczelnionego składowiska odpadów do wód podziemnych</i> _____	335
26. Ludwik Domka, Magdalena Jąloszyńska, Anna Kozak <i>Badania azbestu i materiałów zawierających azbest w obecności fosforytów ze złóż Syrii i Tunezji</i> _____	345
27. Stanisław Biedugnis, Mariusz Smolarkiewicz, Paweł Podwójci, Andrzej Czapczuk <i>Mapy ryzyka systemu zaopatrzenia w wodę miasta Płocka</i> _____	359

Adresy kontaktowe członków Komitetu Redakcyjnego, Redaktorzy Działowi _____ 375
Wykaz Instytucji – Bibliotek, do których zawsze przekazywano wydawnictwo _____ 379

Table of contents

1.	Anna M. Anielak, Mirosława Arendacz <i>Iron and Manganese Removal Effects Using Zeolites</i> _____	9
2.	Ewa Czerwińska, Joanna Piepiórka, Wojciech Piotrowski <i>Antimicrobial Activity of Quaternary Ammonium Salts and Evaluation of Research Methods</i> _____	19
3.	Leszek Styszko, Diana Fijałkowska, Monika Sztyma, Adam Majewski <i>The Influence of Cultivation Region and Variety of Maize on Demand for Energy Carriers for Grain Drying</i> _____	31
4.	Tomasz Borowski <i>Megistaspis gibba from the Area of Mining Works in Mielenko Drawskie, the Drawskie Lakeland, Poland</i> _____	47
5.	A.V. Klimov, S.B. Panov, V.V. Serdiuk, L.A. Ashkinazi <i>Industrial Cleaning of Fuel by Means of Porous Polymeric Materials</i> _____	55
6.	Arkadiy Ivanov <i>Corporate Social Responsibility as the Factor of Ecologically Focused Regional Development</i> _____	67
7.	Anatoliy Kolienko <i>The Analysis of Optimal Ways of Heat Supply Development in Ukraine</i> _____	77
8.	Mikołaj Protasowicki, Władysław Ciereszko, Anna Perkowska, Artur Ciemniak, Izabela Bochenek, Ewa Brucka-Jastrzębska, Jan Błachuta <i>Heavy Metals and Chlorinated Hydrocarbons in Some Fish Species From Odra River</i> _____	95
9.	Barbara Juraszka, Tadeusz Piecuch <i>Mathematical Description of Wastewater Containing Glue Treatment Technology</i> _____	107
10.	Michał Palica, Aneta Grotek, Magdalena Gruca, Jan Niemirowski <i>Description of Dump Suspension Dewatering from the BIRD Filtration-sedimentation Centrifuge Using the SØRENSEN Model</i> _____	133
11.	Aleksander Szkarowski <i>Complex Problem of Atmosphere Protection at the Beginning of a New Millennium</i> _____	159
12.	Grażyna Głosińska, Jerzy Siepak <i>Pollution of Middle and Lower Section of Odra River with Selected Heavy Metals on the Base of Results of Geochemical Monitoring of Bottom Sediments in the Years 1991÷2005</i> _____	167
13.	Krzysztof Piaskowski, Marta Ćwikałowska <i>Profile of Orthophosphates Concentration Changes During Sewage and Sludge Treatment</i> _____	183
14.	Marcin Zieliński, Marcin Dębowski, Mirosła Krzemieniewski <i>The Possibility of Anaerobic Biodegradation of Permeate Obtained from Sour Whey Nanofiltration</i> _____	199

15. Ilona Hauzer, Jacek Piekarski <i>Comparison Coagulation Effectiveness With Application of Calcium Hydroxide and PIX-111 in Different Temperature Conditions on Postproduction Wastewater from Fish Processing in SUPERFISH Plant</i> _____	211
16. Piotr Stachowski <i>Evaluation of the Ground Water Level Reconstruction in the Area Converted by Brown Coal Surface Mining</i> _____	225
17. Rafał Schmidt, Dominika Michna <i>Validation of Chemical and Microbiological Analytic Methods</i> _____	239
18. Aneta Duda, Krystyna Pomorska <i>Characteristics of Dust Immission in Lublin Agglomeration</i> _____	259
19. Stanisław Biedugnis, Paweł Podwójci, Grzegorz Serejko <i>Analysis of Selected Parameters Describing Water Consumption in Multifamily Buildings from the Point of View of Variances Between Readings of Main Water Meters and Sum of Flat's Water Meters Readings</i> _____	267
20. Katarzyna Ignatowicz <i>Assessment of Migration of Waste Pesticides and Heavy Metals from Burial Grounds into Natural Waters</i> _____	281
21. Robert Kasperek, Czesława Rosik-Dulewska, Mirosław Wiatkowski <i>Studies of Bottom Sediments in the Border Meanders of Upper Odra River</i> _____	293
22. Stanisław Biedugnis, Mariusz Smolarkiewicz, Paweł Podwójci, Andrzej Czapczuk <i>Risk Maps of Wide Technical Systems Functioning</i> _____	303
23. Lidia Kozak, Armand Dostatni, Przemysław Niedzielski <i>Studies of Arsenic Speciation in Easy Leachable Fractions of Lake Sediments</i> _____	313
24. Joanna Struk-Sokolowska <i>Circulation of Organic Compounds and Nitrogen Forms in Wastewater Treatment Plant with Flow Reactor</i> _____	323
25. Czesława Rosik-Dulewska, Urszula Karwaczyńska, Tomasz Ciesielczuk <i>Migration of PAHs from Unsealed Landfill to Groundwaters</i> _____	335
26. Ludwik Domka, Magdalena Jalożyńska, Anna Kozak <i>Investigations of Asbestos and Materials Containing Asbestos in the Presence of Phosphorites From Deposits in Syria and Tunisia</i> _____	345
27. Stanisław Biedugnis, Mariusz Smolarkiewicz, Paweł Podwójci, Andrzej Czapczuk <i>Risk Maps for the Water Supply System in Plock</i> _____	359
Addresses of Editorial Committee members, Section's editors _____	375
The list of Institutions – Libraries where this publication has been always passed on _____	379

Iron and Manganese Removal Effects Using Zeolites

Anna Maria Anielak
Technical University in Koszalin

Mirosława Arendacz
Technical University in Gdańsk

1. Introduction

Ground water has been a perfect source of drinking water from the earliest ages. Its basic asset is the highest quality, however iron and manganese elimination has always been a problem of the highest priority.

Natural source of these elements in the ground water are elution processes washing them out from rocks and ground. One of the man – induced source of iron in that type of water is a metallurgy industry, whilst manganese comes from wastewater from the main industry, steelworks, ceramics and chemical fertilizers. Groundwater that has anaerobic conditions contains dissolved iron compounds as ions {II} of concentrations from traces to few mg/dm^3 .

Manganese compounds usually go along with iron compounds, which in anaerobic conditions appear as dissolved compounds as well {II}. Their values are much lower and usually do not exceed $10 \text{ mg}/\text{dm}^3$ [1,2].

Removal of iron and manganese compounds is particularly important for the septic reasons. They cause unpleasant taste of water, in aerobic conditions they form sediments: dark brown (manganese) or brown-red (iron). Those compounds precipitate also in water-pipe network. Their removal is being done by oxidation to ions 3^+ , which are water – insoluble, whereas manganese compounds are oxidated to water – insoluble 4^+ ions. Oxidation is run on suitable beds, where filtration and adsorption take place simultaneously. The most often used bed are sand beds, which are often enriched in other materials. The works over searching for more effective materials as bed media for iron and manga-

nese removal are still in progress. One of such materials are zeolites, which are the object of this paper [1.3].

Current regulations over permissible iron concentration in drinking water in Poland are more restrictive than from other European Union countries (3 mg/dm^3). That is due to oversized water-pipe network which was designed for to high unitary water intake per inhabitant. That situation causes slower water flow in water-pipe network, which may result in iron bacteria growth. According to Health Minister Regulation from 19th of November 2002 about demands for drinking water quality, permissible iron concentration is 0.2 mg/dm^3 and manganese concentration is 0.05 mg/dm^3 .

The aim of this paper was analysis of usefulness of natural and modified zeolites as adsorption material for iron and manganese removal purposes.

2. Methods

Analyses were carried out at The Technical University of Koszalin, in the Department of Water and Sewage Technology[10].

An analyzed material was water solution prepared on distilled water, in which different chemical composition was formed by adding salts: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Analyzed adsorbents were: natural zeolite, containing 55% of klinoptylolite, 26% of volcanic ash, 6% of quartz and 13% of montmorillonite. Granulation was from 0,5 to 1,00 mm.

Another analyzed adsorbent was modified zeolite, which composition was based on natural zeolite modified for higher selectiveness for removed ions.

The solution of known Fe or Mn concentration was poured to the vessel of 100 dm^3 then the measurement of pH and redox as well as the content of Mn and Fe was carried out. The next step was adding 10 mg/dm^3 of either natural or modified zeolite. After that the samples were shaken for 2 hours with the speed of 200 spin/minute. After 5 minutes sedimentations the water over the sediment was poured out and examined.

2.2 Range of experiment

2.2.1. Preliminary experiment

As a preliminary experiment, measurement according to Yates method, type "2³" were carried. Three factors, which values were on two levels, were measured. Factor A was pH of 4.5 and 9.5; factor B was manganese concentration of 0 and 1 mg/dm^3 and factor C - total iron concentration of 0 and 1 mg/dm^3 . Matrix of experiment planning is shown on the table 1.

Consequential factors were: manganese concentration, total iron concentration, pH in solution and redox potential.

Results obtained as well as statistical analysis were a basis to carry out experiment in details in a wider range of independent parameters changes.

Table 1. Matrix type 2³ for experiment planning

Tabela 1. Matryca planowania doświadczeń typu 2³

Nr	Combinations	Analyzed factors			Factors values		
		A	B	C	A	B	C
1.	I	-	-	-	without correction	0	0
2.	a	+	-	-	9.5	0	0
3.	b		+	-	without correction	1	0
4.	ab	+	+	-	9.5	1	0
5.	c	-	-	+	without correction	0	1
6.	ac	-	-	+	9.5	0	1
7.	bc	-	+	+	without correction	1	1
8.	abc	+	+	+	9.5	1	1

A – pH

B – Mn concentration [mg/dm³]

C – Fe_{total} concentration [mg/dm³]

2.2.2. Main experiment

On the basis of statistical characteristics the most important effects for combinations of A, B and C factors were found. The next step was an experiment in a wider range of examined factors: manganese concentration from 0.00 to 3.00 mg/dm³; total iron concentration from 0.00 to 3.00 mg/dm³ and pH in solution from about 2 to 11.

3. Results

3.1. Preliminary experiment

In the adsorption process on a modified zeolite following results were obtained: for a dependence $Fe = f(Mn, Fe, pH)$ the main effect was iron concentration; for a dependence $Mn = f(Mn, Fe, pH)$ the main effect was manganese concentration and finally for a dependence $pH = f(Mn, Fe, pH)$ the main effect was pH in solution. All main effects were positive which indicate proportional dependence.

In the adsorption process on a natural zeolite the main effects were the same for manganese and iron dependence – both effects were positive whereas

for pH dependence an obtained effect was negative which means an inversely proportional dependence.

Figure 1 and 2 show percentage of ions removal on both analyzed zeolites under different conditions: solutions with or without pH correction (to 9.5 value); in the presence of another ion (concentration about 1 mg/dm³) or not.

In the case of manganese ions solutions pH has a significant importance on the effectiveness of removal process. In the solutions without pH correction (1 and 2 on the figure 1) better results were reached using modified zeolite. The average percentage of manganese ions removal was 85.8% for solutions without another ion presence and 90.2% for solutions containing iron ions. The average percentage of manganese removal using natural zeolite in the solutions without pH correction, with and without the presence of iron was similar, as follow: 65.2% and 67.4%.

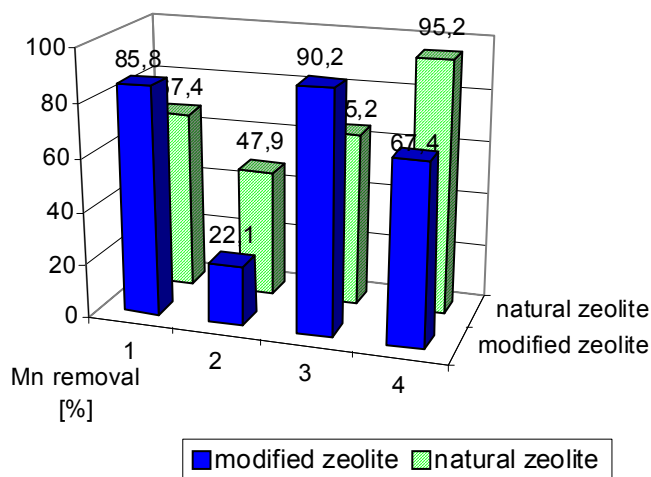


Fig. 1. Manganese removal on natural and modified zeolites in percentages

1. solutions without pH correction, no accompanying ions
2. solutions with pH correction, no accompanying ions
3. solutions without pH correction, accompanying Mn ions mg/dm³
4. solutions with pH correction, accompanying Mn ions mg/dm³

Rys. 1. Usuwanie manganu na zeolitach naturalnych i modyfikowanych w procentach

1. roztwory bez korekty pH, bez dodatkowych jonów
2. roztwory z korektą pH, bez dodatkowych jonów
3. roztwory bez korekty pH, z dodatkiem jonów Mn mg/dm³
4. roztwory z korektą pH, z dodatkiem jonów Mn mg/dm³

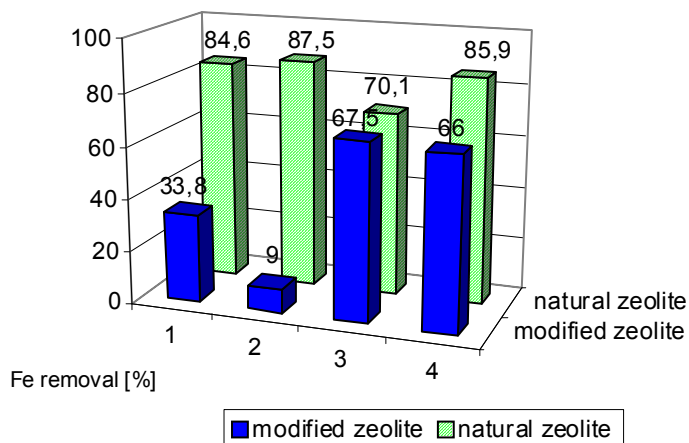


Fig. 2. Iron removal on natural and modified zolites in percentages

1. solutions without pH correction, no accompanying ions
2. solutions with pH correction, no accompanying ions
3. solutions without pH correction, accompanying Mn ions mg/dm³
4. solutions with pH correction, accompanying Mn ions mg/dm³

Rys. 2. Usuwanie żelaza na zeolitach naturalnych i modyfikowanych w procentach

1. roztwory bez korekty pH, bez dodatkowych jonów
2. roztwory z korektą pH, bez dodatkowych jonów
3. roztwory bez korekty pH, z dodatkiem jonów Mn mg/dm³
4. roztwory z korektą pH, z dodatkiem jonów Mn mg/dm³

In the case of manganese removal in solutions with pH correction to the value 9.5, better results were obtained on a natural zeolite. The average adsorption percentage of manganese ions on a natural zeolite was 47.9 for solutions without accompanying ions and 95.2 for solutions in the irons presence.

Comparing the results of an experiment for the iron adsorption on a modified and natural zeolite, higher removal effectiveness was observed on a natural zeolite for all analyzed cases. Distinct differences in iron removal using both zeolites were obtained for solutions without manganese. The least effective combination for iron removal was the one with modified zeolite not containing manganese ions; for solutions without pH correction the percentage of irons removal was 33.8 whereas for solutions with pH correction that was only 9.0%.

3.2. Main experiment

Fig. 3 and 4 show the comparison of manganese and iron ions adsorption on investigated materials: modified and natural zeolite in a wider range of initial concentration of analyzed ions (from 0.00 to 3.00 mg/dm³).

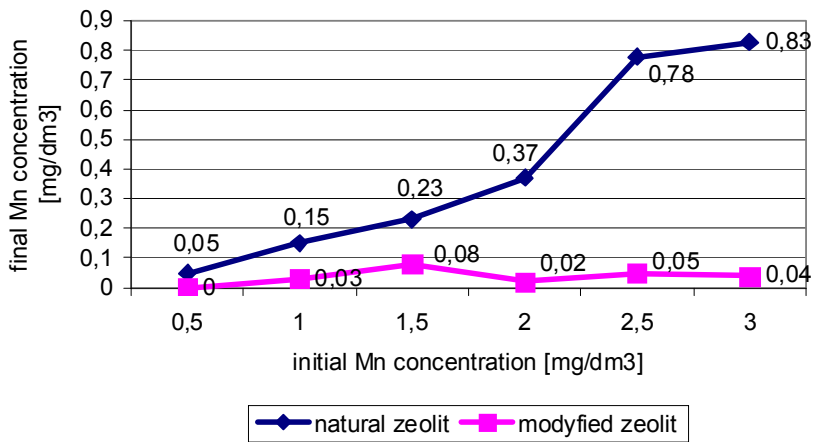


Fig. 3. Results of manganese adsorption on natural and modified zeolites

Rys. 3. Wyniki adsorpcji manganu na zeolitach naturalnych i modyfikowanych

Analyses of effectiveness of manganese ions adsorption on both investigated zeolites with different initial concentration of these ions in solutions (in the range from 0.00 to 3.00 mg/dm³) confirm significantly better results of manganese removal using a modified zeolite. The difference in effectiveness is particularly noticeable in the case of higher initial manganese concentration in solution, for instance: for initial Mn concentration of 3.00 mg/dm³ the removal percentage of this ion using a natural zeolite was 72.3 whereas using modified zeolite 98.7%. However, applying modified zeolite caused the rise of pH values in solution to the range from 9.11 to 9.52. Natural zeolite implementation resulted in a slight decline of pH value in solution.

Comparing adsorption process of iron ions on the natural and modified zeolite (Fig. 4) it can be noticed that there were significant differences in the results. Much better results were obtained using a natural zeolite. Higher effectiveness of an adsorption process was gained for the lowest initial concentration of iron ions in solution, for example for the initial Fe concentration of 0.5 mg/dm³ the percentage of Fe removal was 92. Along with the growth of initial concentration of iron, the effectiveness of its removal decreases.

Assessing a usefulness of a modified zeolite as an adsorption material for iron removal, it can be said that the adsorption was very low and the percentage of iron removal ranged from 14.7 to 30. Alike to the manganese adsorption on both analyzed zeolites, they caused an increase of pH in the solution. Using natural zeolite the pH increase was slight whereas using modified zeolite solution pH reached the values from 9.14 to 9.36.

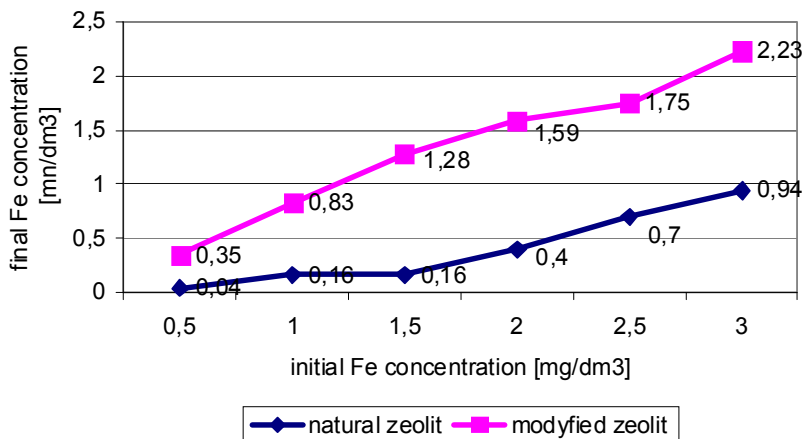


Fig. 4. Results of iron adsorption on natural and modified zeolites

Rys. 4. Wyniki adsorpcji żelaza na zeolitach naturalnych i modyfikowanych

An issue of iron and manganese removal has become of a great importance again, after introducing new restrict requirements about their content in the drinking water according to the Health Minister Regulation from 19th of November 2002 (permissible iron concentration dropped from 0.5 to 0.2 mg/dm³ and for manganese from 0.1 to 0.05 mg/dm³). The introduction of such regulations significantly more restrictive than in other European countries resulted in oversized water-pipe network, what caused slower wastewater flow increasing the risk of iron and manganese bacteria growth. The presence of such bacteria has a widely disadvantageous effect on physical and chemical properties such as: higher watercolor, turbidity and characteristic smell and taste of water. Moreover, the bacteria growth in water eases conditions for bacteria illnesses and causes corrosions of network [4]. Such situation forced the necessity of modernization of many water treatment plants as well as the necessity of searching for new, more effective technologies.

The most popular way of iron and manganese compounds removal is filtration and adsorption on sand filters. One of the most effective ways of manganese removal from water is applying filters with bacteria settled on the material. The experiment of manganese removal on the anthracite – sand filter naturally covered with manganese dioxide have shown an effective manganese removal to the values < 0.1 mg/dm³ [5]. Chemical methods of manganese removal have been reasonable effective, however not in each case effective enough to fulfill the new requirements. The researches over the effectiveness of applying different chemical methods have shown that the best results were obtained using KMnO₄ as an oxidant as well as using two-step filtration on sand mixed with granulated activated carbon [6]. Another experiments applied on a practical

scale showed very good results, especially for manganese removal, of filtration media activated with MnO_2 (mass G-1) [12]. Other works comparing three media: mature quartz sand, Metallex (composed mainly of MnO_2) and manganese sand (mass G-1) for manganese removal in 2-stage filtration from water containing high amount of ammonia nitrogen, showed similar effects after the media had ripened. However, an important fact was that the mass G-1 reached satisfactory extend of manganese removal in the shortest time from all analysed media, whereas the longest times was for sand media [13].

On account of insufficient effectiveness of traditional methods, the works over new materials that can be used to iron and manganese removal to the permissible value, have started. The searches over applying chalcedonies sand as a filtration material to iron and manganese removal have shown that its high effectiveness especially for iron removal, which often reached almost 100 % [7]. All properties of that material have not been found so far. The most intensive works are being carried out over such materials as activated carbon and zeolites. The searches over using modified zeolite Crystal- Right showed high efficacy for groundwater conditioning, satisfactory results were obtained in the case of iron compounds and ammonia nitrogen elimination, worse results were obtained for manganese removal. A high rise of water hardness was observed; therefore it is suggested to be used mainly for industry rather than for drinking water purposes [8]. Similar works with natural materials: klinoptilolite and manganese zeolite (MZ-10) showed a high capacity for iron removal for both analysed media and far higher effectiveness of MZ-10 for manganese removal [9]. Comparative works over manganese removal on two investigated media: quartz –sand and zeolite modified with manganese, showed that media with zeolite was removing analyzed ions with a high effectiveness over the whole investigated period (200 days). Sand media did not reach sufficient level of manganese ions removal. In the case of iron compounds removal both media showed sufficient removal effectiveness [11].

Considering zeolite usefulness based on data from the literature and results obtained in this experiment it can be said that the effectiveness of zeolites as media for iron and manganese compounds removal was high, especially when both ions were present in the solution. The important thing is a proper material selection for different iron and manganese content. It would be advisable to carry out the works over material consisting of a mixture of sand and zeolite that could point out the best proportion for an effective groundwater conditioning.

4. Conclusions

- Water filtration using sand media is still the most popular method for iron and manganese compound removal. Depending on chemical composition of water individual processes go along with filtration. One of the alternative methods is using new media, for example: activated carbon or zeolites.

- The most important dependences obtained during adsorption process on modified zeolite was an initial concentration of iron and manganese ions resulting in its final concentration as well as the pH values resulting in the solution after the adsorption process. The greater influence on iron and manganese adsorption on natural zeolite had their initial concentration in solution.
- An implementation of modified zeolite enabled gaining very high extent of manganese removal (the average removal percentage was over 94), regardless of its initial concentration in solution. However, this method caused an increase of pH in solution to the value > 9.0 .
- A natural zeolite showed better results for iron compounds adsorption, however the percentage of iron removal declined along with the rise of its initial concentration in solution. Natural zeolite did not cause an increase in pH values in solution, moreover a slight fall was observed.

Literature

1. **Kowal A., Świdorska-Bróź M.:** *Oczyszczanie wody*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1996.
2. **Magrel L.:** *Uzdatnianie wód i oczyszczanie ścieków. Urządzenia, procesy, metody*. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko. Białystok 2000.
3. **Anielak A.M.:** *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
4. **Olańczuk-Neyman K.:** *Mikroorganizmy w kształtowaniu jakości i uzdatnianiu wód podziemnych*. Politechnika Gdańska. Gdańsk 2001.
5. **Szmechting-Gauden E., Dajewska B., Buczkowski R.:** *Biologiczne usuwanie manganu z wód podziemnych ujęcia w Jedwabnie*. Ekologia i Technika 2001.
6. **Szmechting-Gauden E., Dajewska B., Buczkowski R.:** *Chemiczne metody usuwania manganu z wody podziemnej*. Ekologia i Technika 2001.
7. **Jeż-Walkowiak, Sozański M., Weber Ł.:** *Wykorzystanie piasku chalcedonitowego do uzdatniania wody podziemnej z ujęcia wrzesińskiego*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna 7-8/2005.
8. **Kaleta J.:** *Oczyszczanie wód podziemnych z zastosowaniem modyfikowanego zeolitu naturalnego*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna 4/2006.
9. **Kaleta J.:** *Zastosowanie modyfikowanego klinoptylolitu do oczyszczania wód podziemnych*. XIX Krajowa, VII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Zaopatrzenie w Wodę, Jakość i Ochrona Wód” Zakopane, 18-21.06.2006.
10. **Arendacz M.:** „*Oczyszczanie wody podziemnej na zeolitach*” praca po kierunkiem prof. dr hab. inż. A. M. Anielak, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej, Koszalin.
11. **Anielak A.M., Wojnicz M.:** *Wpływa składu wody na proces usuwania manganu na złożu zeolitowym i piaskowym*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna 6/2004.
12. **Łasińska E., Marjanowski J.:** *Usuwanie związków żelaza i manganu z wód podziemnych*. Instal, 2004/5.

13. **Bray R., Olańczuk-Neyman K.:** *Oczyszczanie wody podziemnej o podwyższonym stężeniu manganu azotu amonowego z wykorzystaniem aktywnych złóż filtracyjnych.* V Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Zaopatrzenie w Wodę, Jakość Wód”, Poznań-Gdańsk 26-28.06.2002.

Efektywność usuwania żelaza i manganu na zeolitach

Streszczenie

Wody podziemne są doskonałym źródłem wody pitnej od najwcześniejszych wieków. Ich podstawową zaletą jest najwyższa jakość, jakkolwiek eliminacja żelaza i manganu zawsze była zadaniem najwyższego priorytetu.

Naturalnym źródłem tych pierwiastków w wodach podziemnych są procesy elucji wymywające je ze skał i gruntu. Jednym z antropopochodnych źródeł żelaza w tym typie wód jest przemysł metalurgiczny, podczas gdy mangan pochodzi z ścieków głównie przemysłowych, hut stali, ceramiki i nawozów chemicznych. Woda gruntowa, w warunkach beztlenowych zawiera rozpuszczone związki żelaza jako jony {II} o stężeniach od śladowych do kilku mg/dm^3 .

Związki manganu zwykle pojawiają się wraz ze związkami żelaza, które w beztlenowych warunkach występują również jako związki rozpuszczone {II}. Ich ilości są dużo niższe i zwykle nie przekraczają 10 mg/dm^3 .

Usunięcie związków żelaza i manganu jest szczególnie ważne z septycznych powodów. Powodują one nieprzyjemny smak wody, w warunkach aerobowych tworzą osady: ciemno brązowy (mangan) lub brązowo-czerwony (żelazo). Związki te wytrącają się w sieci wodociągowej.

Celem badań była analiza przydatności naturalnego i zmodyfikowanego zeolitu jako materiał adsorpcyjny do usuwania żelaza i manganu.

Materiałem analizowanym był roztwór wodny przygotowanym na bazie wody destylowanej, którego skład chemiczny modyfikowano przez dodawanie soli: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Analizowane adsorbenty to: zeolit naturalny, zawierający 55% klinoptylolitu, 26% popiołu wulkanicznego, 6% kwarcu i 13% montmorylonitu o granulacja od 0,5 do 1,00 mm oraz zeolit modyfikowany, którego skład został oparty na naturalnym zeolicie zmodyfikowanym w celu lepszej selektywności w stosunku do usuwanych jonów.

Wprowadzenie zmodyfikowanego zeolitu umożliwiło uzyskanie dużej poprawy usunięcia manganu (przeciętny procent usunięcia wynosił ponad 94), bez względu na jego początkowe stężenie w roztworze. Jednakże metoda ta spowodowała wzrost pH w roztworze do wartości > 9.0 .

Naturalny zeolit wykazał lepsze rezultaty w usuwania związków żelaza, jednakże procent usuniętego żelaza malał wraz ze wzrostem jego początkowego stężenia w roztworze. Zeolit naturalny nie powodował wzrostu pH roztworu, a nawet zaobserwowano lekki spadek.

Antimicrobial Activity of Quaternary Ammonium Salts and Evaluation of Research Methods

*Ewa Czerwińska, Joanna Piepiórka, Wojciech Piotrowski
Koszalin University of Technology*

1. Introduction

Since Poland has become EU member, the quality of raw materials and food products have become a priority in food industry plants. The law act of EU concerning the food is Directive 93/43/EEC from June 14, 1993 with reference to hygiene of food products. From a health protection point of view the main problem are poisonings and infections resulting from pathogenic microbes developed in the food products. Besides the microbial purity of raw materials, the washing and disinfection lines in food processing plants are a very important preventive measures [Waszak 2004; Żakowska & Stobińska 2000].

In chemical disinfection of machines and facilities in a food processing industry many preparations have found an application, from about 65% made up substances containing quaternary ammonium salts (QAS). Their action may be divided into two stages. In the first, a change in permeability of microbial cell-membrane occurs, which results in deterioration of a proper exchange of nutrient elements with environment. In a second stage it comes to a denaturation of enzymes in a cytoplasm membrane and to disturbances of a whole cell metabolism [Waszak 2004; Wiśniewski 1997].

The assortment of these preparations is different and considerable, which is a result of their chemical structure $CR_1R_2R_3R_4X$ where as the organic substituents may be both alkyl chains and aromatic nuclei and as halogen ion may be often chloride. Additionally there are many possibilities to mix the quaternary ammonium salts with different auxiliary substances in order to increase their effectiveness and to increase the number of possible combinations [Steinka & Przybyłowski 1999; Żakowska & Stobińska, 2000].

The advantages of these preparations are: a high biocidal efficiency (they are effective against gram-positive and gram-negative bacteria, yeast, some mycelium fungi and viruses), a prolonged effect of microbial purity, low toxicity as well as a mild and pleasant smell. The QAS lower a surface tension and

effectively penetrate a dirt layer and do not cause a corrosive action on disinfected surface. They work by 4-10 pH, have a good solubility in water and a high durability in concentrated and working solutions, which is their additional advantage [Steinka & Przybyłowski 1999; Żakowska & Stobińska, 2000].

The disadvantage of these preparations is a foaming ability, which makes it difficult to rinse the washed items. Hard water, organic impurities e.g. proteins, fats, blood and a presence of soaps decrease their antimicrobial activity [Wiśniewski 1997]. In order to eliminate the danger of microbial resistance, it is recommended to use them alternately with preparations with other mode of action.

2. Aim and Scope of the Investigations

The aim of undertaken investigations was to evaluate and compare an antimicrobial activity of QAS against most frequently occurring microorganisms in a food industry. The investigations were carried out in laboratory conditions with the methods recommended by NIH.

3. Material and Methods

A choice of the disinfectants used was made on the basis of a chemical structure of QAS. The active substances of the preparations were:

A – 10% of didecyldimethylammonium chloride, phosphonates, non-ionic tensides, smell substances, B – 10% didecildimethylammonium chloride, gluconate chlorhexidyne, dihydroxyethylalkylamine oxide, C – 1% of didecyldimethylammonium, 55% by weight of isopropyl alcohol.

In the investigation working solutions were used made according to the producer recommendations: A- 5%, B – 1%, C – undiluted.

Bacteria and fungi under investigations were taken by isolation from food products and belonged to the strains stored in a Microbiology research laboratory. For the tests used 0.5% suspensions (according to Mc Farland scale) of *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus*, *Aspergillus sp.*, *Penicillium sp.*, *Fusarium sp.*. The bacterial culture was carried out on nutritional agar (24 h – 37°C) and fungi culture on Sabourad breeding medium (5days- 22°C). As a control a deionized, sterile water was used.

Antimicrobial activity of chosen disinfectants was evaluated according to by NIH recommended techniques:

The disc-diffusion method (bacteria, fungi) – the suspensions of bacteria or fungi were distributed on an adequate medium. Then disc tissue paper impregnated with disinfectant was put on a plate. As an index of sensitivity of

the microbial cultures, a size of inhibition zone was taken [Krzywicka *et al.*, 1982].

The carrier (stamp) method (bacteria, fungi) - a metal stamp covered with a sterile fabric was infected by a microbe suspension and then remained for drying up at an ambient temperature. The dried stamp was then treated with a disinfectant, rinsed in distilled water and after drying up, a microbial suspension was distributed. The number of microbial colonies after this procedure was accepted as a basis of evaluation [Krzywicka *et al.*, 1993].

The flood method (bacteria) – a disinfecting solution was at first mixed with a bacteria suspension and then neutralized. Using this flood method of Koch it was possible to evaluate the reduction degree of the number of tested microorganisms after time of contact with the disinfectant [Krzywicka *et al.*, 1982].

The method of a reversed diffusion (fungi) – the susceptibility of fungi involved observation of a mycelium development on adequate substratum contained disinfectant. The size of mycelium development was the basis of an evaluation [Krzywicka *et al.*, 1982].

4. Results

Statistic analyses of results using three different methods proved that tested microorganisms significantly differed from each other taking into account reaction for disinfectants, based on quaternary ammonium salts, prepared according to producer directions. Interaction significance between analysed factors was also proved.

The methods used for an evaluation of a antimicrobial activity of disinfectants showed a great uniformity of results. Values of correlation coefficient were as followed:

- $r = 0,956^{**}$, where methods based on evaluation of number of microbial colonies (stamp and flood Koch's method) were compared,
- $r = -0,958^{**}$ and $-0,872^{**}$ for comparing methods based on different evaluation criterions. It is: evaluation of number of microbial colonies (stamp and flood Koch's method) and evaluation of size of inhibition zone (disc-diffusion method). In this case the minus value of correlation coefficient means that the stronger inhibition of colonies number on plate caused by tested preparations, the higher growing inhibition by disinfectants.

Despite of correspondence of achieved results, using methods with different precision characterised bacterial reaction for used disinfectants. The stronger bacterial reaction was characterized by flood Koch's method. It was expressed by the highest value of variability coefficient ($V=78,2\%$) and the

wider range of evaluation values. Expressing it as a deviation from arithmetic mean (0%) it was range from -99,9 to + 127,2% (Σ 227,1%). Analogical for other methods it was for:

- stamp method: $V=65,9\%$, range from -93,8 to +85,8% (Σ 179,6%),
- disc-diffusion method: $V=50,6\%$, range from -57,2 to +84,9% (Σ 140,1%).

Independently of kind of preparations the lowest sensitivity evaluated by above methods had bacteria species of *Bacillus subtilis* (tab. 1). It was characterised by the lowest changeability to analysed factors ($V=105\%$) and the highest range of evaluation range from -95,8 to +167,9% (Σ 265.8%) of deviation from arithmetic mean. In the case of *Bacillus cereus*, which occurred as a the most sensitive, reaction changeability and ranges were the highest and amounted appropriate $V=127,4\%$; range from -99.9 to +327.3% (Σ 427,2%) of deviation from arithmetic mean.

Correspondence of reaction of above bacteria species as well as *B.cereus* and *E.coli* for used disinfectant was proved by statistic. It means together with reaction significance bacteria species x disinfectants that their reaction was shaped different and it depended on preparation kind. The same significant results showed *B. subtilis* and *E.coli* ($r=0,857^{**}$). Nevertheless bacteria growth, especially of *E.coli*, was limited the strongest by preparation consist of didecyldimethylammonium chloride and isopropyl alcohol.

Fungi's sensitivity evaluated by different methods was significantly correspondent in all cases with reaction of tested bacteria species. Correlation coefficients were in range from 0,696 – for comparing of *Penicillium* sp. Reaction with *B.subtilis*, to 0,966^{**} in the case of *B.cereus*.

Comparing to bacteria fungi reaction for tested preparation was more diverse, especially in disc-diffusion method. It was expressed by the highest value of changeability coefficient ($V=90.1\%$) and the wider range of evaluation values. Expressing it as a deviation from arithmetic mean (0%) it was range from -99,6 to + 123,9% (Σ 223,6%). Analogical for other methods it was for:

- stamp method: $V=81,2\%$, range from -84,4 to +118,1% (Σ 202,5%),
- disc-diffusion method: $V=66,4\%$, range from -77,8 to + 97,0% (Σ 174,8%).

Table 1. Disinfectants effectiveness against bacteria and fungi evaluated with four methods

Tabela 1. Skuteczność dezynfektantów oceniona czterema metodami

Methods	Microorganisms tested	Disinfectants			
		A (solution 5%)	B (solution 1%)	C (nondiluted)	H ₂ O (control)
Disk – diffusion method (inhibition zone in cm)	<i>Escherichia coli</i>	5,33	5,83	7,00	0,00
	<i>Bacillus subtilis</i>	5,08	3,25	4,17	0,00
	<i>Bacillus cereus</i>	13,00	8,25	13,42	0,00
	<i>Aspergillus sp.</i>	2,00	1,00	6,00	0,00
	<i>Penicillium sp.</i>	2,92	0,50	5,00	0,00
	<i>Fusarium sp.</i>	0,68	0,00	6,00	0,00
Germ carrier method (no of colonies)	<i>Escherichia coli</i>	17600	120,67	81,83	500,00
	<i>Bacillus subtilis</i>	158,33	208,33	176,67	500,00
	<i>Bacillus cereus</i>	11,33	69,00	7,00	120,00
	<i>Aspergillus sp.</i>	120,00	140,00	16,00	200,00
	<i>Penicillium sp.</i>	20,00	150,00	15,00	200,00
	<i>Fusarium sp.</i>	150,00	200,00	14,33	200,00
Flood method (no of colonies)	<i>Escherichia coli</i>	45,67	28,33	8,33	120,00
	<i>Bacillus subtilis</i>	30,33	61,67	46,67	200,00
	<i>Bacillus cereus</i>	4,33	19,00	0,00	100,00
Reverse diffusion method (size of colonies)	<i>Aspergillus sp.</i>	12,00	14,00	2,42	18,92
	<i>Penicillium sp.</i>	4,33	13,08	3,17	18,25
	<i>Fusarium sp.</i>	12,33	17,75	2,00	22,50

Similar like at bacteria, used methods at significant correspondent way characterised fungi reaction for tested disinfectants. Values of correlation coefficients were as followed:

- $r = 0,989^{**}$, where methods based on evaluation of number of microbial colonies (stamp) and its size (reserved diffusion) were compared,
- $r = -0,929^{**}$ and $-0,944^{**}$ for comparing method based on evaluation of number of colonies (stamp) and its size (differ diffusion) with method of size evaluation of inhibition zone (disc-diffusion method). The minus value of correlation coefficient means that the lower number and size of fungi colonies on plate, the higher growing inhibition by tested disinfectants.

Independently of kind of preparations the lowest sensitivity evaluated by above methods had fungi of *Fusarium* sp. (tab. 1). Changeability of its reaction to analysed factors was at a range of 167,5% and the range of evaluation values was from -99,9 to +346,5% (Σ 446,4%) of deviation from arithmetic mean. Fungi *Penicillium* sp. was the most sensitive, where the method of carrier stamp and reversed diffusion was used. Changeability of its reaction and a range were the highest and amounted appropriately: $V=628,7\%$; range from -97,9 to +530,8% (Σ 628.7%) of deviation from arithmetic mean. Nevertheless, in case of disc-diffusion method, a little bit more sensitive occurred fungi *Aspergillus* sp., with the lowest range of changeability ($V=156.4\%$) and the more narrow range of evaluation values (from -97,1 to +302,0%; Σ 399,1% of deviation from arithmetic mean).

Despite of differences, reaction of tested fungi's to above disinfectants was significantly correspondent, and values of correlation coefficient were from $r=0,997$ to $r=0,791^*$. The highest sensitivity reaction of tested fungi was observed with preparation consist of didecylodimethylammonium chloride and isopropyl alcohol.

5. Discussion

The evaluation based on four methods from which the two were the universal ones (the disc-diffusion and carrier method) and were suitable both for bacteria and fungi and the remaining two (the flood and of reversed diffusion methods) which may be defined as the target methods. The methods differed first of all by a way of their performing. The most quick and easy to perform were the disc-diffusion and reversed diffusion methods. The low contamination probability from environment is an additional factor in favor of their application. The most difficult performing procedure presented the carrier (stamp) method. The long performing time as well as the possibility of a material contamination in case of low level of sterility in a lab may lead to false evaluation results.

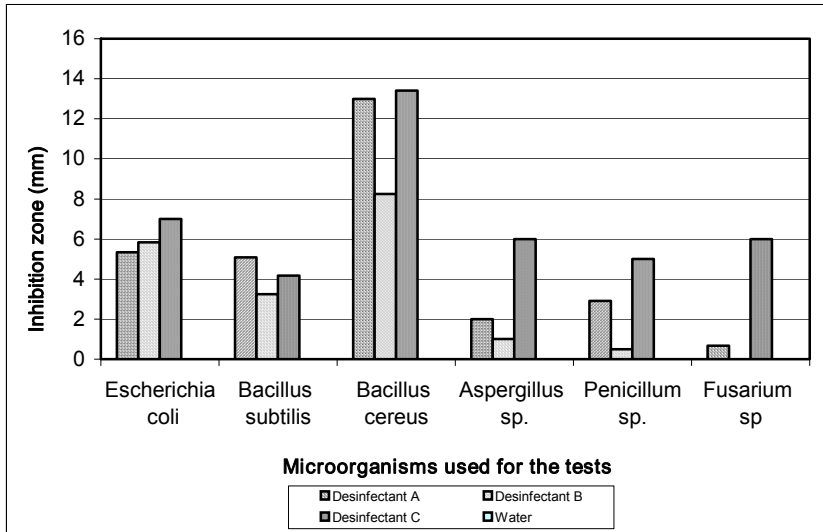


Fig. 1. Size of inhibition zone in disc – diffusion method

Rys. 1. Rozmiar strefy inhibicji – metoda dyfuzji

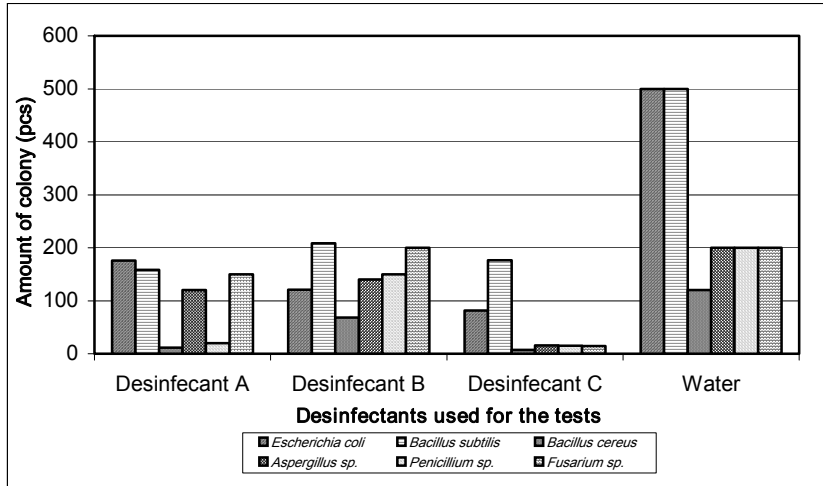


Fig. 2. Amount of microbes colonies in germ carrier method

Rys. 2. Ilość kolonii bakterii w metodzie nosiciela bakterii

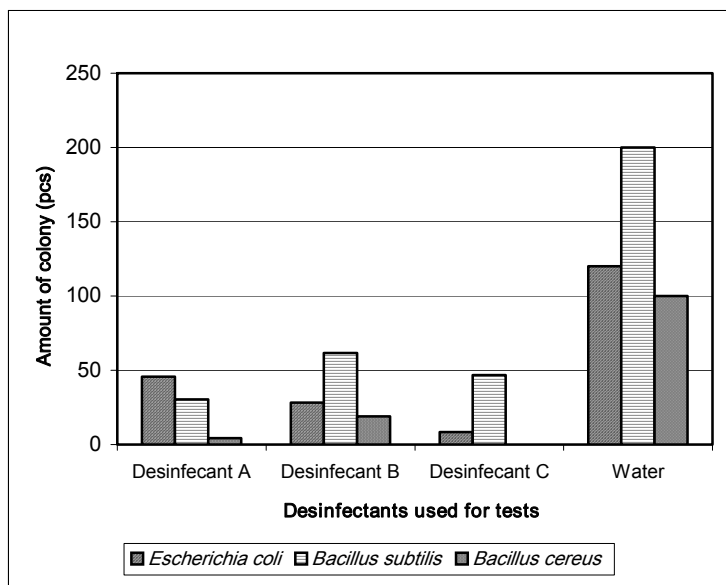


Fig. 3. Amount of bacteria colonies in flood

Rys. 3. Ilość kolonii bakterii w zalewie

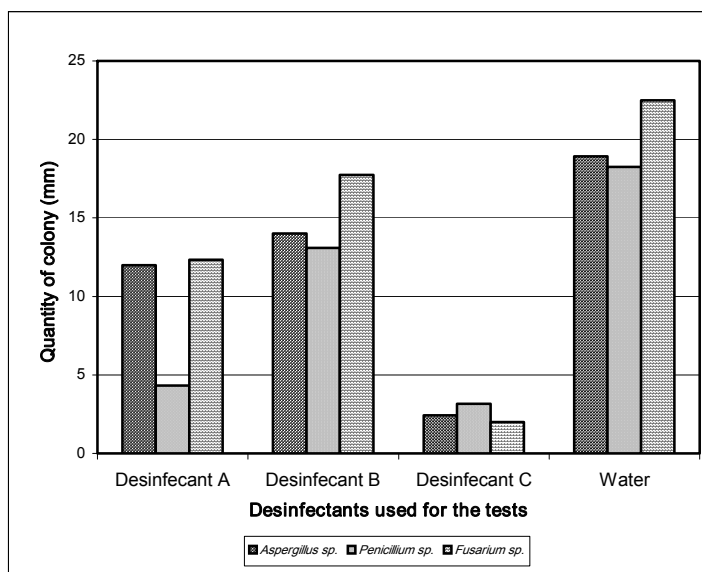


Fig. 4. Amount of fungus colonies in method reverse diffusion method

Rys. 4. Ilość kolonii grzybów w metodzie odwróconej dyfuzji

The important feature of the used methods is their sensitivity. In this relation the best in a case of bacteria was a flood method and in a case of fungi the method of reversed diffusion.

The differentiated biocidal efficiency of the evaluated disinfectants resulted mainly from a different concentration of QAS applied in working solutions (A-0,02%, B- 0,5%, C- 1%) and from additional substances contained in these disinfectants. So, it may be supposed that the highest activity of the disinfectant C against bacteria and fungi resulted from its chemical composition, where the active ingredients were both QAS (1%) and isopropyl alcohol (55% by weight). The working dissimilarity of two remaining preparations resulted mainly from their different chemical composition. The disinfectant A besides QAS contained also phosphonates (softening substances) and nonionic tensides (surface active substances). The main task of these substances is to decrease surface tension between two contacting phases and to ensure good penetration of active substances into a cell inside. So, this preparation proved to be better than the preparation B, despite of a lower concentration of QAS.

The different susceptibility of bacteria on the preparations used in this work resulted first of all from heterogenous structure of cell walls. *Escherichia coli* belongs to the gram-negative bacteria, so a permeability of its cell walls is more poor than that of a genera *Bacillus* (gram-positive). In support of this statement may be used the results received for *Escherichia coli*, the reaction thereof on the used disinfectants was most differentiated. The next reason for the resistance against the used disinfectants was the bacteria ability to a biodegradation of these substances. *Bacillus subtilis* which was most resistant eliminates for instance a nitro group from derivative of phenols which is an ingredient of these compounds.

The resistance of fungi resulted also from a specific structure of their cell walls. The cell wall of fungi is more thick and rigid than that of bacteria and is composed from chitin, glucan, lipids and proteins what make the process of permeability to the cell inside more difficult. In a case of *Fusarium sp.* the resistance against disinfection was accompanied with a better nitrogen assimilation which decreased the biocidal activity of QAS.

The main task of a disinfection of machines and facilities in a food processing industry is a destruction of microorganisms, in order to prevent their transmission to food. The above presented results show that the hygienic procedure does not destroy completely the occurring microflora. It should be underlined that the evaluations were carried out in laboratory conditions where the resistance of microorganisms on the disinfectants is much weaker than that in a nature. At present the main problem is with bacteria attached to solid surfaces in a form of a biolayer and the resistance thereof may be 500-fold greater, when compared with free-living cells [Królasik, 11/05]. The washing and disinfecting

procedure in food processing plants should therefore be careful and regular following the accurate cleaning the surfaces from organic residues.

6. Conclusions

1. The highest antibacterial and antifungal activity has shown the preparation containing 1% of quaternary ammonium salts and isopropyl alcohol as an auxiliary substance.
2. The using of the preparations on a basis of quaternary ammonium salts does not assure the expected microbial purity on surfaces of machines and process engineering facilities.
3. Independently of a producer recommendation it would be advisable to evaluate the effectiveness of disinfectants in industrial conditions where they will be used.
4. From the methods being applied the most easy to perform was the disc-diffusion and most difficult in this relation was the carrier (stamp) method.

References

1. **Drożdż I., Tuszyński T.:** *Substancje szkodliwe i toksyczne w żywności i napojach.* Laboratorium 3/06 s. 52÷62.
2. **Gnaciński P.:** *Czyste ręce – zdrowia więcej.* Bezpieczeństwo i Higiena Żywności, 3\14\2004, s. 28÷33.
3. **Królasik J.:** *Biofilm - mikrobiologiczna strategia przetrwania.* Przegląd Piekarski i Cukierniczy 11/2005, s. 14÷18.
4. **Krzywicka H., Janowska J., Tadeusiak B., Zarzycka E.:** *Metoda określania stężeń użytkowych preparatów dezynfekcyjnych – Metoda Nośnikowa.* Wydawnictwa Metodyczne PZH 1993.
5. **Krzywicka H., Bielicka A., Janowska J., Jaszczuk E., Tadeusiak B.:** *Metody badania aktywności bakteriobójczej preparatów dezynfekcyjnych.* Wydawnictwa Metodyczne PZH, 1982, s. 33÷38.
6. **Steinka I., Przybyłowski P.:** *Podstawy mikrobiologicznej analizy żywności.* Ćwiczenia, Wyższa Szkoła Morska, Gdynia 1999, s. 107.
7. **Waszak B.:** *Wpływ dezynfekcji na wysoki poziom czystości mikrobiologicznej.* Zakażenia 4/04, s. 20÷23.
8. **Windyga B., Grochowska A., Urbanek-Karłowska B., Napiórkowska B.:** *Preparaty dezynfekujące dopuszczone do stosowania w zakładach przetwórstwa spożywczego.* Przemysł Spożywczy, 6\96, s. 27÷30.
9. **Wiśniewski W.:** *Preparaty dezynfekcyjne zakres stosowania zalety, wady.* (Część 1, 2). Przemysł fermentacyjny i owocowo-warzywny, 6\97, s. 18; 7/97, s. 32÷35
10. **Żakowska Z., Stobińska H.:** *Mikrobiologia i higiena w przemyśle spożywczym.* Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej. Łódź 2000. s. 40, 62-65, 106-111, 237, 275, 309-315, 489.

Aktywność przeciwdrobnoustrojowa czwartorzędowych związków amonowych z oceną metod badania

Streszczenie

Odkąd Polska została członkiem UE, jakość surowców i produktów żywnościowych stały się priorytetem w zakładach przetwarzających żywność. Dyrektywa UE dotycząca jedzenie to Dyrektywa 93/43/EWG z 14 czerwca 1993 dotycząca higieny produktów żywnościowych. Z punktu widzenia ochrony zdrowia głównym problemem są zatrucia i infekcje spowodowane bakteriami chorobotwórczymi rozwiniętymi w produktach żywnościowych. Oprócz czystości mikrobiologicznej surowców, mycie i dezynfekcja linii produkcyjnych w zakładach przetwórczych są bardzo ważnymi środkami zapobiegawczymi.

Wiele substancji znalazło zastosowanie do chemicznej dezynfekcji maszyn i urządzeń w przemyśle spożywczym, z czego około 65% stanowią substancje zawierające czwartorzędowe sole amonowe (QAS). Ich działanie można podzielić na dwa etapy. W pierwszym następuje zmiana przepuszczalności błony komórkowej bakterii, która prowadzi do zakłócenia właściwej wymiany substancji odżywczych ze środowiskiem. W drugim etapie dochodzi do denaturacji enzymów w membranie cytoplazmy i do zakłóceń metabolizmu całej komórki.

Celem pracy było sprawdzenie aktywności przeciw drobnoustrojowej środków dezynfekcyjnych na bazie czwartorzędowych soli amonowych. Badania przeprowadzono w stosunku do szczepów bakterii *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus* oraz grzybów z gatunku *Aspergillus sp.*, *Penicillium sp.* i *Fusarium sp.* Skuteczność dezynfekcyjną wybranych preparatów ustalono za pomocą metod zalecanych przez Państwowy Zakład Higieny. Zastosowane w badaniu techniki pracy oceniono pod względem dokładności i łatwości wykonania.

Analiza wyników badań przedstawionych w pracy pozwala na wyciągnięcie następujących wniosków:

- Najlepsze działanie antybakteryjne i grzybobójcze wykazał preparat zawierający 1% czwartorzędowej soli amonowej i alkohol izopropylowy jako substancję pomocniczą.
- Zastosowanie preparatów na bazie czwartorzędowych soli amonowych nie zapewnia oczekiwanej czystości mikrobiologicznej na powierzchni maszyn i urządzeń znajdujących się w zakładzie.
- Niezależnie od zaleceń producenta byłoby wskazane, ocenić skuteczność środków dezynfekujących w warunkach przemysłowych, gdzie będą zastosowane.
- Z metod stosowanych najłatwiej przeprowadzić ocenę metodą z dyskiem dyfuzyjnym a relatywnie najtrudniej metodą nosiciela (pieczęci).

The Influence of Cultivation Region and Variety of Maize on Demand for Energy Carriers for Grain Drying

*Leszek Styszko, Diana Fijałkowska, Monika Sztyma
Politechnika Koszalińska*

*Adam Majewski
Limagrain Polska Sp. z o.o., Poznań*

1. Introduction

Maize is one of the most effective cultivated plants. The maize grain has the universal use, including feedstuff, food industry and production of bio-fuels (Michalski 2007). Despite of curbing of cultivation area after 2004, then in 2006 maize was cultivated in Poland on the area of 659300 ha, of which 309000 ha was used for grain. Maize makes up the basic material for production of bio-ethanol and biogas in the economy of many countries (Gradziuk 2003). It is estimated, that the demand for bioethanol from maize in Poland in 2020 will be 850 millions of liters, and area of 383000 ha should be allot for cultivation (Gradziuk 2006). Introduction of biofuels law will extort growth of maize sowings for grain up to 850000 ha (Michalski 2007). The profitability of this plant cultivation will still depend on the course of weather in the vegetation period, selection of varieties and the cost of the grain drying, which at present is 29.3% of total maize cultivation costs (Sulewska 2007).

The aim of the work was evaluation of influence of cultivation regions of and how early varieties are on the consumption of fuel oil and three-phase current for drying maize grain.

2. Materials and methods

Analyses also included data from field experiences carried out in Poland in the years 2002-2005 in 12 localities with 8 early and mid early varieties of maize (FAO 220-260). In every cultivation region four experimental points were located (table 6), for which meteorological data was taken from the publication of Polish Institute of Meteorology and Water Management for the closest measuring station.

Values of water content in grain (ton-percents), were statistically analyzed, and significance of dependence was verified by the F test. Amount of fuel oil (1.5 l) and three-phase current (0.6 kWh) for 1 ton-percent of water when drying the grain were adopted from Dreczka (2001). Coefficients of the line correlation (r) and multiple correlation (R) were determined, regression equations were created and data for 1 standard deviation from the average were made in tabular form.

3. Results and discussion

The course of weather conditions in the period of maize vegetation in the years 2002-2005 in the cultivation regions is shown in tables 1-3. Years 2002, 2004 and 2005 were characterized with similar quantity of precipitation in relation to the average sums of precipitation for the period May-September. Year 2003 was characterized with smaller precipitation, but its distribution in regions and months was uneven (table 1). In the period from two weeks before the blooming to three weeks after the blooming rain falls are essential for correct growing and yielding of maize. This period in the majority of Poland's area starts at the beginning of July and ends in the mid of August (Michalski 2007). Hydrothermal Sielianinow coefficient helps to determine drought periods and dry periods (Molga 1970). Coefficients in the range 0,0-0,5 indicate drought, 0,6-1,0 – dry weather, and above 1,0 – moist weather. Table 3 shows data of Sielianinow coefficient values in regions of maize cultivation in the years 2002-2005. Droughts and dry periods occurred in each year of investigations, but in the year 2003 they were most intensive.

Years 2002-2005 were characterized with diverse air temperature. Years 2002-2003 were warmer than 2004 and 2005, and 2004 was the coolest (table 2). On the base of mean air temperatures in the May-September period, according to Michalski (2001) classification, unfavorable stands for maize cultivation are those where temperature of the vegetation period is in the range 13.5-14.4°C, boundary – 14.5-15.4°C, average – 15.5-16.4°C, favorable – 16.5-17.4°C and very favorable – >17,5°C. In analyzed period very favorable tem-

perature conditions for maize cultivation were in years 2002 and 2003 in regions I and II, favorable – in 2002 in region III and in 2005 in region II, average – in 2003 in region III, in 2004 in regions I and II and also in 2005 in region I and boundary in 2004 and 2005 in region III.

Unfavorable weather conditions, both drought and excessive precipitation at low air temperature, negatively influence crop of maize and its quality. This influence is shown in crop of maize grain decrease and drop of the dry mass content. The smaller dry mass content in grain causes enlarged non-cash and financial outlays on drying the grain to the moisture content of the dry grain (14-15%). The grain straight from harvester is not suitable for storing, because it contains, depending on the conditions of cultivation, 26-40% of water. If wet grain is left for longer than one day, it begins to get warm, evaporate and go moldy. Hot air with temperature 60-90°C is always the drying medium, and it is pumped into the mass of grains. Therefore crop size and water content in grain, cost of used energy carriers (fuel oil and three-phase current), cost of amortization and cost of repairs and service (Dreczka 2001) have essential influence on costs of maize grain drying. Conditions of cultivation have very big influence from among given factors.

Own research allows to rank following factors in order of decreasing influence on fuel oil and three-phase current demand for drying of maize grains: co-operation of cultivation regions with years (17.6%), co-operation of years with cultivation regions and localities within regions (16.5%), how early variety is (15.7%), years (14.2%), co-operation of localities in regions with years (9.2%), co-operation of localities with regions (6.1%), regions of cultivation and localities in regions (3.3% each), co-operation of years with varieties and regions (2.8%) and co-operation of years with varieties (1,7 %) (table 4). Very big importance of years and their co-operations which together occupied 70.9% of changeability was gained in analyses.

Correlational relationship among cultivation regions, how early varieties are and course of weather in the period of maize vegetation and demand on the energy carriers for drying grain was shown in table 5. The average correlation ($0.3 \leq r_{xy} < 0.5$) positive occurred with how early varieties are and the sum of precipitation in August, and negative with the air temperature in June. Weak correlation ($0.1 \leq r_{xy} < 0.3$) positive occurred with the sum of precipitation in the period V-IX, precipitation in September and June and cultivation regions, and negative – with air temperatures in the period V-IX, July, June and September.

Studied factors significantly diversified demand for energy carriers for grain drying (table 6). On the average from years for drying grain from the area of 1 hectare 268.9 l ha⁻¹ of fuel oil and 107.6 kWh ha⁻¹ of three-phase current were used. Most of those energy carriers were used for drying grain in 2002, and the least in 2003 (less about 43.3% than the average from years). On the

average most fuel oil and current was used for drying grain of LG 32.25 (FAO 250) variety, and the least for Banquise (FAO 220) variety (about 56.6% less). In region III 16% more energy was used than in regions I and II. Within the cultivation region there were large differences among localities e.g. in region III 47.7% of the average value, in II – 10.7% and in I – 24.4%.

Regression equations were created for determination of demand for fuel oil and the three-phase current in cultivation regions for drying the crop of maize grain from the area of 1 hectare (table 7). Following independent variables were considered: x_1 – cultivation region, x_2 – how early variety is (FAO), x_3 – precipitation in the V-IX period, x_4 – co-operation of cultivation region with how early variety is, x_5 – co-operation of how early variety is with precipitation and x_6 – co-operation of cultivation region with precipitation. Regression equations created this way described 25.1-51.2% of changeability.

After putting values of independent variables in tabular form 1 standard deviation from average, this data is given in tables 8 and 9 for individual years, how early variety is, cultivation region and precipitation in the vegetation period. Those tables show, that in each cultivation region demand for energy carriers used for drying maize grain grows, if later varieties are cultivated, in conditions of precipitation affluence and in regions with worse natural conditions, yet this growth this is not equal in years.

Presented investigations show diverse demand for energy carriers for drying maize grain in dependence from cultivation year, how early variety is, cultivation region and locality within the region. During last ten years the border of maize cultivation has moved north, which causes necessity of paying attention to costs of grain drying. These costs during production of biofuels can be reduced, if wet of silage grain is applied for production of bioethanol and biogas, which is also noticed by Sulewska (2007).

Table 1. Precipitation in maize cultivation regions in the period of May–September of 2002-2005 according to Polish Institute of Meteorology and Water Management

Tabela 1. Opady w rejonach uprawy kukurydzy w okresie maj – wrzesień 2002-2005 według IMiGW

Year	Month	Precipitation in cultivation regions, mm					
		I	II	III	Mean	Extreme values	
						min.	max.
2002	V	75.0	60.5	76.0	70.5	27	134
	VI	84.5	34.5	85.0	68.0	18	132
	VII	78.0	58.0	60.7	65.6	28	91
	VIII	68.5	64.2	35.5	56.1	14	106
	IX	42.0	41.0	48.0	43.6	6	62
	total	348.0	258.2	305.2	303.8	195	495
2003	V	78.7	21.5	37.5	45.9	17	106
	VI	44.5	25.5	31.7	33.9	19	75
	VII	72.5	134.0	92.8	99.7	57	227
	VIII	31.5	17.7	63.7	37.7	7	96
	IX	34.3	32.0	52.0	39.4	14	78
	total	261.5	230.7	277.7	256.6	197	316
2004	V	51.2	51.7	45.5	49.5	20	91
	VI	61.5	61.3	63.5	62.1	40	98
	VII	102.3	65.2	105.7	91.1	49	180
	VIII	77.7	60.8	101.5	80.0	49	147
	IX	23.0	33.5	51.8	36.0	17	112
	total	315.7	272.5	368.0	318.7	212	436
2005	V	93.7	73.7	71.8	79.7	52	107
	VI	54.0	30.4	35.7	40.0	13	110
	VII	86.3	87.2	74.0	82.8	47	140
	VIII	87.8	50.2	67.7	68.6	34	124
	IX	32.7	31.9	38.8	34.5	10	62
	total	354.5	274.4	288.0	305.6	197	512
Mean	V	74.7	51.9	57.7	61.4	17	134
	VI	61.1	37.9	54.0	51.0	13	132
	VII	84.7	86.4	83.3	84.8	28	227
	VIII	66.4	48.2	67.1	60.6	7	147
	IX	33.0	34.6	47.6	38.4	6	112
	total	319.9	259.0	309.7	296.2	195	512

Table 2. Average day air temperature in maize cultivation regions in the period of May–September of 2002-2005 according to Polish Institute of Meteorology and Water Management

Tabela 2. Średnia dobowa temperatura powietrza w rejonach uprawy kukurydzy w okresie maj – wrzesień 2002-2005 według IMiGW

Year	Month	Mean day air temperature in cultivation regions, °C					
		I	II	III	Mean	Extreme values	
						min.	max.
2002	V	16.9	16.4	14.4	15.9	13.2	17.5
	VI	17.6	17.6	15.7	17.0	13.8	18.2
	VII	20.5	19.9	19.2	19.9	18.2	21.2
	VIII	19.9	21.1	20.0	20.3	18.7	21.3
	IX	12.9	14.1	13.8	13.6	12.2	14.6
	total	17.6	17.9	16.6	17.4	16.0	18.1
2003	V	16.0	15.5	13.6	15.0	12.4	16.5
	VI	18.4	18.9	16.6	18.0	15.5	19.5
	VII	19.6	19.5	19.0	19.4	18.1	20.4
	VIII	19.6	19.1	19.9	18.8	17.2	20.4
	IX	13.8	14.5	13.8	14.0	12.4	14.8
	total	17.5	17.5	16.2	17.1	15.6	17.9
2004	V	12.2	12.6	11.2	12.0	10.7	12.8
	VI	16.3	15.7	14.3	15.4	13.8	16.8
	VII	18.1	17.6	16.2	17.3	15.6	18.5
	VIII	18.7	19.5	18.4	18.8	17.9	19.8
	IX	13.4	14.0	13.5	13.6	12.4	14.4
	total	15.8	15.9	14.7	15.5	14.2	16.4
2005	V	13.8	13.5	11.9	13.0	10.8	14.0
	VI	16.4	16.2	14.7	15.8	14.0	16.8
	VII	19.6	19.8	18.5	19.3	18.0	20.4
	VIII	17.2	17.2	16.3	16.9	16.1	17.5
	IX	14.9	15.8	14.9	15.2	13.9	16.1
	total	16.4	16.5	15.2	16.0	14.8	16.8
Mean	V	14.7	14.5	12.8	14.0	10.7	17.5
	VI	17.2	17.1	15.3	16.5	13.8	19.5
	VII	19.5	19.2	18.2	19.0	15.6	21.2
	VIII	18.8	19.2	18.1	18.7	16.1	21.3
	IX	13.7	14.6	14.0	14.1	12.2	16.1
	total	16.8	16.9	15.7	16.5	14.2	18.1

Table 3. Hydrothermal Sielianinow coefficient temperature in maize cultivation regions in the period of May–September of 2002-2005

Tabela 3. Współczynnik hydrotermiczny Sielianinowa w rejonach uprawy kukurydzy w okresie maj – wrzesień 2002-2005

Year	Month	Sielianinow coefficient in cultivation regions					
		I	II	III	Mean	Extreme values	
						min.	max.
2002	V	1.44	1.18	1.73	1.45	0.51	2.99
	VI	1.61	0.65	1.86	1.38	0.34	2.95
	VII	1.23	0.94	1.02	1.06	0.44	1.47
	VIII	1.11	0.98	0.56	0.88	0.23	1.66
	IX	1.08	0.97	1.14	1.06	0.16	1.59
	total	1.30	0.94	1.20	1.15	0.72	1.87
2003	V	1.58	0.45	0.90	0.98	0.35	2.18
	VI	0.82	0.45	0.64	0.63	0.35	1.38
	VII	1.20	2.22	1.57	1.66	0.90	3.79
	VIII	0.52	0.30	1.17	0.66	0.12	1.77
	IX	0.82	0.73	1.25	0.94	0.35	1.87
	total	0.98	0.86	1.13	0.99	0.73	1.25
2004	V	1.37	1.33	1.32	1.34	0.60	2.51
	VI	1.26	1.30	1.49	1.35	0.85	2.37
	VII	1.81	1.20	2.12	1.71	0.88	3.14
	VIII	1.35	1.01	1.80	1.39	0.82	2.65
	IX	0.57	0.79	1.27	0.88	0.42	2.71
	total	1.31	1.12	1.65	1.36	0.85	1.98
2005	V	2.20	1.76	1.94	1.97	1.53	2.47
	VI	1.08	0.62	0.81	0.84	0.31	2.18
	VII	1.42	1.45	1.30	1.39	0.81	2.40
	VIII	1.64	0.94	1.35	1.31	0.63	2.29
	IX	0.74	0.67	0.87	0.76	0.23	1.40
	total	1.41	1.09	1.24	1.25	0.78	2.02
Mean	V	1.65	1.18	1.47	1.43	0.34	2.98
	VI	1.19	0.76	1.20	1.05	0.31	2.95
	VII	1.41	1.45	1.50	1.46	0.44	3.79
	VIII	1.15	0.81	1.22	1.06	0.12	2.65
	IX	0.80	0.79	1.13	0.91	0.16	2.71
	total	1.25	1.00	1.30	1.19	0.73	2.02

Tabela 4. Influence of tested factors on demand for energy carriers for drying of maize grains in the years 2002-2005

Tabela 4. Wpływ badanych czynników na potrzeby nośników energii do suszenia ziarna kukurydzy w latach 2002-2005

Variation component	Degrees of freedom	Percentage structure of variation components
Years [D]	3	14.2***
Varieties [C]	7	15.7***
Localities in regions [B]	3	3.3***
Cultivation regions [A]	2	3.3***
Sum of co-operations		63.5
including: DC	21	1.7***
DB	9	9.2***
CB	21	0.1
DCB	63	0.1
DA	6	17.6***
CA	14	0.2
DCA	42	2.8***
BA	6	6.1***
DBA	18	16.5***
CBA	42	0.4
DCBA	126	8.8

Significance at confidence level - * $\alpha=0.05$; ** $\alpha=0.01$; *** $\alpha=0.001$

Table 5. Correlation coefficients between demand for energy carriers for drying of maize grain and elements of weather, cultivation regions and how early varieties are

Tabela 5. Współczynniki korelacji pomiędzy zapotrzebowaniem na nośniki energii zużyte do suszenia ziarna kukurydzy a elementami pogody, rejonami uprawy oraz wczesnością odmian

Dependent variable	Independent variables	Correlation coefficients
Demand for energy carriers	Cultivation regions	0.183***
	how early varieties is (FAO)	0.345***
	Precipitation sum in May	-0.017
	Precipitation sum in June	0.148***
	Precipitation sum in July	-0.001
	Precipitation sum in August	0.315***
	Precipitation sum in September	0.271***
	Precipitation sum in period V-IX	0.273***
	Day temperature V	-0.165***
	Day temperature VI	-0.338***
	Day temperature VII	-0.179***
	Day temperature VIII	0.025
	Day temperature IX	-0.145***
	Day temperature V-IX	-0.225***

Table 6. Influence of tested factors on demand for energy carriers for maize grain drying
Tabela 6. Wpływ badanych czynników na zapotrzebowanie na nośniki energii do suszenia ziarna kukurydzy

Tested factor	Levels of factor	Demand for fuel oil, l·ha ⁻¹	Demand for three-phase current, kWh·ha ⁻¹
Years	2002	311.8	124.7
	2003	195.5	78.2
	2004	292.7	117.1
	2005	275.6	110.2
	NIR _{0,05}	11.4***	4.5***
Varieties	LG 32.25	323.3	129.3
	LG 22.75	320.2	128.1
	LG 22.65	311.2	124.5
	LG 22.44	293.5	117.4
	LG 22.22	244.4	97.8
	LG 32.15	224.9	90.0
	LG 22.43	262.6	105.1
	Banquise	171.1	68.4
NIR _{0,05}	16.1	6.4***	
Cultivation regions	III	297.6	119.1
	II	253.2	101.3
	I	255.8	102.3
	NIR _{0,05}	9.8***	3.9***
Localities in region III	Dretyń	356.4	142.5
	Złocieniec	276.8	110.7
	Wolinia	329.3	131.7
	Lenarty	228.1	91.2
Localities in region II	Kurzycko	243.6	97.5
	Mieszkowice	271.4	108.6
	Piaski	242.7	97.1
	Gliszcz	255.2	102.8
Localities in region I	Gniechowice	291.2	116.5
	Cieleśnica	262.1	104.8
	Głuchów	244.1	97.6
	Głogówek	225.8	90.3
NIR _{0,05} for localities		21.8***	8.7***

Table 7. Regression equations for prediction of demand for energy carriers for maize grain drying in the years 2002-2005

Tabela 7. Równania regresji do prognozy potrzeb na nośniki energii przy suszeniu ziarna kukurydzy w latach 2002-2005

List	Year	Components of regression equation	Determination, %
Demand for fuel oil, l·ha ⁻¹	2002	$Y = -1361.61 + 254.244A + 8.386B - 0.278Op - 2.040AB - 0.002BOp + 0.586AOp$	51.2***
	2003	$Y = -177.821 - 171.6916A + 0.467B + 1.094Op + 1.030AB - 0.002BOp - 0.043AOp$	48.7***
	2004	$Y = -307.817 - 110.6036A + 2.294B + 0.672Op + 0.622AB - 0.004BOp - 0.060AOp$	43.6***
	2005	$Y = 125.259 - 241.841A + 1.241B - 0.554Op + 0.424AB - 0.0002BOp + 0.534AOp$	28.4***
	mean	$Y = -30.644 - 77.653A - 1.064B - 0.845Op + 0.166AB + 0.004BOp + 0.197AOp$	25.1***
Demand for three-phase current, kWh·ha ⁻¹	2002	$Y = -544.645 + 101.698A + 3.355B - 0.111Op - 0.816AB - 0.0007BOp + 0.234AOp$	51.2***
	2003	$Y = -71.128 - 68.676A + 0.187B + 0.4371Op + 0.412AB - 0.001BOp + 0.017AOp$	48.7***
	2004	$Y = -123.127 - 44.241A + 0.917B + 0.269Op + 0.249AB - 0.0015BOp + 0.024AOp$	43.6***
	2005	$Y = 50.104 - 96.736A + 0.496B - 0.222Op + 0.170AB - 0.00008BOp + 0.214AOp$	28.4***
	mean	$Y = -12.258 - 31.061A + 0.426B - 0.338Op + 0.0665AB + 0.0014BOp + 0.079AOp$	25.1***

Table 8. Prediction of demand for fuel oil for maize grain drying in the years 2002-2006, data from regression equation

Tabela 8. Prognoza zapotrzebowania na olej opałowy do suszenia ziarna kukurydzy w latach 2002-2006, dane z równania regresji

Year of study	How early variety is, FAO	Precipitation sum in the period V-IX, mm	Demand for fuel oil for grain drying in maize cultivation regions, l·ha ⁻¹		
			I	II	III
Average from 2002-2005	210	200	172.7	169.4	166.1
		400	195.3	231.5	267.7
	250	200	250.9	254.2	257.6
		400	302.5	345.3	388.2
2002	210	200	211.1	154.0	96.9
		400	196.8	156.8	316.9
	250	200	450.5	311.8	173.1
		400	421.8	400.2	378.6
2003	210	200	74.0	110.0	145.9
		400	183.2	210.6	237.9
	250	200	114.7	191.8	268.9
		400	204.7	273.2	341.7
2004	210	200	186.0	218.0	250.1
		400	177.9	222.0	266.1
	250	200	273.2	330.2	387.2
		400	235.8	304.7	373.7
2005	210	200	220.7	174.7	128.6
		400	208.4	269.1	329.8
	250	200	285.7	256.6	227.5
		400	271.8	349.5	427.2

Table 9. Prediction of demand for three-phase current for maize grain drying in the years 2002-2006, data from regression equation

Tabela 9. Prognoza zapotrzebowania na prąd trójfazowy do suszenia ziarna kukurydzy w latach 2002-2006, dane z równania regresji

Year of study	How early variety is, FAO	Precipitation sum in the period V-IX, mm	Demand for three-phase current for grain drying in maize cultivation regions, l·ha ⁻¹		
			I	II	III
Average from 2002-2005	210	200	69.1	67.8	66.4
		400	78.1	92.6	107.1
	250	200	100.4	101.7	103.0
		400	121.0	138.1	155.3
2002	210	200	84.4	61.6	38.8
		400	78.7	102.7	126.8
	250	200	180.2	124.7	69.2
		400	168.7	160.1	151.5
2003	210	200	29.6	44.0	58.4
		400	73.3	84.2	95.2
	250	200	45.9	76.7	107.6
		400	81.9	109.3	136.7
2004	210	200	74.4	87.2	100.1
		400	71.2	88.8	106.4
	250	200	109.3	132.1	154.9
		400	94.3	121.9	149.5
2005	210	200	88.3	69.9	51.4
		400	83.3	107.6	131.9
	250	200	114.3	102.7	91.0
		400	108.7	139.8	170.9

4. Conclusions

1. Demand for fuel oil and three-phase current for drying maize grain depends on weather conditions in vegetation period, how early cultivated variety is and region of maize cultivation.
2. Following factors have the biggest influence on quantity of energy carriers used for drying crop of maize grain from area of 1 hectare: years, their co-operations with cultivation regions and localities and maize varieties.
3. The average correlation ($0.3 \leq r_{xy} < 0.5$) positive was gained between how early variety is, precipitation sum in August and demand for energy carriers for grain drying, and negative with air temperature in June.
4. Regression equations describing demand for fuel oil and three-phase current for grain drying were created with the determination 25.1-51.2 %.
5. Demand for energy carriers for grain drying grew up each maize cultivation region if later varieties were cultivated, in conditions of precipitation affluence and in regions with worse natural conditions, yet this growth was not equal in years.

References

1. **Dreczka M.:** *Czym wysuszyć ziarno?*. [W:] Profesjonalna uprawa kukurydzy. Magazyn Nowoczesnego Rolnictwa. Top agrar extra: 100÷101, 2001.
2. **Gradziuk P.:** *Biopaliwa. Pod redakcją Piotra Gradziuka*. Warszawa 2003: 160 ss. 2003.
3. **Gradziuk P.:** *Możliwości wykorzystania produktów pochodzenia rolniczego na cele energetyczne w świetle unormowań prawnych Polski i Unii Europejskiej*. Koszalińskie Studia i Materiały Nr 9, Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2006. s. 9÷20.
4. **Michalski T.:** *Podstawowe problemy agrotechniczne uprawy kukurydzy*. Biul. Informacyjny IZ, R.XXXIX, 1, 2001. s. 5÷18.
5. **Michalski T.:** *Kukurydza – doskonały surowiec do produkcji biopaliw*. Agroserwis, Warszawa 2007. s. 3÷9, 2007.
6. **Michalski T.:** *Kukurydza w 2006 roku – rozczarowania i nadzieje*. Wieś Jutra nr 3(104). 2007. s. 3÷5.
7. **Molga M.:** *Meteorologia rolnicza*. PWRiL. Warszawa 1970.
8. **Sulewska H.:** *Optycalność uprawy kukurydzy na ziarno*. Agroserwis, Warszawa 2007. s. 14÷18.

Wpływ rejonu uprawy i odmiany kukurydzy na potrzeby nośników energii do suszenia ziarna

Streszczenie

Kukurydza należy do najbardziej wydajnych roślin uprawnych. Ziarno kukurydzy ma wszechstronne zastosowanie, w tym jako pasza, surowiec do przemysłu spożywczego oraz do produkcji biopaliw (Michalski 2007).

W gospodarce wielu krajów kukurydza stanowi podstawowy surowiec do produkcji bioetanolu i biogazu (Gradziuk 2003). Szacuje się, że zapotrzebowanie na bioetanol z kukurydzy w Polsce w 2020 roku wyniesie 850 mln litrów, na którego wyprodukowanie trzeba przeznaczyć 383000 ha uprawy (Gradziuk 2006).

Opłacalność uprawy tej rośliny zależy będzie nadal od przebiegu pogody w okresie wegetacji, doboru odmian oraz kosztów suszenia ziarna, które wynoszą obecnie 29,3% ogólnych kosztów uprawy tej rośliny (Sulewska 2007).

Celem pracy była ocena wpływu rejonów uprawy i wczesności odmian kukurydzy na potrzeby oleju opałowego i prądu trójfazowego zużywanych do suszenia ziarna. Analizy te wykonano na danych liczbowych z doświadczeń łanowych wykonanych w 12 miejscowościach w Polsce z 8 odmianami kukurydzy w latach 2002-2005. Wartości liczbowe zawartości wody w ziarnie (tonoprocenty), analizowano statystycznie, a istotność zależności weryfikowano testem F. Ilość oleju opałowego (1,5 l) oraz prądu trójfazowego (0,6 kWh) na 1 tonoprocent wody przy suszenia ziarna przyjęto za Dreczką (2001). Wyznaczono współczynniki korelacji prostej (r) i wielokrotnej (R), utworzono równania regresji oraz stabelaryzowano dane dla 1 odchylenia standardowego od średniej.

Zapotrzebowanie na olej opałowy i prąd trójfazowy do suszenia ziarna kukurydzy zależało od warunków pogodowych okresu wegetacji, wczesności uprawianej odmiany oraz rejonu uprawy kukurydzy. Na ilość nośników energii zużytych do suszenia plonu ziarna kukurydzy z powierzchni 1 hektara największy wpływ miały lata, ich współdziałania z rejonami uprawy i miejscowościami oraz odmiany kukurydzy. Uzyskano korelację przeciętną ($0,3 \leq r_{xy} < 0,5$) dodatnią pomiędzy wczesnością odmian i sumą opadów w sierpniu a zapotrzebowaniem na nośniki energii do suszenia ziarna, oraz ujemną z temperaturą powietrza w czerwcu. Utworzono równania regresji opisujące potrzeby na olej opałowy i prąd trójfazowy do suszenia ziarna z determinacją 25,1-51,2%. W każdym rejonie uprawy kukurydzy wzrastało zapotrzebowanie na nośniki energii do suszenia ziarna jeśli uprawiano odmiany późniejsze, w warunkach dostatku opadów oraz w rejonach o gorszych warunkach przyrodniczych, jednakże wzrost ten nie był jednakowy w latach.

Megistaspis gibba from the Area of Mining Works in Mielenko Drawskie, the Drawskie Lakeland, Poland

Tomasz Borowski
University of Szczecin

1. Introduction

The area of mining works in Mielenko Drawskie in the Drawskie Lakeland, Western Pomeranian Province, is a typical post-glacial site. However, marine sedimentary limestones of Swedish origin can be found here. These limestone rocks are characterised first of all by a large content of ferric oxide (III) (Fe_2O_3). Fossilised arthropods (*Arthropoda*) can be observed in them, in particular trilobites (*Trilobita*). It can be stated that the largest and most frequently encountered here trilobites of the *Megistaspis* genus are *Megistaspis gibba*. However, no complete specimens of these trilobites have been observed so far.

In the territory of Poland, about 170 species within the group of Ordovician trilobites, belonging to 84 genera and represented by 36 families, have been known. Twenty one species are Polish holotypes. The Ordovician trilobites have not been examined to the same extent. The Upper Ordovician trilobites have been elaborated the best. About 80 species, belonging to 40 genera, have been found. The expansion of trilobites depends on the distribution of lithofacies within the Ordovician sedimentation basin. In limestone and marl lithofacies, trilobites are found accompanied by most abundant brachiopods, cephalopods, ostracods and echinoderms.

Trilobites are found abundantly together with brachiopods in light, limestone clayey-mud sediments of the Upper Ordovician period in the Świętokrzyskie Mountains. Trilobites are of fundamental importance when elaborating the biostratigraphy of Ordovician sediments, in particular those developed on carbonate, marl and mud lithofacies. Starting with the Lower Arenig period,

trilobites became abundant. The leading species of the Arenig trilobites belong to *Megistaspis*, *Symphysurus*, *Nileus*, *Metaptychopyge* and *Asaphus* orders. Special attention should be paid to two species: *Symphysurus angustatus* (Sars et Boeck), a leading species for the Lower Arenig period, and *Megistaspis limbata* (Boeck), both being broadly distributed geographically and delimiting the horizon within the Upper Arenig period. Within the area of the aforesaid opencast mine (mining works in Mielenko Drawskie), one can find post-glacial Quaternary sediments, containing the fossils dated back to the period from the Cambrian to the Quaternary. However, the most abundant are limestone sediments with Ordovician trilobites [1-27].

2. Materials and methods

The technique of searching for trilobites was limited to looking for limestone sediments with a large content of ferric oxide (III) (Fe_2O_3). During the search, limestone rocks were found, out of which some had distinctive features basing on which one could suspect the presence of fossilised trilobites in them. Such a distinctive feature of limestone rocks is trilobite contours. Such sedimentary limestones are then slowly opened in a traditional way with a hammer and a chisel along natural cracks and fissures.

The work site was located within the area of opencast mine, after having the approval from the management of the mining works in Mielenko Drawskie obtained.

3. Systematic paleontology

- Family Asaphidae Burmeister, 1843
- Genus *Megistaspis* Jaanusson, 1956
- *Type species: Megistaspis gibba* Schmidt, 1898
- *Other species: Megistaspis limbata* Boeck, 1838
- *and Megistaspis (Megistaspidella) gigas* Angelin, 1851

4. Locality

The whole Western Pomerania is covered with the mantle of deposits left by the Scandinavian ice-sheet. This mantle, if one can call the upper surface of the whole region this way, is thick, being sometimes tens or even hundreds meters in thickness. The layer of beds, which were left here by the glacier, is thick thus and this makes reaching the older deposits, remembering earlier geological epochs, impossible or badly difficult. In principle, older formations do not emerge on the surface. All, what can be seen here, is a moraine which covers the whole Western Pomerania with a uniform mantle. Thus, it is correct to

state that the glacier formed the landscape of Western Pomerania. The glacier, which came several times to the territory of Poland, stretched far away to the south, sometimes as far as to the Carpathian Mountains.

The Western Pomerania was always covered with it. Coming down from the Scandinavia, it carried not only huge masses of ice but first of all the stone rubble, which then deposited on our land. This stone rubble is just the Western Pomerania. The process of glacier melting was not uniform. In some places, the glacier stopped moving and stagnated for a longer time. Climatic conditions were like that. The climate cooling induced a stop in ice mass moving and their slower melting. These different situations affected the surface formation. In the places, where more or less flat terrains are found at present, the glacier melting was unhindered, being regular and systematic, and this way a ground moraine developed.



Fig. 1. Map showing a location of gravel-pit in Mielenko Drawskie, where trilobites of the *Megistaspis* genus were found

Rys.1. Mapa przedstawia lokalizację kopalni w Mielenku Drawskim, w którym zostały znalezione trilobity z rodzaju *Megistaspis*.

On the other hand, in the places where there were obstacles in the melting regularity, e.g. due to climate cooling, the glacier stopped there and melted away slower, with stone rubble hillocks developing at its front, or the so called frontal moraines. The process presented above repeated many times. The gla-

cier, advancing again, destroyed the hillocks developed previously, evening them and forming new ones. But finally, after retreating of the last glacier, such a topographic configuration remained in the broad outline as can be observed at present. Thus, the glacier raised a belt of hillocks that stretches out throughout the middle part of Western Pomerania.

In the following Figure 1 a map is presented, in which a location of gravel-pit in the locality of Mielenko Drawskie is showed, 2.5 kilometres away to the south from the district town of Drawsko Pomorskie.

5. Description

Megistaspis gibba has not been yet found as whole until now. Only its caudal plates (pygidia) can be found. Caudal plates of these trilobites are found in different state of preservation. Sometimes, only certain fragments of the caudal plate itself are found. However, well-preserved caudal plates are rather frequently encountered. The pygidium of *Megistaspis gibba* is large, semi-elliptical, moderately convex, and very broad. The pygidium axis is slightly convex and narrowing towards the rear. The duplicature is covered by concentric lines.

Figure 2 presents a very well-preserved caudal plate of *Megistaspis gibba*. In Figure 3 are presented two incomplete caudal plates of *Megistaspis gibba*. In Figure 4, on the right-hand side, a duplicature can be clearly observed that is covered with concentric lines. All three specimens come from one limestone rock piece found in the mining works in Mielenko Drawskie.

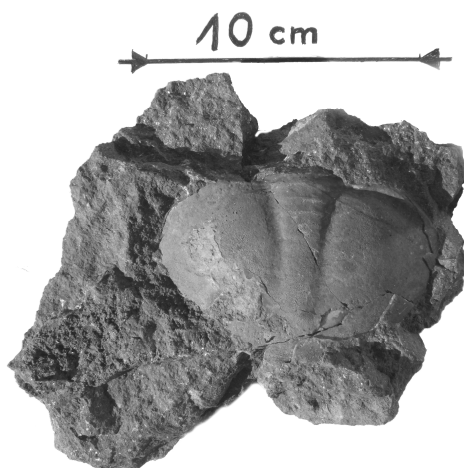


Fig. 2. Photograph of *Megistaspis gibba* – caudal plate (pygidium).

Rys. 2. Zdjęcie *Megistaspis gibba* – tarcza ogonowa (pygidium)

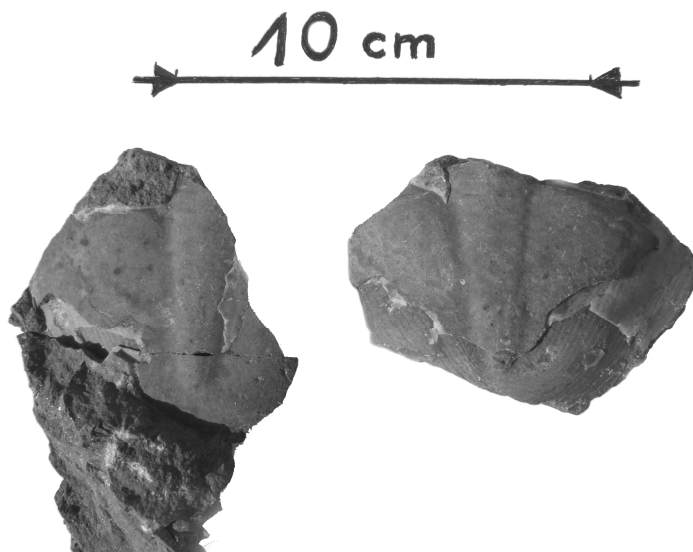


Fig. 3. Photograph presenting two caudal plates of *Megistaspis gibba* (pygidium)
Rys. 3. Zdjęcie przedstawia dwie tarcze ogonowe *Megistaspis gibba* (pygidium)

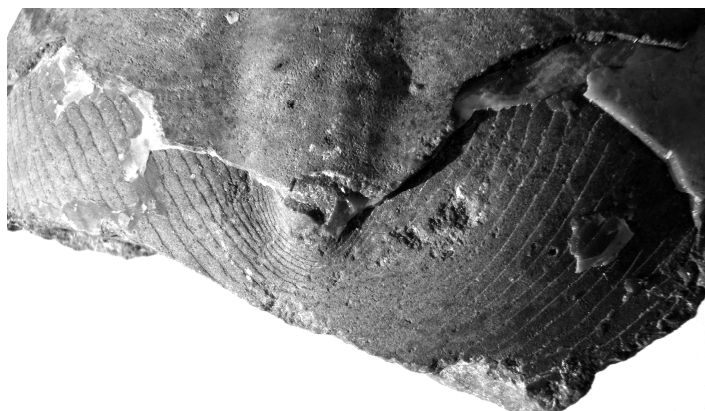


Fig. 4. Photograph presenting a caudal plate of *Megistaspis gibba* (pygidium) with well-preserved duplicature covered with concentric lines. This is an enlargement of Photo 2 – caudal plate on the right-hand side
Rys. 4. Zdjęcie przedstawia tarczę ogonową *Megistaspis gibba* (pygidium) z dobrze zachowaną duplikaturą pokrytą liniami koncentrycznymi. Jest to powiększenie pygidium zdjęcia nr 2 – tarcza ogonowa po prawej stronie

6. Acknowledgements

All these specimens, which are presented in this report, were found personally by the author in the mining works in Mielenko Drawskie in the Drawsko Pomorskie District, Western Pomeranian Province, in the north-western Poland. At present, these three specimens of *Megistaspis gibba* trilobites are housed in a private collection of the author, at the following address:

References

1. **Adrain, J.M. and Westrop, S.R.** 2006. New earliest Ordovician trilobite genus *Millardicurus*: The oldest known hystricurid. *Journal of Paleontology* 80: 650–671.
2. **Adrain, J.M., Westrop, S.R., Landing, E., and Fortey, R.A.** 2001. Systematics of the Ordovician trilobites *Ischyrotoma* and *Dimeropygiella*, with species from the type Ibexian area, western U.S.A. *Journal of Paleontology* 75: 947–971.
3. **Angelin, N.P.** 1854. *Palaeontologica Scandinavica. Pars II, Crustacea for mationis transitionis*, 25–92. Academiae Regiae Scientiarum Suecanae, Holmiae.
4. **Cossmann, M.** 1902. Rectification de nomenclature. *Revue Critique de Paléozoologie* 6: 52.
5. **Fortey, R.A.** 1983. Cambrian–Ordovician trilobites from the boundary beds in western Newfoundland and their phylogenetic significance. *Special Papers in Paleontology* 30: 179–211.
6. **Fortey, R.A.** 1997. Classification. In: R.L. Kaesler (ed.), *Treatise on Invertebrate Paleontology. Part O. Arthropoda 1, Trilobita. Revised*, 289–302. Geological Society of America and University of Kansas Press, Lawrence, Kansas.
7. **Fortey, R.A.** 2001. Trilobite systematics: The last 75 years. *Journal of Paleontology* 75: 1141–1151.
8. **Fortey, R.A.** and Owens, R.M. 1975. Proetida—a new order of trilobites. *Fossils and Strata* 4: 227–239.
9. **Fortey, R.A., Landing, E., and Skevington, D.** 1982. Cambrian–Ordovician boundary sections in the Cow Head Group western Newfoundland. In: M.G. Bassett and W.T. Dean (eds.), *The Cambrian–Ordovician Boundary. National Museums Wales Geology Series* 3: 95–129.
10. **Hintze, L.F.** 1951. Lower Ordovician detailed stratigraphic sections for western Utah. *Utah Geological and Mineralogical Survey Bulletin* 39: 1–99.
11. **Hintze, L.F.** 1953. Lower Ordovician trilobites from western Utah and eastern Nevada. *Utah Geological and Mineralogical Survey Bulletin* 48 (for 1952): 1–249.
12. **Hupé, P.** 1953. Classe des Trilobites. In: J. Piveteau (ed.), *Traité de Paléontologie. Tome 3. Les Formes Ultimes d’Invertébrés. Morphologie et Évolution. Onychophores. Arthropodes. Échinodermes. Stomocordés*, 44–246. Masson et Cie, Paris.
13. **James, N.P. and Stevens, R.K.** 1986. Stratigraphy and correlation of the Cambro–Ordovician Cow Head Group, western Newfoundland. *Geological Survey of Canada Bulletin* 366: 1–143.

14. **Kindle, C.H.** 1982. The C.H. Kindle Collection: Middle Cambrian to Lower Ordovician trilobites from the Cow Head Group, western Newfoundland. *Geological Survey of Canada Paper* 82-1C: 1-17.
15. **Lane, P.D.** 1972. New trilobites from the Silurian of north-east Greenland with a note on trilobite faunas in pure limestones. *Palaeontology* 15: 336-364.
16. **Loch, J.D., Stitt, J.H., and Miller, J.F.** 1999. Trilobite biostratigraphy through the Cambrian-Ordovician boundary interval at Lawson Cove, Ibex, western Utah, U.S.A. *Acta Universitatis Carolinae, Geologica* 43: 13-16.
17. **Miller, J.F., Evans, K.R., Loch, J.D., Ethington, R.L., and Stitt, J.H.** 2001. New lithostratigraphic units in the Notch Peak and House formations (Cambrian-Ordovician), Ibex area, western Millard County, Utah. *Brigham Young University Geology Studies* 46: 35-69.
18. **Miller, J.F., Evans, K.R., Loch, J.D., Ethington, R.L., Stitt, J.H., Holmer, L.E., and Popov, L.E.** 2003. Stratigraphy of the Sauk III Interval (Cambrian-Ordovician) in the Ibex area, western Millard County, Utah and central Texas. *Brigham Young University Geology Studies* 47: 23-118.
19. **Nicoll, R.S., Miller, J.F., Nowlan, G.S., Repetski, J.E., and Ethington, R.L.** 1999. *Iapetonodus* (New Genus) and *Iapetognathus* Landing, unusually earliest Ordovician multielement conodont taxa and their utility for biostratigraphy. *Brigham Young University Geology Studies* 44: 27-101.
20. **Osmólska, H.** 1957. Trilobites from the Couvinian of Wydryszów (Holy Cross Mountains, Poland). *Acta Palaeontologica Polonica* 2: 53-77.
21. **Owens, R.M. and Hammann, W.** 1990. Proetide trilobites from the Cystoid Limestone (Ashgill) of NW Spain, and the suprageneric classification of related forms. *Paläontologische Zeitschrift* 64: 221-244.
22. **Prantl, F. and Příbyl, A.** 1951. A revision of the Bohemian representatives of the Family Otarionidae R. & E. Richter (Trilobitae) [in Czech and English, with Russian summary]. *Sborník Státního Geologického Ústavu Československé Republiky, oddíl paleontologický* 17 (for 1950): 353-512.
23. **Raymond, P.E.** 1925. Some trilobites of the lower Middle Ordovician of eastern North America. *Bulletin of the Museum of Comparative Zoology, Harvard University* 67: 1-180.
24. **Ross, R.J. Jr.** 1951. Stratigraphy of the Garden City Formation in northeastern Utah, and its trilobite faunas. *Peabody Museum of Natural History, Yale University, Bulletin* 6: 1-161.
25. **Ross, R.J. Jr., Hintze, L.F., Ethington, R.L., Miller, J.F., Taylor, M.E., and Repetski, J.E.** 1997. The Ibexian, lowermost series in the North American Ordovician. *United States Geological Survey Professional Paper* 1579: 1-50.
26. **Stubblefield, C.J.** 1959. Evolution in trilobites. An address to the Geological Society of London at its anniversary meeting on 29 April, 1959. *Quarterly Journal of the Geological Society of London* 115: 145-162.
27. **Whittington, H.B.** 1963. Middle Ordovician trilobites from Lower Head, western Newfoundland. *Bulletin of the Museum of Comparative Zoology, Harvard* 129: 1-118.

***Megistaspis gibba* z terenu zakładu górniczego w Mielenku Drawskim, Pojezierze Drawskie – Polska**

Streszczenie

Teren zakładu górniczego w Mielenku Drawskim na pojezierzu drawskim, województwo zachodniopomorskie jest typowym polodowcowym regionem. Na tym terenie można jednak znaleźć morskie osadowe wapienie pochodzenia szwedzkiego. Wapieniaki te charakteryzują się przede wszystkim dużą zawartością tlenku żelaza (III) (Fe_2O_3). Można zaobserwować w nich występują skamieniałe stawonogi (*Arthropoda*) a zwłaszcza trilobity (*Trilobita*). Do największych i najczęściej spotykanych trilobitów z rodzaju *Megistaspis* można stwierdzić, że jest to *Megistaspis gibba*. Nie zaobserwowano jak dotąd całych okazów takich trilobitów. Na terenie Polski zespół trilobitów ordowickich poznanych jest około 170 gatunków, należących do 84 rodzajów reprezentowanych przez 36 rodzin. Dwadzieścia jeden gatunków stanowią polskie holotypy. Przebadane trilobity ordowickie są w niejednakowym stopniu. Trilobity ordowiku górnego są najlepiej opracowane. Stwierdzono około 80 gatunków należących do 40 rodzajów. Rozprzestrzenianie trilobitów jest uzależnione od rozmieszczenia litofacji w obrębie ordowickiego zbiornika sedymentacyjnego. W litofacjach wapiennych i marglistych spotyka się najliczniej występujące obok trilobitów z ramienionogami, głowonogami, małżoraczkami i szkarłupniami. Trilobity bardzo licznie występują razem z ramienionogami w jasnych, wapiennych osadach iłowo – mułowych ordowiku górnego Gór Świętokrzyskich. Przy opracowaniu biostratygrafii osadów ordowickich a zwłaszcza wykształconych w litofacjach węglanowych, marglistych i mułowych trilobity mają podstawowe znaczenie. Począwszy od dolnego arenigu trilobity stają się liczne. Przewodnie gatunki trilobitów arenigu należą do rodzajów: *Megistaspis*, *Symphysurus*, *nileus*, *Metaptychopyge* i *Asaphus*. Na szczególną uwagę zasługują gatunki: *Symphysurus angustatus* (Sars et Boeck) przewodni dla arenigu dolnego i *Megistaspis limbata* (Boeck) mające szerokie rozprzestrzenianie geograficzne i wyznaczający poziom w obrębie arenigu górnego. Na terenie kopalni – zakładu górniczego w Mielenku Drawskim, można spotkać osady polodowcowe czwartorzędowe zawierające skamieniałości od kambru do czwartorzędu. Najliczniej występują jednak wapienne osady z ordowickimi trilobitami.

Przemysłowe oczyszczanie paliw ciekłych metodą filtracji przez porowate materiały polimerowe

A.V. Klimov, S.B. Panov, V.V. Serdiuk, L.A. Ashkinazi
Akademia Badań Stosowanych
Sankt-Petersburg, Rosja

1. Wstęp

W swojej poprzedniej publikacji autorzy skupili się na problemie regeneracji olejów hydraulicznych metodą udoskonalonej filtracji [1]. Nie mniej ważnym zagadnieniem jest utrzymanie jakości paliw silnikowych na całej drodze dystrybucji od producenta do użytkownika. Główną przyczyną niskiej jakości paliwa jest naruszenie technologii produkcji, transportu i przechowywania paliwa, a nawet tankowania środków transportu i maszyn budowlanych.

W Związku Radzieckim przypadki nieprzestrzegania wymagań stawianych jakości paliwa były nonsensem, ponieważ jego produkcja i realizacja znajdowała się pod państwową kontrolą. Wraz z przejściem do gospodarki wolnorynkowej możliwość produkcji i przechowywania paliw silnikowych uzyskały wszystkie chętne osoby fizyczne i podmioty gospodarcze [2].

Uciążliwym problemem jest zanieczyszczenie paliw przez związki smołiste, wodę, domieszki stałe i biozanieczyszczenia w procesie przechowywania, transportu i dystrybucji do hurtowni i stacji paliwowych [2].

Zanieczyszczenia działają w sposób skojarzony i nawzajem się nasilają, pogarszając jakość paliw w drodze do odbiorcy. Na przykład, występowanie wody sprzyja utlenianiu substancji ropopochodnych i rozwojowi w nich biozanieczyszczeń na granicy faz paliwo-woda. Obecność wilgoci zmniejsza wartość opałową paliwa i inicjuje korozję układu paliwowego, natomiast w obecności domieszek stałych obserwuje się zwiększone mechaniczne zużycie pomp paliwowych i wtryskiwaczy, zakleszczanie numników i zatykanie dysz [3].

W niektórych układach paliwowych wilgoć powoduje zniszczenie filtra doczyszczania paliwa. Zanieczyszczenia stałe, zawierające w większości przy-

padków metale w postaci produktów korozji, są katalizatorami utleniania, w trakcie którego powstają kwasy i różne związki smoliste i asfaltyny. Z kolei kwasy powodują korozję zbiorników przewodów i armatury podczas przechowywania i przepompowania paliw, zwiększając w ten sposób ilość zanieczyszczeń stałych, a także sprzyjając tworzeniu warunków do polimeryzacji związków smolistych i powstawania statecznych układów koloidalnych.

W wyniku działalności zanieczyszczeń biologicznych (grzybów i bakterii) zachodzi nie tylko gromadzenie szkodliwej biomasy, powodującej zakłócenia w pracy układu paliwowego, ale także utlenianie paliw z powstawaniem kwasów organicznych.

Utrzymanie wysokiej jakości paliwa wymaga kompleksu środków przewidujących usunięcie wszystkich lub większości z wymienionych zanieczyszczeń. Tradycyjnie na szeroką skalę stosuje się tylko filtrację mechaniczną. Zastosowanie separatorów odśrodkowych w celu usunięcia wody i zanieczyszczeń stałych ograniczone jest z powodu złożoności i wysokich kosztów sprzętu, jak również jego skomplikowanej i pracochłonnej konserwacji i eksploatacji. Filtry koalescencyjne tracą sprawność w obecności znacznej ilości zanieczyszczeń mechanicznych. Natomiast odstożniki stosowane mogą być tylko jako środek do wstępnego oczyszczania paliwa.

2. Filtracja olejów przez złoża polimerowe

Zagadnienie oczyszczanie paliw silnikowych może być skutecznie rozwiązane metodą filtracji przez złożę z porowatych kompozytów polimerowych na różnych etapach dostawy paliwa. Sposób ten opracowano jeszcze pod koniec lat 70-tych w celu oczyszczania paliwa i olejów na statkach marynarki rzecznej [4]. Jednak wadami tego złoża filtrującego jest nierównomierność porowatej struktury oraz konieczność częstej i skomplikowanej regeneracji.

W ostatnich latach autorzy opracowali nowe złożę filtrujące, które charakteryzuje się wysoką równomiernością porowatej struktury, możliwością formowania z niego wkładów filtrujących o dowolnym kształcie i rozmiarach. Na etapie wytworzenia wkładów możliwe jest optymalizowanie wartości wskaźników, takich jak: wodochłonność, wielkość porów, ogólna porowatość, wytrzymałość, sprężystość itp. [5].

W procesie dalszych badań otrzymano materiał „APRISORB”, który nie tylko zapewnia efektywne pochłanianie z paliwa wody i cząstek stałych, a również posiada zdolność ciągłego samooczyszczania się z wody w procesie pracy (rysunek 1) [6].

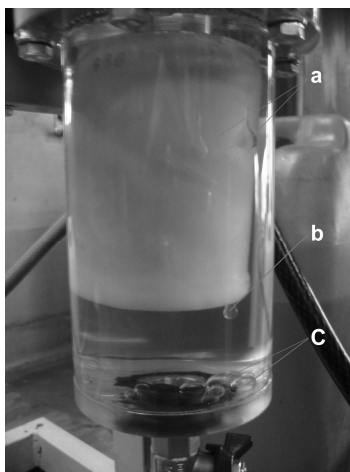
W miarę pochłaniania wody wewnątrz porowatej struktury powstają grube krople wody, które są wypychane na zewnątrz złoża, pod własnym ciężarem ślizgają się w dół i spływają do odstojnika. Ten proces widać na zdjęciu stanowiska badawczego (rysunek 2), gdzie:

- a – kropla wytraconej wody ślizgająca się po powierzchni złoża,
- b – kropla wytraconej wody, oddzielająca się od złoża filtrującego,
- c – krople wody zgromadzone w odstojnikowej części filtru.



Rys. 1. Filtr z wkładem filtracyjnym z materiału „APRISORB”

Fig. 1. The filter with a filtering bed made of “APRISORB” material



Rys. 2. Wydzielanie się wody w złożu przy wysokiej wilgotności paliwa

Fig. 2. Separation of water on bed at high moisture content in fuel

Taki mechanizm działania filtrów zapewnia wysoką sprawność oczyszczania nawet w przypadku bardzo drobno emulgowanej wody. Przy tym nie jest wymagane zainstalowanie siatki hydrofobowej w celu zatrzymania grubych kropli [7].

Poza wodą złoża z materiału „APRISORB” dobrze wyłapują zanieczyszczenia stałe, dzięki swojej strukturze porowatej, mimo, że rozmiar porów

jest znacznie większy od grubości zatrzymywanych cząstek. Efektywne oczyszczanie zapewnia objętościowy charakter filtrowania i duże rozwinięcie kanałów porowych, czyli efekt labiryntu.

W procesie filtracji dość duża część stałych cząstek nie zatrzymuje się na powierzchni, lecz trafia w głąb złoża, skąd w znacznej mierze wymywana jest przez spływające w dół krople wody. Otóż można wnioskować, iż występowanie pewnej ilości wody w paliwie i wilgotność samego złoża pozytywnie wpływa na jakość oczyszczania paliwa z zanieczyszczeń stałych. Zachodzi przy tym częściowa regeneracja złoża od pochłanianych podczas filtracji zanieczyszczeń mechanicznych. Całkowitą regenerację wykonuje się przez płukanie złoża zwykłym gospodarczym mydłem i następnie odsączenie przez wyciskanie (bez suszenia), co pozwala na wielokrotną regenerację wkładów.

Technologia oczyszczania paliw silnikowych oparta o filtry z materiału „APRISORB” pozwala kompleksowo i z wysoką jakością oczyszczać paliwo z wody, rozpuszczalnych w wodzie kwasów i alkaliów, zanieczyszczeń stałych i biologicznych, przy czym oczyszczanie z wody odbywa się w trybie ciągłym, co jest szczególnie ważne dla paliw o wysokiej wilgotności. Ilość separowanej wody ograniczona jest wyłącznie poprzez trwałość materiału wynikającą z akumulacji w złożu cząstek ciała stałego, których nie da się wypłukać.

3. Warunki i wyniki badań

Wytrzymałościowe próby wkładów filtrujących wykonano dla oleju napędowego według metodyki zgodnej ze standardem międzynarodowym ISO 4548/1/3. Badania wykazały, iż różnica ciśnień nie powodująca destrukcji złoża odpowiada kategorii 4 według GOST 14146-88, czyli $\Delta P_d > 400$ kPa.

W zależności od konkretnej odmiany badanych wkładów filtrujących różnica ciśnienia, przy nominalnym natężeniu przepływu, wynosiła od 10,6 do 17,6 kPa, natomiast skuteczność zatrzymania fazy stałej wyniosła 77,0÷99,8 %.

Badając zdolności złoża do pochłaniania zanieczyszczeń stałych wykorzystano sztuczne zanieczyszczenie - pył kwarcowy o powierzchni jednostkowej 10500 cm²/g [8]. Ustalona skuteczność zatrzymywania w stosunku do własnej masy wyniosła 380%. Przecięte po tych badaniach złożo pokazano na rysunku 3.

W celu sprawdzania zdolności złoża do oddzielania mikroorganizmów od zanieczyszczonego biologicznie paliwa przygotowywano mieszaninę standardowego oleju napędowego i próbek tegoż paliwa zakażonego przez specjalnie dobrane mikroorganizmy. Na rysunku 4 pokazano zdjęcia zakażonego paliwa, z których wyraźnie widać, że zanieczyszczenia biologiczne zajmują miejsce na granicy faz paliwo-woda. Otóż można stwierdzić, iż mikroorganizmy rozwijają się tylko w zawilgoconych paliwach nie odpowiadających ich wymaganiom jakościowym.

Zdolność wkładów filtrujących do usuwania zanieczyszczeń biologicznych określano metodą liczenia komórek *Pseudomonas aeruginosa*, *Cladosporium reinae* i *Candida* w paliwie przed filtracją i po jej zakończeniu.



Rys. 3. Sztuczne zanieczyszczenia zatrzymane przez wkład filtrujący

Fig. 3. Artificial pollutants detained by a filtering bed

Charakterystyka testowanego oleju napędowego była następująca:

- olej napędowy – 96,05%,
- mikroorganizmy – 1,95%,
- woda – 2,0%.



Olej napędowy zakażony przez drożdże *Candida* i grzyby *Cladosporium reinae*



Olej napędowy zakażony przez mikroorganizmy *Pseudomonas aeruginosa*

Rys. 4. Próbkki paliwa zakażone przez różne kultury mikroorganizmów

Fig. 4. Samples of fuel infected by various microorganisms

Zakażone paliwo zawiera kultury bakterii ($4 \cdot 10^4$ KOE/ml) i grzybów micelarnych ($2,5 \cdot 10^4$ KOE/ml). Poza żywymi komórkami mikrobów w próbkach zanieczyszczonego paliwa, przez metodę bezpośredniej mikroskopii ($\times 1250$), ujawniono dużą ilość martwych komórek bakterii i grzybów. Osad po filtrowaniu i suszeniu przy 25°C wyniósł 16 mg/l.

Ilość mikroorganizmów (bakterii i grzybów) określono metodą posiewu Kocha na następujących pożywkach:

- mięśny agar (MPA),
- suchy agar (SPA) zawierający 2% mas. glukozy,
- substancja Capeka zawierająca 2% mas. glukozy,
- substancja Saburo.

W miarę filtracji paliwa i wody przez wkład filtrujący woda gromadziła się w dolnej jego części, odrywała się od powierzchni w postaci grubych kropli i osadzała się na dnie korpusu filtru. Paliwo po filtracji było czyste i przezroczyste. Unoszenia wody wraz z paliwem nie obserwowano. Zawartość wody w oczyszczonym paliwie wynosi 0,0035%.

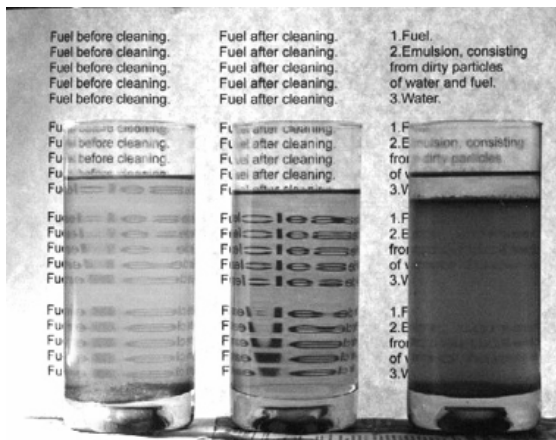
Próbka paliwa po filtracji jest przezroczysta, ilość zanieczyszczeń mikrobiologicznych zmalała: do 12 KOE/ml (bakterie) i do 25 KOE/ml (grzyby micelarne). Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, iż filtrowanie zanieczyszczonego paliwa przez filtry „APRIS” zapewnia usunięcie mikroorganizmów z efektywnością $99,97 \div 99,99\%$.

Oddzielona w filtrze woda ma wysoką zawartość komórek bakterii – $12 \cdot 10^5$ KOE/ml, jednak micelarnych grzybów w próbce nie obserwowano. Na powierzchni próbki występuje warstwa w kolorze białym. Przy jej badaniu pod mikroskopem stwierdzono występowanie cząstek bezpostaciowych o naturze nie biologicznej i zespołów komórek bakterii. Z tego wynika, że oddzielana w filtrze woda częściowo wymywa mikroorganizmy i zawiesiny. Posiew cząsteczek warstwy na podłożu organicznym wykazał, że zawiera ona kultury bakterii, natomiast grzyby w nim nie występują. Zależność ta koreluje z rozmiarami bakterii ($0,5 \div 10 \mu\text{m}$), drożdży (długość od 2 do $50 \mu\text{m}$, szerokość $1,5 \div 10 \mu\text{m}$) i grzybów ($5 \div 30 \mu\text{m}$). Rozmiar porów w filtrze jest taki, aby zatrzymywały się stosunkowo duże grzyby i drożdże, ale częściowo przepuszczane były małe bakterie [9].

Sprawność usuwania z produktów naftowych zanieczyszczeń biologicznych została potwierdzona doświadczalną eksploatacją urządzenia serii „APRIS-800” ze specjalnie dobranymi wkładami filtrującymi. Oczyszczaniu ulegało gazo-kondensatowe paliwo spirytusowe do silników gaźnikowych, zawierające do 20% wody i mające na granicy faz dwucentymetrową ciemną warstwę z zanieczyszczeniami bakteryjnymi. W procesie filtracji nastąpiło rozdzielanie paliwa i wody, przy czym na wewnętrznej powierzchni filtra powstał

ciemny osad, który łatwo się usuwał podczas regeneracji wkładu filtrującego.

Na rysunku 5 przedstawiono zdjęcia towarowego oleju napędowego pobranego podczas tankowania statków morskich, przed i po filtracji w filtrach „APRIS”. Zasluguje na uwagę to, że wraz z usunięciem zanieczyszczeń i podwyższeniem jakości paliwa polepsza się również jego współczynnik filtrowania [7].



Rys. 5. Wyniki obróbki oleju napędowego: po lewej – pierwotne paliwo; w środku – paliwo po filtracji; po prawej – odfiltrowana woda i warstwa biozanieczyszczeń
Fig. 5. Results of diesel fuel processing: left – initial fuel; center – cleaned fuel; right – separated water and a layer of biopollution

Zdaniem autorów optymalne jest wielostopniowe wykorzystanie filtrów „APRIS” w bazach paliwowych i w stacjach benzynowych: najpierw podczas przyjęcia paliwa z cystern kolejowych, samochodowych i tankowców do zbiorników do jego przechowywania, następnie – na drodze do pomp dystrybucyjnych i po dystrybutorach.

Filtry na linii przepompowania paliwa do zbiorników będą zapobiegać przedostaniu się do nich wody i zanieczyszczeń z cystern transportowych, zwłaszcza w przypadku dostawy tankowcami. Podwójne zastosowanie filtrów przed dystrybutorami i po nich pozwoli zwiększyć jakość paliwa, wydłużyć trwałość i okresy międzyremontowe pomp, liczników i innych urządzeń.

Bardzo perspektywicznym wydaje się być także zastosowanie filtrów na linii wypustu popłuczyn ze zbiorników paliwowych. Bardzo niski opór hydrauliczny materiału „APRISORB” pozwala instalować filtr przed pompą i wykonywać wypust popłuczyn grawitacyjnie pod ciśnieniem warstwy cieczy w zbiorniku.

Przy tym woda będzie separowana od paliwa i odprowadzana do kanalizacji deszczowej, domieszki mechaniczne i zanieczyszczenia biologiczne zostaną w filtrze, natomiast do pompy paliwowej trafi czyste paliwo. Trwałość pompy zo-

stanie wydłużona, a praca filtru w ciągu kilku godzin dziennie pozwoli utrzymywać zbiornik zapasu paliwa czystym i znacznie wydłuży okres między kolejnymi czyszczeniami – praktycznie od remontu do remontu.

Rysunek 6 ilustruje wyniki oczyszczania popłuczyn ze zbiornika paliwego z benzyną. Wyraźnie widać, że bezpośrednia jednorazowa filtracja przez filtr z materiału „APRISORB” zapewnia jednocześnie oczyszczanie paliwa i odseparowanej wody z zanieczyszczeń mechanicznych. Oczyszczone paliwo może być od razu wykorzystane. Na rysunku 7 pokazano pocięty filtr z zatrzymanymi zanieczyszczeniami. Należy zauważyć, iż oddzielone za pomocą filtru zanieczyszczenia stałe są głównie produktami korozji (tlenkami żelaza).

Efektywnym środkiem zapobiegawczym jest także sezonowe czyszczenie zbiorników paliwowych bezpośrednio w samochodach [10]. Płukanie zbiorników w bazach samochodowych należy wykonywać dwa razy w roku. Zagadnienie kompleksowego czyszczenia takich popłuczyn z odzyskaniem paliwa rozwiązuje szereg urządzeń wykorzystujących porowate kompozyty polimerowe „APRISORB”, o wydajności $0,5\div 5\text{ m}^3/\text{h}$.



Rys. 6. Wyniki oczyszczania popłuczyn ze zbiornika paliwego: 1 – popłuczyny; 2 – popłuczyny po 3 dobach klarowania w temperaturze pokojowej; 3 – benzyna po filtracji; 4 – odseparowana woda

Fig. 6. Results of slops from fuel tank treatment: 1 – slops; 2 – slops after 3 day sedimentation at a room temperature; 3 – fuel after filtration; 4 – separated water

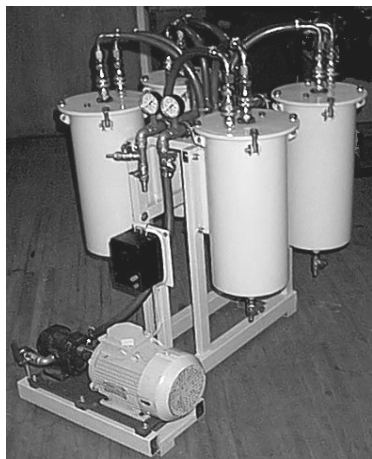


Rys. 7. Zanieczyszczenia stałe zatrzymane podczas oczyszczania popłuczyn ze zbiornika paliwego

Fig. 7. Solid impurities retained during slops from fuel tank treatment

Urządzenie „APRIS-814” o wydajności $4\text{ m}^3/\text{h}$ pokazane na rysunku 8 stosuje się do czyszczenia zbiorników paliwowych autobusów Zakładu Komunikacji Miejskiej w Sankt-Petersburgu od ponad 3 lat.

Opracowano również urządzenia do filtracji paliwa podczas tankowania maszyn budowlanych i drogowych bezpośrednio na placu budowy (żeby wykluczyć pogorszenie jakości paliwa w ciężkich warunkach jego dostawy). Takie urządzenia produkowane są w obudowach ochronnych, które zabezpieczają filtry przed uszkodzeniami w trakcie tankowania w warunkach trwających prac budowlanych i drogowych.



Rys. 8. Urządzenie „APRIS-814”
Fig. 8. “APRIS-814” device

Podobny szereg urządzeń filtrujących produkowany jest również do oczyszczania zbiorników paliwowych statków morskich (rysunek 9).



Rys. 9. Filtr statkowy FNT 40/10
Fig. 9. Ship filter FNT 40/10

Innym kierunkiem efektywnego zastosowania filtrów „APRIS” są technologiczne schematy produkcji paliwa w rafineriach. Przy badaniach na urządzeniu dosuszania paliwa w dolnej części zbiornika obserwowano krople wody.

Wilgotność paliwa wynosiła 0,011%. Filtracja odbywała się w temperaturze 27°C przez suche i wilgotne złożo z materiału „APRISORB”. Wilgotność próbek po filtracji wyniosła odpowiednio 0,007 i 0,008%.

Po schłodzeniu filtrowanych próbek w lodówce do +2°C, paliwo pozostawało czyste i przezroczyste, natomiast na dnie próbówki z paliwem pierwotnym wyraźnie obserwuje się krople wody.

Wykonano także badania procesu usuwania wody z emulsji, powstających podczas oczyszczania oleju napędowego z siarki metodą siarkowo-kwasową. Zawartość wody w kwasowej emulsji wynosiła 0,2%, a w alkalicznej emulsji 0,5%. Po filtracji otrzymano czyste i przezroczyste paliwo o wilgotności nie więcej niż 0,01% [11].

Specjalną odmianę filtrów opracowano do zastosowania na wylocie oleju napędowego z kolumny rektyfikacyjnej do zbiorników. Wydajność filtrów wynosiła 60 m³/h, natomiast spadek ciśnienia 0,03MPa. Zawartość wody w paliwie wahała się od 360 do 3300 ppm na dopływie, natomiast po filtracji - od 90 do 1800 ppm. Otóż stopień osuszania wynosił 35÷93% (średnio 70%) w zależności od zawartości w pierwotnym paliwie powierzchniowo aktywnych substancji, różnego rodzaju dodatków i innych związków chemicznych z biegunowymi grupami funkcyjnymi, które były zawarte w pierwotnej ropie i nie uległy rozkładowi podczas przeróbki. Takie związki mogą sprzyjać utrzymywaniu swobodnej i rozpuszczonej wody w objętości ropopochodnych produktów.

Filtry eksploatowano bez przerwy, nie dokonując regeneracji i konserwacji ponad 8 miesięcy, przy terminie gwarancyjnym 6 miesięcy (z regeneracją). Zakłóceń i problemów w pracy filtrów nie odnotowano. Próbną partia importowanych filtrów zastosowanych do takich samych celów pracowała w trybie ciągłej eksploatacji tylko 10 dni, po czym uległa zniszczeniu (rysunek 10).



Rys. 10. Zniszczone filtry importowane
Fig. 10. Destroyed imported filters

3. Wnioski

Wyniki wykonanych badań i testów filtrów APRIS z kompozytu polimerowego APRISORB wskazują na możliwość ich efektywnego zastosowania do oczyszczania paliw silnikowych na różnych etapach: począwszy od produkcji paliw aż do tankowania. Zastosowanie szeregu opracowanych filtrów zapewni zakładom znaczne wydłużenie czasu pracy silników, podwyższenie sprawności i niezawodności eksploatacji sprzętu.

Cechami systemów filtracji serii „APRIS-800” wykorzystujących jako złożo filtrujące materiał „APRISORB” do oczyszczania zawilgoconych i zanieczyszczonych paliw są:

- prosta konstrukcja,
- małe gabaryty i masa,
- wielokrotna i wyjątkowo łatwa regeneracja wkładów filtrujących,
- duża chłonność wkładów filtrujących ze względu na zanieczyszczenia stałe,
- łatwa konserwacja.

Wymienione atuty sprawiają, że urządzenia serii „APRIS-800” ze złożem filtrującym wykorzystującym materiał „APRISORB” są bardzo efektywne i konkurencyjne w technologii oczyszczania paliw silnikowych na różnych etapach ich dostawy począwszy od produkcji paliwa do użytkownika.

Literatura

1. **Klimov A.V., Panov S.B., Serdiuk V.V., Ashkinazi L.A.:** *Regeneracja olejów hydraulicznych metodą filtracji przez specjalistyczne materiały polimerowe*. Rocznik „Ochrona Środowiska”. Tom 8. Koszalin, 2006, s. 8-13.
2. **Jemeljanow W.J.:** Materiały III Międzynarodowej konferencji naukowo-praktycznej „Nowe paliwa z dodatkami”. Sankt-Petersburg, 1-3 czerwca, 2004 r. Wyd. Akademii Badań Stosowanych IARA. St.-Petersburg, 2004, s. 320-324.
3. **Klimov A.V. i inni.:** Materiały II Międzynarodowej Konferencji Naukowo-praktycznej „Nowe paliwa z dodatkami”. Sankt-Petersburg, 18-21 czerwca, 2002 r. Wyd. Akademii Badań Stosowanych IARA. St.-Petersburg, 2002.
4. **Selivestrov V.M., Brasławski M.I.:** *Oszczędzanie paliwa w marynarce rzecznej*. Moskwa. Wyd. Transport, 1983.
5. **Brasławski M.I., Ivanov I.A.:** *Perspektywiczne środki oczyszczania paliwa*. Transport rzeczny. Moskwa. 1986, nr 4.
6. Patent Nr 13539.
7. **Kartoszkin A.P. i inni.:** Wirtualne pismo „Materiały paliwowe i smarowe” Nr 4, www.apris.ru.
8. Nowoczesna AZS. Nr 3 (24), 2004, s. 24-26.
9. *Wytyczne do ćwiczeń z mikrobiologii*. Moskwa. Wyd. Medycyna. 1983.
10. **Perekalow W.S. i inni.** Asocjacja Inżynierów Samochodowych. Materiały konferencji z lat 2004-2005. Nr 11, Dmitrov-7, 2005, s. 11-15.

11. **Klimov A.V. i inni.**: Materiały Międzynarodowej konferencji naukowo-praktycznej „Perspektywy rozwoju rosyjskiej rafinerii i petrochemii”. Sankt-Petersburg, 2003, s. 189-193.

Industrial Cleaning of Fuel by Means of Porous Polymeric Materials

Abstract

Longevity and reliability of work of engines in many respects are determined by the quality of used fuels. The presence of water, mechanical impurities, acids and biological pollution in oil leads to increased mechanical and corrosion wear as well as to failures of the engines. Using bad fuels is a serious environmental problem. This is caused both by possible environmental pollution and by huge quantity of used fuels.

The problem of the complex cleaning of fuels can be solved most effectively by the use of porous polymeric compositions as the filtering material. Disadvantages of this material are non-uniformity of porous structure, and also infringement of form and size of a filtering element after regeneration with the subsequent drying.

The new type of a filtering material has no such disadvantages. It is received by washing technology from reactionary mass away of water-soluble structural additives. This material is characterized by the uniform porous structure, possibility of obtaining the filtering elements of any form and sizes. It is obtained by the possibility to operate such characteristics as water absorption, size of pores, general porosity, strength, elasticity, etc.

The material “APRISORB”, created using this technology, not only effectively absorbs water and mechanical impurities but also continuously cleans itself from the accumulated water (Fig. 1, 2).

Collecting efficiency was determined for dust quartz characterized with the specific surface area of 10500 sm^2/g (Fig. 3). Depending on the type of the filtering element a pressure difference with the nominal charge was varied from 10.6 to 17.6 kPa, and the collecting efficiency from 77.0 to 99.8%.

Researches showed that on the water-oil border were formed the steady colloidal structures. These systems contain a plenty of microorganisms and products of their vital activity. There were isolated cultures of microorganisms, including cultures of the simplest fungi and cultures of bacteria (Fig. 4). Among them are *Pseudomonas aeruginosa*, *Cladosporium reinae* and *Candida*. Specifically, these microorganisms participate in worsening of the quality of fuels. The filtration of oils polluted by microorganisms through the filter made of APRISORB, ensures effective clearing at a level of 99.4÷99.9%.

The test results of new filters convincingly prove the perspectives of their use for cleaning of any fuels: from the stage of fuel manufacturing up to operation of cars and ships engines (Fig. 5-10).

Spółeczna odpowiedzialność biznesu czynnikiem rozwoju regionalnego zorientowanego na ochronę środowiska

Arkadiy Ivanov

*Rosyjski Państwowy Otwarty Techniczny Uniwersytet Kolejowy,
Moskwa, Rosja*

1. Treść pojęcia społecznej odpowiedzialności biznesu

Kategoria „społeczna odpowiedzialność biznesu” (ang. „*Corporate Social Responsibility*” – CSR, czyli „korporacyjna odpowiedzialność socjalna”) powstała stosunkowo niedawno, na końcu ubiegłego wieku. Przedtem istniały nieuporządkowane standardy w różnych działach zarządzania korporacyjnego, dotyczące stosunków z personelem, norm etycznych, ochrony środowiska itp. W sferze swojej polityki socjalnej kompanii standardy i przepisy nie były opracowywane, natomiast przeważał czynnik przypadkowości: działania w odpowiedzi na wnioski, reagowanie na prośby władz lokalnych i wymagania związków zawodowych itp.

Od końca lat siedemdziesiątych wiodące korporację USA i Wielkiej Brytanii uświadomiły konieczność połączenia nieuporządkowanych elementów polityki korporacyjnej, związane ze wzajemnymi stosunkami kompanii ze środowiskiem, a także potrzebę opracowania jednolitych podejść do współpracy ze społeczeństwem. Taka polityka powinna być z jednej strony związana z finansowym stanem i jej marketingową strategią, natomiast z drugiej strony powinna odpowiadać oczekiwaniom i potrzebom społeczeństwa regionalnego.

Obecnie sporządzenie rankingów i promocji firm ze względu na ich społeczną odpowiedzialność stała się normalną praktyką [1]. Wśród przyczyn, które zmusiły duże kompanie do zwrócenia bacznej uwagi na wzajemne stosunki ze społeczeństwem można wymienić:

- wzmocnioną presję ze strony państwa, które zdefiniowało bardziej rygorystyczne standardy w sferze prawa pracy i ochrony środowiska,

- podwyższenie roli związków zawodowych, przede wszystkim w sferze bezpieczeństwa pracy i polityki socjalnej,
- znacznie zwiększoną wzajemną zależność między opinią publiczną a poziomem sprzedaży i, co za tym idzie, finansowym stanem kompanii. Stosunek do towaru czy znaku towarowego wynika nie tylko z jakości samego towaru bądź efektywności reklamy. Na zachowanie konsumentów wpływa również reputacja biznesowa firmy [2] w tym jej odpowiedzialność w stosunku do partnerów, personelu, środowiska naturalnego i społeczeństwa regionalnego.

Przed początkiem XXI wieku większość dużych kompanii USA i Europy Zachodniej opracowały własną politykę korporacyjnej odpowiedzialności socjalnej (CSR). Ponad to zostały utworzone związki kompanii, których celem był rozwój i zaawansowanie koncepcji CSR. Ten temat podległ intensywnemu opracowaniu przez badaczy i ekspertów pracujących w zakresie zarządzania korporacyjnego. Studiowanie koncepcji CSR zostało wprowadzone do programów wszystkich studiów z zakresu managementu korporacyjnego wiodących uczelni ekonomicznych świata.

Temat społecznej odpowiedzialności biznesu nie jest nowy dla polskiej gospodarki [3]. Polska dziś aktywnie integruje się ze światową wspólnotą narodów, dlatego określenie i rozumienie zasad koncepcji CSR w biznesie krajowym powoli zbliża się do standardów światowych.

Wiodące stowarzyszenie korporacji USA zajmujące się rozwojem i zaawansowaniem koncepcji CSR (Business for Social Responsibility) definiuje korporacyjną odpowiedzialność socjalną jako „osiągnięcie przez firmę sukcesu komercyjnego metodami, które bazują na normach etycznych i szacunku do ludzi, społeczeństw i środowiska naturalnego”. Polityka CSR to współzależny zespół programów, które zintegrowane są z procesem produkcyjno-gospodarczym i procesami podjęcia decyzji na wszystkich poziomach zarządzania. Owe programy włączają odpowiedzialność za przeszłą, bieżącą i przyszłą działalność kompanii z uwzględnieniem całego otoczenia. Koncepcja CSR w kompaniach różnego poziomu i różnych zakresów biznesu ma różne składniki. Najbardziej ogólne podejście do CSR przewiduje następujące jej komponenty:

- etykę korporacyjną,
- korporacyjną politykę socjalną w stosunku do społeczeństwa,
- politykę w sferze ochrony środowiska naturalnego,
- zasady i podejścia w zakresie zarządzania korporacyjnego,
- kwestie przestrzegania norm etycznych w stosunkach z dostawcami, odbiorcami produkcji, managementem.

Do chwili obecnej nie opracowano powszechnie przyjętej definicji społecznej odpowiedzialności biznesu. Wszystkie znane podejścia zbieżne są

w jednym: CSR – to odpowiedzialność kompanii przed ludźmi i organizacjami, z którymi firma ma do czynienia, w tym przed społeczeństwem regionalnym w całości. Przedsiębiorcy i naukowcy zaliczają do tej kategorii:

- odpowiedzialność firmy w stosunkach z partnerami,
- odpowiedzialności w stosunku do odbiorców produkcji,
- odpowiedzialną politykę w stosunku do managementu,
- odpowiedzialność ekologiczną,
- ogólną odpowiedzialność kompanii przed społeczeństwem.

Najbardziej rozpowszechnionym błędem związanym z CSR jest mylenie tej kategorii z dobroczynnością i filantropią. Trzeba zauważyć, iż dobroczynność nie wyczerpuje i nie zastępuje sobą społecznej odpowiedzialności biznesu. Główną cechą odróżniającą CSR jest jej skierowanie na podwyższenie kapitalizacji biznesu, a także uwzględnienie opinii zainteresowanych stron podczas podjęcia tych lub innych decyzji w ramach CSR. Kierunki finansowania wyznaczane są w trakcie analizy konkretnej sytuacji i okresowo zmieniane w zależności od osiągniętych celów i zmieniających się wymagań zainteresowanych stron, otoczenia zewnętrznego. Natomiast dobroczynność jest działaniem całkiem dobrowolnym, prywatnym i skierowana jest na rozwiązanie konkretnych zagadnień wyznaczanych wyłącznie przez sponsorów lub władze lokalne (tabela 1).

Tabela 1. Udział biznesu w rozwoju społeczeństwa

Table 1. Kinds of corporate activity in community development

Elementy	Rodzaje działalności	
	Dobroczynność	Inwestowanie społeczne
Motywacja	Bezinteresowność Chęć pomagać	Długoterminowy interes kompanii łączący jej cele z potrzebami społeczeństw regionalnych
Wybór nabywców środków	Według uznania kierownictwa, sponsorów i władz lokalnych	Socjalna efektywność, potrzeby lokalnego społeczeństwa, korzyść biznesowa (często w perspektywie)
Związek z działalnością podstawową	Nie jest związana	Programy wewnątrz korporacyjne – związek bezpośredni; programy społeczne – związek pośredni lub oczekiwanie na efekt odroczoney
Mechanizmy finansowania	Dobroczynne ofiarowania Sponsorowanie	Partnerstwo socjalne Programy grantowe
Efekt społeczny	Niski i często nie nadający się do zmierzenia	Odroczony w czasie, nadający się do zmierzenia

Rozpowszechnione jest zdanie mówiące, że korporacyjne programy społeczne można zastąpić rzetelną splatą podatków i przestrzeganiem obowią-

zującego prawa. Często uważano, iż CSR jest przywilejem dużych kompanii i nie ma zastosowania w przypadku małych i średnich przedsiębiorstw, a także w sektorze nieprodukcyjnym. Nierzadko CSR jest utożsamiana z PR-em, reklamą, a nawet uważa się, iż CSR wymyślona jest przez konsultantów dążących do sprzedaży nowych usług i towarów. Zdarza się, że przedsiębiorcy uważają, iż CSR nie zasługuje na uwagę kierownictwa górnego szczebla dużych firm lub nie postrzegają potencjalnego efektu zastosowania CSR i myślą wyłącznie o związanych z nią nakładach. Te wszystkie błędy mają miejsce głównie z powodu niedoceniaenia obiektywnych czynników leżących w podstawie kształtowania koncepcji CSR, a także potencjalnych korzyści od jej zastosowania. Rozpatrzmy w skrócie treść tych czynników i formy ich realizacji w kompaniach.

2. Komponenty CSR

Różne firmy w różny sposób podchodzą do uzasadnienia polityki swojej odpowiedzialności społecznej. Podejście kompanii zależy od przynależności resortowej lub sektora biznesu, ukształtowanych tradycji, a także od opinii właścicieli lub osób afiliowanych. Niektóre kompanie skupiają się tylko na jednym komponencie CSR, na przykład, polityce ekologicznej lub programach społecznych dla władz regionalnych. Inne zaś dążą do włączenia filozofii odpowiedzialności społecznej do całej działalności korporacji. Ostatnie spostrzeżenie słuszne jest dla większości dużych kompanii [4].

Misja kompanii, jej wartości i strategia. Jeśli koncepcję odpowiedzialności społecznej ujmuje się jako składnik ogólnej filozofii biznesowej i działalności kompanii, to treść i zasady polityki CSR z reguły są włączane do dokumentów przedstawiających przeznaczenie firmy, jej wartości i plany rozwoju strategicznego.

Etyka korporacyjna. Polityka CSR jest bezpośrednio związana z etyką korporacyjną. Społecznie odpowiedzialna kompania otwarta jest na innowacje i przychylnie nastawiona do myślenia niezależnego. W takiej firmie administrowanie i regulamin zarządzania są zbieżne z kodeksem korporacyjnym i innymi udostępnionymi dokumentami.

Zarządzanie korporacyjne. W wielu społecznie odpowiedzialnych kompaniach stwarzane są komitety do spraw etyki i odpowiedzialności społecznej. Ich zadaniem jest przygotowanie planów strategicznych w części dotyczącej odpowiedzialności społecznej, ocena bieżącej pracy, opracowanie zaleceń i rekomendacji managementowi w sprawie przestrzegania zasad odpowiedzialności społecznej. W kompaniach, gdzie brakuje takich komitetów, ta odpowiedzialność leży w kwestii rad dyrektorów. Poza tym większość kompanii włącza sprawy odpowiedzialności społecznej do kluczowych dokumentów wewnętrznych – warunków zawarcia umów pracy, regulaminu dla personelu w tym pracowników na wyższych etatach.

Polityka w stosunku do pracowników. Odpowiedzialność społeczna wobec własnego personelu określa treść takich dokumentów, jak opis obowiązków służbowych, umów pracy i innych. Wpływa ona na system oceny jakości pracy pracowników, awanse służbowe, politykę wobec premii i podwyżki wynagrodzeń. Ponadto socjalnie odpowiedzialna kompania informuje pracowników o zasadach odpowiedzialności społecznej i włącza te sprawy do programów szkolenia wewnętrznego.

Odpowiedzialność za CSR w sferze zarządzania. W różnych kompaniach istnieją różne podejścia do osobistej odpowiedzialności w zakresie przestrzegania przez firmę polityki odpowiedzialności społecznej. W jednych kompaniach odpowiedzialność ta leży w kwestii rad dyrektorów w innych – dyrektora generalnego. Duże kompanie tworzą komitety z przedstawicieli managementu górnego i średniego szczebla, a także wyznaczają pracowników odpowiedzialnych za te lub inne kwestie odpowiedzialności społecznej.

Sprawozdawczość. W ostatnich latach większość kompanii uświadomiła sobie znaczenie regularnej niezależnej oceny ich odpowiedzialności społecznej. Powstało pojęcie „audyt społeczny” i firmy, które specjalizują się w jego wykonaniu. Istnieje międzynarodowy standard weryfikacji AA1000 w zakresie sprawozdawczości korporacyjnej w celach rozwoju zrównoważonego w tym odpowiedzialności społecznej.

Sprawozdanie wysokiej jakości w sprawie realizacji zasad CSR i osiągniętych przy tym rezultatów z reguły zawiera:

- przemowę dyrektora generalnego lub prezesa kompanii,
- dane o gospodarczej polityce kompanii i jej stosunkach z partnerami i odbiorcami produkcji, o poniesionych kosztach i wynikach dobroczynnych socjalnych programów kompanii, o środkach bezpieczeństwa ekologicznego i ochronie środowiska naturalnego,
- ilościowe i jakościowe zmiany w zakresie wewnętrznej polityki socjalnej (w konfrontacji z poprzedzającym rokiem),
- listę zagadnień na przyszłość,
- opinie akcjonariuszy, partnerów, pracowników, odbiorców, nabywców pomocy charytatywnej.

Jeśli kompania uległa audytowi społecznemu, to sprawozdanie niezależnych audytorów także dołącza się do sprawozdania z działalności socjalnej.

Wykorzystanie wpływów. Wiele kompanii, zwłaszcza dużych, rozumieją, że powinny nie tylko przestrzegać zasady odpowiedzialności społecznej swojej działalności, ale także zachęcać do tego inne kompanie działające w tymże sektorze biznesu lub w regionie. Aktywna pozycja kompanii, jej pozytywny wpływ na innych to również część dobrej polityki CSR.

3. Zalety stosowania polityki CSR

Jak świadczy międzynarodowa praktyka, kompanie stosujące w swojej działalności zasady CSR uzyskują istotną przewagę w biznesie. Dane badań międzynarodowych wykazują bezpośredni związek między społeczną odpowiedzialnością kompanii a efektywnością ich działalności. Wymieńmy podstawowe zalety stosowania koncepcji CSR:

1. Uwzględnienie potrzeb i opinii zainteresowanych stron na drodze dialogu między nimi zgodnie z regułami CSR prowadzi do wysokiej biznesowej reputacji kompanii (jej goodwillu). To z kolei zapewnia zachowanie bazy klientów, zwiększa tempo wzrostu kapitalizacji kompanii i jej dochodowość (rentowność).
2. Lojalność klientów osiąga się dzięki dobremu wizerunkowi kompanii i jej produkcji w oczach konsumentów.
3. Zaufanie partnerów i lojalność personelu uzyska się dzięki rozpowszechnieniu informacji o godności zaufania i odpowiedzialności kompanii, a także przez podwyższenie jakości pracy i wdrożenie innowacji technicznych.
4. Ułatwienie dostępu do środków kapitałowych staje się możliwe dzięki lepszemu otwarciu informacji, jej przezroczystości, lepszemu rozeznaniu się inwestorów, wykonaniu wymagań w zakresie zarządzania korporacyjnego (system powstrzymywań i przeciwwag). Wynikiem staje się zwiększenie wartości i terminów inwestowania oraz zmniejszenie kosztów zaciągania kapitału dzięki zmniejszeniu ryzyka.
5. Uporządkowanie procesów biznesowych i niezawodność procedurów osiąga się przez modernizowanie systemów zarządzania i wdrażanie systemów wewnętrznej kontroli wykorzystania zasobów i wyników prac (efektywność operacyjna).
6. Społeczne i ekologiczne kwestie aktywności biznesowej rozwiązuje się przez wykonanie odpowiedniego audytu i prowadzenie na jego podstawie procesów biznesowych w ramach operacji bez istotnego ryzyka.
7. Wdrożenie korporacyjnej odpowiedzialności wpływa pozytywnie na rozwój i zachowanie kapitału intelektualnego i zarządzanie ryzykami kompanii przez dialog z zainteresowanymi stronami, wykrycie we właściwym czasie i następane rozwiązanie powstających problemów.
8. Działający system CSR włączający regularne przygotowanie socjalnych sprawozdań podwyższa przezroczystość biznesu, co daje możliwość uzasadnienia jego wartości. Odwrotnie, brak takiej przezroczystości nie pozwala kompaniom uzyskać obiektywnej wyceny ich wartości, stateczności finansowej i reputacji biznesowej.

Należy podkreślić, że wdrożenie koncepcji CSR w początkowym etapie z reguły jest związane z pewnymi trudnościami i kosztami. Kompanie powinny być świadome tego, iż opracowanie i zastosowanie zasad społecznej odpowiedzialności będzie wymagać od wyższego kierownictwa dużo sił i czasu, odry-

wając ich od rozwiązania bieżących pilnych spraw i zmuszając myśleć o długoterminowej perspektywie. Niestety bez udziału top-managerów aktywnie pracujących nad zaawansowaniem CSR otrzymanie wyników nie jest możliwe. Należy również przygotować się do tego, że widocznego rezultatu nie da się osiągnąć szybko. Wysiłki poświęcone zastosowaniu koncepcji CSR będą wynagrodzone nie od razu. Należy pamiętać i o tym, że jakość sprawozdania socjalnego sumującego wszystkie aspekty działalności kompanii w ramach tej koncepcji bezpośrednio uzależnione są od wykonanej roboty. Dlatego każde próby wykorzystania sprawozdania socjalnego do ukrycia informacji lub przedstawienia nieprawidłowych danych są notorycznie skazane na niepowodzenie.

W tabeli 2 przedstawiono podstawowe wskaźniki charakteryzujące rozwój koncepcji społecznej odpowiedzialności biznesu w krajach Unii Europejskiej.

Tabela 2. Główne wskaźniki społecznej odpowiedzialności biznesu w krajach UE
Table 2. The main parameters of the corporate social responsibility in the EU countries

Nazwa wskaźnika	Charakterystyka merytoryczna
Główni uczestnicy	Personel / Odbiorcy produkcji Społeczeństwo / Akcjonariusze
Stymulujące (napędowe) siły rozwoju CSR	Korporacje same w sobie Społeczeństwo Państwo
Rola organizacji niepaństwowych i/lub niekomercyjnych	Organizacje są liczne i rozmaite Istnieją struktury sprzyjające i/lub współpracujące z biznesem (np. Greenpeace) Mechanizmy wpływu na biznes są realne, opinia społeczna jest rozwinięta
Tendencje rozwoju sprawozdawczości społecznej	Są inicjowane przez sam biznes Standardy są dobrze adaptowane i szeroko stosowane Są orientowane na większość uczestników

Te charakterystyki należy aktywnie i kreatywnie uwzględniać opracowując indywidualne podejścia kompanii do kształtowania jednolitych zasad CSR polskiego biznesu.

4. Regionalne cechy CSR w działalności z zakresu ochrony środowiska

Z reguły aktywność społeczna biznesu przejawia się w tym regionie, gdzie kompania bazuje lub działa. To w pełnej mierze odpowiada opinii społecznej, gdzie biznes powinien wykazywać socjalną odpowiedzialność.

W praktyce zachodniej dla społecznej aktywności biznesu stosuje się termin „corporate community involvement”, czyli „zaangażowanie biznesu do życia społecznego”. Tym terminem określa się stan stosunków między kompanią a regionalnym społeczeństwem na terenie, gdzie firma się znajduje i wykorzystuje swoje wpływy. Owe stosunki realizowane są w postaci programów,

które łączą interesy kompanii i społeczeństwa lokalnego. Takie programy mogą zawierać ofiarowania, udział pracowników firmy w społecznie znaczących działaniach oraz rozwiązanie innych zagadnień socjalnych.

Spółeczna aktywność na poziomie lokalnym jest bardzo ważna dla biznesu. Po pierwsze, na terenie lokalnego społeczeństwa zamieszkują pracownicy kompanii współdziałający ze swoim otoczeniem. Jeśli otoczenie jest nie pomysłne a nawet agresywne, to nieuchronnie wywiera negatywny wpływ na sprawność personelu kompanii. Na przykład złe drogi czy połączenie autobusowe nie tylko psują humor pracownikom, ale mogą przyczynić się do opóźnień do pracy. Zła sytuacja ekologiczna w regionie może skutkować dużymi kosztami pokrycia leczenia chorych pracowników.

Po drugie, klienci kompanii mogą stanowić istotną część społeczeństwa regionalnego, na które biznes kompanii jest nastawiony. Według danych wieloletnich badań do 70÷80 % decyzji o zakupie towarów czy usług podejmuje się na podstawie ukształtowanej opinii społecznej.

Po trzecie, udział kompanii w rozwiązywaniu lokalnych problemów jest podstawowym źródłem kształtowania jej reputacji biznesowej. Dziś nie ma poważnego pisma z zakresu biznesu i finansów, które nie publikowałoby danych o społecznej odpowiedzialności korporacyjnej. Na przykład, około jednej czwartej wszystkich publikacji dotyczących korporacji IBM stanowią wiadomości o społecznych socjalnych projektach kompanii.

Spółeczństwo regionalne jest istotną częścią otoczenia biznesowego. Właśnie w nim znajdują się zainteresowane strony i osoby (*stakeholders*), do których zaliczamy:

- władze lokalne, od których w sposób istotny zależy cała działalność kompanii,
- klienci, od których zależy sprzedaż towarów i usług oraz wyniki finansowe działalności kompanii,
- środki masowego przekazu, kształtujące opinię społeczną i dodatkowe możliwości realizacji towarów i usług.

Otóż można podsumować, iż polski biznes z jednej strony dąży do opracowania indywidualnych i ogólnych podejść do aktywnego stosowania polityki odpowiedzialności społecznej, do wdrażania zasad przezroczystości biznesu, bezpieczeństwa ekologicznego, stosunków pracy, wsparcia społeczeństwa. Z drugiej strony biznes zmuszony jest do utrzymania rozpadającego się poPRLowskiego systemu opieki społecznej na swoim terenie, zachowywać dużą ilość ulg dla personelu, walczyć z pewnego rodzaju „haraczem charytatywnym” władz lokalnych. W tej sytuacji rozwiązaniem może być tylko opracowanie takich zasad odpowiedzialności społecznej, które bazują na międzynarodowych normach polityki CSR z uwzględnieniem krajowych szczegółów polskiego biznesu i cech narodowych.

Literatura

1. *Corporate Social Responsibility*. Manager Magazyn. Edycja polska. Maj 2007.
2. **Ivanov A., Bykova Yu.**: *Reputacja biznesowa w działalności z zakresu ochrony środowiska*. Rocznik Ochrona Środowiska. Tom 8. Koszalin, 2006.
3. **Szkarowski A.**: *Analiza ekonomiczna w zagadnieniach ochrony środowiska*. Rocznik Ochrona Środowiska. Tom 7. Koszalin 2005.
4. **Iwanow A., Bykova Ju.**: *Strategie konkurencji firmy*. Studia Społeczno-ekonomiczne. Zeszyt naukowy 5/2006. Wyd. Wyższej Hanzeatyckiej Szkoły Zarządzania w Słupsku. Słupsk 2006.

Corporate Social Responsibility as the Factor of Ecologically Focused Regional Development

Abstract

Corporate social responsibility (CSR) is fairly new business category. The reasons of its origin are: pressure of the state, which determined more rigorous standards in respect to the law of labour and environment protection; trade unions intensification in respect to labour security and social policy; increase in ethical business standards.

Conception CSR includes: corporate ethic, social policy attitude to community, activity in respect to preservation of nature, rules of corporate management, obedient business standards, responsibility of company to the community especially responsibility to the regional community.

Forms, methods of business participation in community development are presented in 1 table.

There are some components in CSR, which are very important: company mission, strategy, corporate management, ethic, policy attitude to own staff, reporting in respect to balanced business. The main indicators of social responsibility in business in European countries are presented in 2 table.

Social activity on a regional level is very important to business. Polish business on the one hand bounds for analyzing individual and general approach to active use of social responsibility of society, ecological safety, labour relation, support of community. On the other hand business is forced to maintenance after PRL system of social welfare, keep relief for staff and fight with "protection money". In this situation we can solve this problem by analysis the rules of social responsibility, which are founded on international standards CSR policy in consideration with national details of polish business and national features.

Analiza optymalnych kierunków rozwoju ciepłownictwa na Ukrainie

*Anatolij Koliienko
Poltawski Narodowy Techniczny Uniwersytet
im. Jurija Kondratiuka, Ukraina*

1. Wstępna analiza problemu decentralizacji

Współczesny poziom techniki kotłowej, systemów automatyzacji, przewodów dla sieci ciepłych, baza normatywna oraz środki oszczędzania energii na etapie jej zużycia dają możliwość rozwoju rozmaitych układów ciepłowniczych. Przy wykorzystaniu tradycyjnych nośników energii jednymi z podstawowych parametrów układu ciepłego są wartość mocy źródła ciepła i stopień decentralizacji układu. Wybór układu pozostaje w kwestii odbiorcy ciepła i zależy od wielu czynników. Jednak optymalność wybranego układu wyznaczana jest przez bardziej uogólnione wskaźniki, w tym sprawność pracy całego układu gospodarki cieplnej miejscowości.

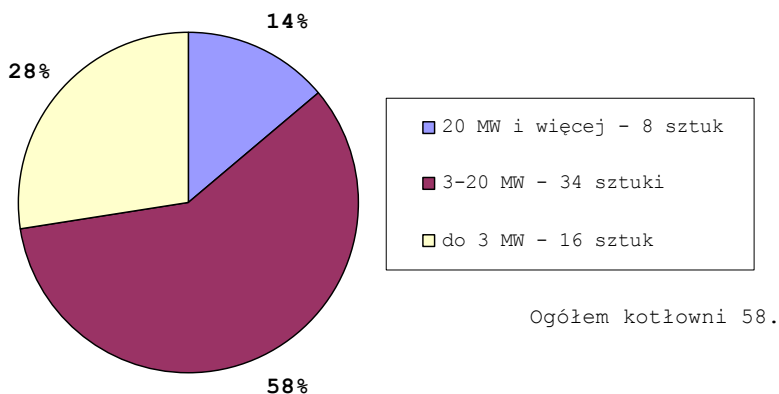
Dlatego wybór układu ciepłego należy wykonywać na podstawie priorytetowych kierunków rozwoju gospodarki cieplnej miast, które zależą od ich infrastruktury i powinny być ustalane przez naukowo-techniczne i ekonomiczne uzasadnienie. W obecnych czasach dużą popularnością cieszą się autonomiczne i lokalne układy ciepłownicze. Ich powszechne wdrażanie nierzadko uważane jest za jeden z głównych środków oszczędzania energii, a nawet priorytetowy kierunek rozwoju ciepłownictwa. Taka pozycja nie zawsze jest uzasadniona, natomiast wymagana jest wielostronna i uważna analiza. Taką analizę wykonano na przykładzie przedsiębiorstwa produkcyjnego „Poltawaciepłenergo” obwodu Poltawskiego, Ukraina.

W zależności od mocy źródła ciepła układy zaopatrzenia w ciepło sklasyfikować można w następujący sposób:

- zcentralizowane powyżej 20 MW,
- o średniej centralizacji 3 ÷ 20 MW,

- zdecentralizowane 1÷3 MW,
- autonomiczne 0,1÷1 MW,
- miejscowe (mieszkaniowe) do 0,1 MW.

Na rysunku 1 przedstawiono strukturę istniejącego systemu zaopatrzenia w ciepło miasta Połtawa według powyższej klasyfikacji. Jak widać, istotną część gospodarki cieplnej (do 28 %) stanowią układy zdecentralizowane, których moc nie przekracza 3 MW. Priorytetowy rozwój właśnie takich systemów zakłada się przez państwowe programy decentralizacji zaopatrzenia w ciepło, a także przewidziany jest w normach i dokumentach prawnych.



Rys. 1. Struktura istniejącego systemu zaopatrzenia w ciepło według mocy źródła ciepła dla miasta Połtawa

Fig. 1. Structure of existing heat supply system depending on rating of heat sources for the city of Poltava

Duży udział mają systemy o umiarkowanej centralizacji (do 58%), dla których nie są charakterystyczne znane problemy dużych miejskich układów zcentralizowanych. Natomiast ilość zcentralizowanych układów na terenie obwodu nie przekracza 14%. Zaopatrują one w ciepło odbiorców mieszkalnych w istniejącej strefie zabudowy wielokondygnacyjnej. Zatem większość odbiorców zaopatrywana jest od zdecentralizowanych i średnio zcentralizowanych układów ciepłowniczych.

Głównym argumentem zwolenników autonomicznych układów ciepłych są wysokie straty ciepła w rozgałęzionych miejskich sieciach ciepłych i kotłowniach szacowane na 40÷50% produkowanej energii cieplnej. Natomiast straty ciepła u odbiorców są ignorowane lub rozpatrywane jako pożyteczne.

Obliczenia wykazują teoretyczną i praktyczną niemożliwość tak dużych strat sieciowych. Gdyby sieć ciepłna o średnicy 500 mm działająca w trybie grzewczym (95/70°C) traciła 20% ciepła, to oznaczałoby, że strumień ciepła tych strat wynosi 6,4 MW. Żeby stracić tyle ciepła zasilający i powrotny przewód sieci ciepłnej o sumarycznej długości 4000 m przez cały sezon grzewczy musiałby leżeć na zewnątrz bez izolacji w temperaturze - 15°C (zakładając wartość współczynnika przejmowania ciepła $\alpha=10 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$).

Żeby taką samą ilość ciepła stracić wraz z ubytkami wody dwuprzewodowa sieć ciepłna o średnicy 500 mm i długości 2000 m musiałaby tracić ponad 7% swego zładu na godzinę: 58 t/h, czyli 1392 t/doba (przy tym woda powinna mieć temperaturę 95°C).

Podobne wnioski zawierają także materiały energoaudytu systemów ciepłowniczych na Ukrainie, wykonanego przez specjalistów Centrum Energetycznego Unii Europejskiej [1,2]. Straty ciepła przez przewody izolowanych sieci ciepłnych szacowane są na wartość nieprzekraczającą 7%.

Jedną z głównych przyczyn błędnego zdania o dużych stratach ciepła w sieciach ciepłnych jest automatyczne przeniesienie problemów wielokilometrycznych zcentralizowanych układów ciepłowniczych zasilanych z mocnych elektrociepłowni, na decentralizowanie i umiarkowanie zcentralizowane systemy o mocy do 3-10 MW.

Wyniki badań eksploatowanych sieci ciepłnych wykazują, że straty ciepła na długości trasy do 1000 m nie przekraczają 4%, natomiast na długości do 2500 m sięgają 12,5%. Straty sieci zbudowanych z wykorzystaniem nowoczesnych technologii rur preizolowanych na długości do 2500 m wynoszą tylko 5÷8%.

Ogólną strukturę zużycia ciepła na podstawie badań i doświadczenia eksploatacji zestawiono w tabeli 1.

Na podstawie danych badań wykonanych w [1, 2], a także wyników inwentaryzacji istniejących systemów ciepłowniczych z tradycyjnymi (nie kondensacyjnymi) kotłami, bilans ciepła w układzie ciepłym na drodze od źródła do odbiornika przedstawić można w postaci schematu podanego rysunku 2.

Jak widać, wartość potencjału oszczędzania energii w istniejących systemach zaopatrzenia w ciepło w sektorze mieszkaniowo-komunalnym sięga 53% produkowanej energii. To całkiem realna część energii nadająca się do oszczędzania. Najbardziej znacząca część tego oszczędzania (do 48%) przypada bezpośrednio na instalacje odbiorców energii. Udział ciepła, które można zaoszczędzić na etapie jego generacji wynosi 1,5%, natomiast na etapie dystrybucji sięga 3,5%.

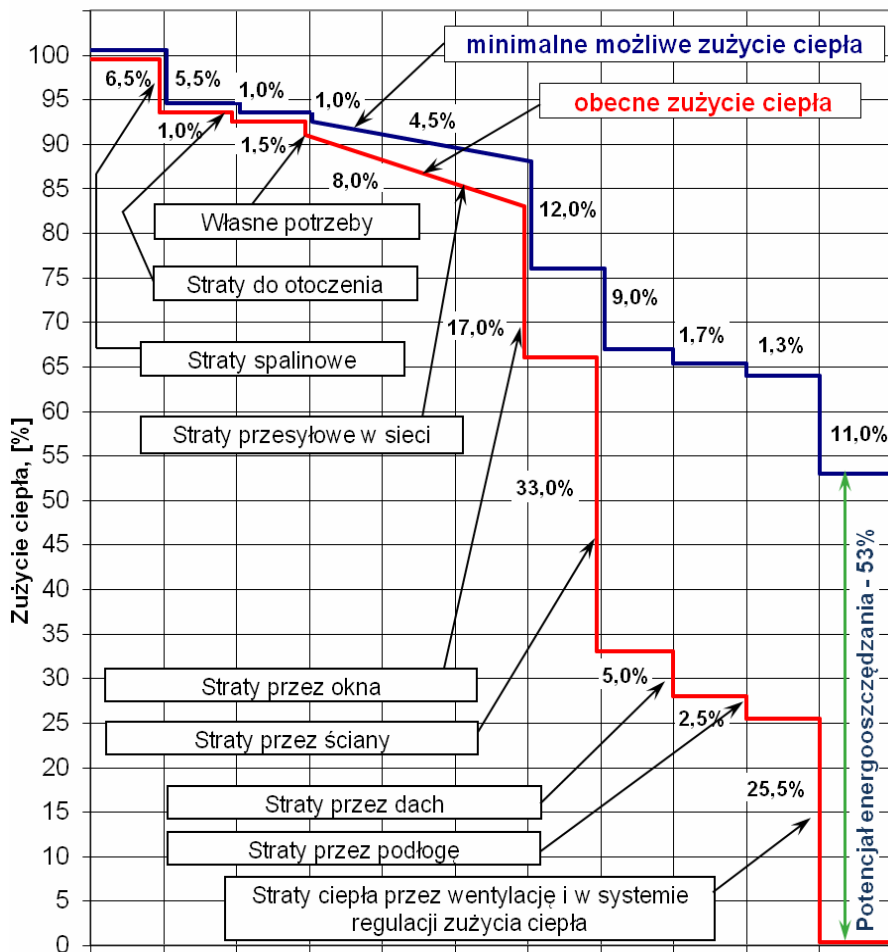
Tabela 1. Struktura zużycia ciepła
Table 1. Heat consumption structure

Straty ciepła, %	Istniejące systemy ciepłne	Autonomiczne systemy	Ideowy system zaopatrzenia w ciepło
1. Straty ze spalinami, do otoczenia i od niedopału chemicznego	7,5	11,5	6,5
2. Własne potrzeby źródła	1÷1,5	1,0	1,0
3. Straty w systemie dystrybucji ciepła	8,0	4,5	4,5
4. Zużycie ciepła u odbiorców	83	83	35
5. Potencjał oszczędzania energii	53	53	0
- przy zużyciu u odbiorców	48	48	0
- przy generacji ciepła	1,5	5	0
- podczas dystrybucji ciepła	3,5	0	0

Z uwagi na powyższe przesłanki można wnioskować:

- przejście na autonomiczne źródła ciepła nie zmienia podstawowej części bilansu układu ciepłnego – zużycia energii u odbiorcy stanowiącego 83% produkowanej energii. Ten wskaźnik wyznacza sprawność układu ciepłowniczego zarówno przy zcentralizowanym jak i autonomicznym zaopatrzeniu w ciepło,
- wydłużone sieci ciepłne w istniejących układach powodują o 3,5÷5,0% większe straty ciepła w porównaniu z autonomicznymi systemami na etapie dystrybucji,
- autonomizacja układów ciepłnych nie wyklucza potrzeby budowy sieci ciepłnych. Moc jednej autonomicznej kotłowni ograniczona jest wartością 200 kW, co nie starcza do zaopatrzenia w ciepło nawet jednego 5-kondygnacyjnego budynku na 45 mieszkań bez zastosowania dodatkowych środków oszczędzania energii (podwyższenia izolacyjności ciepłnej przegród budowlanych). Powstaje więc potrzeba budowy większych kotłowni na 3-4 budynki z dystrybucją ciepła przez sieć ciepłą.

Analiza składowych strat ciepła daje możliwość oszacowania wartości potencjału oszczędzania energii na każdym etapie od źródła do odbiorcy ciepła.



Rys. 2. Zużycie ciepła i ocena potencjału energooszczędzania układu ciepłego z tradycyjnymi kotłami

Fig. 2. Heat consumption and estimation of potential energy savings for heat supply system with traditional boilers

2. Generacja ciepła

Przy zastosowaniu tradycyjnych kotłów (nie kondensacyjnych) minimalne możliwe straty ciepła na etapie jego generacji wynoszą:

- do otoczenia – 1,5÷1,0%,
- ze spalinami – 5,5÷6,5%,
- od niedopału chemicznego – 0,05%,
- całkowite minimalne straty – 7,55%.

Otóż maksymalna możliwa sprawność kotłów nie kondensacyjnych wynosi 92,5%, natomiast minimalne jednostkowe zużycie paliwa umownego:

$$B_{u.p.} = \frac{142,857}{\eta} = \frac{142,857}{0,925} = 154,44 \frac{\text{kg u.p.}}{\text{GJ}}$$

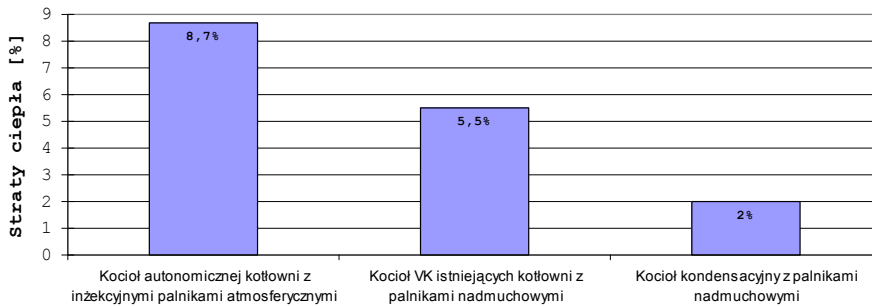
Obecnie w kotłowniach przedsiębiorstwa „Poltawaciepłenergo”, wyposażonych w 31 kotłów serii VK, otrzymano następujące wskaźniki procesu generacji ciepła:

- sprawność (średnia w sezonie grzewczym) $\eta=92\%$,
- jednostkowe zużycie paliwa umownego $B_{u.p.}= 154,6 \text{ kg u.p./GJ}$,
- straty ciepła do otoczenia $q_5=1,0\%$,
- straty spalinowe $q_2=6\div6,5\%$,
- straty od niedopału chemicznego $q_3=0,05\%$.

Zatem można stwierdzić, iż wyposażenie istniejących kotłowni w nowoczesne kotły daje możliwość praktycznego osiągnięcia maksymalnych możliwych wskaźników sprawności na etapie generacji ciepła.

Przejsie na autonomiczne źródła ciepła znacznie ogranicza wykorzystanie potencjału energooszczędności [3]. Rozpowszechnione w kraju kotły wyposażone są w mniej doskonałe inżekcyjne palniki i nie dają możliwości sterowania pracą układów automatyki w celu doskonalenia procesu spalania (tabela 2).

Na rysunku 3 zestawiono wyniki obliczeń strat spalinowych dla kotłów z palnikami inżekcyjnymi i wentylatorowymi. Temperaturę spalin przyjęto 130°C. Jak widać, sprawność kotła w przypadku palników inżekcyjnych jest mniejsza o 3,2%. Niedoskonałość kotłów z inżekcyjnymi palnikami spowodowała, że w krajach o wysokich standardach oszczędzania energii stosuje się wyłącznie kotły z palnikami nadmuchowymi w tym dla kotłów o małej mocy.



Rys. 3. Spalinowe straty ciepła dla różnych kotłów
Fig. 3. Heat losses with flue gases for various boilers

Tabela 2. Porównanie możliwości zastosowania środków oszczędzania energii
Table 2. Comparison of an opportunity of energy saving means application

Środki oszczędzania energii	Możliwość zastosowania środków	
	w istniejących kotłowniach z kotłami VK	w autonomicznych kotłowniach z inżekcyjnymi palnikami
1. Spalanie z minimalnym nadmiarem powietrza	możliwe α do 1,05	brak możliwości
2. Sterowanie stosunkiem „paliwo-powietrze” w celu uzyskania optymalnych warunków spalania w całym przedziale regulacji mocy	możliwe	brak możliwości
3. Utrzymanie optymalnego podciśnienia w komorze spalania	możliwe	brak możliwości
4. Maksymalizowanie sprawności w całym przedziale regulacji mocy	możliwe	brak możliwości
5. Uniezależnienie pracy od warunków atmosferycznych	nie zależy od warunków	zależy od warunków
6. Schłodzenie spalin aż do przejścia na kondensacyjny tryb pracy	możliwe	brak możliwości

3. Zużycie ciepła u odbiorców

Zmniejszenie zużycia ciepła u odbiorców jest głównym kierunkiem oszczędzania nośników energii i jednocześnie stanowi rdzeń koncepcji rozwoju branży ciepłowniczej [5]. Odzysk strat ciepła u odbiorców wymaga największej uwagi podczas audytu energetycznego i jednocześnie związany jest z największymi kosztami inwestycyjnymi. Jednak efektywność takich inwestycji również będzie maksymalna.

Obliczenia strat ciepła 5-kondygnacyjnego budynku wielorodzinnego pokazały, że tylko wykorzystanie ścian o podwyższonej izolacyjności cieplnej według wymagań krajowych obowiązujących od 1993 r. zużycie ciepła na c.o. zmniejsza się z 240 kW do 165 kW, czyli 1,45 razy.

4. Dodatkowe problemy decentralizacji

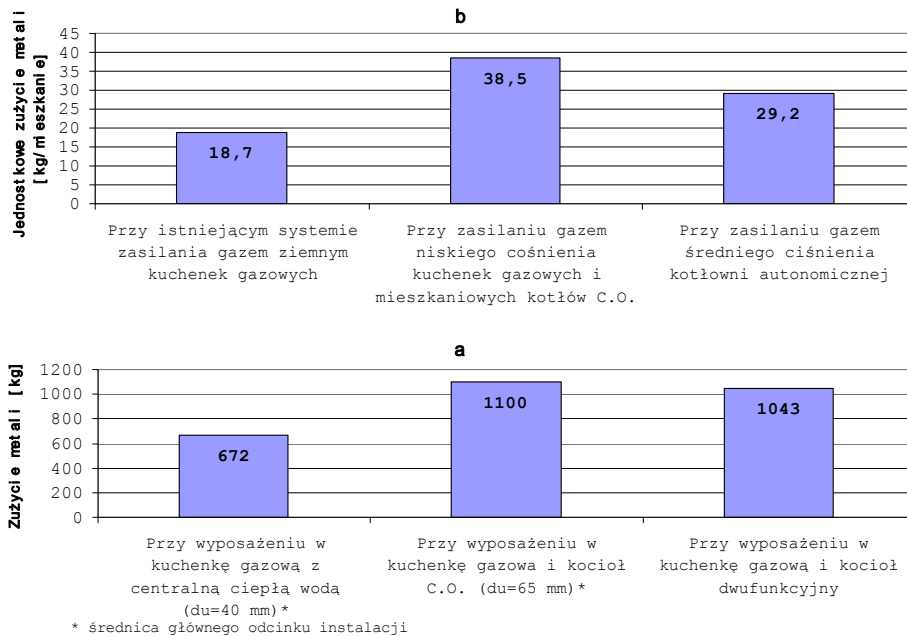
Wdrażanie autonomicznych i mieszkaniowych systemów zaopatrzenia w ciepło związane jest z dodatkowymi problemami naukowo-technicznymi, które często umykają uwadze, ale nieuchronnie zabrzmią głośno przy szerokim zastosowaniu lokalnych systemów. Oto niektóre z nich.

4.1. Podłączenie obiektów lokalnego zaopatrzenia w ciepło do sieci gazowych

Istniejące miejskie osiedlowe sieci gazowe przeznaczone są przeważnie do zaopatrzenia odbiorców bytowych niskiego ciśnienia. W rejonach starszej zabudowy brakuje sieci średniego ciśnienia, do których podłącza się lokalne źródła ciepła. To powoduje ostrą potrzebę całkowitej rekonstrukcji miejskich sieci gazowych i wymaga dużych inwestycji.

Na rysunku 4 pokazano porównawcze charakterystyki budynku na 45 mieszkań w dzielnicy o 5-kondygnacyjnej zabudowie przy zastosowaniu mieszkaniowych systemów ogrzewania i ciepłej wody oraz przy zastosowaniu autonomicznych lokalnych kotłowni.

Z tych danych wynika, że wdrażanie miejscowych i lokalnych źródeł ciepła możliwe jest tylko dla nowo-wznoszonych budynków z obowiązkowym uzasadnieniem techniczno-ekonomicznym. Przy tym należy sprawdzać przepustowość istniejących sieci gazowych niskiego ciśnienia i możliwość trasowania sieci średniego ciśnienia w dzielnicach zabudowy mieszkaniowej, zwłaszcza zważywszy na ograniczenia takiego trasowania według przepisów krajowych.



Rys. 4. Zużycie metali: a - na instalację gazową; b - na sieć gazową

Fig. 4. Metal consumption: a – for internal gas system; b – for external gas network

4. 2. Dostosowanie autonomicznych źródeł ciepła do istniejącego układu ciepłowniczego

Odłączenie odbiorców ciepła od funkcjonującego zbalansowanego systemu zaopatrzenia w ciepło powoduje istotne pogorszenie wskaźników jego pracy. Efekt ekonomiczny w wyniku wdrożenia lokalnych źródeł ciepła, zauważalny dla poszczególnych odbiorców, powoduje nadmierne zużycie paliwa i straty gospodarcze w skali całej gospodarki ciepłej miasta czy obwodu.

4.3. Bilans mocy, paliwa i inwestycji instalacji ciepłej wody

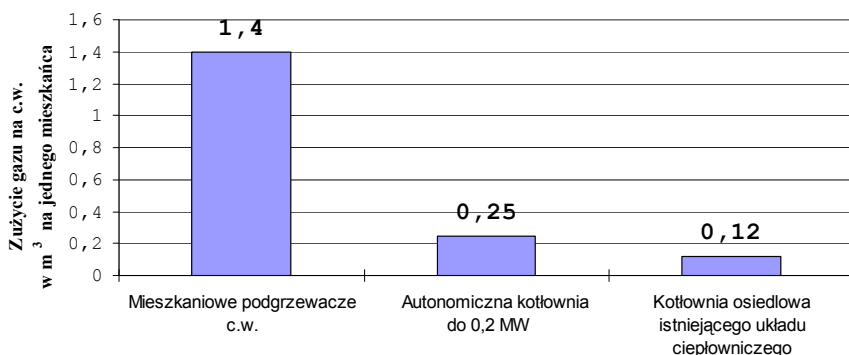
Wskaźniki zużycia ciepła i paliwa na przygotowanie ciepłej wody zależą od ilości użytkowników zaopatrywanych z danego źródła. Zużycie wody, paliwa i potrzebna moc cieplna na cele c.w. otrzymane według obowiązującej metody obliczeń zestawiono w tabeli 3 w zależności od sposobu przygotowania ciepłej wody.

Wyniki tych obliczeń ilustrują wykresy na rysunku 5. Analiza wyników świadczy, iż ze zwiększeniem liczby użytkowników zaopatrywanych z jednego źródła wszystkie wskaźniki jednostkowe zmniejszają się przy zachowaniu jako-

ści zaopatrzenia w ciepłą wodę. Przyczyną tego jest możliwość zastosowania bardziej sprawnych schematów przygotowania ciepłej wody w kotłowniach rejonowych i wykorzystanie buforującej zdolności sieci c.w.

Tabela 3. Porównanie wskaźników zaopatrzenia w ciepłą wodę z różnych źródeł
Table 3. Comparison of hot water supply parameters from different sources

Lp.	Sposób przygotowania ciepłej wody	Strumienie						
		ciepłej wody [l/s]	ciepła na cele c.w. [kW]	Sprawność ze stratami w sieci	Moc cieplna na cele c.w. [kW]	Zużycie gazu [m ³ /h]	Jednostkowa moc na 1 mieszk.	Zużycie paliwa na 1 mieszk.
1	W miejscowym wymienniku przy mieszkaniowych instalacjach c.o. i c.w. (3 mieszkańców)	0,2	36	0,85	42	4,2	14	1,4
2	W lokalnej kotłowni wbudowanej 5-kondygnacyjnego budynku na 45 mieszkań (135 mieszkańców)	1,38	289	0,87	332	33,5	2,5	0,25
3	W istniejącej kotłowni zcentralizowanego systemu zaopatrzenia dzielnicy (550 mieszkań; 1900 mieszkańców)	8,6	1795	0,822	1892	2071	1,150	0,12



Rys. 5. Charakterystyka energochłonności instalacji c.w.

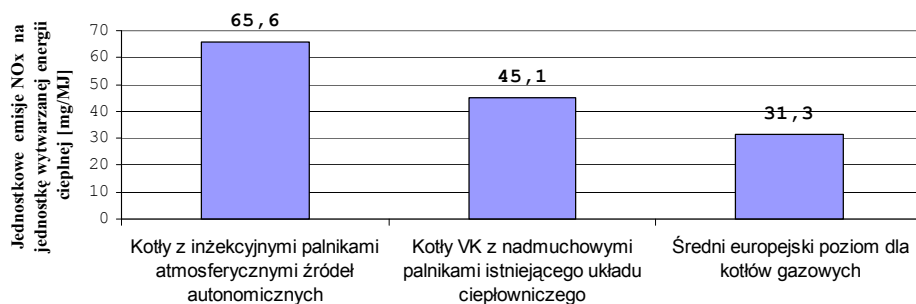
Fig. 5. The characteristic of hot water system power consumption

4.4. Ekologiczne skutki decentralizacji zaopatrzenia w ciepło

Przejście na kotły z palnikami iniekcyjnymi w małych kotłowniach powoduje zwiększenie emisji szkodliwych składników spalin w porównaniu z istniejącymi kotłami wyposażonymi w palniki nadmuchowe. Szczególnie dotyczy to jednego z najbardziej rozpowszechnionych i niebezpiecznych składników, którymi są tlenki azotu. Koncepcja decentralizacji zaopatrzenia w ciepło ma również inne negatywne skutki ekologiczne zestawione w tabeli 4 i na rysunku 6. Przedstawione dane uzyskano na podstawie audytu ekologicznego przeprowadzonego w przedsiębiorstwie “Połtawaciepłenergo” oraz danych innych badań naukowych.

Tabela 4. Porównanie ekologicznych wskaźników kotłów
Table 4. Comparison of ecological parameters of boilers

Ekologiczne parametry sprzętu do generacji ciepła	Kotły z palnikami iniekcyjnymi	Istniejące kotły z palnikami nadmuchowymi
1. Stężenie tlenków azotu w spalinach [mg/m ³] (w przeliczeniu na $\alpha=1$)	do 240	do 180
2. Możliwość zmniejszenia emisji szkodliwych składników poprzez doskonalenie trybu spalania	nie ma	jest
3. Pogorszenie wskaźników ekologicznych przy zmianach parametrów klimatycznych	występuje	nie występuje



Rys. 6. Ekologiczna charakterystyka kotłów
Fig. 6. Ecological parameters of boilers

Negatywny wpływ spalin kotłowni lokalnych w strefie zamieszkania ludzi będzie znacznie większy niż w przypadku kotłowni rejonowych [4]. Jest to spowodowane odprowadzaniem spalin do atmosfery na bardzo małej wysokości 6÷8 m (od dużych kotłowni na wysokości 29-32 m). Obliczenia rozpraszania substancji w atmosferze wyraźnie świadczą o tym, że przy wysokości kominów mniejszej niż 15÷16 m stężenie szkodliwych składników w przyziemnej warstwie atmosfery będzie większe od maksymalnych dopuszczalnych wartości.

Ponad to należy podkreślić, że projekty oceny wpływu gazów spalinyowych na stan atmosfery dla lokalnych kotłowni nie wykonuje się z uwagi na ich małą moc cieplną. Zatem stan zanieczyszczenia atmosfery przy decentralizacji źródeł ciepła nie jest kontrolowany na stadium projektowania ani eksploatacji. W tabeli 5 zestawiono wyniki obliczeń technologicznych i ekologicznych parametrów kotłów serii VK istniejących kotłowni, kotłów autonomicznych kotłowni z palnikami inżekcyjnymi i przeciętnych kotłów europejskich producentów (dane literaturowe).

Można, zatem stwierdzić, że wskaźniki zanieczyszczenia przyziemnej warstwy atmosfery w przypadku lokalnych kotłowni są gorsze w porównaniu z istniejącymi kotłowniami zcentralizowanych układów i są znacznie gorsze od średnich wskaźników kotłów przeciętnego europejskiego poziomu.

4.5. Problem zgodności przepisów projektowania kotłowni

Według obowiązujących przepisów krajowych niezależnie od jednostkowej mocy zastosowanych kotłów przy projektowaniu kotłowni o mocy powyżej 200 kW obowiązują wszystkie normy dla takich kotłowni. Zatem nawet przy zastosowaniu kotłów o mocy poniżej 100 kW nie ma możliwości skorzystania ze zliberalizowanych przepisów projektowania, jeśli moc całej kotłowni przekracza 200 kW.

W skutek tego zastosowanie większości kotłów z palnikami inżekcyjnymi staje się w ogóle niemożliwe dla kotłowni o mocy powyżej 200 kW, ponieważ kotły te, ze względu na szereg parametrów, nie odpowiadają wymaganiom stawianym kotłom grzewczym i agregatom kotłowym.

Główną przyczyną takiego stanu rzeczy jest obowiązywanie różnych przepisów dla kotłów o mocy do 100kW i kotłów od 100 kW do 3,15 MW. W tabeli 6 zestawiono niektóre z wymagań technologicznych dotyczących kotłów grzewczych i agregatów kotłowych dla dwóch wymienionych powyżej grup, wynikających z przepisów projektowania i krajowych przepisów bezpieczeństwa w gazownictwie.

Tabela 5. Zestawienie parametrów pracy kotłów
Table 5. List of various boilers work parameters

Wskaźnik technologiczny	Oznaczenie	Jednostka miary	Kotły serii VK	Kocioł z inżekcyjnym palnikiem	Kocioł przeciętnego europejskiego poziomu
1	2	3	4	5	6
1. Moc cieplna kotła	N	kW	2500	116	2500
2. Zużycie gazu ($Q_d=36,6\text{MJ/m}^3$)	B	m^3/h	242	13	242
3. Sprawność przy mocy nominalnej	η	%	92	90	92
4. Współczynnik nadmiaru powietrza w spalinach za kotłem	α	-	1,16	2,0	1,05
5. Stężenie szkodliwych składników przy mocy nominalnej (w przeliczeniu na $\alpha=1$): tlenek węgla tlenki azotu	C_{CO} C_{NOx}	mg/m^3 mg/m^3	38 175	25 220	120 126
6. Masowa emisja składników przy mocy nominalnej: tlenek węgla tlenki azotu	M_{CO} M_{NOx}	g/s g/s	0,0225 0,1037	0,0008 0,00682	0,068 0,0721
7. Jednostkowa emisja zanieczyszczeń: tlenek węgla tlenki azotu	m_{CO} m_{NOx}	mg/MW mg/MW	9,78 45,1	7,69 65,57	29,56 31,3
8. Stężenie w przyziemnej warstwie atmosfery: tlenek węgla tlenki azotu	C_{CO} C_{NOx}	mg/m^3 mg/m^3	0,03 0,06	0,05 0,10	0,08 0,03
9. Wydajność kotła	Q	kW	2300	105	2300

Tabela 6. Wymagania projektowe stawiane projektowanym kotłowniom
Table 6. Design requirements concerning projected boiler plants

Treść wymagania	Możliwość przestrzegania wymagań obowiązujących przepisów	
	w istniejących kotłowniach przy stałej obecności personelu	w kotłowniach z bytowymi kotłami bez stałej obsługi
1. Ciśnienie robocze do 0,6 MPa	do 0,6 MPa	do 0,2 MPa
2. Kotły powinny być wyposażone w klapy wybuchowe (o powierzchni nie mniej niż 0,05 m ²)	tak	brak
3. Automatyka bezpieczeństwa kotłów lub personel powinien zapewnić odcięcie dopływu gazu w przypadku:		
➤ przekroczenia maksymalnego ciśnienia;	tak	brak
➤ przekroczenia minimalnego ciśnienia;	tak	tak
➤ zagasania płomienia palników;	tak	tak
➤ niedopuszczalnego obniżenia podciśnienia w palenisku;	tak	tak
➤ braku przepływu wody;	tak	tak
➤ powstawania nieszczelności w czopkach i klapach wybuchowych;	tak	brak
➤ nieprawidłowości działania AKP, środków automatyzacji i sygnalizacji;	tak	brak
➤ nie działania urządzeń bezpieczeństwa i blokowania;	tak	brak
➤ wybuchu w palenisku lub czopkach	tak	brak
4. Stężenie CO w spalinach ($\alpha=1$)	do 125 mg/m ³ według GOST 10617-83*	do 620 mg/m ³ według DSTU 2205-93
5. Odłączenie dopływu gazu w ciągu 5 s, jeśli nie nastąpił zapłon płomienia	tak według GOST 21204-83	brak według DSTU 2205-93
6. Wykonawcze elektryczne urządzenia automatyki powinny wytrzymać nie mniej niż 250000 cykli taktowania	tak	brak

4.6. Problem uczciwej analizy

Atrakcyjność autonomicznych i lokalnych układów ciepłych dla odbiorców posiadających odpowiednie środki finansowe spowodowana jest następującymi przyczynami:

- istotną ceną gazu ziemnego dla autonomicznych i zcentralizowanych źródeł ciepła;
- brakiem jednolitego podejścia do obliczenia ceny ciepła produkowanego w lokalnych i istniejących kotłowniach;
- dążeniem przez odbiorcę do niezależności od niekontrolowanych procesów generacji i dystrybucji ciepła;
- problemami z zapewnieniem jakości zaopatrzenia w ciepłą wodę w istniejących układach, zwłaszcza w okresie przejściowym.

Analiza projektów i uzasadnień autonomicznych źródeł ciepła wskazuje, że potwierdzenie celowości decentralizacji uzyskuje się z reguły na drodze:

- porównania efektywności pracy kotłów lokalnych źródeł z niedoskonałymi i przestarzałymi agregatami, które są już usuwane z eksploatacji w istniejących kotłowniach;
- zniżania produkcji ciepła w lokalnych źródłach w porównaniu z danymi projektowymi za pomocą wykluczenia obciążenia wentylacji, zmniejszenia zapotrzebowania ciepła na c.w., ograniczenia czasu użytkowania instalacji c.w., zmniejszenia temperatury w pomieszczeniach i innych środków zmniejszających komfort cieplny.

W celu bardziej efektywnego oszczędzania energii bez pogorszenia wskaźników sanitarno-higienicznych potrzebne jest zastosowanie szeregu środków naukowo-technicznych wymagających odpowiednich inwestycji:

- ulepszenie izolacyjności cieplnej przegród budowlanych,
- zmniejszenie strat ciepła przez infiltrację,
- optymalizacja pracy instalacji wentylacji, regulacja wymiany powietrza w pomieszczeniach [5],
- techniczna modernizacja kotłowni i węzłów ciepłych przez zastosowanie nowoczesnych urządzeń do spalania paliwa, wymienników i regulatorów,
- modernizacja istniejących sieci ciepłych przez zastosowanie rur i wyrobów preizolowanych i inne sposoby zmniejszenia strat ciepła,
- wyposażenie węzłów ciepłych w urządzenia do regulacji i ciepłomierze oraz modernizacja instalacji c.o. w celu zapewnienia ich regulacji.

5. Wnioski

1. Główne działania w celu doskonalenia systemów zaopatrzenia w ciepło i oszczędzania nośników energii powinny być skierowane na efektywne i racjonalne wykorzystanie energii cieplnej [5]. Szczególną uwagę należy zwracać na straty ciepła u odbiorców, co stanowi największą część potencjału energooszczędności.
2. Podjęcie decyzji o decentralizacji układów ciepłowniczych potrzebuje precyzyjnej analizy i uzasadnienia techniczno-ekonomicznego. Nie dopuszczalne jest zmniejszenie parametrów komfortu cieplnego, jakości zaopatrzenia w ciepło czy pogorszenia wskaźników zanieczyszczenia atmosfery, zwłaszcza w przyziemnej warstwie.
3. Decentralizacja nie może być uważana za domyślnie priorytetowy kierunek rozwoju ciepłownictwa. Nieodzownym warunkiem projektowania autonomicznych źródeł ciepła jest zastosowanie nowoczesnych zautomatyzowanych kotłów wyposażonych w nadmuchowe palniki.
4. Odłączenie odbiorców ciepła od funkcjonujących systemów ciepłowniczych w celu ich wyposażenia we własne lokalne źródła ciepła można wykonywać pod warunkiem, że to nie spowoduje szkód i nie obniży efektywności istniejących sieci ciepłych i całej gospodarki cieplnej.
5. Techniczno-ekonomiczne uzasadnienie zastosowania autonomicznych i lokalnych systemów zaopatrzenia w ciepło powinno uwzględniać koszty modernizacji instalacji c.o., ciepłej wody i instalacji elektrycznych.

Literatura

1. *Ukraina. Efektywność małej energetyki*. Energetyczne centrum UE. Kiów, 2004.
2. *Ukraina. Oszczędzanie energii w budynkach*. Energetyczne centrum UE. Kiów, 2006.
3. *Heizen mit nachwachsenden Rohstoffen: eine Komfortable Alternative*. Heizung journal. October 2001, №10.
4. **Szkarowski A.**: *Ocena współczesnych tendencji zanieczyszczenia środowiska naturalnego*. Rocznik Ochrona Środowiska. Tom 1. Poland. Koszalin, 1999. s. 137-140.
5. **Szkarowski A., Dyczkowska M.**: *Symulacja i badania oszczędzania energii w budynkach o podwyższonej izolacyjności cieplnej*. Kompleksowe i Szczegółowe Problemy Inżynierii Środowiska. VIII Ogólnopolska konferencja naukowa. Koszalin – Darłówko, Poland, 2007. s. 267-275.

The Analysis of Optimal Ways of Heat Supply Development in Ukraine

Abstract

Strategic problems of communal heat supply development in Ukraine include issues concerning heat sources power rating (fig. 1) and degree of atomization of heating supply. The solution of a given problem should be done considering two aspects:

- the chosen decision should provide minimal expenditure of fuel and demand for power saving as well as its effectiveness,
- the second, the chosen decision should provide heat to communal users and have optimal ecological characteristics,
- the given criteria should be main in worth wile of investigation in the field of communal heat supply.

The main kind of fuel used in Ukraine is natural gas. Reduction kinds of energy for this purpose practically are not used. Existing conditions of natural gas deficit in Ukraine which wants to survive and be economically independent, requires energy saving. According to official information, capacity of energy saving in Ukraine is 40-45%. Investigations in this field show that it reaches 53% (fig. 2). The main part of losses belongs to heat users. Due to this fact it is necessary to start reconstruction of heat supply system with energy saving characteristics of users.

During last 5-6 years the innovations that gave the possibility for the development of autonomous heat supply were introduced into civil engineering literature:

- installation of individual heating in 10-storied buildings was permitted,
- installation of roof boiler rooms was allowed,
- construction of built-in and additional heat boiler of small rate (about 200 kW) became possible.

But some problems left and they are the following:

- installation of heating boilers with open (not hermetic) category of combustion was permitted. Thus, the majority of heating boilers proposed in Ukrainian market are boilers with injector burners. The high level of toxic combustion products is characteristic as well as dependence on burning process effectiveness in chimney, low coefficient of productivity and chimney draught (fig. 4, 5, 6),
- capacity of low pressure gas pipes in dwellings,
- problems with throw of exhausted products into atmosphere from autonomous boilers,
- different tariffs for natural gas for autonomous and centralized heat supply.

Generally, installation of autonomous systems of heat supply results in bigger consumption and can't be energy saving.

The solution of communal system of heat supply problem should be done on the base of technical and economical factor in condition of similar tariffs on gas fuel. The problem solution should be done concerning the development of other engineering systems of municipal economy.

Metale ciężkie i chlorowane węglowodory w niektórych gatunkach ryb z rzeki Odry

*Mikołaj Protasowicki, Władysław Ciereszko, Anna Perkowska,
Artur Ciemniak, Izabela Bochenek, Ewa Brucka-Jastrzębska
Akademia Rolnicza, Szczecin*

*Jan Błachuta
Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Wrocław*

1. Wstęp

Jednymi z wielu zanieczyszczeń, które z całego obszaru dorzecza Odry trafiają do jej ujścia są metale ciężkie oraz chlorowane węglowodory, w tym pestycydy i polichlorowane bifenyle. Substancje te są powszechnie znanym wskaźnikiem zanieczyszczenia środowiska. Porównanie stężeń metali ciężkich w badanych materiałach i porównanie ich z wartościami naturalnymi pozwala oszacować stopień skażenia ekosystemów, a w tym żyjących w nich organizmów (Johnels et al., 1967; Portmann, 1972).

Z drugiej strony obecność substancji chloroorganicznych takich jak lindan, DDT czy polichlorowane bifenyle, które w środowisku są substancjami obcymi pokazuje nam w jakim stopniu w poszczególnych obszarach istotny jest problem antropopresji (Falandysz, 1982; Schneider, 1982; Zitko i in., 1976).

Badania zawartości tych substancji w rybach i innych organizmach wodnych żyjących w wodach estuarium Odry podjęto na początku lat 70-tych (Chodyncki i in., 1975). Wyniki badań wskazują, że poziom zanieczyszczenia hydrobiontów w estuarium Odry był bardzo zróżnicowany, co jest szczególnie widoczne w przypadku planktonu, w którym poziom kontaminantów obniżał się w miarę oddalania się od Szczecina w kierunku Bałtyku. Pewne różnice notowano także na podstawie badania tkanek ryb (Protasowicki, 1991; Ciereszko, 1993).

Analiza wyników wieloletnich badań pozwoliła stwierdzić, że w tym czasie poziom rtęci, cynku i Σ DDT w niektórych hydrobiontach wykazywał

trend spadkowy. Rosła natomiast zawartość kadmu, ołowiu i PCB. Pozostałe badane ksenobiotyki (Cu i γ -HCH) nie wykazywały istotnych tendencji zmian (Protasowicki, 1991; Ciereszko, 1993).

Ryby są często wykorzystywane jako bioindykatory zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi i innymi substancjami toksycznymi czy szkodliwymi (Johnels i in., 1967; Portmann, 1972; Statham i in., 1976). Celem niniejszych badań było określenie poziomu bioakumulacji niektórych metali ciężkich i substancji chloroorganicznych w wybranych gatunkach ryb z Odry.

2. Materiały i metody

Materiał do badań stanowiły ryby poławiane w latach 1996÷2000 w Międzyodrze (dolny bieg Odry) oraz w rejonie Wrocławia (górny bieg Odry). Ogółem do badań pobrano 130 ryb w tym: płoć – *Rutilus rutilus* (34 osobniki), wzdręga – *Scardinius erythrophthalmus* (10), leszcz – *Abramis brama* (16), krap – *Blicca bjoerkna* (28), rozpiór – *Abramis ballerus* (10), karp – *Cyprinus carpio* (10), boleń – *Aspius aspius* (5) i okoń – *Perca fluviatilis* (17).

Do analiz chemicznych pobrano próbki mięśni, wątroby, nerki i skrzela (listki skrzelowe). We wszystkich próbkach oznaczano metale ciężkie (Hg, Cd, Pb, Cu, Zn) natomiast chlorowane węglowodory (γ -HCH, Σ DDT, PCB) z uwagi na brak dostatecznej ilości materiału oznaczano tylko w mięśniach, wątrobach i skrzelach ryb z Międzyodrza.

Zawartość rtęci oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z zastosowaniem techniki zimnych par (CV AAS) po spaleniu próbek na mokro wg procedury Adriana (1971). Pozostałe metale oznaczano metodą płomieniowej lub bezpłomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (FAAS, GF AAS) w próbkach spalonych wg wcześniej opisanej metody (Protasowicki, 1985). Odzyski wyznaczone wobec materiału referencyjnego DOLT-2 wynosiły dla: Hg – 93,8; Cd – 92,6; Pb – 88,7; Cu – 94,7 i Zn – 95,6%. Błąd względny oznaczeń dla Hg, Cu i Zn nie przekraczał 5%, a dla Cd i Pb – 10%. Węglowodory chlorowane analizowano metodą chromatografii gazowej po ich ekstrakcji n-hexanem i oczyszczeniu wg metody Jensena i Reutengardtha (1984). Do obliczenia jako materiał porównawczy stosowano standardy pestycydów (IPO) oraz mieszaniny Aroclor (1248, 1254 i 1260; 1:1:1). Z uwagi na brak materiału referencyjnego w przypadku węglowodorów chlorowanych możliwe jest podanie jedynie błędu względnego metody, który dla oznaczeń równoległych wynosił nie więcej niż 15%.

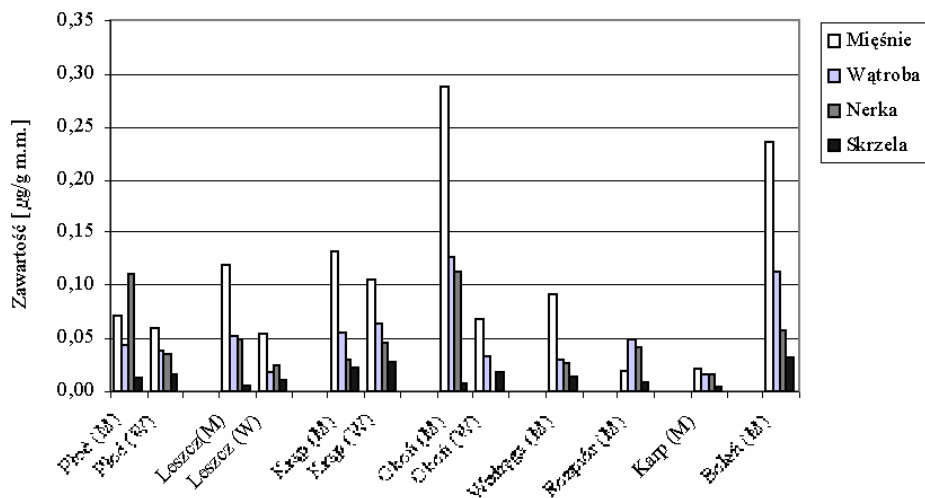
3. Wyniki i dyskusja

Wyniki badań zawartości wybranych metali ciężkich przedstawiono na rysunku 1. Porównanie zawartości rtęci w narządach ryb wskazuje, że w większości przypadków najwyższe stężenia tego pierwiastka występowały w mięśniach. Wyjątek stanowiła wyższa zawartość rtęci w nerkach płoci oraz w nerkach i wątrobach rozpióra z wód Międzyodrza (dolny bieg Odry). Zawartość rtęci w mięśniach ryb drapieżnych jest przyjętym obecnie wskaźnikiem poziomu zanieczyszczenia ekosystemów wodnych. Naturalne tło, zależnie od źródła, wynosi od 0,02 do 0,15 mgHg/kg tkanki mięśniowej ryby (Kozak i in. 1994). W niniejszych badaniach największe ilości tego metalu stwierdzono w mięśniach okoni oraz boleni z rejonu Międzyodrza, u których wykazano odpowiednio 0,28 i 0,23 mgHg/kg. Pozwala to wnioskować, że ryby z rejonu Międzyodrza narażone są na podwyższone ilości rtęci w środowisku. Stężenia tego metalu w mięśniach ryb pozostałych gatunków były niższe, lecz we wszystkich przypadkach porównanie ryb z górnego biegu Odry ze złowionymi w dolnym biegu rzeki wskazywało, że wyższe zawartości rtęci występowały w mięśniach ryb z tego drugiego obszaru.

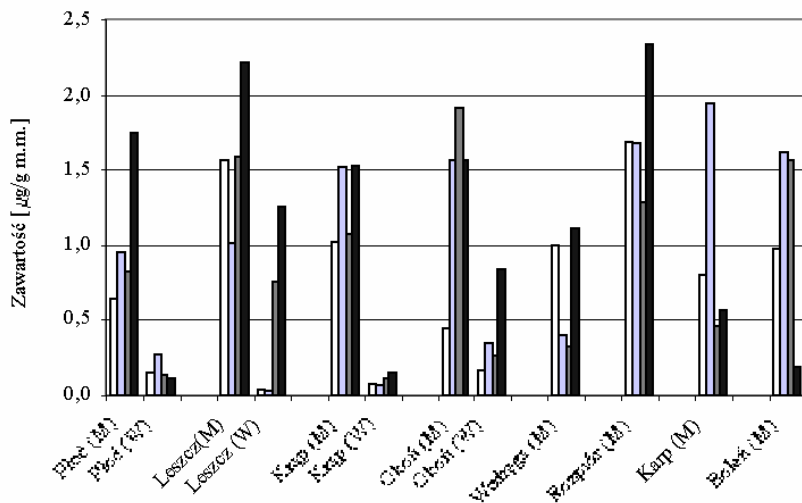
W związku z podwyższoną zawartością rtęci, także w stosunku do „naturalnego poziomu” – 0,2 mg/kg m.m. podawanego przez Johnels i wsp. (1967) jako charakterystycznego dla ryb z nie zanieczyszczonych wód śródlądowych, należy stale kontrolować zawartość tego metalu w mięśniach ryb drapieżnych Międzyodrza.

Zawartość kadmu w mięśniach ryb była bardzo niska, porównywalna z rybami z rzeki Peczory (Syberia) (Allen-Gil i in. 1995), a więc umiejscowionych z dala od wpływów zanieczyszczeń antropogenicznych. Najwyższe stężenia notowano w nerkach, które w organizmie ryb i innych kręgowców są dla kadmu organem docelowym. W większości przypadków więcej kadmu zawierały nerki ryb odłowionych w rejonie Wrocławia, a mniej nerki zwierząt z obszaru Międzyodrza. Na tym tle odmiennie układały się zawartości tego pierwiastka w mięśniach. Ponadto w porównaniu z nerkami poziom kadmu w mięśniach był znacznie niższy, co przy stosunkowo wysokiej zawartości kadmu w skrzelach i wątrobach może sugerować, że pierwiastek wchłonięty drogą oddechową lub pokarmową jest tylko w niewielkim stopniu kumulowany w mięśniach ryb.

a) Hg



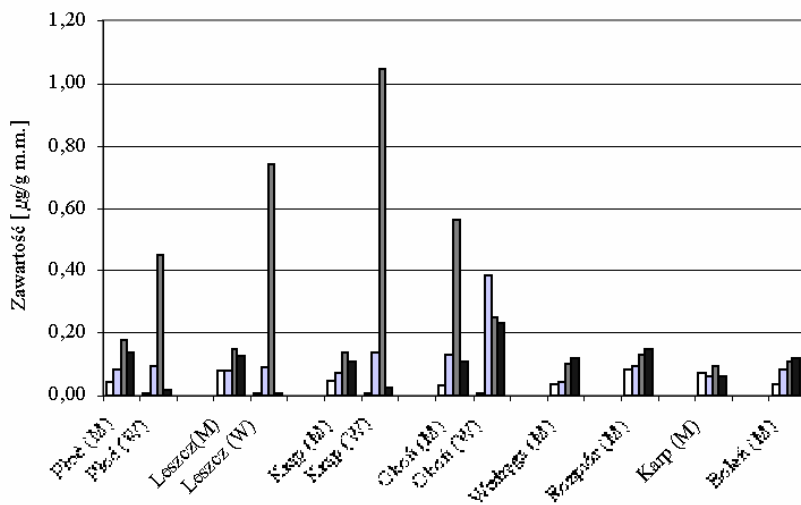
b) Cd



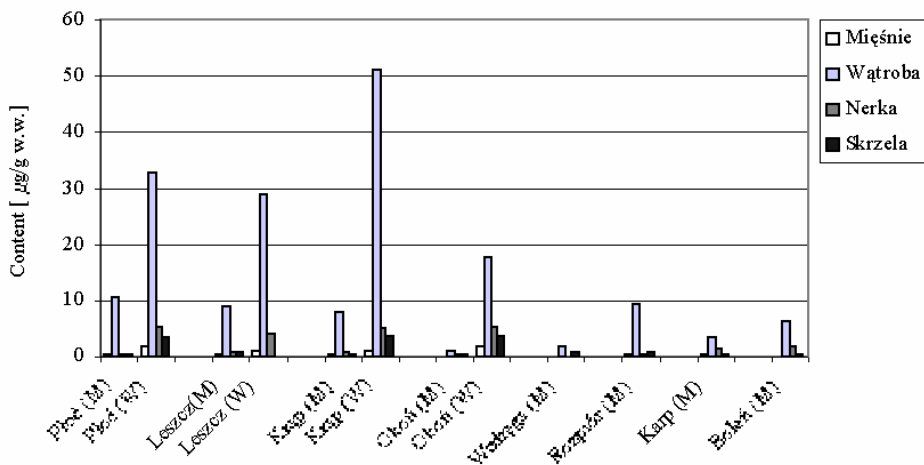
Rys. 1. Zawartość metali ciężkich w rybach z Międzyodrza (M) oraz Odry w rejonie Wrocławia (W)

Fig. 1. Heavy metals content in fish from Międzyodrza (M) and Odra in Wrocław area (W)

c) Pb

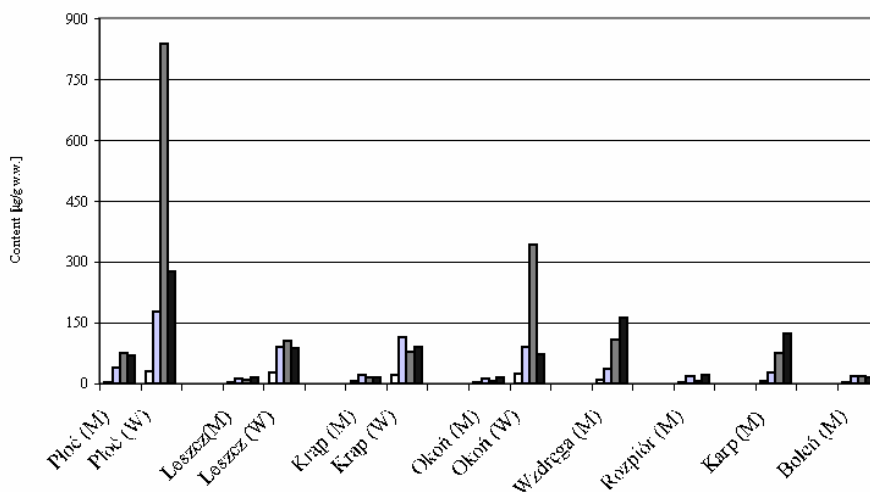


d) Cu



Rys. 1. cd
Fig. 1. cont.

e) Zn



Rys. 1. cd

Fig. 1. cont.

Ołów w największych ilościach występował w skrzelach ryb, co pozwala przypuszczać, że u większości badanych gatunków zwierząt tej grupy był on pobierany drogą oddechową. Równie wysokie, a niekiedy nawet wyższe zawartości ołowiu obserwowano w wątrobach i nerkach. W przypadku gdy zawartość pierwiastka w nerkach jest większa niż w mięśniach można uznać, że procesy wydalenia dominują nad kumulacją. Porównanie zawartości ołowiu w badanych narządach ryb z Odry w rejonie Wrocławia i powyżej Szczecina wskazuje, że ryby w dolnym biegu rzeki zawierały znacznie większe ilości tego metalu. Zawartość ołowiu w mięśniach wszystkich gatunków ryb z Międzyodrza, poza okoniem, osiągnęła lub przekroczyła najwyższą dopuszczalną zawartość w rybach określoną w polskim prawodawstwie (Dziennik Ustaw 2003).

W przeciwieństwie do rtęci, kadmu i ołowiu uznawanych za metale toksyczne miedź jest pierwiastkiem niezbędnym do prawidłowego funkcjonowania organizmów zwierząt w tym także ryb. W badaniach stwierdzono, że na tle wszystkich badanych narządów największe zawartości miedzi wykazywała wątroba, co można tłumaczyć z jednej strony obecnością w tym narządzie metaloenzymów zawierających ten pierwiastek, a z drugiej odkładaniem jego nadmiaru. Poza różnicami międzygatunkowymi w zawartości miedzi większe jej ilości notowano w narządach ryb złowionych w Odrze w rejonie Wrocławia, co jest szczególnie widoczne na przykładzie porównania poziomu metalu w wątrobach.

Cynk tak jak i miedź w organizmie zwierząt pełni pozytywną rolę. W badaniach wykazano, że jego rozmieszczenie w narządach było bardzo zróżnicowane, przy czym w największym stopniu odnotowano to u płoci i okoni odłowionych w Odrze w rejonie Wrocławia. Bardzo wysokie zawartości stwierdzono w nerkach tych ryb. Podobnie jak i w przypadku miedzi większe ilości cynku wykazywały narządy ryb złowionych w górnym odcinku Odry. Notowano także pewne niewielkie różnice międzygatunkowe.

Reasumując można stwierdzić, że zawartość metali ciężkich w narządach ryb była zróżnicowana i zależała również od gatunku. Zwykle najwyższe zawartości rtęci notowano w mięśniach, kadmu w nerkach, ołowiu w skrzelach, a miedzi i cynku w wątrobach.

Wszystkie narządy ryb złowionych w obszarze Międzyodrza zawierały więcej rtęci i ołowiu niż te pochodzące z Odry w rejonie Wrocławia. W przypadku miedzi i cynku relacje były odwrotne. Natomiast stosunek między zawartościami kadmu był zależny od narządu – w rejonie Wrocławia wyższa zawartość tego pierwiastka występowała w nerkach i skrzelach ryb podczas gdy w mięśniach jego stężenie było niższe niż u ryb analogicznych gatunków złowionych w Międzyodrzu. W wątrobach te różnice nie były tak jednoznaczne.

Rysunek 2 przedstawia rozkład zawartości lindanu (γ -HCH), sumy DDT oraz polichlorowanych bifenyli (PCB's) w narządach gatunków ryb powszechnie występujących w Odrze. Niestety z uwagi na brak dostatecznej ilości materiału nie oznaczono zawartości tych ksenobiotyków w nerkach, a także w rybach z Odry w rejonie Wrocławia.

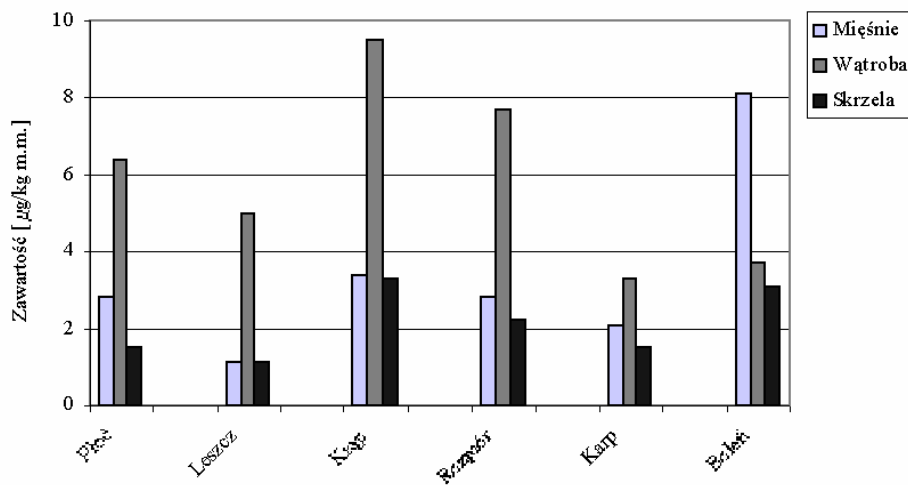
Porównanie zawartości γ -HCH w narządach badanych gatunków ryb wskazuje, że najwięcej lindanu zawierały wątroby, przy czym najwyższy poziom odnotowano w przypadku wątrób krapia (white bream). Mięśnie i nerki ryb większości gatunków zawierały wyraźnie mniejsze ilości tego ksenobiotyku. Jedynie w przypadku bolenia stosunek stężeń układał się odwrotnie – mięśnie wykazywały średnio dwukrotnie więcej lindanu niż wątroby i skrzela.

DDT u ryb również kumulowało się głównie w wątrobie, przy stosunkowo niewielkiej zawartości w mięśniach i skrzelach. Najwyższe stężenia stwierdzono w wątrobach krapia. Również i w przypadku DDT wyjątek stanowiły narządy bolenia, a mianowicie zawartość w mięśniach i wątrobach tego gatunku była dwukrotnie wyższa niż w skrzelach.

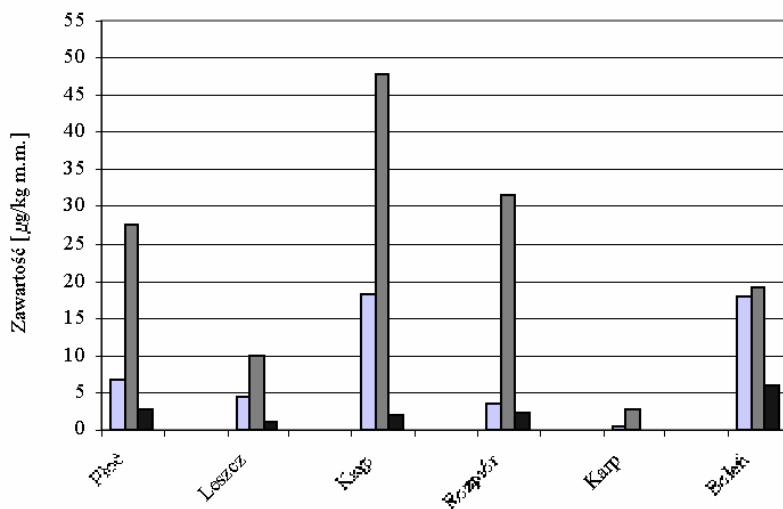
PCB's wykazywały podobny rozkład w narządach ryb jak DDT.

W rybach analizowane węglowodory chlorowane w największych ilościach kumulowały się zazwyczaj w wątrobach, a w dalszej kolejności w mięśniach i skrzelach. Wyjątek stanowiła kumulacja lindanu w narządach bolenia.

a) γ -HCH

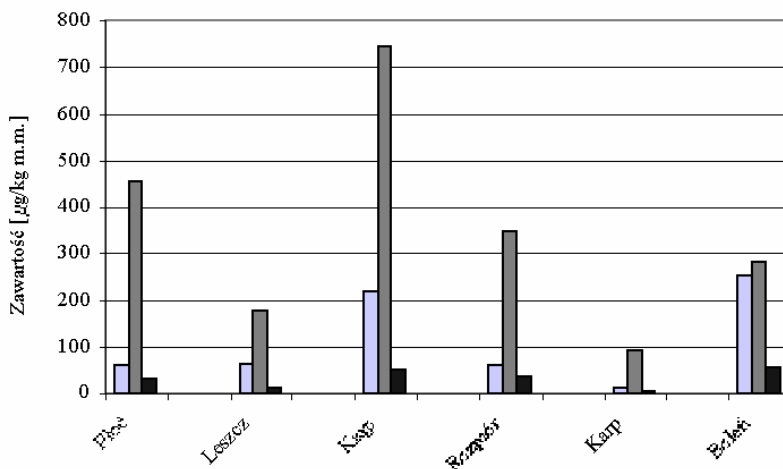


b) Σ DDT



Rys. 2. Zawartość polichlorowanych węglowodorów w rybach z Międzyodrza (M)
Fig. 2. Content of polychlorinated hydrocarbons in fish from Międzyodrze area (M)

c) PCBs



Rys. 2. cd.
Fig. 2. cont.

4. Wnioski

Stwierdzono różnice w zawartości metali ciężkich i węglodorów chlorowanych w tkankach ryb, przy czym zależały one od gatunku ryby i rodzaju narządu.

Wyższe zawartości rtęci i ołowiu wykazywały narządy ryb złowione w Międzyodrze niż te pochodzące z Odry w rejonie Wrocławia. W przypadku miedzi i cynku relacje były odwrotne. Natomiast stosunek między zawartościami kadmu nie był tak jednoznaczny i w znacznej mierze zależał od narządu – w rejonie Wrocławia wyższa zawartość tego pierwiastka występowała w nerkach i skrzelach ryb podczas gdy w mięśniach jego stężenie było niższe, a w wątrobach różnice te zmieniały się w zależności od gatunku.

Literatura

1. **Adrian W.:** *A new digestion method for biological material utilising pressure.* At. Absorpt. Newsl. 10, 4, 96. 1971.
2. **Allen-Gil S.M., Martynov V.G.:** *Heavy metal burdens in nine species of freshwater and anadromous fish from Pechora River, northern Russia.* Sci. Total Environ., **160/161:** 653÷659. 1995.

3. **Chodyniecki A., Kurpios M., Protasowicki M., Ociepa A., Juran J.:** *Studies on mercury content in selected fish species from Pomeranian Bay and Szczecin Firth.* Acta Ichthyol. et Piscat., **5**: 51÷57. 1975.
4. **Ciereszko W.:** *Polichlorowane węglowodory w wybranych hydrobiontach ujścia Odry i Zalewu Szczecińskiego.* Studia i Materiały MIR, Seria S, 121÷124. 1993.
5. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 stycznia 2003 r. w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności. **37**: 326. 2003.
6. **Falandysz J.:** *Chlorinated hydrocarbon in salmon netted in Gdańsk Bay.* Baltic Sea (Poland). Meeresforschung, **29**: 219÷224. 1982.
7. **Jensen, S., Reutengardh L.:** *Determination of the some chlorinated hydrocarbons in biological material.* Baltic Sea Environ. Proc. **12**: 149÷156. 1984.
8. **Johnels A.G., Westermarck T., Berg W., Persson P.I., Sjöstrand B.:** Pike (*Esox lucius* L.) and some other aquatic organisms in Sweden as indicators of mercury contamination in the environment. Oikos, **18**: 323÷333. 1967.
9. **Kozak E., Sebastian M., Suchy M., Szczepaniak W., Szpadt R., Zawada A.:** *Zanieczyszczenie środowiska rtęcią i jej związkami* (red. R. Szpadt), PIOŚ, Warszawa 1994.
10. **Portmann J.E.:** *The levels of certain metals in fish from costal waters around England and Wales.* Aquaculture, **1**: 91÷96. 1972.
11. **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.
12. **Protasowicki M.:** *Comparison techniques of fish sample preparation for heavy metals analysis by flame AAS.* Proc 24th CSI, Garmish-Partenkirchen 15÷20.09.1985. 3, Th I 046, 548÷549. 1985.
13. **Schneider R.:** *Polychlorinated biphenyls (PCBs) in cod tissues from the Western Baltic: Significance of equilibrium partitioning and lipid composition in the bioaccumulation of lipophilic pollutants in gill-breathing animals.* Meeresforschung, **29**: 69÷79. 1982.
14. **Statham C.N., Melancon M.J., Lech J.J.:** *Bioconcentration of xenobiotics in trout bile: a proposed monitoring aid for some waterborne chemicals.* Science, **193**: 680÷681. 1976.
15. **Zitko V., Hutzinger O.:** *Uptake of chloro- and bromobiphenyls, hexachloro- and hexabromobiphenyls by fish.* Bull. Environ. Contamin. Toxicol., **16**: 665÷673. 1976.

Heavy Metals and Chlorinated Hydrocarbons in Some Fish Species From Odra River

Abstract

Heavy metals and chlorinated hydrocarbons, in this pesticides and polychlorinated biphenyls are among many pollutants which from the whole area of Odra river-basin flow to its outlet. These substances are universally well-known coefficient of environment pollution. Level of the contamination of ecosystems and living in them organisms may be estimated by comparison of concentrations of heavy metals in studied materials and comparison them with natural values.

On the other hand presence of chloroorganic substances such as lindane, DDT or polychlorinated biphenyls, which are alien substances in the environment, shows us in what level in individual areas atropression problem is significant.

Fish are often used as bioindicators of environment pollution with heavy metals or other toxic or harmful substances.

Bioaccumulation of some heavy metals (Hg, Cd, Pb, Cu, Zn) and chlororganic substances (γ -HCH, Σ DDT, PCB) in muscles, liver, kidneys, and gills of the selected fish species from the Odra River were determined. Fish for studies were caught in years 1996 – 2000 in Międzyodrze and Wrocław area: roach - *Rutilus rutilus*, rudd – *Scardinius erythrophthalmus*, bream - *Abramis brama*, white bream - *Blicca bjoerkna*, blue bream – *Abramis ballerus*, carp - *Cyprinus carpio*, asp - *Aspius aspius* and perch - *Perca fluviatilis*.

Content of heavy metals and chlororganic substances in studied tissues differed depending on fish species, kind of organ and fishing area (the last conclusion concerns heavy metals content only).

The higher contents of mercury and lead were fund fish organs caught in Międzyodrze than these coming from Odra in Wrocław area. In the case of copper and zinc relations were opposite. While relation among contents of cadmium was not so explicit and depended from organ in considerable measure - the higher content of this element occurred in fish kidneys and gill while its concentration was lower in muscles in Wrocław area and in livers these differences changed in dependence on species.

Analysed chlorinated hydrocarbons in biggest quantities usually were accumulated in livers, and in far order in muscles and gills. Accumulation of lindane in asp organs was an exception.

Matematyczny opis technologii podczyszczania ścieków zawierających kleje organiczne

*Barbara Juraszka, Tadeusz Piecuch
Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

Woda występująca w przyrodzie ma ogromne znaczenie i wszechstronne zastosowanie; jest czynnikiem życia, składnikiem organizmu człowieka, świata zwierzęcego i roślinnego, jest cennym surowcem służącym do otrzymywania produktów przemysłowych, a także czynnikiem odprowadzającym wszelkiego rodzaju odpady i zanieczyszczenia w postaci ścieków przemysłowych i komunalnych [2÷6]. Wody przemysłowe stanowią znaczący udział w ogólnym poborze wody na potrzeby gospodarki narodowej. Dane statystyczne wykazują, że w Polsce pobór wody na cele produkcyjne (w tym na chłodnicze) w 2002 r. wynosił 7555 hm^3 , co stanowił 70% ogólnego poboru wody [6]. Pod względem zasobów wodnych Polska należy do jednych z uboższych państw w Europie. Większość rzek i zbiorników wodnych w naszym kraju posiada wody pozaklasowe, których eksploatacja do celów wodociągowych wymaga zastosowania kosztownych procesów technologicznych [10].

Coraz dynamiczniej rozwijający się przemysł wodochłonny, wzrastający standard życia ludzi, a więc postęp cywilizacyjny, zmniejszające się zasoby, a co za tym idzie coraz wyższe ceny za wodę skłaniają wielu przedsiębiorców do zastosowania najprostszego i najbardziej ekonomicznego systemu zaopatrywania w wodę [9, 11], czyli „systemu zamkniętego”. Działanie tego systemu polega na powtórным wykorzystaniu raz już zużytej wody. Można zaobserwować, że coraz więcej zakładów przemysłowych działa właśnie w takich obiegach i tylko do raz pobranej wody dostarcza się niewielkie ilości uzupełniające. Takie rozwiązania są bardzo korzystne dla całego ekosystemu, gdyż nie naruszają zasobów wody i nie zanieczyszczają ich odpadami produkcyjnymi [2÷5, 10].

2. Propozycja układu technologicznego podczyszczania ścieków zawierających kleje organiczne

Począwszy od roku 2001 Katedra Techniki Wodno Mułowej i Utylizacji Odpadów Politechniki Koszalińskiej nawiązała współpracę z Przedsiębiorstwem DREWEXiM zajmującym się produkcją okien i drzwi oraz innych elementów drewnianych zlokalizowanym w miejscowości Nowe Bielice koło Koszalina.

Gospodarka ściekowa ograniczała się do wprowadzania ścieków do kanalizacji zbiorczej. Ten fakt spowodował konsekwencje w postaci zniszczenia kultury bakteryjnej lokalnej oczyszczalni ścieków w Niedalinie.

Pod groźbą wypowiedzenia umowy o odbiorze i utylizacji ścieków zakład produkcyjny w Nowych Bielicach podjął kroki zmierzające ku polepszeniu wartości wskaźników zanieczyszczeń ścieków do kanalizacji.

Powyższe determinowało rozpoczęcie prace w ramach tej dysertacji badań nad możliwością podczyszczania tych ścieków w procesach mechanicznych i fizykochemicznych, które to procesy zestawione w układ technologiczny powinny dać konkretny, realny i wymierny w przypadku wdrożenia efekt dla szeroko rozumianej ochrony środowiska.

Ścieki będące przedmiotem badań powstają na drodze płukania instalacji klejowych a przede wszystkim wałków nanoszących kleje na elementy klejone

Na podstawie wielu badań rozpoznawczych zaproponowano układ technologiczny podczyszczania ścieków przedstawiony na rys. 1.

W pierwszym etapie badań ścieki surowe podaje się do procesu koagulacji (I węzeł technologiczny – rysunek 1). Proces koagulacji prowadzono z zastosowaniem trzech różnych koagulantów tj.:

- 18 hydrat siarczanu(VI) glinu(III), $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$,
- wodorotlenku wapnia $Ca(OH)_2$,
- 6 hydrat chlorku żelaza(III), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

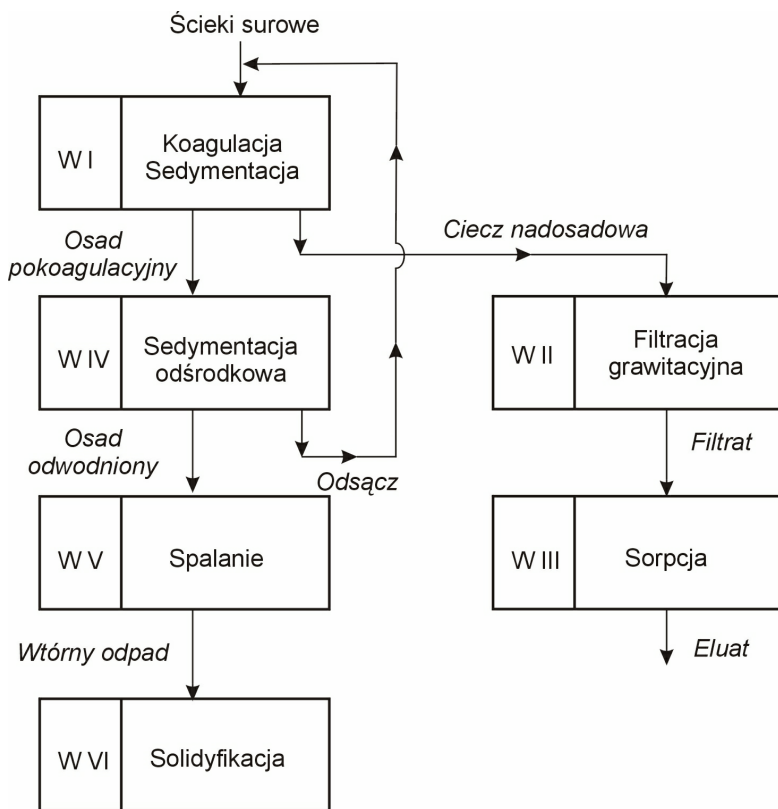
Ciecz nadosadowa po procesach koagulacji, a następnie sedymentacji grawitacyjnej, podawana jest do kolejnego węzła technologicznego tj. do procesu filtracji grawitacyjnej (II węzeł technologiczny – rysunek 1). Filtrat otrzymany po procesie filtracji grawitacyjnej doczyszczają się w procesie sorpcji – (III węzeł technologiczny – rysunek 1). Otrzymany eluat po procesie sorpcji można zwracać do produkcji lub odprowadzać do sieci kanalizacyjnej.

Osady powstałe po procesach koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej, zostają podane do procesu sedymentacji odśrodkowej (IV węzeł technologiczny – rysunek 1). Odwodnione osady ze względu na właściwości klejące nie mogą być zagospodarowane (np. w celach rolniczych), kieruje się do procesu spalania

(V węzeł – rysunek 1). Po spalaniu otrzymuje się popioły, które można utylizować poprzez ich solidyfikację (VI węzeł technologiczny – rysunek 1).

Obieg wodno-mułowy może pracować w układzie zamkniętym, co oznacza, że odsącz po procesie sedymentacji odśrodkowej można zawrócić do I węzła technologicznego, czyli do procesu koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej bez negatywnego skutku dla jakości tych procesów.

Informuje się czytelnika, że główny cel tej pracy to badania technologiczne oczyszczania ścieków, natomiast proces spalania oraz solidyfikacji jest tylko próbą utylizacji odwodnionych osadów pokoagulacyjnych. W aspekcie aplikacyjnego ujęcia całości problemu oczyszczania tych ścieków uwaga ta rzutuje na szersze podejście do zagadnienia i nakazuje skupić się w badaniach na parametrach powszechnie uznanych jako najistotniejsze.



Rys. 1. Schemat układu technologicznego podczyszczania ścieków poprodukcyjnych z Zakładu DREWEXiM

Fig. 1. Diagram of the technological installation for pre-treatment of wastewater from the DREWEXiM company

3. Aproksymacja metodą punktu centralnego

Badanie związków pomiędzy wieloma zmiennymi niezależnymi a zmienną zależną dokonano stosując aproksymacyjną metodę punktu centralnego. Metodę tą opracował i zastosował w swej pracy habilitacyjnej prof. Piecuch w roku 1975. Następnie prof. A.M. Anielak rozwinęła ją do aproksymacji wobec prostej, którą zastosowała w swej pracy doktorskiej – potem opublikowaną we fragmentach razem z promotorem [1, 7, 8].

Ogólny problem obliczeniowy, jaki należy rozwiązać, polega na doborze funkcji a potem dopasowaniu krzywej do zbioru punktów. Zależności funkcyjne pomiędzy rozpatrywanymi zmiennymi określane są wstępnie poprzez aproksymację metodą najmniejszych kwadratów, polegającą na takim dopasowaniu równania, że suma kwadratów odległości punktów na wykresie rozrzutu od krzywej aproksymacyjnej w górę i w dół zmierza do zera.

Otrzymana funkcja przedstawiona na pierwszym stopniu aproksymacji ma postać:

wykładniczą

$$Y_1 = a_0 + \exp(a_1 + a_2x)$$

logarytmiczną

$$Y_1 = a_0 + a_1 \cdot \log(a_2 + x)$$

lub prostej

$$Y_1 = a_0 + a_1x$$

gdzie:

Y_1 – wielkość wyjściowa zależna na pierwszym stopniu aproksymacji,
 a_0, a_1, a_2, a_3, a_n – współczynniki funkcji aproksymacyjnej
 x – wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik.

Zakładając współrzędne centralnego punktu aproksymacji wyznacza się stałą na pierwszym stopniu aproksymacji dla tego punktu

$$C_1 = Y_1(x)$$

gdzie:

C_1 – wartość stałej aproksymacji na pierwszym stopniu aproksymacji,

Na drugim stopniu aproksymacji, równanie wyznacza się identycznie jak poprzednio i funkcja przyjmuje postać:

wykładniczą:

$$Y_{II} = a_0 + \exp(a_1 + a_2x)$$

logarytmiczną

$$Y_{II} = a_0 + a_1 \cdot \log(a_2 + x)$$

lub prostą

$$Y_{II} = a_0 + a_1x$$

gdzie:

Y_{II} – wielkość wyjściowa zależna na drugim stopniu aproksymacji,
 a_0, a_1, a_2, a_3, a_n – współczynniki funkcji aproksymacyjnej stanowiącej model funkcji wykładniczej lub wielomianu n-tego stopnia, bądź też funkcji prostej,
 x – wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik.

Zakładając współrzędne centralnego punktu aproksymacji wyznacza się stałą na drugim stopniu aproksymacji dla tego punktu

$$C_{II} = Y_{II}(x)$$

gdzie:

C_{II} – wartość stałej aproksymacji na drugim stopniu aproksymacji,

Równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym i drugim stopniu przyjmie postać:

$$y = y_I + y_{II} - c_I$$

gdzie:

Y_I – równanie na pierwszym stopniu aproksymacji,

Y_{II} – równanie na drugim stopniu aproksymacji,

c_I – wartość stałej aproksymacji na pierwszym stopniu aproksymacji.

Na trzecim stopniu aproksymacji, równanie będące funkcją wykładniczą, wielomianem n-tego stopnia lub wykresem prostej wyznacza się identycznie jak poprzednio:

wykładniczą:

$$Y_{III} = a_0 + \exp(a_1 + a_2x)$$

logarytmiczną

$$Y_{III} = a_0 + a_1 \cdot \log(a_2 + x)$$

lub prostą

$$Y_{III} = a_0 + a_1x$$

gdzie:

Y_{III} – wielkość wyjściowa zależna na trzecim stopniu aproksymacji,

a_0, a_1, a_2, a_3, a_n – współczynniki funkcji aproksymacyjnej

x – wielkość wejściowa niezależna, czyli tzw. czynnik.

Równanie ogólne po aproksymacji na pierwszym, drugim i trzecim stopniu przyjmie postać:

$$Y = Y_I + Y_{II} + Y_{III} - (C_I + C_{II})$$

gdzie:

Y_I – równanie na pierwszym stopniu aproksymacji,

Y_{II} – równanie na drugim stopniu aproksymacji,

Y_{III} – równanie na trzecim stopniu aproksymacji,

C_I – wartość stałej aproksymacji na pierwszym stopniu aproksymacji.

C_{II} – wartość stałej aproksymacji na drugim stopniu aproksymacji.

Wszystkie analizowane parametry wejściowe niezależne są ograniczone przedziałami zmian (od ÷ do), w których poszczególne zmienne niezależne x_1, x_2, x_3 były zadawane. Można zatem przyjąć, że te poszczególne przebiegi tworzą między sobą pewną przestrzeń w której otrzymane w konsekwencji takiej aproksymacji równania są często wystarczająco dokładne [1, 7÷9].

Należy tu zaznaczyć, że w zastosowanej metodzie aproksymacji wobec centralnego punktu, przyjęto założenie, że badane parametry zmienne niezależne x_i nie posiadają między sobą interakcji bądź też ewentualne interakcje ich między sobą są mało istotne w stosunku do efektu zmian na wynik procesu pojedynczego czynnika x_i – iż nie popełniając dużego błędu można te ewentualne interakcje pominąć [1, 9].

W celu weryfikacji tego założenia po ustaleniu końcowych równań matematycznych analityczno-empirycznych wykonano dodatkowo kilka losowych doświadczeń przy dowolnie wybranych wartościach poszczególnych zmiennych x_i mieszczących się w badanych poprzednio przedziałach zmian, celowo dobranych w taki sposób, aby nie kojarzyły się te wartości z punktem centralnym aproksymacji, lecz tylko z przestrzenią wokół tego punktu, a więc przestrzenią, w której przyjmuje się, iż otrzymane równania można stosować

4. Wyniki badań

W tej części przedstawiono przykładowe dane i uzyskane na ich podstawie równania w poszczególnych węzłach technologii podczyszczania ścieków z Zakładu DREWEXiM (rysunek 1).

4.1. Koagulacja i sedymentacja grawitacyjna

Jako parametry zmienne niezależne w procesie koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej przyjęto:

x_1 – dawka odczynnika – **D** w przedziale od 0 do 1,5 [g/dm³],

x_2 – czas sedymentacji – **t** w przedziale od 0 do 6 [h],

x_3 – wartość badanego wskaźnika zanieczyszczenia w ściekach nadawanych do procesu – x_N w przedziale od 13980 do 21670 [mg/dm³].

Jako parametry wynikowe w procesie koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej przyjęto:

Y_1 – odczyn – pH [-],

Y_2 – chemiczne zapotrzebowanie tlenu – ChZT [mg O₂/dm³],

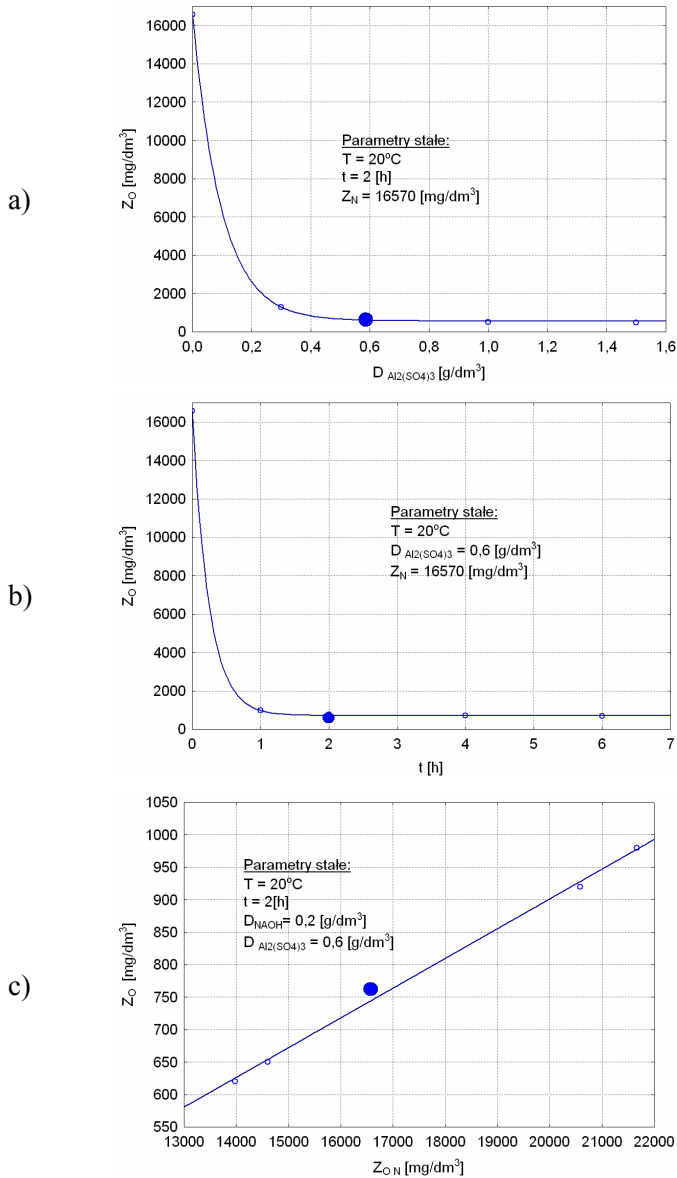
Y_3 – zawiesina ogólna – Z_O [mg/dm³],

Y_4 – ekstrakt eterowy – E_E [mg/dm³],

Y_5 – ogólny węgiel organiczny – OWO [mg C/dm³],

Y_6 – glin – Al [mg /dm³].

Na wykresach (rysunek 2) zestawiono wyniki badań wpływu dawki Al₂(SO₄)₃, czasu sedymentacji oraz stopnia zanieczyszczenia ścieków nadanych do procesu na wartość zawiesiny ogólnej w cieczy nadosadowej.



Rys. 2. Wpływ dawki koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (a), czasu sedymentacji t (b), oraz wartości zawiesiny ogólnej Z_{ON} w ściekach nadanych do procesu (c) na wartość Z_0 w cieczy nadosadowej

Fig. 2. Influence of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (a), sedimentation time t (b), end total suspension value in wastewater before process Z_{ON} (c) on the total suspension after process Z_0

Równanie aproksymacyjne po kolejnych stopniach aproksymacji przyjmowało następujące postacie:

$$Z_O(D) = 571 + \exp(9,7 - 10,3 \cdot D) \quad (1)$$

$$Z_O(D,t) = \exp(9,7 - 10,3 \cdot D) + \exp(99,7 - 4,1 \cdot t) + 681 \quad (2)$$

$$Z_O(D,t,Z_{ON}) = \exp(9,7 - 10,3 \cdot D) + \exp(99,7 - 4,1 \cdot t) + 0,05 \cdot Z_{ON} - 53 \quad (3)$$

gdzie:

Z_O – wielkość wyjściowa zależna – zawiesina ogólna [mg/dm^3],

D – wielkość wejściowa niezależna – dawka koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $0 \div 1,5$ [g/dm^3],

t – wielkość wejściowa niezależna – czas sedymentacji 0, 2, 4, 6 [h].

Z_{ON} – zawiesina ogólna w ściekach nadawanych do procesu $13980 \div 20580$ [mg/dm^3].

4.2. Filtracja grawitacyjna

Jako parametry zmienne niezależne w procesie filtracji przyjęto:

x_1 – wysokość złoża filtracyjnego – H_f w przedziale od 0 do 1,5 [m],

x_2 – średnica przeciętna ziaren złoża d_{60} w przedziale od 1,38 do 2,91 mm,

x_3 – wartość badanego wskaźnika zanieczyszczenia w ściekach nadawanych do procesu – x_N w przedziale od 250 do 910 [mg/dm^3].

Jako parametry wynikowe w procesie filtracji oznaczono:

Y_1 – chemiczne zapotrzebowanie tlenu – ChZT [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$],

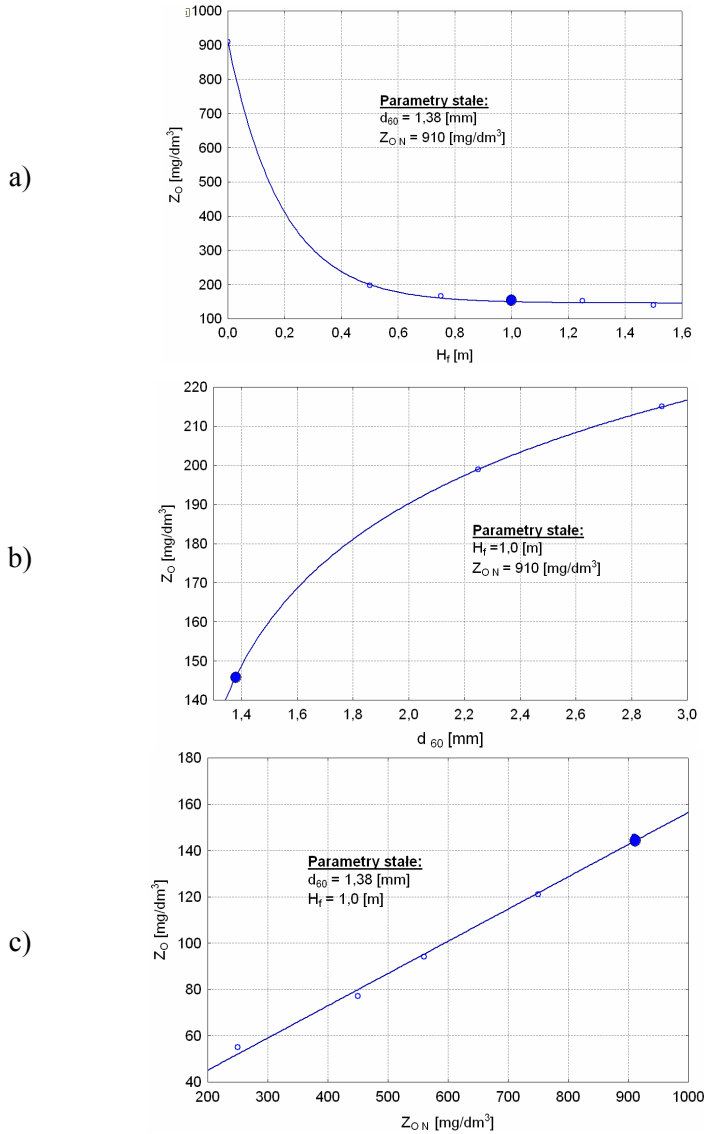
Y_2 – zawiesina ogólna – Z_O [mg/dm^3],

Y_3 – ekstrakt eterowy – E_E [mg/dm^3],

Y_4 – ogólny węgiel organiczny – OWO [$\text{mg C}/\text{dm}^3$],

Y_5 – glin – Al [mg/dm^3].

Na wykresach (rysunek 3) zestawiono wyniki badań wpływu wysokości złoża, średnicy przeciętnej ziaren złoża d_{60} oraz wartości zawiesiny ogólnej nadawanej do procesu na jakość filtratu



Rys. 3. Wpływ wysokości złoża H_f (a), średnicy ziaren złoża d_{60} (b), oraz wartości zawiesiny ogólnej nadawanej do procesu Z_{ON} (c), na wartość zawiesiny ogólnej w filtracie Z_0

Fig. 3. Influence of bed height H_f (a), grains diameter d_{60} (b), and total suspension value in wastewater before process Z_{ON} (c) on the total suspension after process in filtrate Z_0

Równanie aproksymacyjne po kolejnych stopniach aproksymacji przyjmowało następujące postacie:

$$Z_O (H_f) = 145,7 + \exp(6,6 - 5,3 \cdot H_f) \quad (4)$$

$$Z_O (H_f, d_{60}) = \exp(6,6 - 5,3 \cdot H_f) + 34 \cdot \log(d_{60} - 1,1) + 192 \quad (5)$$

$$Z_O (H_f, d_{60}, Z_{ON}) = \exp(6,6 - 5,3 \cdot H_f) + 34 \cdot \log(d_{60} - 1,1) + 0,1 \cdot Z_{ON} + 35 \quad (6)$$

gdzie:

Z_O – wielkość wyjściowa zależna – zawiesina ogólna [mg/dm^3],

H_f – wielkość wejściowa niezależna – wysokość złoża filtracyjnego [m],

d_{60} – wielkość wejściowa niezależna - średnica przeciętna ziaren złoża [mm],

Z_{ON} – zawiesina ogólna w ściekach nadawanych do procesu [mg/dm^3].

4.3. Sorpcja dynamiczna

Jako parametry zmienne niezależne w procesie sorpcji przyjęto:

x_1 – wysokość złoża węgla aktywnego – H_s w przedziale od 0 do 1,5 [m],

x_2 – średnicę przeciętną ziaren złoża d_{60} w przedziale od 1,63; do 5,45 mm,

x_3 – wartość badanego wskaźnika zanieczyszczenia w ściekach nadawanych do procesu – x_N w przedziale od 120 do 310 [mg/dm^3].

Jako parametry wynikowe w procesie sorpcji przyjęto:

Y_1 – chemiczne zapotrzebowanie tlenu - ChZT [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$],

Y_2 – zawiesina ogólna – Z_O [mg/dm^3],

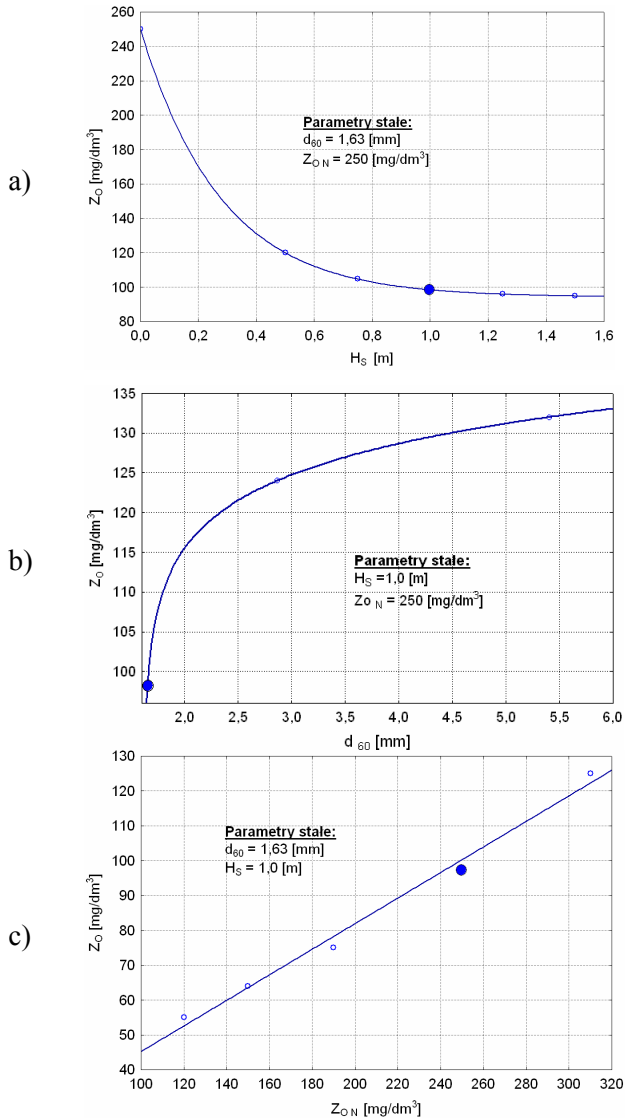
Y_3 – substancje rozpuszczone S_r [mg/dm^3]

Y_4 – ekstrakt eterowy – E_E [mg/dm^3],

Y_5 – ogólny węgiel organiczny – OWO [$\text{mg C}/\text{dm}^3$],

Y_6 – glin – Al [$\text{mg Al}/\text{dm}^3$].

Na wykresach (rysunek 4) zestawiono wyniki badań wpływu wysokości złoża węgla aktywnego, średnicy przeciętnej ziaren złoża d_{60} oraz wartości zawiesiny ogólnej nadawanej do procesu na jakość eluatu.



Rys. 4. Wpływ wysokości złoża H_s (a), wielkości średnicy ziaren d_{60} (b), oraz wartości zawiesiny ogólnej w ściekach nadawanych do procesu Z_{ON} (c) na wartość zawiesiny ogólnej Z_o w eluacie

Fig. 4. Influence of bed height H_s (a), carbon grains diameter d_{60} (b), and total suspension value in wastewater before process Z_{ON} (c) on the total suspension Z_o after process in eluate

Równanie aproksymacyjne po kolejnych stopniach aproksymacji przyjmowało następujące postacie:

$$Z_O (H_S) = 94 + \exp(5 - 3,6 \cdot H_S) \quad (7)$$

$$Z_O (H_S, d_{60}) = \exp(5 - 3,6 \cdot H_S) + 7,2 \cdot \log (d_{60} - 1,6) + 118 \quad (8)$$

$$Z_O (H_S, d_{60}, Z_{ON}) = \exp(5 - 3,6 \cdot H_S) + 7,2 \cdot \log (d_{60} - 1,6) + 0,4 \cdot Z_{ON} + 15 \quad (9)$$

gdzie:

Z_O – wielkość wyjściowa zależna – zawiesina ogólna [mg/dm^3],

H_f – wielkość wejściowa niezależna – wysokość złoża sorpcyjnego [m],

d_{60} – wielkość wejściowa niezależna – średnica przeciętna ziaren złoża [mm],

Z_{ON} – zawiesina ogólna w ściekach nadawanych do procesu [mg/dm^3],

4.4. Sedymentacja odśrodkowa

Jako parametry niezależne w procesie sedymentacji odśrodkowej przyjęto:

x_1 – czas wirowania t_w w przedziale od 0 do 10 [min],

x_2 – prędkość wirowania – n w przedziale od 0 do 5000 [min^{-1}],

x_3 – dawka oraz rodzaj flokulanta D_{FA} w przedziale od 0 do 5 [$\text{g}/\text{kg s.m.o.}$],

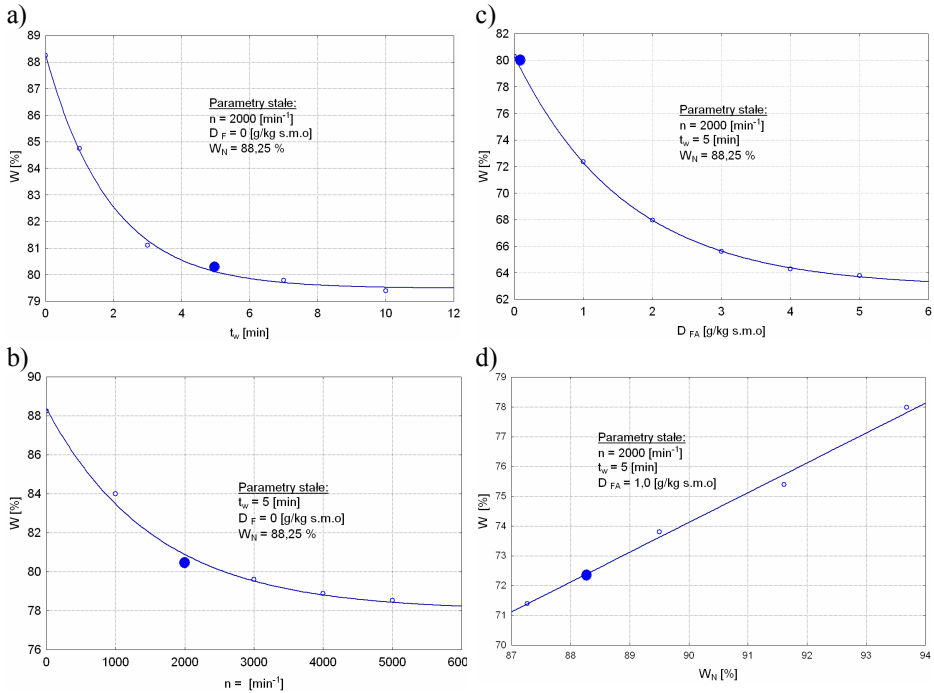
x_4 – wartość wskaźnika w osadzie trafiającym do procesu x_N w przedziale od 87,27 do 93,68 [%].

Jako parametry wynikowe oznaczono:

y_1 – uwodnienie osadu – W [%],

y_2 – zagęszczenie odcieku β [g/dm^3]

Na wykresach (rysunek 5) zestawiono wyniki badań wpływu czasu wirowania, prędkości wirowania, dawki flokulanta średnio anionowego PRAESTOL 2440 oraz uwodnienia osadu wejściowego na uwodnienie osadu po procesie sedymentacji odśrodkowej.



Rys. 5. Wpływ czasu wirowania t_w (a), prędkości wirowania n (b), dawki flokulanta D_{FA} (c), uwodnienia osadu nadanego do procesu W_N (d) na uwodnienie osadu po procesie sedymentacji odśrodkowej W

Fig. 5. Influence of rotation time t_w (a), rotation speed n (b), flocculent dose D_F (c), water content in sludge before process W_N (d) on moisture content in sludge after process W

Równanie aproksymacyjne po kolejnych stopniach aproksymacji przyjmowało następujące postacie:

$$W(t_w) = 79,5 + \exp(2,2 - 0,5 \cdot t_w) \quad (10)$$

$$W(t_w, n) = \exp(2,2 - 0,5 \cdot t_w) + \exp(2,3 - 0,6 \cdot 10^{-3} \cdot n) + 77,4 \quad (11)$$

$$W(t_w, n, D_{FA}) = \exp(2,2 - 0,5 \cdot t_w) + \exp(2,3 - 0,6 \cdot 10^{-3} \cdot n) + \exp(2,9 - 0,6 \cdot D_{FA}) + 59 \quad (12)$$

$$W(t_w, n, D_{FA}, W_N) = \exp(2,2 - 0,5 \cdot t_w) + \exp(2,3 - 0,6 \cdot 10^{-3} \cdot n) + \exp(2,9 - 0,6 \cdot D_{FA}) + W_N - 37 \quad (13)$$

gdzie:

W – parametr wynikowy – uwodnienie osadu [%],

t_w – czas wirowania [min],

n – prędkość wirowania [obr/min],

D_{FA} – dawka flokulanta anionowego [g/kg s.m.o],

W_N – uwodnienie w osadzie wejściowym [%].

5. Kompleksowy zapis modelu matematycznego analityczno-empirycznego zaproponowanego układu podczyszczania ścieków zawierających kleje organiczne

Na podstawie wszystkich wyników badań laboratoryjnych uzyskano zestaw równań opisujących wpływ poszczególnych parametrów niezależnych zmiennych w badanych przedziałach zmian na wartości parametrów wynikowych przebadanych procesów jednostkowych proponowanego układu technologicznego.

5.1. Koagulacja i sedymentacja grawitacyjna z dodatkiem $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

Odczyn pH

$$pH(D, t, pH_N) = \exp(1,0 - 0,8 \cdot D) + \exp(0,2 - 1,4 \cdot t) + 0,6 \cdot pH_N + 0,2$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$ChZT(D, t, ChZT_N) = \exp(10,5 - 5,8 \cdot D) + \exp(10,10 - 3,3 \cdot t) + 0,1 \cdot ChZT_N + 2504$$

Zawiesina ogólna

$$Z_O(D, t, Z_{ON}) = \exp(9,7 - 10,3 \cdot D) + \exp(99,7 - 4,1 \cdot t) + 0,05 \cdot Z_{ON} - 53$$

Ekstrakt eterowy

$$E_E(D, t, E_{EN}) = \exp(4,2 - 0,9 \cdot D) + \exp(3,6 - 0,8 \cdot t) + 1,1 \cdot E_{EN} - 79$$

Ogólny węgiel organiczny

$$OWO(D, t, OWO_N) = \exp(9,6 - 5,2 \cdot D) + \exp(9,5 - 2,5 \cdot t) + 0,4 \cdot OWO_N - 3824$$

Glin

$$Al(D, t, Al_N) = \exp(7,0 - 3,3 \cdot D) + \exp(6,9 - 1,9 \cdot t) + 0,6 \cdot Al_N - 500$$

5.2. Koagulacja i sedymentacja grawitacyjna z dodatkiem $Ca(OH)_2$

Odczyn pH

$$pH(D, t, pH_N) = 1,8 \cdot \log(0,02 + D) + 0,5 \cdot \log t + 0,9 \cdot pH_N + 5,9$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$ChZT(D, t, ChZT_N) = \exp(10,6 - 6,8 \cdot D) + \exp(10,6 - 3,2 \cdot t) + (0,2 \cdot ChZT_N) - 1188$$

Zawiesina ogólna

$$Z_O(D, t, Z_{ON}) = \exp(9,7 - 13,2 \cdot D) + \exp(9,7 - 5,9 \cdot t) + 0,04 \cdot Z_{ON} - 246$$

Ekstrakt eterowy

$$E_E(D, t, E_{EN}) = \exp(4,2 - 1,3 \cdot D) + \exp(3,8 - 1,0 \cdot t) + 1,0 \cdot E_{EN} - 69$$

Ogólny węgiel organiczny

$$OWO(D, t, OWO_N) = \exp(9,6 - 6,4 \cdot D) + \exp(9,6 - 3,6 \cdot t) + 0,3 \cdot OWO_N - 1369$$

Glin

$$Al(D, t, Al_N) = \exp(6,8 - 4,6 \cdot D) + \exp(6,7 - 2,5 \cdot t) + 0,6 \cdot Al_N - 329$$

5.3. Koagulacja i sedymentacja grawitacyjna z dodatkiem $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

Odczyn pH

$$pH(D, t, pH_N) = \exp(1,3 - 1,3 \cdot D) + \exp(0,7 - 2,5 \cdot t) + 0,6 \cdot pH_N - 2$$

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$ChZT(D, t, ChZT_N) = \exp(10,6 - 6,2 \cdot D) + \exp(10,5 - 3,3 \cdot t) + 0,2 \cdot ChZT_N + 345$$

Zawiesina ogólna

$$Z_O(D, t, Z_{ON}) = \exp(9,7 - 11,0 \cdot D) + \exp(9,7 - 4,0 \cdot t) + 0,5 \cdot Z_{ON} - 252$$

Ekstrakt eterowy

$$E_E(D, t, E_{EN}) = \exp(4,1 - 1,3 \cdot D) + \exp(3,6 - 1,0 \cdot t) + 1,0 \cdot E_{EN} - 63$$

Ogólny węgiel organiczny

$$OWO(D, t, OWO_N) = \exp(9,5 - 5,4 \cdot D) + \exp(9,5 - 2,9 \cdot t) + 0,4 \cdot OWO_N - 2980$$

Glin

$$Al(D, t, Al_N) = \exp(7,0 - 4,4 \cdot D) + \exp(6,9 - 3,1 \cdot t) + 0,6 \cdot Al_N - 578$$

5.4. Filtracja grawitacyjna

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$ChZT(H_f, d_{60}, ChZT_N) = \exp(8,0 - 4,9 \cdot H_f) + 44,9 \cdot \log(d_{60} - 1,1) + 0,2 \cdot ChZT_N + 1867$$

Zawiesina ogólna

$$Z_O(H_f, d_{60}, Z_{ON}) = \exp(6,6 - 5,3 \cdot H_f) + 34 \cdot \log(d_{60} - 1,1) + 0,1 \cdot Z_{ON} + 35$$

Ekstrakt eterowy

$$E_E(H_f, d_{60}, E_{EN}) = \exp(3,2 - 0,5 \cdot H_f) + 3,5 \cdot \log(d_{60} - 0,2) + 0,9 \cdot E_{EN} - 21$$

Ogólny węgiel organiczny

$$OWO(H_f, d_{60}, OWO_N) = \exp(7,1 - 0,9 \cdot H_f) + 246 \cdot \log(d_{60} - 0,2) + 1,1 \cdot OWO_N - 1447$$

Glin

$$Al(H_f, d_{60}, Al_N) = \exp(4,6 - 0,9 \cdot H_f) + 27 \cdot \log(d_{60} - 0,8) + 1,0 \cdot Al_N - 102$$

5.5. Sorpcja dynamiczna

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu

$$ChZT(H_S, d_{60}, ChZT_N) = \exp(7,6 - 2,2 \cdot H_S) + 314 \cdot \log(d_{60} + 3,2) + 0,1 \cdot ChZT_N + 686$$

Zawiesina ogólna

$$Z_O(H_S, d_{60}, Z_{ON}) = \exp(5,0 - 3,6 \cdot H_S) + 7,2 \cdot \log(d_{60} - 1,0) + 0,4 \cdot Z_{ON} + 15$$

Substancje rozpuszczone

$$S_r(H_S, d_{60}, S_{rN}) = \exp(7,9 - 3,2 \cdot H_S) + 118 \cdot \log(d_{60} - 1,6) + 0,4 \cdot S_{rN} - 206$$

Ekstrakt eterowy

$$E_E(H_S, d_{60}, E_{EN}) = \exp(2,3 - 1,1 \cdot H_S) + 0,8 \cdot d_{60} + 0,9 \cdot E_{EN} - 12$$

Ogólny węgiel organiczny

$$OWO(H_S, d_{60}, OWO_N) = \exp(7,9 - 2,4 \cdot H_S) + 15,3 \cdot \log(d_{60} - 1,2) + 0,1 \cdot OWO_N - 193$$

Glin

$$Al(H_S, d_{60}, Al_N) = \exp(4,9 - 1,4 \cdot H_S) + 6,6 \cdot \log(d_{60} - 1,5) + 1,3 \cdot Al_N - 234$$

5.6. Sedymentacja odśrodkowa

5.6.1. Z dodatkiem flokulanta anionowego

Wilgotność osadu

$$W(t_w, n, D_{FA}, W_N) = \exp(2,2 - 0,5 \cdot t_w) + \exp(2,3 - 0,6 \cdot 10^{-3} \cdot n) + \exp(2,9 - 0,6 \cdot D_{FA}) + 1,0 \cdot W_N - 37$$

Zagęszczenie odcieku

$$\beta(t_w, n, D_{FA}, \beta_N) = \exp(1,6 - 1,0 \cdot t_w) + \exp(1,9 - 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot n) + \exp(1,2 - 0,5 \cdot D_{FA}) + 0,9 \cdot \beta_N - 11$$

5.6.2. Z dodatkiem flokulanta kationowego

Wilgotność osadu

$$W(t_w, n, D_{FK}, W_N) = \exp(2,2 - 0,5 \cdot t_w) + \exp(2,3 - 0,6 \cdot 10^{-3} \cdot n) + \exp(1,5 - 0,9 \cdot D_{FK}) + 0,9 \cdot W_N - 13$$

Zagęszczenie odcieku

$$\beta(t_w, n, D_{FK}, \beta_N) = \exp(1,6 - 1,0 \cdot t_w) + \exp(1,9 - 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot n) + \exp(0,07 - 1,2 \cdot D_{FK}) + 0,9 \cdot \beta_N - 8,0$$

6. Weryfikacja równań

Celem sprawdzenia dokładności wyżej otrzymanych równań, dodatkowo wykonano badania dla dowolnie losowo wybranych wartości poszczególnych parametrów zmiennych niezależnych x_i mieszczących się w badanych poprzednio przedziałach zmian, celowo dobranych w taki sposób, aby nie kojarzyły się te wartości z punktem centralnym aproksymacji, lecz tylko z przestrzenią wokół tego punktu, a więc przestrzenią, w której przyjmuje się, iż otrzymane równania można stosować.

W tabelach poniżej przedstawiono analizy statystyczne istotności różnic parametrów wynikowych uzyskanych na podstawie doświadczeń laboratoryjnych (wykonanych w przestrzeni aproksymacyjnej, poza punktem centralnym) i obliczeń wykonanych na podstawie równań analityczno-empirycznych po procesie koagulacji z zastosowaniem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i sedymentacji grawitacyjnej (tabela 1), po procesie filtracji grawitacyjnej (tabela 2), po procesie sorpcji (tabela 3) oraz po procesie sedymentacji odśrodkowej (tabela 4).

Różnice między wartościami uzyskanymi w czasie badań laboratoryjnych oraz na podstawie wzorów są niewielkie i wynoszą od kilku do kilkunastu procent.

Dokładność równań oceniono testem t-studenta. Dla $n - 1 = 6$ stopni swobody i przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$ z tablic rozkładu t-studenta odczytano wartość graniczną t_α wynoszącą $t_{0,05} = 2,447$.

Porównując uzyskane wartości poszczególnych funkcji testowych t z wartością graniczną $t_{0,05}$ widać, że wszystkie te wartości są mniejsze od wartości granicznej.

Można więc stwierdzić, że przy 95% ufności wzory otrzymane po poszczególnych procesach są wystarczająco dokładne, a wyniki otrzymane na podstawie równań są zgodne (w przybliżeniu) z wynikami otrzymanymi w warunkach laboratoryjnych, dla badanych przedziałów zmian parametrów zmiennych niezależnych; wartości brzegowe poszczególnych parametrów można odczytać z umieszczonych w publikacji wykresów.

Tabela 1. Analiza statystyczna istotności różnic parametrów wynikowych uzyskanych na podstawie doświadczeń laboratoryjnych i obliczonych na podstawie równań analityczno-empirycznych w procesie koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej

Table 1. Statistical analysis of significance of differences between resulting parameters values got on the basis of experiments and calculated using analytical -empirical equations in coagulation and gravitational sedimentation process

Wskaźnik	Jednostka	Parametry niezależne			Równanie	Laboratorium	d	Średnia \bar{d}	Suma kwadratów $\sum d^2$	Wariancja s	Odchylenie standardowe s^2	Wartość testu t
		X_N	$D_{crit(0,05)}$	t [h]								
ChZT	mg O ₂ /dm ³	37200	0,35	1,5	9471	9480	9	68,8571	67568,00	70,08	4911,26	2,4067
		32500	0,45	1,5	6856	6910	54					
		28000	0,65	1,5	4699	4710	11					
		31200	0,85	1,5	4948	5120	172					
		42700	1,05	1,5	6971	7150	179					
		56380	1,15	1,5	9466	9470	4					
		45850	1,25	1,5	7527	7580	53					
		10250	0,35	1,5	363	410	47					
		13980	0,45	1,5	394	480	86					
		15970	0,65	1,5	439	450	11					
Z ₀	mg/dm ³	13900	0,85	1,5	348	360	12	47,29	33031,00	49,83	2482,78	2,3245
		9100	1,05	1,5	144	150	6					
		20580	1,15	1,5	632	650	18					
		21670	1,25	1,5	679	830	151					
		18200	0,35	1,5	5198	5230	32					
		20700	0,45	1,5	5138	5150	12					
		15390	0,65	1,5	3103	3310	207					
		16820	0,85	1,5	3324	3380	56					
		11300	1,05	1,5	1781	1820	39					
		14650	1,15	1,5	2681	2690	9					
OWO	mgC/dm ³	12680	1,25	1,5	2142	2350	208	80,43	92019,00	81,71	6676,82	2,4110

Tabela 2. Analiza statystyczna istotności różnic parametrów wynikowych uzyskanych na podstawie doświadczeń laboratoryjnych i obliczonych na podstawie równań analityczno-empirycznych w procesie filtracji grawitacyjnej

Table 2. Statistical analysis of significance of differences between resulting parameters values got on the basis of experiments and calculated using analytical-empirical equations in gravitational sedimentation process

Wskaźnik	Jednostka	Parametry niezależne			Równanie	Laboratorium	d	Średnia \bar{d}	Suma kwadratów $\sum d^2$	Wariancja s	Odczylenie standardowe s^2	Wartość testu t
		X_N	H_f	d_{60}								
ChZT	mg O ₂ /dm ³	6070	0,60	2,25	3411	3630	219	78,14	91907,00	83,80	7023,27	2,2840
		4990	0,75	2,91	3094	3120	26					
		4800	0,85	2,25	3014	3210	196					
		5450	0,95	2,91	3155	3180	25					
		5720	1,10	2,25	3194	3210	16					
		4320	1,20	2,91	2877	2940	63					
		3200	1,30	2,25	2608	2610	2					
		910	0,60	2,25	195	210	15					
		560	0,75	2,91	136	140	4					
		250	0,85	2,25	80	150	70					
Z ₀	mg/dm ³	450	0,95	2,91	111	120	9	18,57	5664,00	21,55	464,24	2,1113
		750	1,10	2,25	143	140	3					
		310	1,20	2,91	88	105	17					
		150	1,30	2,25	58	70	12					
		2590	0,60	2,25	2090	2130	40					
		2100	0,75	2,91	1508	1610	102					
		1950	0,85	2,25	1264	1280	16					
		2410	0,95	2,91	1733	1750	17					
		2490	1,10	2,25	1721	1730	9					
		2840	1,20	2,91	2083	2110	27					
3780	1,30	2,25	3015	3190	175							
OWO	mgC/dm ³							55,14	43984,00	56,94	3242,69	2,3720

Tabela 3. Analiza statystyczna istotności różnic parametrów wynikowych uzyskanych na podstawie doświadczeń laboratoryjnych i obliczonych na podstawie równań analityczno-empirycznych w procesie sorpcji dynamicznej

Table 3. Statistical analysis of significance of differences between resulting parameters values got on the basis of experiments and calculated using analytical-empirical equations in dynamic sorption process

Wskaźnik	Jednostka	Parametry niezależne			Równanie	Laboratorium	d	Średnia \bar{d}	Suma kwadratów $\sum d^2$	Wariancja s	Odechylenie standardowe s^2	Wartość testu t
		X_N	H_s	d_{60}								
CHZT	mg O ₂ /dm ³	3200	0,60	2,88	1812	1830	18	53,71	42762,00	56,78	3223,63	2,3174
		4320	0,75	5,45	1846	1890	44					
		3460	0,85	2,88	1625	1630	5					
		3180	0,95	5,45	1583	1650	67					
		3680	1,10	2,88	1526	1710	184					
		4420	1,20	5,45	1626	1670	44					
		4810	1,30	2,88	1596	1610	14					
		250	0,60	2,88	125	130	5					
Z ₀	mg/dm ³	310	0,75	5,45	143	240	97	26,14	11419,00	30,79	947,84	2,0800
		150	0,85	2,88	78	90	12					
		120	0,95	5,45	68	70	2					
		190	1,10	2,88	88	100	12					
		110	1,20	5,45	62	80	18					
		90	1,30	2,88	50	87	37					
		3860	0,60	2,88	1733	1750	17					
		4320	0,75	5,45	1813	1830	17					
Sr	mg/dm ³	4180	0,85	2,88	1632	1350	282	87,43	110356,00	90,12	8121,39	2,3764
		3350	0,95	5,45	1312	1260	52					
		2980	1,10	2,88	1060	1050	10					
		2180	1,20	5,45	779	890	111					
		1900	1,30	2,88	597	720	123					

Tabela 3. cd.

Table 3. cont.

Wskaźnik	Jednostka	Parametry niezależne			Równanie	Laboratorium	d	Średnia \bar{d}	Suma kwadratów $\sum d^2$	Wariancja s	Odchylenie standardowe s^2	Wartość testu t
		X_N	H_s	d_{60}								
F _F	mg/dm ³	27	0,60	2,88	22	20	2	3,43	168,00	3,50	12,24	2,4000
		70	0,75	5,45	65	66	1					
		46	0,85	2,88	39	40	1					
		71	0,95	5,45	65	65	0					
		49	1,10	2,88	41	52	11					
		61	1,20	5,45	55	59	4					
		55	1,30	2,88	47	52	5					
OWO	mg C/dm ³	2840	0,60	2,88	760	770	10	44,86	30722,00	48,75	2376,69	2,2538
		3780	0,75	5,45	688	530	158					
		3070	0,85	2,88	506	510	4					
		2490	0,95	5,45	371	320	51					
		3430	1,10	2,88	396	420	24					
		2610	1,20	5,45	266	310	44					
		2250	1,30	2,88	187	210	23					
Al	mg/dm ³	296	0,60	2,88	221	215	6	29,29	12065,00	29,43	865,92	2,4378
		365	0,75	5,45	304	310	6					
		336	0,85	2,88	256	270	14					
		279	0,95	5,45	178	110	68					
		340	1,10	2,88	249	330	81					
		210	1,20	5,45	75	99	24					
		180	1,30	2,88	29	35	6					

Tabela 4. Analiza statystyczna istotności różnic parametrów wynikowych uzyskanych na podstawie doświadczeń laboratoryjnych i obliczonych na podstawie równań analityczno-empirycznych w procesie sedimentacji odśrodkowej

Table 4. Statistical analysis of significance of differences between resulting parameters values got on the basis of experiments and calculated using analytical -empirical equations in centrifugal sedimentation process

Wskaźnik	Jednostka	Parametry niezależne				Równanie	Laboratorium	d	Średnia \bar{d}	Suma kwadratów $\sum d^2$	Wariancja s	Odechylenie standardowe s^2	Wartość testu t
		X_N	D_{FA}	n	t								
Uwodnienie osadów W	mg/dm ³	88,25	1	2500	3	64,74	64,95	0	0,23	0,81	0,25	0,06	2,2930
		89,5	1	3500	3	65,00	64,82	0					
		91,61	1	4500	3	66,59	66,50	0					
		87,27	1	2500	3	63,76	63,80	0					
		93,68	1	3500	3	69,19	68,40	1					
		86,80	1	4500	3	61,78	62,10	0					
		86,10	1	2500	7	61,00	61,00	0					
Zagęszczenie odcieku β	mg C/dm ³	8,51	1	2500	3	1,27	1,20	0	0,19	0,55	0,21	0,04	2,1963
		9,23	1	3500	3	1,17	1,20	0					
		10,15	1	4500	3	1,57	1,35	0					
		7,16	1	2500	3	0,04	0,06	0					
		11,39	1	3500	3	3,14	3,25	0					
		13,50	1	4500	3	4,63	4,82	0					
		12,10	1	2500	7	4,28	4,95	1					

Literatura

1. **Anielak A.M.:** *Analityczno-empiryczne kryterium filtracji ciśnieniowej i rotacyjnej*. Praca doktorska, promotor prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch, Politechnika Śląska 1983.
2. **Królikowski A. J., Bartkowska I., Oredowska M.:** *Gospodarka wodno-ściekowa w zakładach przemysłowych*. Wydawnictwo Politechniki Białostockiej. Białystok 1991.
3. **Królikowski A. J.:** *Gospodarka wodno-ściekowa na obszarach niezurbanizowanych*. Wydawnictwo Politechniki Białostockiej. 1994.
4. **Królikowski A. J.:** *Pozyskiwanie i uzdatnianie wody*. NOT, Łódź 1993.
5. **Królikowski A. J.:** *Problemy zaopatrzenia w wodę*. Wydawnictwo Politechniki Białostockiej. Białystok 1990.
6. **Magrel L.:** *Uzdatnianie wody i oczyszczanie ścieków, urządzenia, procesy, metody*. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 2000.
7. **Piecuch T., Anielak A.M.:** *Analityczno-empiryczne kryterium filtracji ciśnieniowej i odśrodkowej zawiesiny poflotacyjnych odpadów cynku i ołowiu*. Archiwum Górnictwa Tom 29, Zeszyt 3, s. 405-432, 1984.
8. **Piecuch T., Anielak A.M.:** *Vergleich der Entwässerung bei Druck und Zentrifugalfiltration mit Statistischen Modellen*. Chemische Technik, Leipzig 1987.
9. **Piekarski J.:** *Opracowanie technologii oczyszczania ścieków przemysłowych pochodzących z produkcji płyt wiórowych*. Praca doktorska, promotor prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch, Politechnika Warszawska. Warszawa 2000.
10. **Żuchowicki W., Janusz P.:** *Współczesne spojrzenie na nowoczesne techniki oszczędzania wody*. Materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowo – Technicznej pt. współczesne problemy gospodarki wodno – ściekowej, s. 509-514, Koszalin – Kołobrzeg 97.
11. **Dąbrowski T.:** *Oczyszczanie ścieków z zakładu przetwórstwa ryb*. Praca doktorska. Promotor prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch. Politechnika Warszawska. Warszawa 2004.

Mathematical Description of Wastewater Containing Glue Treatment Technology

Abstract

More and more industrial plants aims to use simple and the most economic system of water usage, so called „closed system”. Working of this system consists in second utilization of once already used water and only small quantities are added to water

once taken. Such solutions are very profitable for the whole ecosystem, because they do not violate the supplies of water and do not pollute with their wastes.

Since 2001 the Division of Water-Sludge Technology and Waste Utilization of Koszalin University of Technology tied co-operation with DREWEXiM Plant which produces windows and doors and other wooden elements situated in Nowe Bielice near Koszalin in order to work out technology of Wastewater from this plant treatment.

Wastewater – the object of investigations come into being during rinsing of glue installations and first of all rollers transferring glue onto wooden elements. On the basis of many identification investigations technological arrangement of wastewater pre-treatment presented in fig. 1. was proposed.

The paper presents results of mathematical analysis of laboratory research results on wastewater from glue processing treatment technology which includes following unit processes: coagulation and sedimentation, filtration, sorption and centrifugal sedimentation. Each node of technology presented in figure 1 was researched in laboratory scale. Results of this research were mathematically analyzed using central point method, developed by Prof. Tadeusz Piecuch. After analysis set of mathematical equations describing influence of tested independent parameters on resulting parameters was gained, presented in chapter 5 of this paper.

After establishing final analytical - empirical mathematical equations several random experiments were executed at randomly selected values of individual x_i variables within studied ranges of changes, on purpose selected in such way so that these values do not mate with central point of approximation, but only with space around this point, and so with the space in which it is assumed that received equations may be applied and compare them with calculations made on the basis of earlier received equations. Differences between values got during laboratory investigations and on the basis of formulae are small and are from several to a dozen or so percent.

Accuracy of equations was estimated with the t-studenta test. For $n - 1 = 6$ degrees of freedom and at significance level $\alpha = 0,05$ from tables of the t-student distribution the value border t_α was read: $t_{0,05} = 2,447$.

Comparing reached values of individual test functions t with value border $t_{0,05}$ one can see that all these values are smaller than the border value.

So it can be affirmed that equations are received after individual processes sufficiently accurate at 95% of trust, and the results received on the basis of equations are compatible (in approximation) with results received in laboratory conditions.

Analysis of differences between test results and mathematical results allows to state that presented mathematical analytical and empirical description of wastewater containing glue treatment technology is precise enough after transferring it from laboratory scale. Therefore it is possible to describe mathematically processes used in this installation, and what follows, it is possible to simulate these processes and predict results of their work. This mathematical analytical and empirical description may be extended by introduction of new parameters (chemical reagents, flocculants or sorbents) broadening its usage range, as well as prediction of results in other treatment installations of similar wastewater in similar plants.

Opis odwadniania zawiesiny zrzutowej po wirówce filtracyjno-sedymentacyjnej BIRDA modelem SØRENSENA

*Michał Palica, Aneta Grotek,
Magdalena Gruca, Jan Niemirowski
Politechnika Śląska, Gliwice*

1. Wstęp

Nowoczesne technologie odzysku węgla z flotokonzentratów opierają się zwykle na intensywnych metodach separacji fazowej, zwłaszcza na dekantacji lub filtracji wirowej, ewentualnie filtracji ciśnieniowej z pominięciem lub znaczącym ograniczeniem węzła suszenia. Ze względu na duże strumienie mediów ma to decydujące znaczenie w rachunku kosztów. Niestety po wirówkach filtracyjnych lub dekantacyjnych generowana jest zawiesina zrzutowa, zawierająca najmniejsze frakcje ciała stałego (węgla), które nie są zatrzymywane w trakcie separacji. Ponieważ koncentracja tych frakcji rośnie z czasem, a do niektórych operacji czy procesów wymagana jest faza ciekła o określonej (bardzo niskiej) zawartości fazy stałej, taka zawiesinę należy traktować jako uciążliwy odpad i cyklicznie odprowadzać z produkcji. W ten sposób nie tylko muszą być ponoszone koszty uzupełniania wody obiegowej, ale ciało stałe, zawierające ponad 80% węgla, które mogłoby być użyte jako paliwo, jest bezpowrotnie tracone. Dodatkowym problemem, związanym z ekologią, jest konieczność deponowania takich zrzutów.

W wypadku filtrowania flotokonzentratów na filtrach próżniowych lub na prasach filtracyjnych uzyskany filtrat jest zwykle na tyle klarowny, że może być zwracany do obiegu, natomiast przy dużych strumieniach flotokonzentratów użycie metod o stosunkowo małych modułach napędowych procesu (czyli niskich ΔP) staje się nieracjonalne ze względu na konieczność użycia dużej ilości takich urządzeń. Zdecydowaną przewagę ma wówczas metoda filtracji lub dekantacji wirowej, jednak o jej użyciu decyduje rachunek kosztów (głównie

koszty inwestycyjne urządzeń odwadniających, a więc dekantera czy wirówki filtracyjnej). Jak podano w [1], prócz użycia intensywnych metod odwadniania istnieje jeszcze możliwość przyspieszenia rozdziału poprzez modyfikację składu ziarnowego zawiesiny np. poprzez użycie flokulantów, przez co separacja staje się łatwiejsza. Ponieważ strumienie poddawane przeróbce są bardzo duże (odpowiadają one strumieniom flotokoncentratu pomniejszonym o ilość odzyskanego po wirówce wilgotnego ciała stałego), a koncentracje ciała stałego relatywnie niskie (rzędu kilku procent) pojawia się jeszcze jedna możliwość zmniejszenia kosztów wężła odzysku ciała stałego z zawiesiny zrzutowej, poprzez zmniejszenie ilości zawiesiny zrzutowej do urządzeń separujących fazy mechanicznie. Można to zrealizować poprzez skierowanie strumienia zrzutu do odstojnika i poddawanie separacji (np. na drodze filtracji ciśnieniowej czy wirowej) szlamu lub zawiesiny zagęszczonej i powtórny użyciu cieczy klarownej w obiegu technologicznym. Wreszcie można metody te skojarzyć, np. kierować do odstojnika zawiesinę zrzutową, do której dodawany byłby flokulant i filtrować szlam po odstojniku. W każdym wypadku należy wcześniej zebrać dane, które pozwolą ocenić możliwości techniczne zmiany technologii. Do danych tych należą m.in.:

- właściwości fizyczne zawiesiny zrzutowej, czyli gęstość zawiesiny, filtratu, ciała stałego, koncentracja fazy stałej, zawartość soli w odzyskanej fazie stałej i w filtracie, klarowność filtratu przy różnych sposobach rozdziału fazowego, pH zawiesiny;
- własności sedymentacyjne i skład ziarnowy, w tym czas krytyczny sedymentacji, średnia średnica arytmetyczna, kształt ziaren;
- własności filtracyjne, w tym stała filtracji klasycznej przy różnych różnicach ciśnień, porowatość graniczna, współczynnik podatności porowatości na ciśnienie procesowe, współczynnik ściśliwości, opór właściwy i wilgotność osadu po długim czasie kompresji itp.

Podstawową kwestią w badaniach jest stwierdzenia, czy proces separacji odpowiada tzw. filtracji osadowej, czy też występuje jakiś inny mechanizm rozdziału [2],[3] oraz wyznaczenie tzw. parametrów filtracyjnych, niezbędnych w modelowaniu procesu i przenoszeniu skali. Modelowanie pozwala określić ilość filtratu i powstałego osadu dla zadanego ciśnienia i czasu rozdziału, zarówno w trakcie filtracji, jak i w strefie kompresji osadu podczas periodycznej filtracji ciśnieniowej. Ponieważ dotyczy ono wyłącznie określonej zawiesiny, wymaga to przeprowadzenia odrębnych badań dla każdej z analizowanych zawiesin, zarówno pierwotnych, jak i z dodatkiem flokulantu. Niezależnie od tego trzeba wiedzieć, w jakiej fazie procesu pobierano zawiesinę do badań, jako że inne właściwości ma zawiesina bezpośrednio po wymianie wody obiegowej, a inne w momencie, gdy ilość ciała stałego w zasadzie uniemożliwia jej dalsze

użycie. W niniejszej pracy zebrano dane pozwalające na modelowanie procesu dla dwu dostaw zawiesiny zrzutowej bez dodatku flokulantu (nazwanych jako „Dostawa I” i „Dostawa II”) oraz dla dostawy I i II z dodatkiem flokulantów Magnaflog 336, Magnaflog 333, Magnaflog 156 i Magnaflog 919. Sposób preparowania flokulantów, ich rodzaj i dawka wynikały z danych firmy CIBA [4] oraz informacji uzyskanej od dr hab. inż. Andrzeja Gierczyckiego [5].

2. Cel i zakres badań

Celem badań było stwierdzenie, czy zawiesina zrzutowa po wirówce sedymentacyjnej BIRDa zawierająca bardzo drobne ziarna może być separowana mechanicznie na drodze filtracji ciśnieniowej. W wypadku pozytywnej odpowiedzi na tak postawione pytanie kolejnymi etapami badań były dobór przegrody filtracyjnej, wyznaczenie parametrów niezbędnych w modelowaniu procesu rozdziału oraz sprawdzenie, czy używany obecnie dla zawiesiny flotokonzentrat flokulant Magnaflog 336 firmy Ciba jest właściwie dobrany. Ponadto kolejnymi zadaniami było określenie skrajnych możliwości odwodnienia uzyskanego osadu (przy zadanej różnicy ciśnień i długim czasie filtracji) oraz przeprowadzenie szeregu badań dodatkowych i pomocniczych, w tym analiz ziarnowych, testów sedymentacyjnych, zdjęć mikroskopowych, pH zawiesiny, zawartości soli w filtracie i popiołu w cieple stałym. Ze względu na obszerny zakres badań część z nich jest kompletna, część niepełna, np. modelowanie ograniczono dla 6 zawiesin: jednej pierwotnej (dostawa I), trzech dla dostawy I z dodatkiem Magnaflog (336, 156 i 919) oraz dwu dla dostawy II z dodatkiem Magnaflog 336 i 333, zaś parametry filtracyjne określono doświadczalnie dla wszystkich serii pomiarowych. Należy tu też dodać, że analizę ziarnową zawiesiny z dostawy II (bez flokulantów) dokonano po zakończeniu badań (po około 3 miesiącach od dostawy), a zawiesiny z dostawy I bez flokulantów również około 2 miesiące po dostawie. Wykazano, że czas przechowywania zawiesiny wpływa na jej skład ziarnowy.

Przyjęto, by badania każdej z zawiesin opierały się o 14-17 pełnych charakterystyk filtracyjnych (dla dostawy I świeżej przeprowadzono 21 testów) w zakresie ciśnień $0,1 \div 2,0$ MPa. Większość serii to 15-16 testów. Dla każdej z badanych zawiesin (bez i z dodatkiem flokulantów) określono ponadto udział masowy ciała stałego w zawieszynie wraz z solą (u_z), gęstość zawiesziny (ρ_z), gęstość filtratu z solą (ρ_f), udział masowy soli w filtracie (u_s), wilgotność końcową osadu (w_k), wilgotność końcową osadu skorygowaną o zawartość soli w filtracie (w_k^*), udziały masowe ciała stałego w plackach bez (u_{pl}), i z korektą na zawartość soli (u_{pl}^*) i grubość placka. Dla prostoliniowego odcinka charakterystyki wyznaczano metodą najmniejszych kwadratów stałą filtracji K , stałą zmodyfi-

kowana K' oraz stała C , przy czym stwierdzono, że filtracja przebiega zgodnie z modelem filtracji osadowej [2, 6], a równanie charakterystyki filtracji ma postać:

$$\frac{V}{F} = K \frac{\tau}{V/F} + C \quad (1)$$

Niezależnie od podanych tu badań prowadzono też określone badania dodatkowe i pomocnicze zgodnie z metodyką opisaną we wcześniejszych pracach, w tym w [7] i [8]. Pełny opis aktualnych modyfikacji tej metodyki znajduje się w [9], wyniki modelowania w [10].

3. Wyniki pomiarów i obliczeń

Konstrukcja filtru testowego i karta analogowa umożliwiają bezpośrednio komputerowe uzyskiwanie charakterystyk (1) oraz charakterystyk

$$\frac{V}{F} = f(\tau) \quad (2)$$

Dla filtracji klasycznej przebieg funkcji (2) jest paraboliczny, a stałe K i C zależności (1) wynoszą:

$$K = \frac{2\Delta P^{1-s}}{\alpha_m' \eta C_A} \quad (3)$$

$$C = -\frac{2r}{C_A} \quad (4)$$

przy czym przyjmuje się, że tzw. masowy współczynnik oporu osadu występujący w K zmienia się z ciśnieniem zgodnie z równaniem Sperry'ego

$$\alpha_m = \alpha_m' \Delta P^s \left[\frac{m}{kg} \right] \quad (5)$$

Podobną zależność wykazuje funkcja opisująca przepuszczalność osadu

$$\alpha_v = \alpha_v' \Delta P^s \left[\frac{1}{m^2} \right] \quad (6)$$

formalnie związana z (5) poprzez C_A

$$\alpha_m = \alpha_v C_A = \alpha_v u_z \rho_z \quad (7)$$

Ponieważ często w czasie testów używa się zawieszin, w których u_z i ρ_z wykazują pewną zmienność, korelowanie funkcji

$$K = f(\Delta P) \quad (8)$$

lepiej prowadzić dla skorygowanych stałych K'

$$K' = Ku_z \rho_z \quad (9)$$

Korelacja taka umożliwiła wyznaczenie w układzie podwójnie logarytmicznym wartości współczynnika ściśliwości osadu s wg Sperry'ego:

$$\log K' = \log \frac{2}{\alpha_m \eta} + (1-s) \log \Delta P \quad (10)$$

przy czym wymaga to prowadzenia testów filtracyjnych w tej samej temperaturze i dla tej samej zawiesiny (w której może zmieniać się u_z i ρ_z), ale przy różnych ciśnieniach.

Współczynnik ściśliwości osadu można też opisać innymi równaniami, np. Tillera i Leu [11], spełniającymi warunek graniczny dla $\Delta P = 0$

$$\alpha = \alpha_m = \alpha_0 \left(1 + \frac{\Delta P}{P_a} \right)^s \left[\frac{m}{kg} \right] \quad (11)$$

w którym P_a – to tzw. współczynnik skali ($P_a = 0,005$ MPa [12]). Prawie zawsze s wyliczone wzorem (11) jest większe od s liczonego zależnościami (5) czy (6), ale te dwie ostatnie pozwalają przyjąć s jako startowe w obliczeniach numerycznych ([3], [12]). Zależność (11) przekształcono do postaci:

$$\alpha_v = \frac{\alpha_m}{u_z \rho_z} = \frac{\alpha_0 \left(1 + \frac{\Delta P}{P_a} \right)^s}{u_z \rho_z} \quad (12)$$

w której

$$\alpha_v = \frac{2\Delta P}{Kz\eta} \quad (13)$$

wyznaczono dla każdego testu. Posłużyła ona do eksperymentalnego sporządzenia funkcji $\alpha_v = f(\Delta P)$ i określenia s wg Tillera i Leu 11.

Parametr „ z ” oznaczający stosunek objętości utworzonego placka do objętości uzyskanego filtratu liczonego jako:

$$z = \frac{U_z}{\bar{\varepsilon}(U_{pl} - U_z)} \quad (14)$$

gdzie $\bar{\varepsilon}$ - współczynnik porowatości osadu dla ciśnienia równego 80% wartości ΔP [12], przy czym

$$U = \frac{u}{1-u} \quad (15)$$

u – udział masowy ciała stałego w zawieszynie (u_z) lub placku (u_{pl}).

Jeśli określona jest wilgotność końcowa placka w_{pl} , to

$$u_{pl} = 1 - w_{pl} \quad (16)$$

Opór przegrody, kolejny parametr niezbędny w modelowaniu, a wyznaczany doświadczalnie na podstawie charakterystyki filtracji wynosi:

$$R_p = \frac{C\Delta P}{K\eta} \quad (17)$$

Zakłada się dla R_p , że opór przegrody zmienia się z ciśnieniem podobnie, jak opór osadu, tzn. rośnie z ΔP . Należy tu jednak zaznaczyć, że na dokładność określenia R_p nakłada się dokładność wyznaczania C , ΔP i K , a więc można wówczas oczekiwać, że wystąpi większy rozrzut punktów doświadczalnych, niż dla parametrów wyznaczanych bezpośrednio.

Kolejnym elementem różniącym wcześniejsze prace związane z odwadnianiem flotokonzentratów z danymi prezentowanymi w niniejszym opracowaniu jest uwzględnienie w tym ostatnim zawartości soli w filtracie i placku.

Ponieważ w oznaczaniu wilgotności osadu użyto metody wagowej i suszenia, obliczony w taki sposób rezultat obejmował ciało stałe i sól zawarte w filtracie wypełniającym pory osadu

$$w_{pl} = 1 - \frac{m_{pls}}{m_{plw}} = 1 - u_{pl} \quad (18)$$

gdzie:

m_{pls} – masa placka po suszeniu,

m_{plw} – masa placka wilgotnego

Przyjmując dla filtratu stałą wartość rozpuszczonych w nim soli (również wyznaczoną metodą ważenia i suszenia) i pełną czystość filtratu

$$w_{pl}^* = 1 - u_{pl}^* = \frac{w_{pl}}{1 - w_{pl} \frac{u_s}{1 - u_s}} \quad (19)$$

gdzie:

$$u_{pl}^* = u_{pl} - \frac{u_s}{1 - u_s} w_{pl} \quad (20)$$

u_s – udział masowy soli w filtracie

Porowatość osadu określano jako:

$$\varepsilon = \frac{1 - u_{pl}}{\frac{\rho_f}{1 - u_{pl}} + \frac{u_{pl}}{\rho_s}} \quad (21)$$

Udział masy ciała stałego w zawieszynie

$$u_z = \frac{m_{ns}}{m_{nw}} \quad (22)$$

gdzie:

m_{ns} – masa naważki po wysuszeniu próbki,
 m_{nw} – masa naważki przed suszeniem próbki.

Korekty na zawartość soli w zawieszynie można dokonać jako:

$$u_z^* = \frac{u_z - u_s}{1 - u_s} \quad (23)$$

Udział masy soli:

$$u_s = \frac{(m_{ns})_f}{(m_{nm})_f} \quad (24)$$

gdzie:

$(m_{ns})_f$ – masa naważki filtratu po suszeniu próbki,
 $(m_{nm})_f$ – masa naważki filtratu przed suszeniem próbki.

Porowatość graniczną ε_0 i współczynnik podatności porowatości na różnicę ciśnień określono innym równaniem Tillera i Leu [11]:

$$(1 - \varepsilon) = (1 - \varepsilon_0) \left(1 + \frac{\Delta P}{P_a} \right)^\beta \quad (25)$$

Wilgotność końcową osadu po długim czasie filtracji (obejmującym strefę filtracji klasycznej i kompresji placka) korelowano równaniem eksperymentalnym

$$w_{pl} = \exp A\Delta P^B + C \quad (26)$$

Charakterystyki sedymentacyjne sporządzono w układzie Foust'a:

$$\ln \frac{h - h_\infty}{h_0 - h_\infty} = f(\tau) \quad (27)$$

Wszystkie prezentowane jako przykładowe dane pomiarowe i obliczeniowe dotyczą tkaniny importowanej o symbolu 71-2183, którą dobrano w wyniku testu tkanin ([9], [10]).

Określono też zawartość popiołu wraz z solami w wysuszonych próbkach płacka pofiltracyjnego jako

$$\lambda = \frac{m_{\text{po prażeniu}}}{m_{\text{przed prażeniem}}} \quad (28)$$

gdzie:

$m_{\text{po prażeniu}}$ – masa naważki po wyprażeniu próbki

$m_{\text{przed prażeniem}}$ – masa naważki suchej przed prażeniem próbki oraz pH zawiesiny.

Wartości λ i pH dla kolejnych oznaczeń były bardzo zbliżone. Wreszcie badano też skład ziarnowy zawiesin bez i z flokulantami na analizatorze ziarnowym Analysette-22 firmy FRITSCH w zakresie $0,10 \div 1227 \mu\text{m}$.

W tabeli 1 zamieszczono przykładowo pełne zestawienia danych dla dostawy I zawiesiny świeżej, zaś na rysunku 1 charakterystyki doświadczalne odpowiadające danym tabeli 1.

Dla pozostałych zawiesin bez i z dodatkiem flokulantów przebieg charakterystyk jest podobny.

Na podstawie danych tabeli 1 sporządzono zależność $K' = f(\Delta P)$, którą pokazano na rysunku 2, natomiast na podstawie wartości w_k i w_k^* – zależności $w_k = f(\Delta P)$, $w_k^* = f(\Delta P)$ (rysunki 3 i 4).

Jak widać, przebiegi dwu ostatnich wykresów są bardzo zbliżone, co jest zresztą oczywiste ze względu na bardzo małe ilości soli w filtracji. Również przebiegi funkcji w_k , $w_k^* = f(\Delta P)$ dla innych zawiesin są bardzo podobne.

Na kolejnym rysunku 5 przedstawiono zależność $\varepsilon = f(\Delta P)$, na podstawie której wyznaczono ε_0 i β , a na rysunku 6 zależność $\alpha = f(\Delta P)$ zgodnie z równaniem (11).

Dla pozostałych zawiesin bez i z dodatkiem flokulantów przebieg charakterystyk jest podobny.

Na podstawie danych tabeli 1 sporządzono zależność $K' = f(\Delta P)$, którą pokazano na rysunku 2, natomiast na podstawie wartości w_k i w_k^* – zależności $w_k = f(\Delta P)$, $w_k^* = f(\Delta P)$ (rysunki 3 i 4).

Tabela 1. Zestawienie wyników doświadczalnych filtracji ciśnieniowej zawiesiny świeżej dostawy I
 ($u_s = 0,0441$, $\rho_s = 1012,3 \text{ kg/m}^3$, $\rho_f = 1000$, $l \text{ kg/m}^3$, $u_s = 0,0036$, $\text{pH} = 7,86$)

Table 1. Pressure filtration results for fresh suspension of supply I

L.p.	Cisnienie filtracji odczytana z manom. ΔP [MPa]	Cisnienie filtracji ΔP [MPa]	Wilgotność końcowa osadu w_k [kg H ₂ O/kg]	Wilgotność końcowa osadu w_k^* [kg H ₂ O/kg]	Udział masowy ciała stałego w placku u_{pl} [kg/kg]	Udział masowy ciała stałego w placku u_{pl}^* [kg/kg]	Grubość placka filtracyjnego [m]	Stała filtracji $K \cdot 10^5$ [m ² /s]	Stała filtracji $K \cdot 10^3$ [kg/ms]	Stała filtracji $C \cdot 10^3$ [m ³ /m ²]
1	0,05	0,0912	0,4586	0,4593	0,5414	0,5398	0,00572	0,4995	0,2229	20,7982
2	0,08	0,1821	0,4314	0,4321	0,5685	0,5670	0,00570	0,9000	0,4016	22,9060
3	0,12	0,2873	0,3999	0,3999	0,6201	0,6187	0,00567	1,3460	0,6006	21,0639
4	0,15	0,4441	0,3691	0,3695	0,6309	0,6296	0,00565	1,7198	0,7674	23,3734
5	0,18	0,5457	0,3648	0,3653	0,6352	0,6339	0,00559	2,2302	0,9952	24,6748
6	0,21	0,6834	0,3528	0,3533	0,6471	0,6458	0,00557	2,2935	1,0234	20,0898
7	0,24	0,7631	0,3561	0,3566	0,6438	0,6425	0,00552	2,6802	1,1960	20,7580
8	0,26	0,8385	0,3491	0,3494	0,6510	0,6497	0,00551	2,7973	1,2483	22,4350
9	0,28	0,9419	0,3502	0,3507	0,6497	0,6485	0,00549	2,9534	1,3179	19,8212
10	0,31	1,0455	0,3421	0,3425	0,6579	0,6566	0,00545	3,0354	1,3545	24,7622

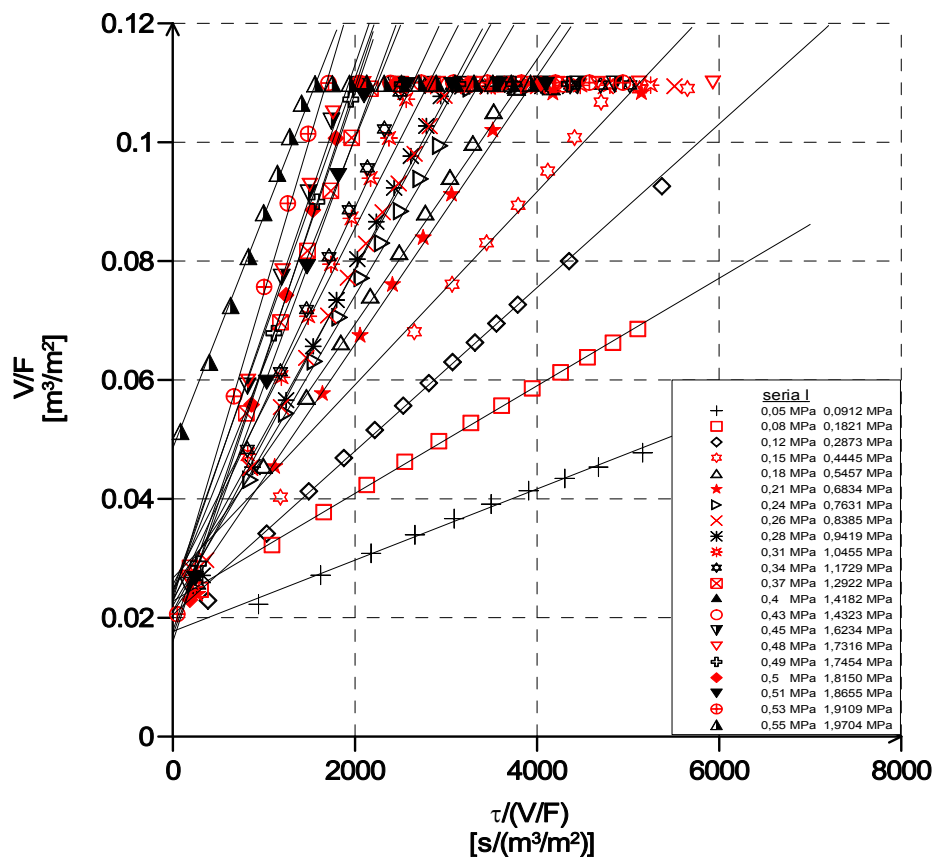
*zawartość ciała stałego bez rozpuszczonych soli

Tabela 1. cd. Zestawienie wyników doświadczalnych filtracji ciśnieniowej zawiesiny świeżej dostawy I
 ($u_e = 0,0441$, $\rho_z = 1012,3 \text{ kg/m}^3$, $\rho_f = 1000$, 1 kg/m^3 , $u_e = 0,0036$, $\text{pH} = 7,86$)

Table 1. cont. Pressure filtration results for fresh suspension of supply I

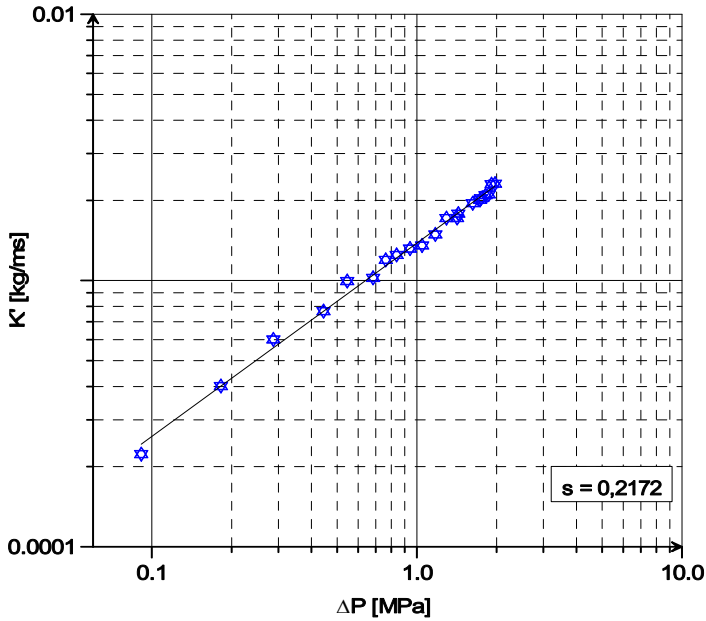
L.p.	Cisnienie filtracji odczytana z manom. ΔP [MPa]	Cisnienie filtracji ΔP [MPa]	Wilgotność końcowa osadu w_k [kg H ₂ O/kg]	Wilgotność końcowa osadu w_k^* [kg H ₂ O/kg]	Udział masowy ciała stałego w płacku u_{pl} [kg/kg]	Udział masowy ciała stałego w płacku u_{pl}^* [kg/kg]	Grubość płacka filtracyjnego [m]	Stała filtracji $K \cdot 10^5$ [m ² /s]	Stała filtracji $K \cdot 10^3$ [kg/ms]	Stała filtracji $C \cdot 10^3$ [m ³ /m ²]
11	0,34	1,1729	0,3431	0,343	0,6570	0,6557	0,00543	3,3368	1,4890	22,1970
12	0,37	1,2922	0,3402	0,3407	0,6597	0,6585	0,00541	3,8460	1,7162	23,7306
13	0,40	1,4182	0,3382	0,3386	0,6718	0,6705	0,00539	3,8491	1,7176	20,1253
14	0,43	1,4323	0,3341	0,3346	0,6359	0,6345	0,00535	3,9970	1,7837	27,3068
15	0,45	1,6234	0,3327	0,3332	0,6672	0,6660	0,00533	4,3720	1,9510	23,5882
16	0,48	1,7316	0,3356	0,336	0,6644	0,6631	0,00531	4,5053	2,0105	23,0912
17	0,49	1,7454	0,3284	0,3288	0,6715	0,6703	0,00530	4,5618	2,0357	17,1596
18	0,50	1,815	0,3277	0,3281	0,6722	0,6711	0,00529	4,6862	2,0912	17,6416
19	0,51	1,8655	0,3325	0,3329	0,6574	0,6562	0,00526	4,7197	2,1062	20,7535
20	0,53	1,9105	0,3307	0,3311	0,6693	0,6680	0,00524	5,1557	2,3007	23,0366
21	0,55	1,9704	0,326	0,3264	0,6739	0,6727	0,00521	5,1817	2,3123	20,3816

*-zawartość ciała stałego bez rozpuszczonych soli



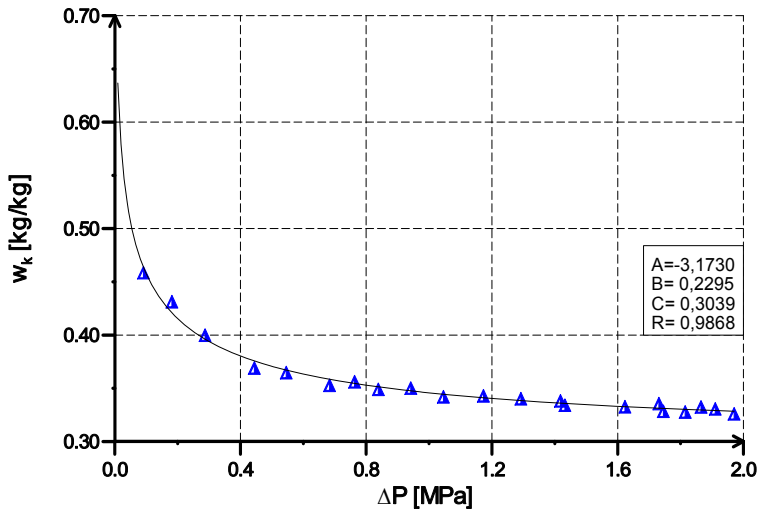
Rys. 1. Pełne charakterystyki filtracji ciśnieniowej flotokonzentratu węglowego dla badanego zakresu ciśnień – dostawa I

Fig. 1. Full characteristics of coal flotation concentrate pressure filtration in the tested pressure range – supply I



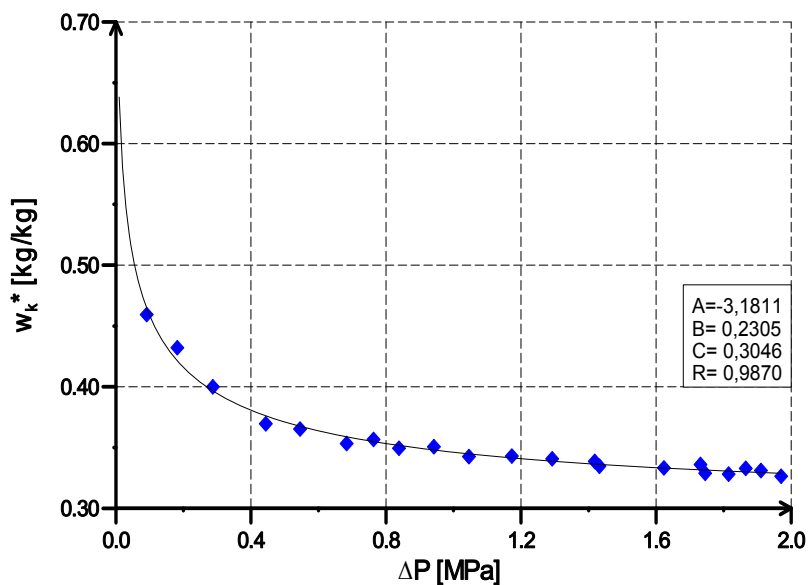
Rys. 2. Zależność $K' = f(\Delta P)$ dla flotokonzentratu węglowego w przebadanym zakresie ciśnień – zgodnie z równaniem Sperry’ego – dostawa I

Fig. 2. Dependence $K' = f(\Delta P)$ for coal flotoconcentrate in the tested pressure range – according to Sperry equation – supply I

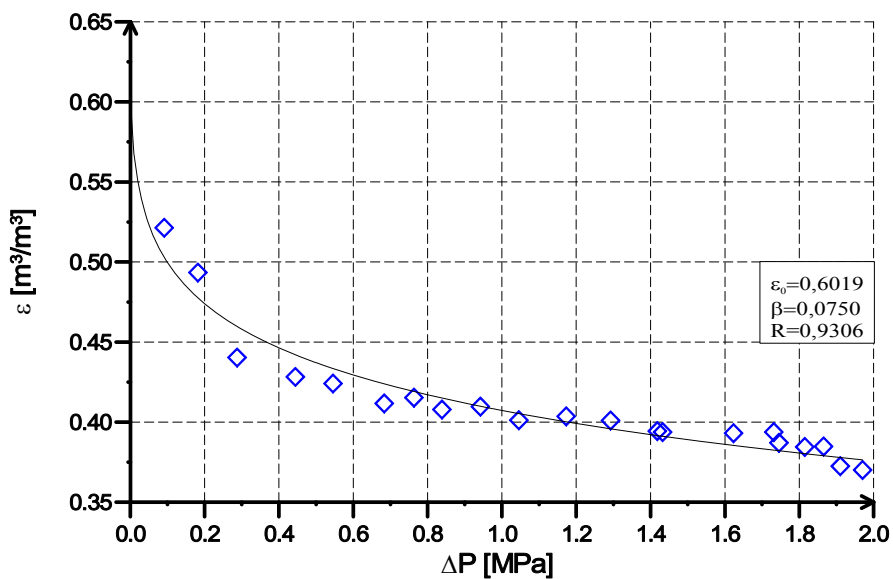


Rys. 3. Zależność $w_k = f(\Delta P)$ dla flotokonzentratu węglowego – dostawa I

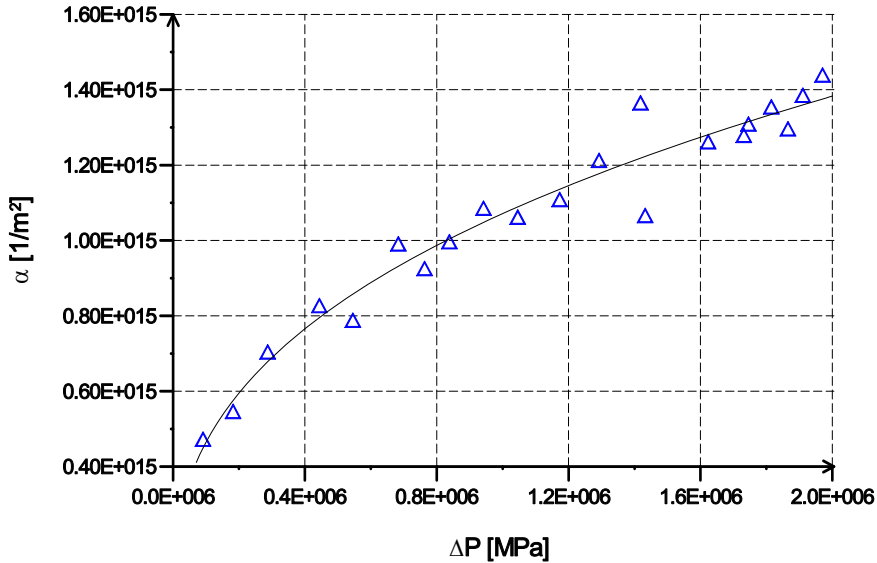
Fig. 3. Dependence $w_k = f(\Delta P)$ for coal flotoconcentrate – supply I



Rys. 4. Zależność $w_k^* = f(\Delta P)$ dla flotokonzentratu węglowego – dostawa I
 Fig. 4. Dependence $w_k^* = f(\Delta P)$ for coal flotation concentrate – supply I



Rys. 5. Zależność porowatości od ciśnienia dla flotokonzentratu węglowego – dostawa I
 Fig. 5. Porosity versus pressure for coal flotation concentrate – supply I



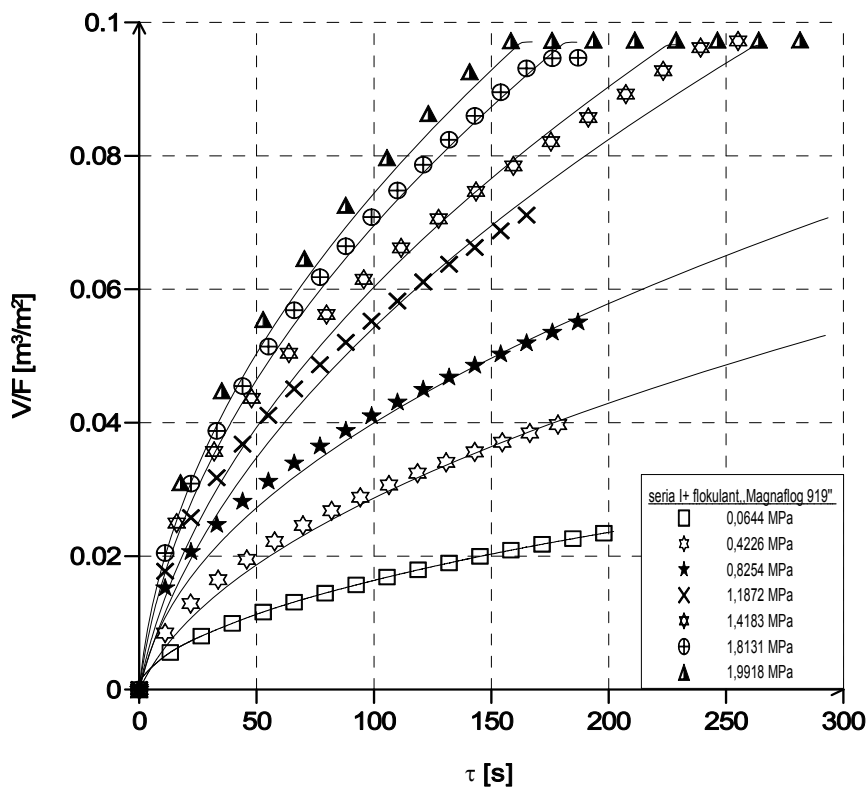
Rys. 6. Zależność oporu właściwego osadu od ciśnienia dla flotokonzentratu węglowego – dostawa I

Fig. 6. Cake specific resistance versus pressure for coal flocculent concentrate – supply I

Wszystkie te dane dotyczą zawiesiny z dostawy I bez dodatku flokulantu. Natomiast na rysunku 7 pokazano porównanie wyników doświadczeń i modelowania dla zawiesiny I z dodatkiem flokulantu Magnaflog 919. Również wykresy tego typu dla pozostałych zawiesin są bardzo podobne.

Modelowanie przeprowadzono na bazie danych doświadczalnych zgodnie z procedurą opisaną w [3], [14] i [15], a pełne dane doświadczalne znajdują się w [9] i [10]. Na ich podstawie w tabelach 2 i 3 podano stałe do obliczenia wilgotności końcowej osadów dla poszczególnych zawiesin bez i z dodatkiem flokulantów, zaś w tabeli 4 porowatości graniczne i współczynnik β korelacji (25). W kolejnej tabeli 5 zamieszczono wybrane dane analiz ziarnowych oraz czasy krytyczne sedimentacji dla poszczególnych zawiesin. Wreszcie w tabeli 6 znajdują się dane związane z oporem przegrody importowanej o symbolu 71-2183 określone w poszczególnych testach dla zawiesiny z dostawy II (świeżej), przy czym wartość R_p obliczono zależnością (17).

W ostatniej z przedstawionych tabel 7 podano, ile wynosiły podczas testów wartości u_z , współczynnik ściśliwości wg Sperry'ego, wartości α_0 obliczone z równania Tillera i Leu oraz wartości α_0 i s określone z modelowania.



Rys. 7. Zależność $V/F = f(\tau)$ uzyskana z modelowania dla flotokonzentratu węglowego – dostawa I z dodatkiem flokulantu „Magnaflog 919”

Fig. 7. Dependence $V/F = f(\tau)$ obtained from modeling for coal flocculent – supply I with the addition of „Magnaflog 919” flocculant

Tabela 2. Stałe do obliczenia wilgotności końcowej osadów po filtracji ciśnieniowej prowadzonej do uzyskania strefy stabilnej odwodnienia (numery odpowiadają oznaczeniu flokulantu Magnaflog, n – ilość testów)

Table 2. Constants necessary for calculation of cake final moisture content after pressure filtration leading to the stable dewatering zone (numbers refer to the type of Magnaflog, n – number of tests)

$$w_{pl} = \exp A(\Delta P)^S + C$$

Zawiesina	A	B	C	R	n
I	-3,1730	0,2295	0,3039	0,9868	21
I+336	-4,6017	0,3087	0,3269	0,9721	16
I+333	-0,3807	0,0884	-0,3444	0,9803	15
I+156	-0,3736	0,0933	-0,3383	0,9396	15
I+919	-2,8752	0,1577	0,2893	0,9326	17
II	-0,3749	0,0989	-0,3394	0,9470	16
II+336	-0,3743	0,1098	-0,3388	0,9825	15
II+333	-0,3651	0,0833	-0,3316	0,9013	15
II+156	-0,3684	0,1072	-0,3345	0,8937	15
II+919	-0,3681	0,1110	-0,3340	0,9507	14

Tabela 3. Stałe do obliczenia wilgotności końcowej osadów skorygowanej, po filtracji ciśnieniowej prowadzonej do uzyskania strefy stabilnej odwodnienia (numery odpowiadają oznaczeniu flokulantu Magnaflog, n – ilość testów)

Table 3. Constants necessary for calculation of the corrected cake final moisture content after pressure filtration leading to the stable dewatering zone (numbers refer to the type of Magnaflog, n – number of tests)

$$w_k^* = \exp A(\Delta P)^B + C$$

Zawiesina	A	B	C	R	n
I	-3,1810	0,2305	0,3046	0,9870	21
I+336	-4,7650	0,3208	0,3293	0,9616	16
I+333	-0,3804	0,0887	-0,3442	0,9803	15
I+156	-0,3733	0,0936	-0,3381	0,9397	15
I+919	-2,8749	0,1581	0,2897	0,9327	17
II	-0,3748	0,0990	-0,3392	0,9470	16
II+336	-0,3739	0,1102	-0,3385	0,9825	15
II+333	-0,3648	0,0836	-0,3313	0,9012	15
II+156	-0,3680	0,1075	-0,3342	0,8938	15
II+919	-0,3677	0,1114	-0,3337	0,9507	14

Tabela 4. Porowatość graniczna ε_0 i współczynnik β podatności porowatości na ΔP dla poszczególnych zawiesin

Table 4. Limit porosity ε_0 and coefficient β determining susceptibility of porosity to ΔP for individual suspensions

Zawiesina	ε_0	β	R	n
I	0,6019	0,0750	0,9306	21
I+336	0,5545	0,0571	0,9113	16
I+333	0,5283	0,0419	0,9792	15
I+156	0,4988	0,0389	0,9508	15
I+919	0,5818	0,0642	0,9626	17
II	0,6195	0,0582	0,9583	16
II+336	0,5729	0,0734	0,9343	15
II+333	0,5222	0,0415	0,9901	15
II+156	0,5256	0,0487	0,9623	15
II+919	0,5407	0,0520	0,9756	14

Tabela 5. Wybrane dane analiz ziarnowych oraz czasy krytyczne sedymentacji τ_{kr} [godz]

Table 5. Selected data of PSD and sedimentation critical times τ_{kr} [hr]

Zawiesina	d_{arytm} [μm]	%d<1 μm	%d<5 μm	%d<10 μm	%d<20 μm	τ_{kr} [godz]
I	6,137	5,21	45,51	83,04	99,87	70
I+336	4,214	11,83	75,24	98,57	99,78	68
I+333	7,936	4,87	41,74	70,06	94,21	70
I+156	7,564	4,53	39,78	71,79	96,80	65
I+919	8,695	4,66	40,59	68,71	94,05	70
II	9,385	4,75	26,88	54,18	96,28	46
II+336	9,017	3,45	31,83	61,41	94,01	30
II+333	8,602	3,18	25,16	63,75	98,33	28
II+156	5,326	5,63	48,60	92,35	100,00	50
II+919	6,960	4,89	39,07	75,92	99,28	30

Tabela 6. Opór przegrody importowanej 71-2183 w funkcji różnicy ciśnień – dostawa II (świeża)

Table 6. Resistance of the imported filter medium type 71-2183 versus pressure drop – supply II (fresh)

L.p.	ΔP [MPa]	$R_p \cdot 10^{-12}$ [1/m]	L.p.	ΔP [MPa]	$R_p \cdot 10^{-12}$ [1/m]
1	0,0882	0,2275	9	0,9886	0,3861
2	0,1473	0,2689	10	1,0708	0,3461
3	0,2406	0,2571	11	1,1896	0,4477
4	0,2964	0,2543	12	1,3322	0,4112
5	0,4576	0,2146	13	1,7607	0,4331
6	0,5938	0,3178	14	1,8609	0,6470
7	0,7158	0,3426	15	1,9665	0,5401
8	0,8466	0,2890	16	1,9682	0,5110

$$(R_p)_{sr} = 0,368 \cdot 10^{12} \text{ [1/m]}$$

Tabela 7. Współczynniki ściśliwości osadu s wg Sperry'ego i określone z modelowania s_{mod} oraz przepuszczalność osadu graniczna i wynikająca z modelowania

Table 7. Cake compressibility coefficient s , according to Sperry and determined in the modelling s_{mod} , limit cake permeability and determined in the modelling

Zawiesina	s	s_{mod}	$\alpha_{mod} \cdot 10^{-14}$ [1/m ²]	$(\alpha_0)_{mod} \cdot 10^{-14}$ [1/m ²]	u_z
I	0,2172	0,7837	1,5080	0,9176	0,0441
I+336	0,2230	0,5730	3,7070	5,7940	0,0440
I+333	0,2287	–	1,1810	–	0,0455
I+156	0,2204	0,2339	1,8810	0,9447	0,0678
I+919	0,2237	0,3803	2,6104	2,3581	0,0215
II	0,2304	–	2,0100	–	0,0184
II+336	0,2187	0,3204	1,7250	1,7133	0,0369
II+333	0,2215	0,3498	1,0420	0,7998	0,0378
II+156	0,2236	–	1,5690	–	0,0437
II+919	0,2285	–	0,7710	–	0,0423

4. Omówienie wyników badań

Dane pomiarowe i obliczeniowe, zebrane dla 6 zawiesin wskazują, że filtracja ciśnieniowa zachodzi zgodnie z modelem filtracji osadowej, przy czym dane te wystarczają do modelowania odwadniania. Można sądzić, że dla pozostałych 4 zawiesin, dla których takiego modelowania nie przeliczono, jest to również możliwe. Dysponując parametrami filtracyjnymi i modelem przebiegu procesu w oparciu o doświadczalne przebiegi filtracji uzyskano w pełnym zakresie zmienności ΔP bardzo dobrą zgodność danych doświadczalnych i modelowych. Oznacza to, że można przewidzieć nie tylko jednostkową ilość filtratu V/F dla dowolnego ΔP i τ , ale również końcową wilgotność osadu po strefie jego kompresji. Pozwala to przyjąć te wartości jako wskaźniki przy doborze filtru w dużej skali. Dane te jednoznacznie wskazują, że pomimo bardzo drobnego uziarnienia zawiesin zrzutowych taka filtracja jest możliwa. Natomiast w wypadku bardzo dużych strumieni zawiesiny zrzutowej przy niskiej koncentracji ciała stałego niezbędne są etapy pośrednie odwodnienia, m.in. zagęszczanie zawiesiny zrzutowej w odstojniku i dodanie do niej flokulantu. Można by wówczas rozważyć, czy taki zagęszczony szlam mógłby być dodawany do flotokonzentratu przed wirówkami BIRDa, czy separowany oddzielnie w dodatkowym węźle. Badania zawartości popiołu w wysuszonym cieple stałym (wraz z zawartością soli) wykazały bowiem około 18,4% ciała stałego po wyprażeniu, co oznacza około 81,6% węgla w badanych próbkach. Biorąc po uwagę koncentrację ciała stałego w zawieszynie zrzutowej równą około 4% i strumienie zawiesiny zrzutowej rzędu 300 Mg/godz oznacza to odzyskanie około $300 \cdot 0,04 \cdot 0,816 = 9,8$ Mg/godz samego węgla. Jeśli placek pofiltracyjny ma wilgotność około 35%, to strumień wilgotnego ciała stałego (wraz z popiołem) wynosi $\frac{300 \cdot 0,04}{1 - 0,35}$ Mg/godz i taki osad wilgotny musiałby być suszony do stopnia

wilgotności żądanego przez odbiorców. Przyjmując, że gdyby wilgotność ta wynosiła 10%, bezpowrotnie traconoby jedynie $18,5(0,35-0,10) = 4,625$ Mg/godz wody, zaś cała reszta mogłaby zostać zawrócona do obiegu.

Analizując tabelę 1 i rysunek 1 widać, że zmodyfikowane stałe filtracji K' dla określonych ΔP są zbliżone do wartości opisanych w [16] dla flotokonzentratu pochodzącego z jednej z kopalń Rudzkiej Spółki Węglowej z dodatkiem flokulantu Magnaflog, przy czym flokulant ten dodawany był na kopalni. Dane niniejszej pracy dotyczą zawiesiny pochodzącej z jednej z Jastrzębskiej Spółki Węglowej, a flokulanty dodawano po procesach przerobczych (przed badaniami).

Kolejną ciekawą informacją wynikającą z tabeli 1 jest bardzo mała zmienność stałej C , wskazująca na zbliżone opory tkaniny oraz nieznacznie malejącą wartość grubości osadu z ciśnieniem, co przekłada się na stosunkowo

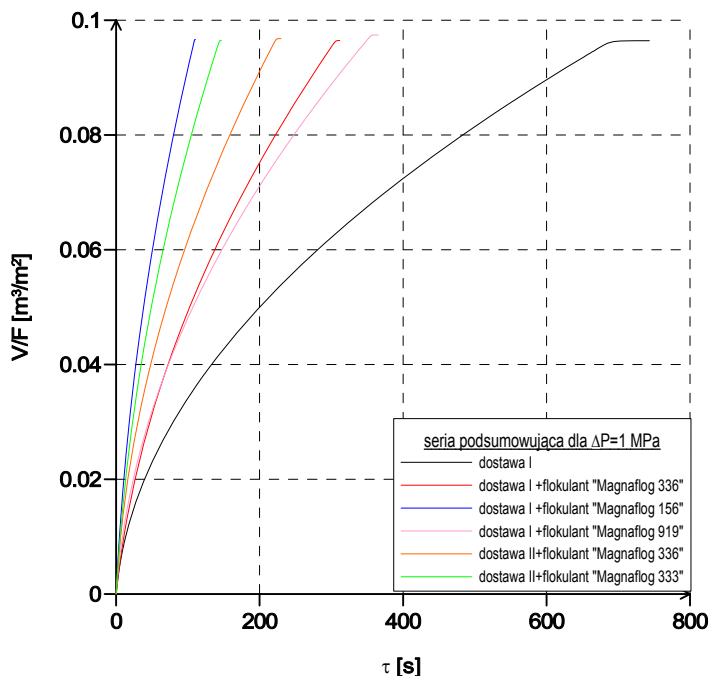
niską ściśliwość osadu wg Sperry'ego. Podobne zachowanie wykazują wszystkie przebadane zawiesiny. Na podstawie rysunku 2 wyznaczono dla zawiesiny I świeżej $s = 0,2172$ wg (10). Wilgotności końcowe po długim czasie odwodnienia bez korekty i z korektą na zawartość soli w funkcji ciśnienia pokazano na przykładowych wykresach rysunków 3 i 4, zaś liczbowe współczynniki służące do obliczenia w_k i w_k^* dla wszystkich przebadanych zawiesin zamieszczono w tabelach 2 i 3. Analiza tych danych wykazuje, że najgłębsze odwodnienie (około 35% wilgoci) uzyskuje się dla najwyższych ciśnień, ale różnice dla poszczególnych układów są niewielkie. Nieco większe różnice obserwowano w poszczególnych seriach dla ε_0 i β , głównie ze względu na różny udział masy ciała stałego w zawiesinach poddanych badaniom. Przykładowy przebieg funkcji $\varepsilon = f(\Delta P)$ dla zawiesiny świeżej z dostawy I pokazano na rysunku 5. Współczynniki ε_0 i β dla wszystkich zawiesin zestawiono w tabeli 4, zaś w tabeli 5 dane z analiz ziarnowych i sedymentacyjnych. Na podstawie tej ostatniej tabeli widać pewien związek między składem ziarnowym a czasem krytycznym sedymentacji. Otóż zawiesiny bezpośrednio po dostawie mają mniejszą średnią średnicę arytmetyczną (większą ilość drobnych ziaren) niż zawiesiny poddane analizie po kilku miesiącach deponowania lub z dodatkiem flokulantu, a przekłada się to na dłuższy czas krytyczny sedymentacji zawiesin o drobniejszym uziarnieniu. Na rysunku 6. pokazano zależność (11), a w tabeli 7 porównanie s i α_0 z doświadczeń i z modelowania. W tabeli 6 zamieszczono rezultaty przeliczeń oporu przegrody R_p dla różnych ciśnień procesowych. Gdyby z tabeli tej wyłączyć punkt 14 wyraźnie odstający od pozostałych, to zachowana byłaby tendencja, że ze wzrostem ΔP rośnie R_p . Jest to zgodne z założeniami teorii filtracji, na podstawie, której wyprowadza się równanie (1), w którym przyjmuje się, że opór przegrody zmienia się podobnie, jak opór osadu.

Rysunek 7 dla przykładowej zawiesiny z dostawy I z dodatkiem flokulantu Magnaflog 919 wskazuje na dobrą zgodność charakterystyk filtracji obliczeniowych i doświadczalnych. Najciekawszy jest jednak rysunek 8, na którym porównano dla umownego ciśnienia $\Delta P = 1$ MPa przebiegi odwodnienia zawiesin, dla których wyznaczono modelowe równania służące do wyznaczenia funkcji

$$V/F = f(\tau) \quad (2a)$$

Na podstawie tego wykresu można dla określonego czasu τ , np.100s stwierdzić, że dodanie flokulantu Magnaflog 156 do zawiesiny I prowadzi do uzyskania w tym samym czasie ponad 2,8 razy więcej filtratu niż w wypadku filtrowania zawiesiny I bez flokulantu. Pozwala to pośrednio na ocenę przydatności flokulantów różnego typu dla określonej zawiesiny, a więc stanowi praktyczną realizację postulatu zmiany składu ziarnowego w celu przyspieszenia filtracji. Należy tu jednak zaznaczyć, że takiej oceny można dokonać tylko dysponując równaniami modelowymi, a więc dla zawiesiny świeżej I, z dodatkami Magnaflog 336, 156 i 919 oraz dla zawiesiny II z dodatkiem Magnaflog 336 i 333.

Na zakończenie omówienia wyników badań można dodać, że podjęto również próbę wyznaczenia dla funkcji (11), (25) i (26) współczynników liczbowych w oparciu o cały materiał doświadczalny, ale uzyskano wówczas zdecydowanie niższe R. Potwierdza to tezę, że każdą zawiesinę należy traktować odrębnie, zwłaszcza ze względu na skład ziarnowy.



Rys. 8. Zestawienie zależności $V/F = f(\tau)$ uzyskanych z modelowania dla różnych dostaw flotokonzentratu węglowego z dodatkami flokulantów „Magnaflog”

Fig. 8. Set of dependencies $V/F = f(\tau)$ obtained in the modelling for different supplies of coal flotoconcentrate with the addition of „Magnaflog”

5. Wnioski i podsumowanie

Podstawową konkluzją z badań jest stwierdzenie, że zawiesinę zrzutową flotokonzentratu po wirówkach BIRDa można separować na drodze mechanicznej, np. przy użyciu filtracji ciśnieniowej i odzyskiwać z niej ciało stałe (węgiel) o zawartości popiołu około 18,4%. Ponieważ uzyskane placki pofiltracyjne przy najwyższych ciśnieniach filtracji (około 2 MPa) i długich czasach filtrowania miały w najlepszym wypadku ponad 33% wilgoci, osady te należy dosuszać. Zastosowanie tkaniny importowanej 71-2183 gwarantuje praktycznie czysty filtrat, który można zawracać do obiegu technologicznego. Ze względu

na bardzo duże strumienie zawiesiny zrzutowej wskazane jest zastosowanie odstojnika dla tej zawiesiny, do którego należałoby dodać flokulant Magnaflog 156 w ilości 0,1% w formie żelu, czyli około 0,4 g suchego flokulantu / 1 Mg zawiesiny. Wskaźnik ten odpowiada zaleceniu firmy CIBA dla zawiesin flotokonzentratu o stężeniu około 4% mas.. Ciecz klarowną można by wówczas zawracać z odstojnika do obiegu, natomiast szlam z odstojnika należałoby albo poddawać wirowaniu (w zdecydowanie mniejszej ilości), albo dołączyć do strumienia flotokonzentratu kierowanego do wirówek BIRDa. Rozwiązaniem doraźnym mogłoby być wykorzystanie pras filtracyjnych do odwadniania szlamu z odstojnika. O zastosowaniu konkretnego rozwiązania winien decydować rachunek ekonomiczny, ale wydaje się, że te ostatnie dwie propozycje są technicznie najbardziej atrakcyjne, choć wymagałyby potwierdzenia w badaniach laboratoryjnych.

Literatura

1. **Palica M.:** *Filtrowalność flotokonzentratów węgla kamiennego pochodzących z różnych źródeł*. Karbo-Energochemia-Ekologia, w druku.
2. **Żużikow W. A.:** *Filtracja, teoria i praktyka rozdzielania zawiesin*. (tłum. z j. ros.), WNT, Warszawa 1985.
3. **Palica M., Kocurek J.:** *Wybrane zagadnienia teorii filtracji i kompresji osadów*. Wyd. Pol. Śl., Gliwice 2001;
4. Ciba Speciality Chemicals: Zetag i Magnaflog. Polielektrolity do ścieków komunalnych oraz przemysłowych, informacja internetowa, 2006
5. **Gierczycki A.:** Informacja na podstawie pracy habilitacyjnej *Powstawanie i rozpad agregatów ciała stałego zawieszzonego w cieczy*. Wyd. Pol. Śl., Gliwice 2005.
6. **Palica M.:** *Mechanical dewatering of the flotation concentrate of coking coal*. Chemical Engineering and Processing, 1994, nr 33, s.141.
7. **Palica M., Kocurek J.:** *Rozdzielanie zawiesin ciał stałych w cieczach na drodze filtracji z kompresją osadu*. Rocznik Ochr. Środ., 4. Koszalin 2002.
8. **Palica M., Chmiel K.:** Karbo, 2003 nr 2, s. 103.
9. **Grotek A.:** Kat. Inż. Chem. i Proc. Pol. Śl., praca dyplomowa magisterska (do użytku wewnętrznego), Gliwice 2006.
10. **Gruca M.:** Kat. Inż. Chem. i Proc. Pol. Śl., praca dyplomowa magisterska (do użytku wewnętrznego), Gliwice 2006.
11. **Tiller F. M., Leu W. F.:** J. Chinese Ins. Chem. Eng., 1980, nr 11, s. 61.
12. **Sørensen P.B., Moldrup P., Hansen J.:** Chem. Eng. Sci., 1996, nr 51, s. 967.
13. **Bandrowski J., Merta H., Ziolo J.:** *Sedymentacja zawiesin. Zasady i projektowanie*. Wyd. II, Wyd. Pol. Śl., Gliwice 2004.
14. **Palica M., Thullie J., Kocurek J., Zacharski G.:** Inż. Chem. Proc., 2004, nr 25, s. 1443.
15. **Kocurek J., Palica M.:** Inż. Ap. Chem., 2003, nr 1, s.16.
16. **Malirz D., Kocurek J., Palica M.:** Karbo-Energochemia, Ekologia, 2006, nr 1, s. 39.

Spis symboli i oznaczeń

- A, B, C – stałe równania (26)
– constans in Eq. (26)
- C – stała filtracji [m]
– filtration constant [m]
- C_A – koncentracja masowa ciała stałego w zawiesinie [kg/m³]
– mass concentration of solid phase in suspension [kg/m³]
- F – powierzchnia filtru [m²]
– filtration area [m²]
- K – stała filtracji w równaniu (1) [m²/s]
– filtration constant in Eq. (1) [m²/s]
- K' – zmodyfikowana stała filtracji [kg/(m·s)]
– modified filtration constant [kg/(m·s)]
- P – ciśnienie [Pa], [MPa]
– pressure [Pa], [MPa]
- P_a – współczynnik skali [MPa]
– scale factor [MPa]
- ΔP – ciśnienie filtracji [MPa]
– pressure difference [MPa]
- R_p – opór przegrody filtracyjnej [1/m]
– resistance of the filter medium [1/m]
- V – objętość filtratu [m³]
– filtrate volume [m³]
- h – wysokość granicy mętności podczas sedymentacji [m]
– height of the turbidity limit during sedimentation [m]
- h_0 – początkowa wysokość zawiesiny podczas sedymentacji [m]
– initial height of suspension during sedimentation [m]
- h_∞ – wysokość granicy mętności po długim czasie [m]
– height of the turbidity limit after a long period of time [m]
- r. – zastępcze obciążenie przegrody osadem [m²/kg]
– equivalent amount of cake on the filter medium [m²/kg]
- s – współczynnik ściśliwości osadu
– cake compressibility coefficient
- u – udział masowy ciała stałego (w placku lub zawiesinie) [kg/kg]
– mass concentration of solid phase (in cake or suspension) [kg/kg]
- w – wilgotność osadu [kg/kg]
– cake moisture content [kg/kg]
- z – stosunek objętości osadu do objętości filtratu [m³/m³]
– ratio of cake to filtrate volume [m³/m³]
- α – objętościowy opór właściwy osadu [1/m²]
– volume specific resistance of the cake [1/m²]
- α_0 – współczynnik proporcjonalności w zależności (11) [1/m²]
– proportionality coefficient in Eq. (11) [1/m²]
- α_m – masowy opór właściwy osadu [m/kg]

α'_m	– mass specific resistance of the cake [m/kg] – współczynnik proporcjonalności w zależności (5)
α_v	– proporcjonalności coefficient in Eq. (5) – przepuszczalność osadu [$1/m^2$] – cake permeability [$1/m^2$]
α'_v	– proporcjonalności coefficient in Eq. (6) – proporcjonalności coefficient in Eq. (6)
β	– współczynnik podatności porowatości osadu na ciśnienie – coefficient of susceptibility of cake porosity to overpressure
ε	– porowatość osadu [m^3/m^3] – cake porosity [m^3/m^3]
λ	– zawartość popiołu [%] – ash content [%]
η	– dynamiczny współczynnik lepkości fazy ciekłej [Pa·s] – liquid dynamic viscosity [Pa·s]
ρ	– gęstość [kg/m^3] – density [kg/m^3]
τ	– czas (filtracji lub sedymentacji) [s], [min], [godz] – time (of filtration or sedimentation) [s], [min], [godz]

Indeksy

a	– dotyczy współczynnika skali/refers to scale coefficient
f	– odnosi się do filtratu/refers to filtrate
m	– oznacza masowy/refers to mass
0	– odnosi się do wartości granicznej lub początkowej/refers to limit or initial value
pl	– dotyczy placka/refers to filtration cake
s	– dotyczy soli lub ciała stałego/refers to salt or solid phase
v	– oznacza objętościowy/refers to volume
z	– dotyczy zawiesiny/refers to suspension

Description of Dump Suspension Dewatering from the BIRD Filtration-sedimentation Centrifuge Using the SØRENSEN Model

Abstract

The process of flocculate dewatering using the BIRD centrifuge is connected to the production of dump suspension characterized by increasing with time concentration of fine fractions. Such suspension should be periodically removed from production and refilled with circulating water. Solid phase containing 81.6% of coal is lost together with the suspension removed. This is an equivalent of about 10 Mg/hr coal,

taking into account that suspension mass flow rate is equal to about 300 Mg/hr at 4% solid phase concentration. A well-performed phase separation not only enables the coal recovery and the decrease of the amount of refilling water but also facilitates the running of processing centre and decidedly decreases environmental hazards.

Therefore, the laboratory scale investigation into filterability of dump suspension in order to change dewatering technology was undertaken in this work. There are different methods how to accelerate phase separation. The most popular is the use of the high pressure difference that can be performed in filtration centrifuges and pressure filters. Another method is connected with the filtration (pressure or centrifugal) of dump suspension previously decanted and usually modified by the addition of flocculants. Finally the method mentioned could be matched together and the correct selection should be restricted by economic calculations.

It was stated on the basis of pressure filtration experiments for dump suspension with the addition of different flocculants that such process enabled, in practice, a full phase separation. As a result it was possible to obtain filtrate containing a very small amount of solid phase, and depending on time and filtration pressure the cake characterized by 35-45% of moisture content. The experimental data enabled one to determine so called filtration parameters useful in modelling of the separation process or more precisely to calculate cake moisture content for assumed ΔP and τ . Additionally, a number of auxiliary tests including sedimentation and PSD analysis, microscope photos, pH determination in suspension and coal concentration measurements in solid phase were carried out. The tests confirmed that separation via filtration was a difficult process for the suspension mentioned. It was also stated that Magnaflog 156 flocculant produced by the CIBA is much more advantageous than currently used Magnaflog 336. Magnaflog 156 was selected on the basis of extensive tests of centrifugal filtration for four flocculants Magnaflog and one Floeger F-105, which are not presented in this paper. The dosage of Magnaflog 156 should be equal to 0.4 g of dry flocculant in 1 Mg suspension containing 4% of solid phase (in accordance with the producer advice). As to filter cloth, the best, among the seven cloths checked, appeared to be imported Finnish cloth type 71-2183. However, made in Poland PPT-2081 cloth was not much worse. The cloth valuation criteria included pressure resistance, filtrate turbidity and easiness of cake removal.

On the basis of experiments performed it can be stated that the most advantageous method of phase separation should consist of the following steps: dump suspension with the addition of Magnaflog 156 is conducted to a settling tank, clarified liquid flows back to circulation and sludge from the settling tank is mixed with flocculants before entering the BIRD centrifuge. A little less advantageous is a variant in which sludge is conducted to a filter-press. However, in the case of long distance pipes and the close location of a settling tank and filter-press this variant could have been interesting from the economical point of view. Independently of a technological variant selected, the main conclusion originated from these investigations is that dump suspension can be (despite fine fractions of solid phase) separated using mechanical methods.

Kompleksowy problem ochrony atmosfery na początku nowego tysiąclecia

*Aleksander Szkarowski
Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

W wielce skomplikowanym problemie destruktywnego wpływu gospodarczej działalności człowieka na środowisko naturalne szczególne zaniepokojenie specjalistów powoduje zanieczyszczenie atmosfery. To spowodowane jest całym szeregiem przyczyn.

Przede wszystkim oddychanie jest najbardziej intensywnym biochemicznym kontaktem człowieka ze środowiskiem. Jest to proces biologicznie ciągły i w najmniejszym stopniu nadający się do zastosowania środków indywidualnej lub grupowej ochrony i kontroli. Całkiem możliwe i technicznie wykonalne jest wyposażenie każdego człowieka w środki oczyszczania wody pitnej. Ale dla wdychanego powietrza analogiczne działania praktycznie nie są możliwe.

Przyjmując, że średnie dobowe zużycie powietrza przez człowieka wynosi 25 m^3 , a wody ok. $3,0 \text{ kg}$, jak też typowe zawartości w wodzie i powietrzu trzech bardzo toksycznych metali (ołowiu, rtęci i kadmu) [1], których emisja za ostatnie pół wieku zwiększyła się o rząd matematyczny, można porównać ilości tych substancji pochłaniane przez nasz organizm wraz z wodą i przy oddychaniu (tabela 1).

Sedno tego porównania jest oczywiste. Spożywanie ekologicznie czystych wód źródłanych lub korzystanie z domowych filtrów do oczyszczania wody stało się powszechną normą, lecz przed porównywalnym strumieniem substancji szkodliwych pochłanianych wraz z powietrzem człowiek jest w istocie rzeczy bezbronny.

Drugi szczegół wyraźnie się uwidocznia, jeśli w ogólnym problemie zanieczyszczenia atmosfery wydzielić zagadnienie ochrony powietrza w miejscach zamieszkania ludzi (przede wszystkim w dużych miastach przemysłowych). Profil miejskiej zabudowy do 50% obniża naturalną wymianę powietrza

w przyziemnej warstwie atmosfery [2, 7]. W aerodynamicznych „cieniach” gęsto zabudowanej części miast, gdzie atmosfera i bez tego nasycona jest toksykantami, zachodzi zastawanie się zanieczyszczonego powietrza z coraz bardziej niebezpiecznym nagromadzeniem szkodliwych substancji. Jeśli przyjąć, na przykład, zawartość pyłów w atmosferze na powierzchnię oceanu za 1, to nad lądem odpowiedni wskaźnik wyniesie: dla terenów rolniczych – 10, dla małych miast – 35, dla dużych miast – 150 i więcej. Podobny stosunek charakterystyczny jest dla większości szkodliwych substancji [3].

Tabela 1. Porównanie ilości niektórych substancji toksycznych wchłanianych do organizmu człowieka wraz z wodą pitną i przy oddychaniu

Table 1. Comparison of some toxicants quantity absorbed by human organism with drinking water and during respiration

Substancja toksyczna	Stężenie		Ilość trafiająca do organizmu ($\mu\text{g}/\text{doba}$)	
	w wodzie ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	w powietrzu ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	z wodą	z powietrzem
Ołów	1,0	0,2	0,3	5,0
Rtęć	0,07	0,0016	0,21	0,04
Kadm	0,2	0,025	0,6	0,625

Cechą problemu o charakterze globalnym jest ten fakt, iż atmosfera służy precyzyjnym instrumentem współdziałania promieniowania słonecznego z całą biosferą. Bez przesady można stwierdzić, że życie na Ziemi zaistniało i w procesie ewolucji „dopasowało się” właśnie do takiej atmosfery ze wszystkimi jej składnikami aż do mikro-komponentów. Ewentualny odruch klimatu planety i jej biosfery na trwającą ingerencję w ten cienki mechanizm nie sposób przewidzieć nawet w pierwszym przybliżeniu.

Ochronę atmosfery w gronie ważniejszych problemów ekologicznych wyróżnia również czynny udział procesów atmosferycznych w tak zwanym „wtórnym” zanieczyszczeniu innych elementów środowiska naturalnego. Masy powietrza potrafią w ciągu kilku dni na tysiące kilometrów przemieścić szkodliwe gazy, aerozole, stałe cząstki i adsorbowane na nich substancje. W ten sposób w globalnej skali i w całkiem pomyślnych, pod względem ekologicznym, częściach kuli ziemskiej mogą ulegać zanieczyszczeniu gleby, roślinność, woda w wodowiskach lądowych, morzach i oceanach. Atmosfera może być pośrednim ogniwem przy przeniesieniu pochodnych erozji gleb do oceanu i odwrotnie – wyniesienia soli z powierzchni oceanu na obszary kontynentalne [4, 8].

2. Wstępna analiza

Przy dokonaniu działań skierowanych na ochronę atmosfery najbardziej rozpowszechnionym jest zorganizowane rozwiewanie szkodliwych substancji

w powietrzu, mające na celu nie przekraczanie dopuszczalnej koncentracji danego związku chemicznego w przyziemnej warstwie atmosfery. W ten sposób końcowe stadium procesu unieszkodliwiania odpadów gazowych („rozpraszanie”, „rozcieńczenie” itp.) przekłada się na samą przyrodę, co w gruncie rzeczy jest wadliwe. W dużych miastach takie podejście jest po prostu niedopuszczalne, ponieważ tylko przenosi zanieczyszczenie na przyległe tereny. Metoda rozpraszania nie zmniejsza ilości postępujących do atmosfery szkodliwych składników, lecz tylko oddala miejsce ich trafienia do warstwy przyziemnej. Wzrost koncentracji obniża się tylko poprzez rozpowszechnianie danej substancji na większej powierzchni. Dodajmy, że faktyczne rozpraszanie nie zawsze odpowiada obliczeniowemu. Przyczynami są już wspomniane zastawanie się powietrza w „cieniach” aerodynamicznych, sorpcja i przenoszenie substancji na naturalnych nośnikach i inne procesy.

Promowana przez autora zasada energo-ekologicznej optymalizacji działalności w zakresie ochrony środowiska [5] wymaga sprecyzowania nawet samego terminu „unieszkodliwienie”. Wiele ze szkodliwych dla natury i człowieka substancji są cennym surowcem chemicznym. Nawet samo powietrze wyciągane przez instalacje wentylacyjne może być skutecznie wykorzystane do spalania paliwa w kotłach i piecach przemysłowych tego samego zakładu, oszczędzając w ten sposób zużycie powietrza z atmosfery. Rozpowszechnionym przypadkiem jest nie tylko użyteczny **składnik**, a też użyteczna **właściwość** odpadów, wśród których najbardziej znanym jest dyspozycyjna entalpia spalin.

Na podstawie energo-ekologicznej analizy tytułowego problemu autor proponuje zamiast niedokładnego i niekonkretnego terminu „unieszkodliwienie” wprowadzić bazową zasadę **kompletnej energo-ekologicznej utylizacji** odpadów. Zasada jest uniwersalna i stosowana może być w każdym dziale dziedziny ochrony środowiska, jednak odpowiednio do kierunku swoich wieloletnich zainteresowań naukowych autor dalej rozpatruje tę zasadę wobec problemu utylizacji odpadów parowo-gazowych.

3. Koncepcja kompletnej energo-ekologicznej utylizacji

Wynikiem dalszych badań na podstawie takiego podejścia stało się opracowanie blokowego schematu problemu **energo-ekologicznej utylizacji** odpadów parowo-gazowych (rysunek 1). Komentarz do schematu logicznie jest przeprowadzić w kolejności jego składowych bloków. Zasadnicze nowe spojrzenie na sprawę w podejściu autorskim wyjaśnia, iż na pierwszych czterech miejscach poprzedzających właściwą efektywną neutralizację szkodliwych składników umieszczone zostały zagadnienia, które z reguły są traktowane jako drugorzędne.



Rys. 1. Schemat blokowy problemu energo-ekologicznej utylizacji odpadów parowo-gazowych przy ochronie atmosfery

Fig. 1. Block diagram of energy-ecological utilization of gaseous emissions problem by atmosphere protection

1. Wstępnym warunkiem skutecznego rozwiązania problemu jest dokładna **analiza** nie tylko **składu odpadów**, a również całej **energo-ekologicznego schematu zakładu**. Już na tym etapie należy przewidywać przyszłe uzgodnienie strumieni odpadów, możliwości urządzeń zużywających paliwo, jak też zdolność odpadów do zapewnienia części bilansu energetycznego zakładu.
2. **Zapobieganie powstawaniu szkodliwych substancji**, jeśli owe nie są czynnikami technologicznymi, a w ostatnim przypadku – niedopuszczenie ich uniesienia ze strumieniem odpadów gazowych jest ważniejszą zasadą energo-ekologicznej optymalizacji. Walka z zanieczyszczeniami, które już trafiły do odpadów ciągnie za sobą konieczność rozwiązywania wszystkich pozostałych zagadnień schematu, dodatkowe zużycie energii i obniżenie ostatecznej ekologiczności technologii.
3. Podobne brzmienie ma zagadnienie **efektywnego ujmowania szkodliwych komponentów** i niedopuszczenie rozcieńczania powietrzem. Maksymalne możliwe stężenie szkodliwych substancji ułatwia i przyspiesza ich następne unieszkodliwianie, minimalizuje zużycie paliwa i energii oraz reagentów chemicznych.
4. **Wykorzystanie użytecznych składników** odpadów (ich ujmowanie i powrót do procesu technologicznego lub przekazywanie na inne potrzeby) logicznie poprzedza proces unieszkodliwiania, gdzie owe składniki zostały by stracone. Optymalny moment wykorzystania użytecznych właściwości odpadów zależy od ich charakteru. Na przykład utylizacja ciepła spalin przy termicznym unieszkodliwianiu idzie w ślad temu procesowi, ponieważ potencjał odpadów przy dopalaniu istotnie wzrasta.
5. Bezpośredni technologiczny blok schematu, czyli **właściwe unieszkodliwianie** – to pole wciąż trwających intensywnych i dogłębnych badań i opracowań mających na celu doskonalenie tego procesu przy różnych możliwych wariantach składu i właściwości odpadów.
6. Zasada kompletnej energo-ekologicznej optymalizacji wyjaśnia istnienie następnego bloku, ściśle powiązanego z poprzednim. Na tym stadium dąży się do **maksymalnego oszczędzania** wszystkich **zasobów energetycznych i materialnych**, co nieuchronnie odbija się na końcowym efekcie technologii utylizacji. Każdy czynnik technologiczny ma swój ekwiwalent energetyczny lub paliwowy. Na przykład dla drewna jest to wartość 0,5 t ropy naftowej, dla stali – 1,2 t, stali nierdzewnej – 1,8 t, dla PCV – 2,0 t itp. [6]. Taki ekwiwalent jest tym większy, im wyższy jest poziom technologii w procesie produkcji danego materiału. Odpowiedni ekwiwalent w zasadzie może być ustalony również dla urządzeń i aparatury.
7. Już wyżej mówiono o ruchomym położeniu bloku **utylizacji ciepła** na schemacie. Bloki czwarty i siódmy mają wspólną cechę – bezpośredni efekt ekonomiczny, ponieważ zdolne są częściowo zastąpić zużycie energii

- i materiałów w technologicznym procesie zakładu, a w najbardziej pomyślnym wariantcie – zapewnić samowystarczalność technologii utylizacji.
8. Uboczne **powstawanie innych substancji szkodliwych** często ignorowane przy podejściu nieanalitycznym jest w istocie bardzo skomplikowaną częścią problemu nierzadko sprowadzającą do sytuacji sprzecznych i impasowych. Na przykład podwyższenie temperatury przy unieszkodliwianiu termicznym bez wątplenia przyspiesza dopalanie i zwiększa jego efektywność. Jednak w wyższej temperaturze gwałtownie wzrasta intensywność generacji wysokotoksycznych tlenków azotu. Sumaryczny wskaźnik toksyczności odpadów może się okazać nawet wyższy niż przed unieszkodliwianiem. Tu nie może być rekomendacji uniwersalnych, jednak blok ten jest nieodzownym elementem analizy.
 9. Podobnie do poprzedniego bloku analizy niewłaściwe oszacowanie **ubocznych efektów** może doprowadzić do ujemnego sumarycznego wyniku zastosowania technologii. Nie wolno ograniczać się rozpatrywaniem rezultatów unieszkodliwiania tylko wobec chronionego elementu środowiska – atmosfery. Nieodwracalne szkody mogą być wyrządzone glebie, zasobom wodnym (zwłaszcza przy tak zwanych „mokrych” sposobach oczyszczania). Jednak blok dziewiąty domyślnie powiązany jest z impasowym dla utylizacji gazowych odpadów blokiem: unieszkodliwianie ścieków lub odpadów stałych odnoszą się do innego rodzaju technologii ochrony środowiska, co ciągnie za sobą nowy łańcuch energo-ekologicznych szkód środowisku i odpowiedniej analizy. Stąd wynika bardzo rygorystyczne wymaganie o niedopuszczeniu ubocznych efektów związanych z powstawaniem ścieków i innych rodzajów odpadów. Bardzo charakterystycznym przykładem są spalarnie odpadów miejskich, które stały się mocniejszym źródłem zanieczyszczenia atmosfery.
 10. Zamykający blok schematu to cały **zespół technologicznych i technicznych zagadnień**, których rozwiązywanie potrzebne jest dla osiągnięcia maksymalnie możliwej energo-ekologicznej sprawności technologii. Niedopuszczanie obniżenia wydajności głównej linii technologicznej, optymalne rozmieszczenie urządzeń i przewodów, zminimalizowanie potrzeb energetycznych i zużycia materiałów, uzgodnienie strumieni objętości urządzeń technologicznych i unieszkodliwiających – to tylko ramowa lista zasadniczych zagadnień. Każde z osobna z reguły nie jest skomplikowane. Odróżnienie opisywanego podejścia polega na kompletnej definicji całego zagadnienia i ścisłej kolejności rozwiązywania wszystkich jego składowych z punktu widzenia końcowego efektu.

3. Uwagi końcowe

Efektywne zarządzanie każdym przedsięwzięciem przewiduje optymalne adresowe wykorzystanie inwestycji z maksymalnie osiągalnym wynikiem. W przypadku działalności z zakresu ochrony atmosfery chodzi o maksymalnym efekcie poprawy stanu powietrza w skali terenu rolniczego czy krajobrazowego, obszaru zabudowanego, rejonu lub całego miasta, przy tym bez wyrządzenia uszczerbku **wobec innych elementów środowiska** naturalnego, jakimi są woda, gleby, roślinność itp.

Na podstawie ogólnych zasad optymalizacji działalności w zakresie ochrony środowiska opracowanych przez autora, w przedstawionym artykule sformułowano główne tezy energo-ekologicznej analizy w dziedzinie ochrony atmosfery od zanieczyszczenia odpadami będącymi w fazie parowo-gazowej.

Należy podkreślić, że przedstawiona analiza jest w gruncie rzeczy tylko ogólną **metodologią optymalizacji działalności w zakresie ochrony atmosfery**. Nie dając gotowych rozwiązań w konkretnych technicznych przypadkach, ta analiza, nie mniej, jest ważniejszym narzędziem optymalizacji, ponieważ nie pozwala ona ominąć kluczowe elementy tej analizy, zmusza do zdefiniowania w odpowiednim momencie niezbędnych pytań i sformułowania zagadnień, bez których nie jest możliwy końcowy pozytywny efekt poprawy stanu atmosfery i całego środowiska naturalnego.

Literatura

1. **Savenko V.S.:** *Naturalne i antropogeniczne źródła zanieczyszczenia atmosfery*. Wyd. VINITI. Moskwa 1991.
2. **Szkarowski A.:** *Podwyższenie efektywności ochrony atmosfery przy spalaniu paliwa gazowego i ciekłego*. Rozprawa habilitacyjna. Sankt-Petersburg 1997.
3. **Laughlin B.:** *Don't waste it – exchange it!* Chemtech. Vol. 14. N 2, 1984.
4. **Kondratjev K.Ja., Pozdniakov D.V.:** *Aerozolowe modele atmosfery*. Wyd. „Nauka”. Moskwa 1981.
5. **Szkarowski A.:** *Ocena współczesnych tendencji zanieczyszczenia środowiska naturalnego*. Rocznik Ochrona Środowiska. Tom 1. Koszalin 1999.
6. **Avreh G.L., Vartazarov L.S.:** *Oplata za przebudowę*. Energia. Nr 10. Moskwa 1987.
7. **Pomorska K., Duda A.:** *Porównanie poziomu stężeń tlenków azotu w powietrzu na wybranych skrzyżowaniach ulic miasta Lublina w latach 2004 i 2005*. VIII Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska”. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej Nr 23 Seria: Inżynieria Środowiska. Koszalin-Darłówek maj 2007.
8. **Piecuch T., Juraszka B., Dabek L.:** *Spalanie i piroliza odpadów oraz ochrona powietrza przed szkodliwymi składnikami spalin*. Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej. Koszalin 2002.

Complex Problem of Atmosphere Protection at the Beginning of a New Millennium

Abstract

On a boundary of centuries, the negative environmental impact of human economical activities has come close to such level, which already threatens the very existence of mankind. To overcome these negative tendencies, the huge expenses are demanded. However, the investments themselves do not guarantee any radical change of the ecological situation. Moreover, not coordinated environment protection activities have appreciable positive effect only at a local level. From global or even regional point of view, its application can even cause deterioration of the situation.

Environment protection activities demand application of accessories, fuel, water, and chemical reagents, as well as execution of different check and automatics functions. Energy expense augmentation means proportionally increasing of technogenic nature impact. Protective devices should be produced and the spent things procured, delivered, prepared, etc. At all these stages not only padding expense of energy, but also direct complementary pollution occur.

The secondary technological effects are also possible: augmentation of air paths hydraulic resistance, lowering productivity of equipment, secondary contamination of other natural mediums. Consequently, the effect gained at a local level can be simply destroyed by chain reaction of secondary unfavorable actions, displaced in time and space.

The optimization of a global and local level interrelation is especially important for environment protection activities scheduling and accomplishment at the stage of design strategy formation. Our analysis shows that investments in ecological measures are comparable to expenses for the basic industrial effecting. Fuel, energies and stuffs ungrounded expenses result in augmentation of destructive action for the environment. Decrease of harmful materials outliers in one place is inevitably accompanied by augmentation of pollution in other regions of the country or in neighbor states. Therefore, the coordination of activities for environment protection at a state level is very important. Nevertheless, such coordination demands solid scientific and methodological bases.

The process of autonomous object design is considered as a method of helping an engineer to perfect his qualification and to get the highest efficiency of environment protection technology. This process is based on the decision-making theory.

It is necessary to emphasize, that presented analysis is in the master of fact, only general methodology of activities for atmosphere protection. It does not give ready solutions in specific issues, although it is an important tool of optimization because it does not allow to omit key elements of the analysis, forces determination necessary questions and issues in proper time, without which it is not possible to reach final, positive effect of improvement of atmosphere and The whole natural environment state.

Zanieczyszczenie środkowej i dolnej Odry wybranymi metalami ciężkimi w latach 1991+2005 na podstawie wyników monitoringu geochemicznego osadów dennych

Grażyna Głosińska, Jerzy Siepak
Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań

1. Wstęp

Odra jest jedną z najważniejszych rzek Polski, jej dolina jest ważnym korytarzem ekologicznym, niezwykle cennym przyrodniczo.

Rzeka jest odbiornikiem ścieków zarówno oczyszczonych, jak i nieoczyszczonych, pochodzących często ze źródeł niekontrolowanych. Zanieczyszczenie wód i osadów dennych rzeki uniemożliwia rekreacyjne wykorzystanie rzeki i zagraża środowisku – między innymi doskonale zachowanym, unikatowym dziś w Europie, bezcennym wręcz lasom nadrzecznym: grądom i łęgom.

Pośredni wpływ na jakość wód Odry ma stan gospodarki wodno – ściekowej na obszarze całej zlewni – poprzez jakość wód jej głównych dopływów. Stan czystości Odry w jej środkowym i dolnym biegu uzależniony jest w znacznej mierze od wpływu zanieczyszczeń ze źródeł zlokalizowanych na Górnym i Dolnym Śląsku; przyjmuje również zanieczyszczenia z terenu Niemiec i Czech.

Osady denne odgrywają ważną rolę w systemach wodnych, zarówno jako zbiorniki, gdzie zanieczyszczenia mogą być przechowywane, jak i źródła tych zanieczyszczeń dla organizmów wodnych. Z powodu ich zdolności do zatrzymywania metali, osady denne są dobrym wskaźnikiem jakości wody i zapisem skutków działalności antropogenicznej. Stąd też są szeroko stosowane w badaniach środowiskowych. Znajomość składu chemicznego osadów jest w

wielu przypadkach lepszym wskaźnikiem zanieczyszczenia środowiska, niż znajomość składu chemicznego wody, bardziej zmiennego w czasie.

Problem zanieczyszczenia osadów dennych jest coraz bardziej doceniany. Ocena zanieczyszczeń osadów, obok oceny jakości wód, służy ocenie jakości ekosystemów wodnych, tym bardziej, że zanieczyszczenia osadów dennych stanowią zagrożenie dla sąsiadujących z nimi ekosystemów lądowych.

Celem pracy było porównanie zanieczyszczenia osadów dennych środkowej i dolnej Odry na odcinku Nowa Sól – Police w latach 1991÷2005 w ujęciu przestrzennym i czasowym.

2. Metodyka prowadzenia badań i oceny zanieczyszczeń osadów dennych

Pierwsze badania osadów rzek i jezior pod kątem zawartości metali ciężkich przeprowadzono w 1990 roku. Badania miały charakter wdrożeniowy, stąd za rok bazowy, do którego odniesione zostały wyniki badań metali ciężkich, otrzymane w latach następnych, przyjęto drugi rok badań – rok 1991 [1].

Zatem monitoring geochemiczny osadów wodnych realizowany jest od 1991 roku przez Państwowy Instytut Geologiczny w Warszawie na zlecenie Inspekcji Ochrony Środowiska. Celem monitoringu geochemicznego osadów wodnych jest kontrolowanie zawartości metali ciężkich i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oraz innych pierwiastków w osadach aluwialnych i jeziornych, a także śledzenie zmian w koncentracji pierwiastków śladowych w czasie [2].

Próbki osadów dennych pobierane są do badań raz w roku. Liczba kontrolowanych punktów w danym roku jest ustalana w porozumieniu z Inspekcją Ochrony Środowiska. Obserwacje osadów rzek prowadzone są ogółem w 301 punktach obserwacyjnych, w tym corocznie w 80 punktach reperowych, zaś pozostałe 221 w cyklu 3-letnim [1÷3]. Próbki osadów aluwialnych pobierane są w okresie letnim, ze strefy brzegowej koryt rzecznych, z przeciwnej strony nurtu, z miejsc, gdzie następuje depozycja zawieszin (każda próbka stanowi średnią z 4/5 pobrań na odcinku około 50 metrów). Badaniom poddawane są próbki najdrobniejszego osadu (frakcja < 0,2 mm), zawierającego duże ilości frakcji ilastej. Prace laboratoryjne wykonywane są w centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie [2, 3].

Punkty obserwacyjne zlokalizowane są przy ujściach rzek dłuższych niż 60 km, przy ujściach rzek, których wody nie odpowiadają normom czystości wód powierzchniowych, poniżej miejsc zrzutu ścieków z większych ośrodków miejskich i przemysłowych oraz w punktach rozmieszczonych wzdłuż dłuższych rzek [3].

Oceny zanieczyszczeń metalami ciężkimi osadów dennych środkowej i dolnej Odry dokonano na podstawie wyników badań osadów przeprowadzonych przez Państwowy Instytut Geologiczny na zlecenie Wojewódzkich Inspektoratów Ochrony Środowiska: w Zielonej Górze [4, 5] i Szczecinie [6, 7] w ramach monitoringu geochemicznego osadów rzecznych w wybranych punktach obserwacyjnych (tabela 1) i przedstawiono:

1. wyniki klasyfikacji geochemicznej osadów dennych według propozycji Państwowego Instytutu Geologicznego [8] w wybranych punktach obserwacyjnych,
2. trendy zmian wielkości wybranych zanieczyszczeń metalicznych w osadach dennych Odry na przestrzeni lat 1991÷2005 w punktach reperowych sieci monitoringu krajowego analizowanego odcinka Odry (Nowa Sól i Krajnik Dolny),
3. zmiany wielkości wybranych zanieczyszczeń metalicznych w osadach dennych w latach 1991, 1996, 1997 i 2005 wzdłuż analizowanego odcinka Odry.

Tabela 1. Lokalizacja wybranych punktów obserwacyjnych monitoringu osadów dennych środkowej i dolnej Odry

Table 1. Location of selected measurement points of the middle and lower Odra River sediments monitoring system

Miejscowość	km rzeki	Województwo
Nowa Sól	429,0	lubuskie
Świecko	580,5	
Kostrzyn	615,0	
Gozdowice	645,3	zachodniopomorskie
Krajnik Dolny	690,0	
Kołbaskowo	719,0	
Police	761,6	

W Polsce nie ma uregulowań prawnych w zakresie klasyfikacji osadów wodnych. Monitoring geochemiczny osadów dennych zbiorników wodnych opiera się na klasyfikacji osadów wodnych zaproponowanej przez Państwowy Instytut Geologiczny (PIG) [8] przewidującej cztery klasy jakości osadów (wartości progowe dla poszczególnych klas przedstawia tabela 2): I klasa – osady niezanieczyszczone, II klasa – osady miernie zanieczyszczone, III klasa – osady średnio zanieczyszczone i IV klasa – osady bardzo zanieczyszczone. Wartości progowe dla poszczególnych klas zostały wyznaczone z uwzględnieniem szkodliwego wpływu zakumulowanych w osadach zanieczyszczeń na organizmy wodne.

Tabela 2 Propozycja klasyfikacji osadów wodnych wg PIG dla metali ciężkich [8]
Table 2. Classification of the bottom sediments for the heavy metals proposed by Polish Geological Institute

Metal	Klasy			
	I	II	III	IV
	ppm			
As	7	30	70	> 70
Cd	0,7	3,5	6,0	> 6,0
Cr	50	100	400	> 400
Cu	20	100	300	> 300
Pb	30	100	200	> 200
Hg	0,2	0,7	0,7	> 0,7
Ni	16	40	50	> 50
Zn	125	300	1000	> 1000

3. Omówienie i dyskusja wyników

3.1. Klasyfikacja osadów dennych środkowej i dolnej Odry według klasyfikacji PIG

Osady dennie środkowej Odry (tabela 3a÷3c) (punkty: Nowa Sól, Świecko i Kostrzyn), w latach 1991÷2004 najbardziej zanieczyszczały związki rtęci (bardzo często na poziomie klasy IV) oraz cynku, kadmu i arsenu. W drugiej połowie lat 90. ubiegłego wieku nastąpiło zmniejszenie stężeń metali w osadach dennych Odry, z wyjątkiem rtęci i cynku, a w osadach w Świecku i Kostrzynie – również arsenu, miedzi i ołowiu. Dopiero w latach 2004÷2005 odnotowano wyraźny spadek stężeń związków analizowanych metali ciężkich do poziomów klasy I i II.

W analizowanym 15-leciu, osady dennie dolnego odcinka Odry (tabela 3d÷3g) pobrane w punktach: Gozdowice, Krajnik Dolny, Kołbaskowo i Police były niezanieczyszczone lub co najwyżej miernie zanieczyszczone (do poziomów klasy II) w rozumieniu klasyfikacji PIG. Od roku 2001 są to w większości niezanieczyszczone osady klasy I.

Tabela 3. Klasyfikacja geochemiczna osadów dennych Odry w wybranych punktach obserwacyjnych w latach 1991÷2005

Table 3. Geochemical classification of the Odra River sediments in selected measurement points in 1991÷2005 years

(a) Nowa Sól

Rok	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn
1991	III	IV	III	III	nb	IV	nb	nb
1992	IV	III	II	III	nb	IV	nb	nb
1993	III	III	II	III	nb	IV	nb	nb
1994	III	III	II	III	nb	IV	nb	nb
1995	III	III	II	III	nb	IV	nb	nb
1996	II	II	I	II	II	IV		III
1997	I	I	I	II	I	I	I	I
1998	II	II	I	II	nb	II	nb	nb
2000	II	II	I	nb	II	II	I	II
2001	II	II	II	II	II	IV	II	III
2002	II	II	I	II	II	IV	I	III
2003	II	II	I	II	II	IV	II	II
2004	II	II	I	II	II	IV	I	III
2005*	II	II	I	II	II	II	I	II

* [5]; nb – nie badano

(b) Świecko

Rok	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn
1991	II	II	I	II	II	II	I	III
1992	II	II	III	III	III	IV	III	IV
1994	I	I	I	I	II	I	I	I
1995	III	III	II	III	III	IV	II	III
1996	III	III	I	II	II	IV	II	III
1997	II	II	I	II	nb	II	nb	nb
1998	III	II	I	II	nb	IV	nb	nb
2001	III	II	II	III	III	IV	III	III
2004	I	I	I	I	I	I	I	II

nb – nie badano

Tabela 3. cd.
Table 3. cont.

(c) Kostrzyn

Rok	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn
1991	II	II	III	III	IV	iV	iV	III
1992	III	II	II	II	III	II	II	III
1994	II	II	II	III	III	iV	II	III
1995	III	III	II	III	III	iV	II	III
1996	II	II	I	II	II	II	I	II
1997	II	II	I	II	nb	II	nb	nb
1998	II	I	I	II	nb	II	nb	nb
2001	III	II	II	III	III	iV	III	III
2004	II	I	I	I	II	II	I	II

nb – nie badano

(d) Gozdowice

Rok	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn
1991	I	III	I	I	I	I	I	II
1992	I	I	I	I	I	I	I	I
1994	I	II	I	I	I	I	I	I
1995	II	II	I	II	I	II	I	II
1996	I	I	I	I	I	I	I	I
1997	II	II	I	II	II	II	I	II
1998	I	I	I	I	I	I	I	I
2001	I	I	I	I	I	I	I	I
2004	I	I	I	I	I	I	I	I

Tabela 3. cd.

Table 3. cont.

(e) Krajnik Dolny

Rok	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn
1991	I	I	I	I	I	I	I	I
1992	II	I	I	I	I	I	I	I
1993	I	II	I	II	II	I	I	II
1994	I	II	I	I	II	I	I	II
1995	II	II	I	I	I	II	I	II
1996	I	I	I	I	I	I	I	I
1997	I	I	I	I	I	I	I	I
1998	I	I	I	I	I	I	I	I
1999	I	I	I	I	II	I	I	I
2000	I	I	I	I	I	I	I	I
2001	I	II	I	I	I	I	I	I
2002	I	I	I	I	I	I	I	I
2003	I	I	I	I	I	I	I	I
2004	I	I	I	I	I	I	I	I
2005*	nb	nb	I	I	I	I	I	I

* [7]; nb – nie badano

(f) Kolbaskowo

Rok	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn
1990	I	I	I	II	II	II	II	I
1991	I	II	I	I	II	I	I	I
1992	I	I	I	I	II	I	I	I
1993	I	II	I	II	II	II	I	I
1994	I	I	I	I	I	I	I	I
1995	I	I	I	I	II	I	I	I
1996	I	I	I	I	I	I	I	I
1997	II	II	I	I	I	II	I	II
1998	I	I	I	I	II	II	I	I
2001	I	I	I	I	I	I	I	I
2004	I	I	I	I	I	I	I	I

Tabela 3. cd.

Table 3. cont.

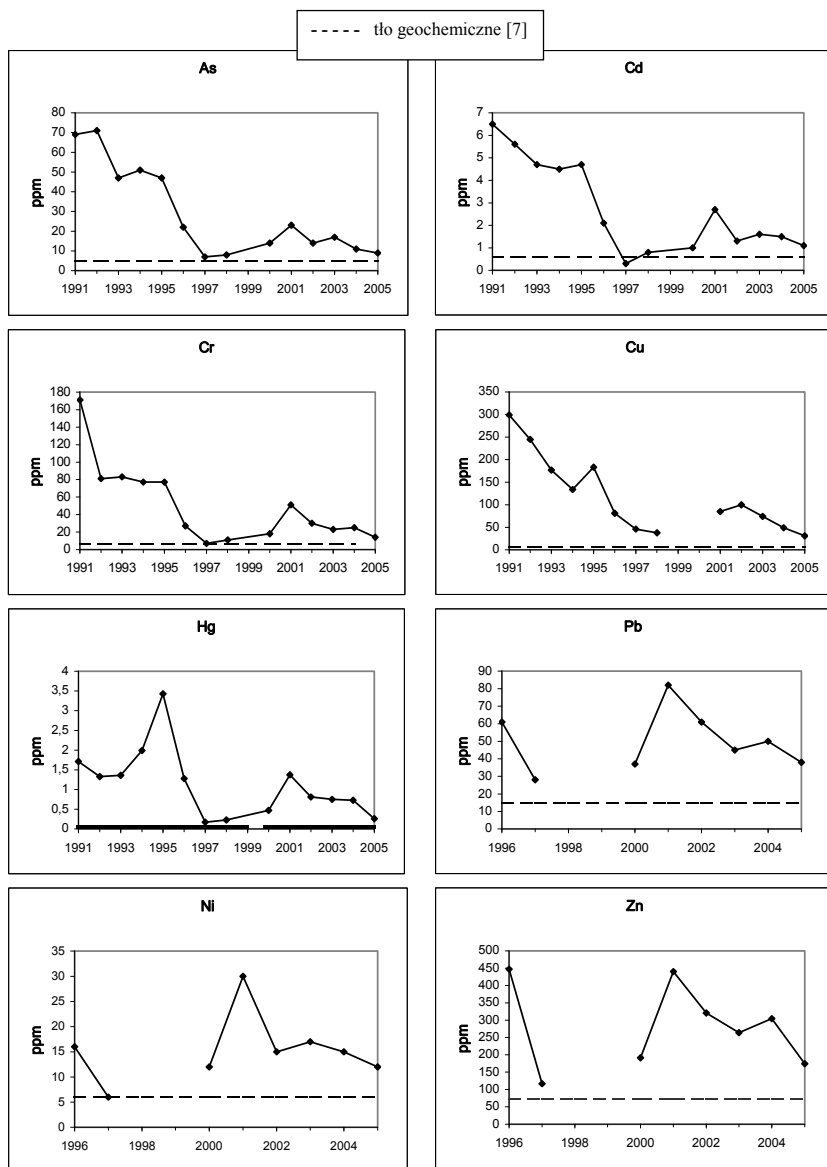
(g)		Police						
Rok	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn
1991	I	I	I	I	I	I	I	I
1994	I	I	I	II	II	I	I	I
1996	I	I	I	I	I	I	I	I
1997	I	I	I	I	I	I	I	I
1998	I	I	I	I	I	I	I	I
2001	I	I	I	I	I	I	I	II
2004	I	I	I	I	I	I	I	I

3.2. Trendy zmian stężeń metali w osadach dennych środkowej i dolnej Odry w latach 1991÷2005

Zmiany stopnia zanieczyszczenia wybranymi metalami ciężkimi osadów dennych środkowej i dolnej Odry w latach 1991÷2005 można zaobserwować na przykładzie badań przeprowadzonych w punktach reperowych: w Nowej Soli (środkowa Odra) (rysunek 1) i w Krajniku Dolnym (dolna Odra) (rysunek 2), corocznie monitorowanych w ramach monitoringu krajowego.

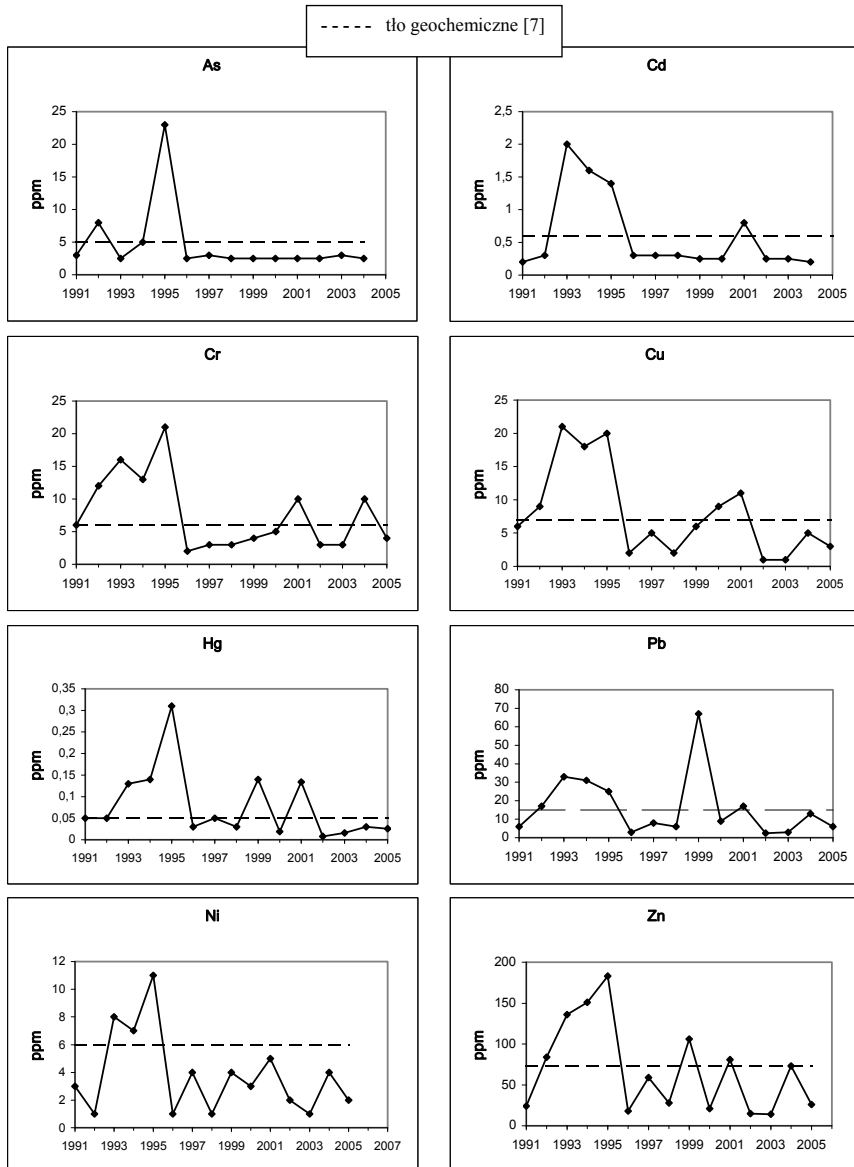
W osadach dennych pobranych w przekroju Nowa Sól można zaobserwować wyraźną dwufazową tendencję spadkową stężeń wybranych metali ciężkich. Pierwsza faza dotyczy lat 1991÷1997, druga – lat 1998÷2005. Najniższe stężenia większości metali ciężkich w osadach odnotowano w 1997 roku; od roku 1998 następował stopniowy, nieznaczny wzrost stężeń do roku 2001 (dla miedzi do 2002 r.), po czym od roku 2002÷2003 następuje spadek stężeń analizowanych metali ciężkich w osadach dennych Odry w Nowej Soli.

W całym obserwowanym okresie pomiarowym stężenia rozpatrywanych metali (z wyjątkiem kadmu w 1997 r.) nie osiągnęły poziomów niższych od odpowiadających poszczególnym metalom wartości tła geochemicznego, zamieszczonych w tabeli 4 [7]. W 1997 roku, stężenie równe wartości tła geochemicznego odnotowano dla niklu, natomiast wartości zbliżone do tła osiągnęły stężenia arsenu, chromu i rtęci. Stężenia pozostałych metali, mimo iż w 1997 roku obserwowano ich najniższe wartości w całym obserwowanym okresie, przekraczały, choć w różnym stopniu, wartości tła. W 2005 roku stężenia arsenu, kadmu i niklu zbliżyły się do wartości tła geochemicznego, natomiast stężenia pozostałych metali były nadal wyższe od wartości tła.



Rys. 1. Zmiany stężeń wybranych metali ciężkich (dla Cu, Pb, Ni, Zn – dane niepełne) w osadach dennych Odry w punkcie obserwacyjnym w **Nowej Sól** (429,0 km) w latach 1991÷2005

Fig. 1. Changes of heavy metals concentrations (for Cu, Pb, Hg, Ni, Zn – incomplete data) in the Odra River bottom sediments in **Nowa Sól** (429.0 km) monitoring point in 1991÷2005 years



Rys. 2. Zmiany stężeń wybranych metali ciężkich (dla Cu, Pb, Ni, Zn – dane niepełne) w osadach dennych Odry w punkcie obserwacyjnym w **Krajniku Dolnym** (690,0 km) w latach 1991÷2005

Fig. 2. Changes of heavy metals concentrations (for Cu, Pb, Hg, Ni, Zn – incomplete data) in the Odra River bottom sediments in **Krajnik Dolny** (690,0 km) monitoring point in 1991÷2005 years

Tabela 4. Wartości tła geochemicznego metali w osadach dennych w Polsce [7]

Table 4. Geochemical matrix of metals in sediments in Poland [7]

Metal	Tło geochemiczne [ppm]
Arsen	< 5
Kadm	0.6
Chrom	6
Miedź	7
Rtęć	< 0.05
Ołów	15
Nikiel	6
Cynk	73

W osadach dennych Odry pobranych w niżej położonym przekroju Krajnik Dolny stwierdzano dużo niższe stężenia analizowanych metali ciężkich, niż w osadach w Nowej Soli. W roku 1991, w chwili rozpoczęcia badań monitoringowych, stężenia metali odnotowane w osadach pobranych w Krajniku Dolnym były od kilku (dla niklu), kilkunastu (dla ołowiu) do kilkudziesięciu (dla pozostałych metali) razy niższe od ich stężeń w osadach Odry na wysokości Nowa Sól. Zmiany stężeń metali w czasie postępowały również dwufazowo, ale odmiennie, niż w osadach w Nowej Soli. Stężenia rozpatrywanych metali (oprócz kadmu i ołowiu) generalnie zwiększały się do roku 1995 (kadmu i ołowiu – do 1993), po czym w roku 1996 odnotowano wyraźny spadek stężeń wszystkich metali. W tej drugiej fazie, stężenia arsenu, (po nieznacznym wzroście w 1997 r.), pozostały już na tym niższym poziomie, podobnie stężenia kadmu, poza nagłym wzrostem w 2001 r. W 1997 roku nastąpił pewien wzrost stężeń pozostałych metali, dla niektórych nieznacznym. Do roku 2005 stężenia rozpatrywanych metali ciężkich zmieniały się w różnym stopniu dla poszczególnych metali, osiągając w 2005 roku poziom z 1991 roku – w przypadku kadmu, ołowiu, cynku i arsenu, bądź poniżej tego poziomu – w przypadku chromu, miedzi, rtęci i niklu.

Osady denne Odry pobrane w punkcie pomiarowym w Krajniku Dolnym, w obserwowanym okresie pomiarowym zawierały metale ciężkie na poziomach stężeń niekiedy znacznie niższych od wartości tła geochemicznego. W roku rozpoczęcia badań monitoringowych stężenia metali były niższe (arsen, kadm, ołów, nikiel, cynk i miedź) bądź równe (chrom i rtęć) wartościom tła. Do roku 1995 zawartość metali w osadach zwiększała się, szczególnie arsenu, kadmu i rtęci; natomiast po 1995 roku stężenia metali w większości nie przekraczały (bądź tylko nieznacznie) wartości tła. W roku 1999 i 2001 stosunkowo wysokie były stężenia rtęci, a wyjątkowo wysokie stężenie ołowiu zanotowano w 1999 roku.

3.3. Zmiany stężeń wybranych metali w osadach dennych środkowej i dolnej Odry na odcinku Nowa Sól - Police w latach 1991, 1996, 1997 i 2005

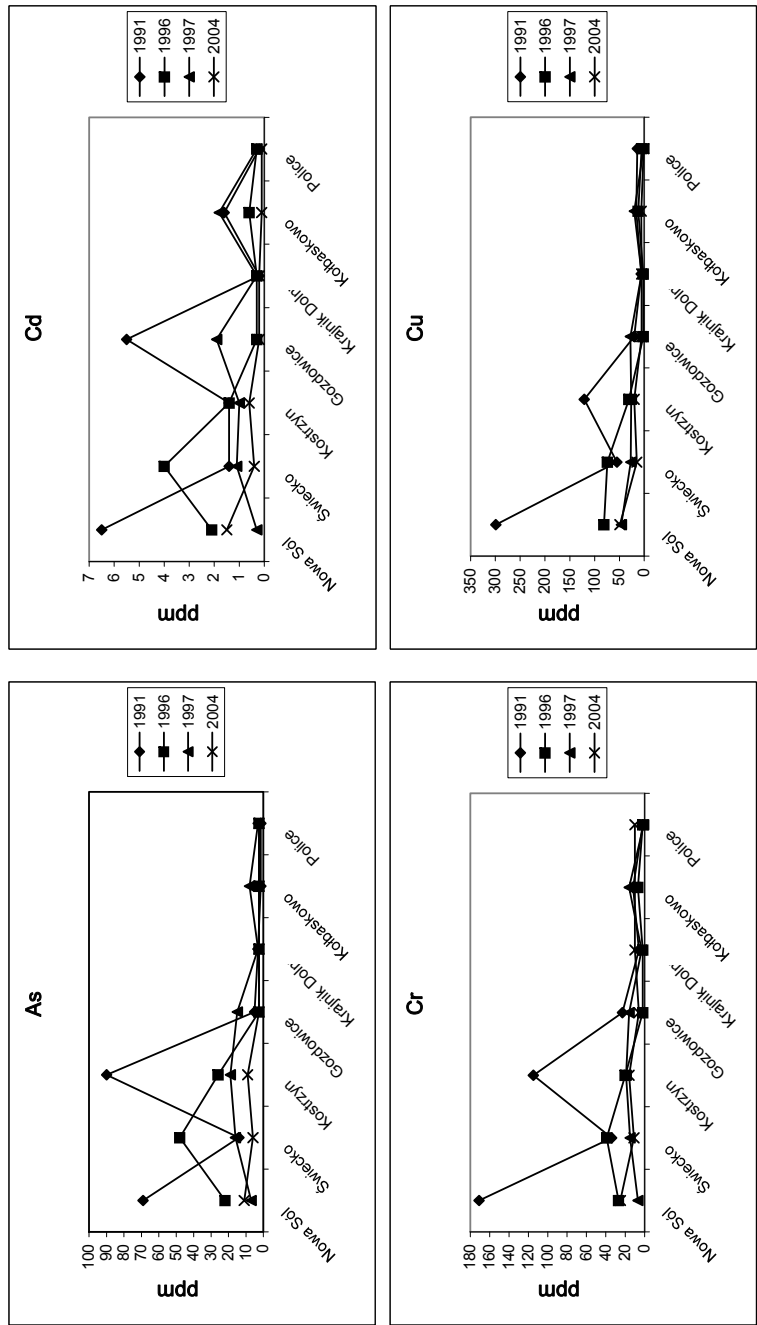
W latach 1991÷2005, wzdłuż biegu Odry na odcinku Nowa Sól – Police, stężenia metali ciężkich w osadach dennych rzeki zmniejszają się, szczególnie wyraźnie od punktu pomiarowego (rysunek 3) w Gozdowicach, osiągając w 2004 roku stężenia nieporównywalnie niższe, niż na początku okresu pomiarowego. Jednak w 1991 roku w Kostrzynie można zauważyć wpływ prawobrzeżnego dopływu – rzeki Warty na jakość osadów, gdzie stężenia większości metali, poza kadmem, osiągały zdecydowanie wyższe poziomy w porównaniu z poprzednim punktem pomiarowym. Nieco podwyższone stężenia większości metali, ale na dużo niższych poziomach, można zaobserwować również w osadach w przekroju Kołbaskowo.

Niestety brak jest wyników stężeń niklu, cynku i ołowiu z 1997 roku. Stężenia większości metali były wówczas generalnie niższe, niż przed powodzią, natomiast w osadach Odry dolnego odcinka występowały na poziomach wyższych, niż przed rokiem. natomiast w osadach Odry dolnego odcinka występowały na poziomach wyższych, niż przed rokiem, w największym stopniu dotyczy to kadmu, rtęci i cynku. W 1997 roku można zaobserwować najbardziej wyrównane poziomy stężeń metali w osadach wzdłuż analizowanego odcinka Odry. Pewien wyjątek stanowi mobilny [9] kadm. W latach 2004÷2005 stężenia wybranych metali ciężkich w osadach dennych środkowej i dolnej Odry osiągnęły najniższe, z dotychczasowych, poziomy, zarówno w ujęciu przestrzennym, jak i czasowym. Zauważalny jest również znacznie mniejszy napływu związków metali z wodami Warty w Kostrzynie.

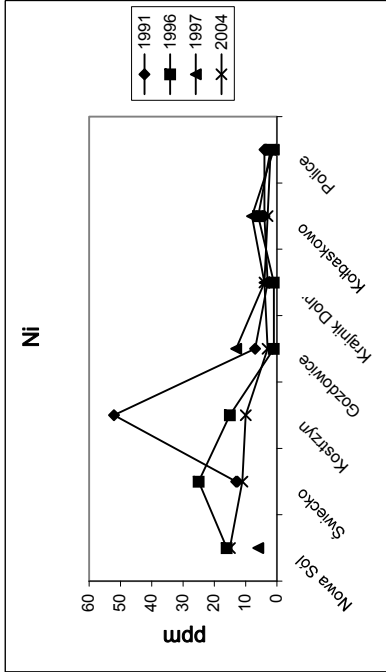
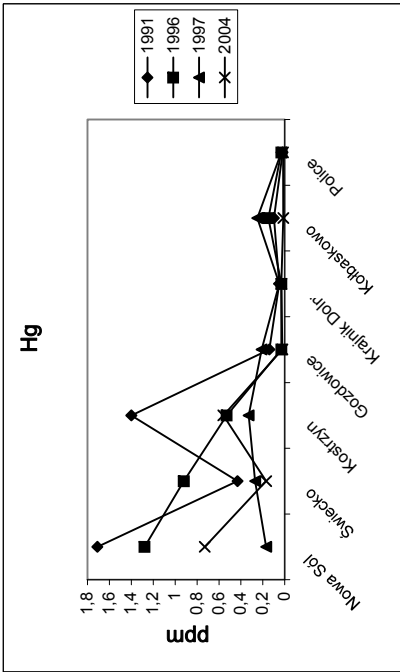
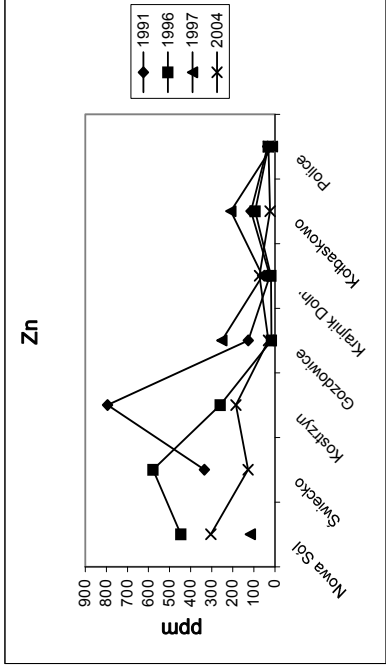
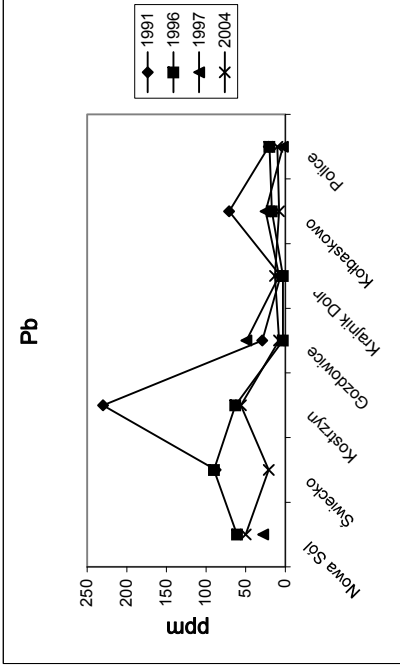
4. Podsumowanie

W latach 1991÷2005 miał miejsce sukcesywny (z wyjątkiem 2001r.) spadek stężeń wybranych metali ciężkich w osadach dennych środkowej i dolnej Odry na odcinku Nowa Sól – Police), szczególnie zauważalny od połowy lat 90. ubiegłego wieku. O ile na odcinku środkowej Odry występowały jeszcze bardzo zanieczyszczone osady denne klasy IV (głównie ze względu na stężenia rtęci), to w osadach dennych Odry w jej dolnym biegu nie stwierdzano poważnych zanieczyszczeń metalicznych – osady te były najczęściej niezanieczyszczone w świetle klasyfikacji osadów wodnych zaproponowanej przez Państwowy Instytut Geologiczny.

W wyniku wezbrań i powodzi rzeki w 1997 roku, nastąpiło zmniejszenie (niekiedy znaczne) stężeń metali w zanieczyszczonych osadach Odry środkowej wskutek ich uwolnienia z osadów. Część metali, niesiona w zawiesinie, wzbogaciła osady dolnego odcinka Odry.



Rys. 3. Zmiany stężeń wybranych metali (dla Cu, Pb, Ni, Zn – dane niepełne) w osadach Odry na odcinku Nowa Sól-Police w latach 1991, 1996, 1997 i 2005
Fig. 3. Changes of heavy metal concentrations (for Cu, Pb, Hg, Ni, Zn – incomplete data) in the Odra River bottom sediments in Nowa Sól – Police section in 1991, 1996, 1997 and 2005 years



Rys. 3. cd.
Fig. 3. cont.

Jakość osadów analizowanego odcinka środkowej Odry odzwierciedlała wpływ zanieczyszczeń niesionych przez rzekę z uprzemysłowionych terenów położonych w jej górnym biegu. Z biegiem rzeki, wskutek postępującej sedymentacji zawiesin, następuje poprawa jakości jej osadów dennych. Z roku na rok niweluje się także zróżnicowanie przestrzenne zawartości metali ciężkich w osadach – w 2004 roku tylko osady w najwyższej położonej Nowej Soli były jeszcze zanieczyszczone, głównie rtęcią i cynkiem, osady niżej położone były już zadowolającej jakości. W latach 2004÷2005 już na całej długości analizowanego odcinka środkowej i dolnej Odry osady były niezanieczyszczone lub co najwyżej miernie zanieczyszczone.

Wyraźna tendencja spadkowa zawartości metali ciężkich w osadach dennych Odry jest efektem zmniejszonego dopływu zanieczyszczeń do rzeki w postaci ścieków, spływu powierzchniowego i opadów atmosferycznych, w wyniku, między innymi, rosnącej ilości oczyszczalni ścieków, proekologicznego rolnictwa i obniżenia ilości emisji zanieczyszczeń do atmosfery.

Literatura

1. **Bojakowska I, Gliwicz T., Szatkowska-Konon H.:** *Osady dennie w wodach powierzchniowych w Stan Środowiska w Polsce w latach 1996÷2001.* Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa 2003.
2. Stan Środowiska w Województwie Lubuskim w 2001 roku. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Zielona Góra – Gorzów Wlkp. 2002.
3. **Bojakowska I., Gliwicz T.:** *Wyniki monitoringu geochemicznego osadów wodnych Polski w latach 2000-2002* Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 2003.
4. Wyniki badań stężeń metali ciężkich w osadach dennych Odry przeprowadzonych przez Państwowy Instytut Geologiczny w Warszawie - dane udostępnione przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Zielonej Górze - Delegatura w Gorzowie Wielkopolskim.
5. www.zgora.pios.gov.pl
6. Wyniki badań stężeń metali ciężkich w osadach dennych Odry przeprowadzonych przez Państwowy Instytut Geologiczny w Warszawie - dane udostępnione przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Szczecinie.
7. www.wios.szczecin.pl
8. **Bojakowska I.:** *Kryteria oceny zanieczyszczenia osadów wodnych.* Przegląd Geologiczny, 49, 3, 213-218. 2001.
9. **Głosińska G., Sobczyński T., Boszke L., Bierła K., Siepak J.:** *Fractionation of Some Heavy Metals in Bottom Sediments from the Middle Odra River.* Polish Journal of Environmental Studies, 14, 3. 2005.

Pollution of Middle and Lower Section of Odra River with Selected Heavy Metals on the Base of Results of Geochemical Monitoring of Bottom Sediments in the Years 1991÷2005

Abstract

The estimation of pollution degree of Odra River bottom sediments (middle and lower section) by selected heavy metals has been carried out on the basis of monitoring data recorded in the years 1991÷2005. Classification of sediments proposed by Polish Geological Institute (PIG) was applied. Also trends of changes of heavy metals concentrations in the Odra River bottom sediments in this period of time and changes of heavy metals concentrations in 1991, 1996, 1997 i 2005 years have been presented.

In the period of time 1991÷2005 the reduction of metal concentrations in sediments of middle and lower Odra River in Nowa Sól-Police section has been particularly noticeable since mid 90-ies in the last century. Within the analysed section of the middle Odra River very polluted sediments of IV class occur (mainly because of mercury concentrations). However in the lower Odra River sediment serious metallic pollutions are not noticed – these sediments most often were non-polluted by PIG classification.

In 1991, 1996, 1997 i 2005 years concentrations of some heavy metals in sediments of the analysed section of middle and lower Odra River both within the space and time approach, achieved the lowest values – of I and II class. Observable a slope trend of metals concentrations in the Odra River bottom sediments is caused by decreased inflow of pollutants.

The quality of bottom sediments in the analysed section of the middle Odra river reflected influence of pollutants carried by the river from industrial areas laid in its upper section. Along with the river run, due to progressive sedimentation of suspensions improvement of the quality of river's bottom sediments is observed. Also spatial differentiation of heavy metals content in sediments is levelling from year to year – in 2004 only sediments in highest located Nowa Sól were still polluted, mainly with mercury and zinc, sediments in the lower section were already of satisfactory quality. In the years 2004÷2005 on the whole analysed section of middle and lower Odra river sediments were not polluted or at most moderately polluted.

Clear downward trend of heavy metals content in bottom sediments of the Odra river is a result of reduced inflow of pollutants into the river in form of wastewater, superficial inflow and precipitations, as a result of, among others, the growing quantity of wastewater treatment plants, pro-ecological agriculture and decrease of pollutants emission to the atmosphere.

Profil zmian stężenia ortofosforanów podczas oczyszczania ścieków i przeróbki osadów ściekowych

*Krzysztof Piaskowski, Marta Ćwikalowska
Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

Wykorzystanie znajomości profilu zmian stężenia związków biogenych w oczyszczalniach ścieków stanowi istotny warunek ich projektowania. Wykorzystywanie zintegrowanych układów do usuwania ze ścieków związków azotu oraz fosforu wprowadziło znaczące zmiany w projektowaniu i eksploatacji tzw. gospodarki osadowej oczyszczalni.

Dane statystyczne wskazują, że na 207 ankietowanych polskich oczyszczalni ścieków blisko 83% stosuje proces osadu czynnego i 80% z tych obiektów pracuje w systemie pełnego lub częściowego biologicznego usuwania związków biogenych – tzw. układy wysokoefektywnego usuwania fosforu (*enhanced biological phosphorus removal*) [1]. Uzyskując wyższą skuteczność oczyszczania ścieków, jednocześnie zwiększa się ilość osadów kierowanych do unieszkodliwiania oraz zmienia ich parametry jakościowe, wynikające m.in. z dużej akumulacji fosforu w komórkach bakterii. Podczas unieszkodliwiania osadów w warunkach beztlenowych (fermentacja metanowa), nawet 60% fosforu usuniętego ze ścieków może zostać wtórnie uwolniona podczas hydrolizy polifosforanów do cieczy osadowej. Stężenie fosforu wzrasta w bardzo szerokim zakresie, na co ma wpływ duża zmienność jakościowa osadów oraz problemy z utrzymaniem stabilności procesów ich unieszkodliwiania. Przykładowy zakres stężenia fosforu w oczyszczalni ścieków w Białymstoku wynosił od 20 do 435 mg P_{og}/L w cieczy osadowej z zagęszczaczy grawitacyjnych, natomiast z komór fermentacji od 18 do 590 mg P_{og}/dm^3 [2÷3]. Ciecz osadowa ponadto charakteryzuje się wysoką zawartością związków organicznych, zawiesin ogólnych trudno opadających i koloidalnych, gazów rozpuszczonych (metan, amo-

niak, CO₂, H₂S), metali ciężkich i tłuszczów oraz amoniaku, którego stężenie może osiągnąć nawet kilkaset gramów na metr sześcienny. W cieczy pofermentacyjnej stwierdza się ponadto duże stężenia lotnych kwasów tłuszczowych (LKT), węglanów oraz kationów potasu i magnezu [4÷5]. Rosnąca ilość uwalnianego fosforu w cieczy osadowej, przy równie dużym stężeniu azotu amonowego oraz udziale jonów magnezu stanowi także źródło wytrącającego się twardego osadu fosforanu amonowo-magnezowego MgNH₄PO₄·6H₂O, czyli struwitu [6].

Powszechnym sposobem oczyszczania cieczy osadowej, powstającej podczas przeróbki osadów jest jej zawracanie do oczyszczalni ścieków. Pod względem ilościowym wody osadowe stanowią jedynie kilkuprocentowy udział w ogólnym bilansie ilościowym ścieków. Jednakże ładunek zanieczyszczeń, szczególnie związków biogenych, jaki jest w ten sposób zawracany może dochodzić nawet do kilkudziesięciu procent ogólnego ładunku dopływającego do oczyszczalni. Nieregularne, okresowe oraz zmienne jakościowo dopływy, wynikające z cykliczności oraz różnej efektywności pracy urządzeń gospodarki osadowej mogą stanowić problem dla stabilności pracy oczyszczalni oraz jej eksploatacji. Szczególnie ujawnia się to przy braku monitoringu związków fosforu podczas poszczególnych faz oczyszczania ścieków i przeróbki osadów [7].

W prezentowanym artykule autorzy przedstawili profil zmian stężenia ortofosforanów podczas oczyszczania ścieków oraz unieszkodliwiania osadów ściekowych miejskiej oczyszczalni „Jamno”, ze szczególnym uwzględnieniem wód osadowych.

2. Charakterystyka oczyszczalni ścieków „Jamno”

Oczyszczalnia ścieków dla miasta Koszalina została oddana do użytku w 1995 roku, jako oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna, pracująca początkowo w układzie technologicznym A/O. W kolejnych latach (2000÷2003) obiekt zmodernizowano do technologii układu A₂O, zapewniającego wysokosprawne usuwanie związków azotu i fosforu. Projektowana przepustowość oczyszczalni określona została na poziomie **40 000 m³/d**, która to wielkość zmieniła się w wyniku postępujących zmian społeczno-gospodarczych w kraju na początku lat 90-tych. W roku 2005 średnia ilość ścieków doprowadzanych systemem kanalizacji z Koszalina i wsi Jamno oraz dowożonych taborem asenizacyjnym z terenów nieskanalizowanych (0,2% Q_{całk}) wyniosła zaledwie **29 790 m³/d**.

Wraz ze zmianami ilościowymi obserwowano również zmiany jakościowe ścieków. Porównując wartości wybranych parametrów jakości ścieków z założeń projektowych (lat 1997÷1999) oraz z roku 2005, zaobserwowano duży wzrost wartości poszczególnych stężeń zanieczyszczeń, od 14% (azot amonowy) do nawet 90% (zawiesiny ogólne) (tabela 1). Pomimo to, podatność

ścieków na biologiczny rozkład utrzymała się na korzystnym poziomie ($\text{ChZT}/\text{BZT}_5 = 1,8$), natomiast wartość ilorazu BZT_5/P wzrosła w 2005 roku do poziomu 33,8, bardziej korzystnego dla biologicznej defosfatacji.

Tabela 1. Charakterystyka jakości ścieków surowych

Table 1. Qualitative characteristics of sewage

Parametr	Stężenie [mg/dm^3]		
	2005	1997/1999	wg założeń proj.
BZT_5	635	369	380
ChZT	1169	695	690
Zawiesina og.	555	284	290
Azot og.	84,6	65,9	70
Azot amonowy	42,4	35,0	37
Fosfor og.	18,8	12,8	14
ChZT/BZT_5	1,8	1,9	1,8
BZT_5/P	33,8	28,8	27,1

Odbiornikiem ścieków oczyszczonych jest rzeka Dzierżęcinka, która w odległości 3,5 km od wlotu ścieków wpływa do Jeziora Jamno - jednego z największych pod względem powierzchni jezior w Polsce (2240 ha). Ze względu na znaczną degradację jeziora oraz postępującą eutrofizację, odprowadzanie ścieków oczyszczonych stanowiło przez wiele lat duże obciążenie dla odbiornika. Aktualne pozwolenie wodno-prawne dopuszcza maksymalne stężenia zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych:

- BZT_5 15 $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$
- Zawiesiny og. 25 mg/dm^3
- P_{og} 1,0 mg/dm^3
- N_{og} 10 mg/dm^3

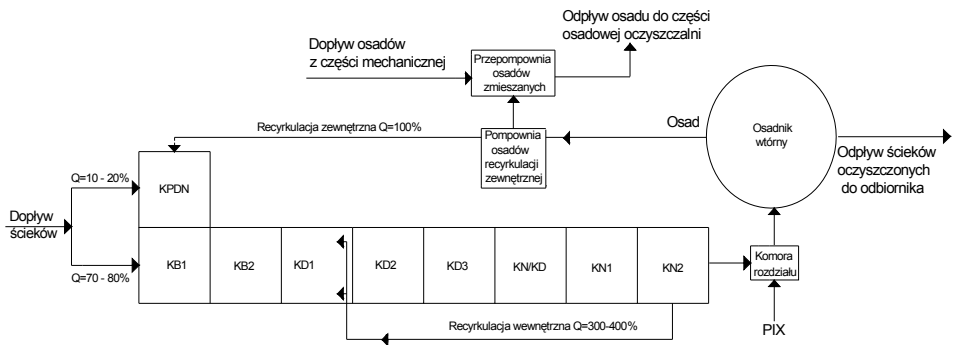
Oczyszczalnia ścieków „Jamno” składa się z trzech integralnych części:

- mechanicznej z instalacją wstępnego chemicznego strącania,
- biologicznej z instalacją strącania końcowego,
- przeróbki osadów ściekowych z instalacją chemicznego kondycjonowania.

Ścieki dopływają do oczyszczalni oraz przepływają przez poszczególne obiekty i urządzenia - grawitacyjnie, dzięki czemu uniknięto budowy pośrednich pompowni. Część mechaniczna oczyszczalni składa się kolejno z kraty ręcznej o prześwicie 5 cm, krat gęstych schodkowych o prześwicie 3 mm, piaskownika o przepływie poziomym, przed którym do ścieków dozowany jest koagulant PIX-113 ($35 \div 50 \text{ g PIX}/\text{m}^3$) oraz osadników wstępnych prostokątnych podłużnych. Przed osadnikami koagulacja jest wspomagana polimerem anio-

nowym, dawkowanym w ilości proporcjonalnej do objętości przepływających ścieków (stężenie $0,06 \div 0,09 \text{ g/m}^3$ PRAESTOL 2530).

Po wstępnym oczyszczeniu, ścieki przepływają do dwóch równoległe pracujących układów wielofazowych reaktorów biologicznych. Procesy denitryfikacji, defosfatacji i nityfikacji oraz biodegradacji węgla zachodzą w poszczególnych komorach osadu czynnego (rysunek 1). Część ścieków surowych (20%) po osadniku wstępnym kierowana jest do komory predenitryfikacji (recyrkulacji zewnętrznej), pozostała ilość przepływa bezpośrednio do komory beztlenowej (KB1, następnie KB2). Proces denitryfikacji prowadzony jest w trzech następujących po sobie komorach z recyrkulacją wewnętrzną, prowadzoną z ostatniej komory nityfikacyjnej do pierwszej komory denitryfikacyjnej. Wielkość recyrkulacji wewnętrznej jest uzależniona od stężenia azotanów (V). W dalszej kolejności ścieki są napowietrzane drobnopęcherzykowo w komorach nityfikacji (KN). Przed osadnikami wtórnymi radialnymi do komory rozdziału dawkowany jest koagulant PIX-113 (15 g PIX/m^3), przeciwdziałający wtórnemu uwalnianiu się fosforu z komórek bakterii osadu czynnego. Recyrkulacja zewnętrzna osadu z osadnika kierowana jest do komory predenitryfikacji (KPDN) na poziomie $100\%Q$, zapewniając wiek osadu $WO = 38$ dni. Oczyszczone ścieki przepływają kanałem do odbiornika.



Rys. 1. Schemat blokowy części biologicznej oczyszczalni ścieków „Jamno”

Fig. 1. Block diagram of biological part of sewage treatment plant “Jamno”

Osad wstępny oraz nadmierny - po wymieszaniu w przepompowni, kierowany jest do obiektów gospodarki osadowej, bazującej na procesie fermentacji metanowej. Do przepompowni jest periodicznie doprowadzane przez ruszt sprężone powietrze ze stacji dmuchaw, w celu zmniejszenia uwalniania fosforu w zagęszczaczach grawitacyjnych. Przed zagęszczeniem osady są dodatkowo kondycjonowane koagulantem PIX-113 ($600 \div 850 \text{ g/m}^3$) oraz polielektrolitem kationowym PRAESTOL 855^{BS} ($0,5 \div 0,6 \text{ g/m}^3$). Średnia ilość osadów kierowa-

nych do zagęszczaczy wynosi: 400 m³/d osadu nadmiernego o uwodnieniu 98,8% oraz 400 m³/d osadu wstępnego o uwodnieniu 99,1%. Proces fermentacji metanowej (około 100 dni) odbywa się w otwartej komorze WKF_o. Po przefermentowaniu osad kierowany jest do wirówek sedymentacyjnych, do których doprowadzany jest również PRAESTOL 855^{BS} (3,87 g/kg_{sm}). Odwodniony osad jest składowany na placu oraz transportowany na składowisko odpadów.

Podczas procesów przeróbki osadów ściekowych zostają wydzielone:

- ciecz osadowa z zagęszczaczy
- odcieki z wirówek
- ciecz osadowa z reaktora chemicznego

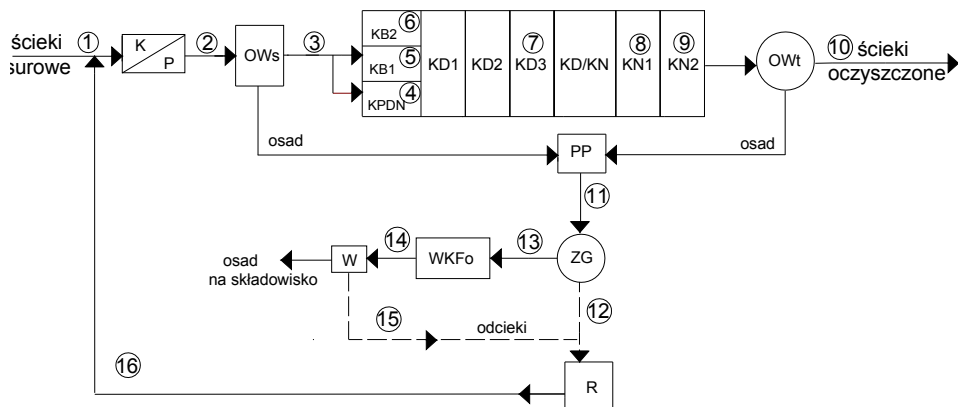
Ze względu na brak opomiarowania poszczególnych elementów obiektów bloku osadowego oczyszczalni, określenie ilości powstających wód osadowych jest jedynie przybliżone. Ciecz osadowa z zagęszczacza, w ilości około 800 m³/d oraz odcieki z wirówek kierowane są przez koryta przelewowe do reaktora chemicznego – akcelatora, w którym jest prowadzone chemiczne strącanie fosforu koagulantem PIX-113 (180÷230 g PIX/m³). Osad chemiczny powstały w reaktorze kierowany jest do odwodnienia na wydzieloną wirówkę. Ciecz nadosadowa z akcelatora zawracana jest przez przepompownię na początek układu oczyszczania ścieków.

3. Metodyka badań

Określenie profilu zmian stężenia ortofosforanów dla części ściekowej oraz osadowej analizowanego obiektu przeprowadzono na podstawie analizy stężenia jonów ortofosforanów w ściekach, osadzie i wodach osadowych. Próbkę pobierano w okresie sześciu miesięcy w wyznaczonych punktach poboru, charakterystycznych dla każdego etapu oczyszczania ścieków i przeróbki osadów ściekowych. Przyjęto 10 punktów poboru próbek dla części ściekowej oraz 6 dla części osadowej, rozmieszczonych zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 2.

Oznaczenie stężenia ortofosforanów w ściekach wykonywano w filtracie po przesączeniu przez sącdek twardy, natomiast dla mieszaniny ścieków i osadów analizę przeprowadzono po wcześniejszej mineralizacji metodą kolorymetryczną z molibdenianem. Stężenie zawiesin ogólnych analizowano metodą wagową bezpośrednią.

Punktem odniesienia do interpretacji uzyskanych wyników dla poszczególnych punktów części ściekowej było stężenie i ładunek ortofosforanów dopływający w ściekach surowych.



Rys. 2. Punkty poboru próbek

Fig. 2. Sampling points

Opis oznaczeń: K – krata, P – piaskownik, OWs – osadnik wstępny, KPND – komora predenitryfikacji, KB_{1,2} – komora defosfatacji, KD_{1,2,3} – komora denitryfikacji, KD/KN – komora denitryfikacji/nitryfikacji, KN_{1,2} – komora nitryfikacji, OWt – osadnik wtórny, PP – przepompownia, ZG – zagęszczacz grawitacyjny, WKFo – wydzielona komora fermentacyjna otwarta, W – wirówka sedimentacyjna, R – akcelerator.

4. Profil stężenia ortofosforanów w części ściekowej oczyszczalni

Zmiany stężenia jonów ortofosforanowych w części mechanicznej oczyszczalni ścieków wynikały głównie z intensywności prowadzenia procesu chemicznego strącania koagulantem PIX-113. Reagent jest dozowany do ścieków przed piaskownikiem, ale właściwa koagulacja zachodzi w osadniku (przed którym do ścieków dodawany jest wspomagający flokulację anionowy polielektrolit PRAESTOL). Uzyskane w ten sposób zmniejszenie ładunku ortofosforanów wyniosło sumarycznie 42%. Średnie stężenie jonów PO_4^{3-} w ściekach po części mechanicznej oczyszczalni zmniejszyło się do $7,75 \text{ mg P/dm}^3$ i dalsze usuwanie prowadzono w układzie wielofazowych reaktorów biologicznych (rysunek 3).

Stężenie jonów ortofosforanowych uwalnianych z komórek bakterii w komorach prednitryfikacji oraz beztlenowych rosło do wartości maksymalnego stężenia $26,70 \text{ mg P/dm}^3$ (wzrost o 245% w odniesieniu do stężenia w ściekach po osadniku wstępnym), będącego w dużej mierze wypadkową obecności LKT w ściekach. Wysoka wartość stosunku BZT_5/P powyżej 30 umożliwiała zainicjowanie biologicznej defosfatacji, której kolejny etap obserwowano już w komorze anoksydacyjnej (denitryfikacji – pkt. 7 rysunek 3). Pomimo warunków niedotlenionych obserwowano pobór ortofosforanów, będący efektem możliwości wykorzystywania przez bakterie PAOs (*phosphorus accumulating organi-*

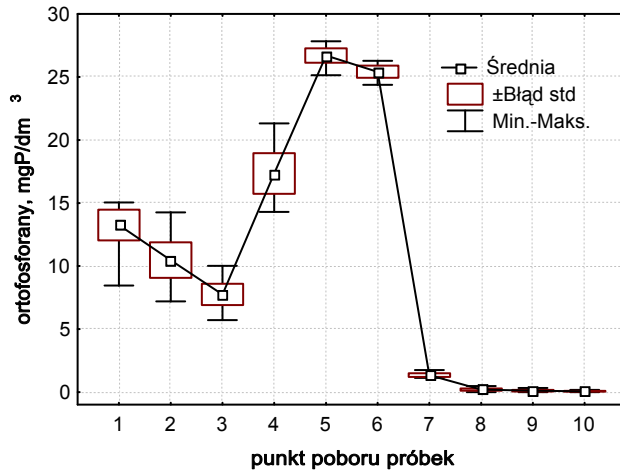
sms) jako akceptora elektronów nie tylko tlenu rozpuszczonego, ale również azotanów (III lub V). Część bakterii fosforanowych (60÷70%) jest zdolna do wykorzystania azotanów lub tlenu (tzw. DNPAOs – *denitrifying phosphate accumulating organisms*) podczas poboru fosforanów i utleniania zmagazynowanego w komórkach kwasu PHB (*poly-β-hydroksymaślan*), natomiast pozostałe bakterie wykorzystują wyłącznie tlen.

Tabela 2. Wyniki pomiarów stężenia jonów ortofosforanowych w wybranych punktach części ściekowej oczyszczalni „Jamno”

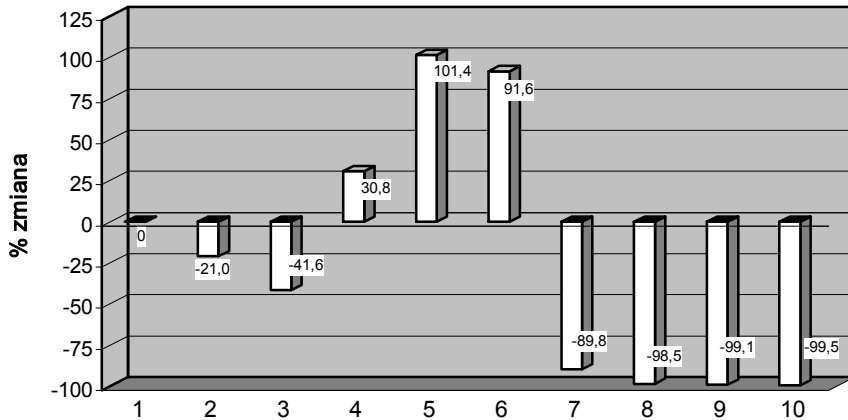
Table 2. Results of orthophosphates concentrations measurements in selected point of sewage treatment plant “Jamno”

Punkt poboru próbki		Stężenie [mg P/dm ³]			Ładunek [kg P/d]	
		min	max	średnia	średnia	% zmiana
1	po kratkach	8,5	15,1	13,3	369,8	0
2	po piaskowniku	7,2	14,3	10,5	293,2	-20,7
3	po osad. wstępnym	5,7	10,0	7,8	215,2	-41,8
4	KPDN	14,5	21,3	17,4	481,7	+30,3
5	KB1	25,2	27,8	26,7	745,8	+101,7
6	KB2	24,4	26,3	25,4	704,2	+90,4
7	KD3	1,1	1,8	1,4	37,5	-89,9
8	KN1	0	0,5	0,2	5,6	-98,5
9	KN2	0	0,3	0,1	3,3	-99,1
10	po osad. wtórnym	0	0,2	0,1	1,8	-99,5

Stężenie jonów ortofosforanowych w komorze denitryfikacji wyniosło 1,35 mgP/dm³, tym samym ich ładunek zmniejszył się o 90%. W praktyce oczyszczania ścieków, biologiczne usuwanie fosforu jest często połączone z denitryfikacją, właśnie dzięki obecności denitryfikacyjnych bakterii akumulujących fosfor. Anoksydacyjne pobieranie fosforu jest uzależnione w dużym stopniu od dostępności azotanów, gdyż zbyt małe stężenie może powodować szybką denitryfikację i powstawanie warunków beztlenowych, a w następstwie uwalnianie, a nie pobór ortofosforanów. To co w warunkach beztlenowych jest dla procesu defosfatacji barierą (stężenie azotanów w osadzie recyrkulowanym powyżej 5 mg/dm³ powoduje inhibicję procesu, ze względu na wykorzystanie przez bakterie denitryfikacyjne dużej części substratu organicznego), w komorze anoksydacyjnej okazało się zaletą [8÷12].



Rys. 3. Profil zmian stężenia jonów PO_4^{3-} w poszczególnych punktach poboru próbek
Fig. 3. Profile of orthophosphates concentration change in individual sampling points



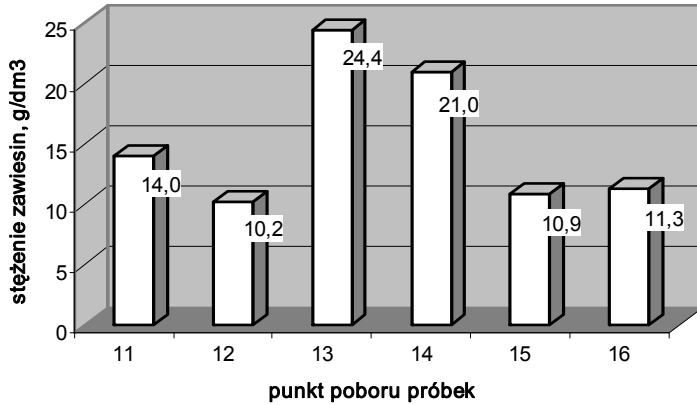
Rys. 4. Zmiany procentowe stężenia ortofosforanów w poszczególnych punktach poboru próbek w odniesieniu do stężenia początkowego w ściekach surowych
Fig. 4. Percentage changes of orthophosphates in selected sampling points with reference to the initial concentration raw sewage

Dalszy pobór jonów ortofosforanowych w komorze nityfikacji spowodował nieznacznie zwiększenie skuteczności usunięcia jonów do 99% ($<1 \text{ mg P/dm}^3$). Stężenie w ściekach odprowadzanych z reaktora biologicznego wyniosło $0,12 \text{ mg P/dm}^3$. Po osadniku wtórnym, w wyniku dozowania do komory rozdziału koagulantu PIX-113, uzyskano ostatecznie w ściekach oczyszczonych 99,5% zmniejszenie ładunku ortofosforanów w odniesieniu do ładunku początkowego (rysunek 4).

4. Bilans fosforu ciągu osadowego

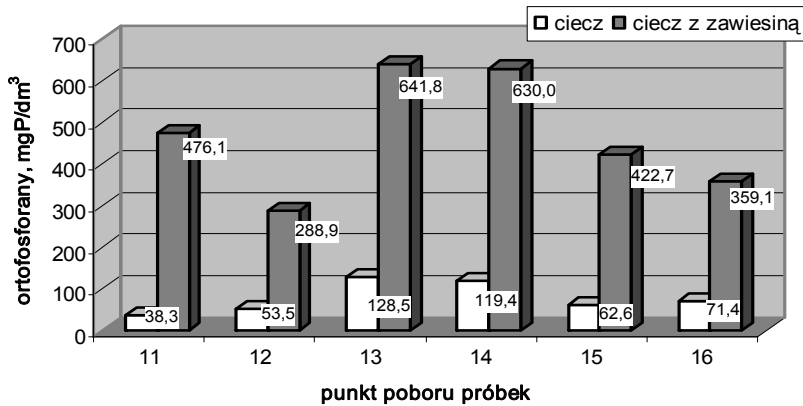
Usunięte w procesach oczyszczania ścieków ortofosforany zostały przede wszystkim zakumulowane w komórkach bakterii oraz chemicznie wytrącone w postaci osadu. Przeróbka i unieszkodliwianie osadów ściekowych wiąże się jednak z ryzykiem uwalniania dużej ilości fosforu z komórek bakterii do cieczy osadowej. Przeprowadzone badania określiły stężenie fosforu w samym osadzie nadmiernym na poziomie średnio $40,8 \text{ mgP/g}_{\text{sm}}$ – czyli 4% masy osadu, przy jego stężeniu w zakresie $6,8\div 9,2 \text{ g/dm}^3$ [13]. Największy jednak problem przy eksploatacji urządzeń części osadowej oczyszczalni nie wynikał z uwalniania jonów ortofosforanowych, ale z powodu obecności zawiesin w cieczy osadowej po poszczególnych procesach przeróbki (rysunek 5). W cieczy nadosadowej z zagęszczacza wyniosła ona $10,2 \text{ g/dm}^3$, podobnie w odcieku z wirówek ($10,9 \text{ g/dm}^3$), co było spowodowane uzyskiwaniem niskiego współczynnika rozdziału równego 50%. Skłoniło to eksploatorów do wymiany wirówek na nowe, których praca nie została jednak jeszcze objęta prezentowanymi badaniami.

Duże ilości zawiesin w cieczy osadowej kierowanej do reaktora chemicznego obniżały w konsekwencji skuteczność chemicznego strącania związków fosforu. Ciecz osadowa zawracana do głównego ciągu oczyszczania ścieków (rysunek 5 pkt. 16) zawierała średnio $11,3 \text{ g/dm}^3$ zawiesiny zasobnej w jony ortofosforanowe. Z tego też względu stężenie zawiesin og. w cieczy osadowej determinowało wielkość ładunku powrotnego fosforu. Potwierdzają to badania stężenia jonów PO_4^{3-} w cieczy osadowej oraz sumaryczne w cieczy i osadzie (rysunek 6). Wartości te pokrywają się z trendem obserwowanym na rysunku 5. Największe stężenie zawiesin og. notowano w nadawie osadu z zagęszczacza do komory fermentacji równe $24,4 \text{ g/dm}^3$ (pkt. 13) i tam też sumaryczne stężenie ortofosforanów wynosiło $641,82 \text{ mg P/dm}^3$.



Rys. 5. Stężenie zawiesin og. w poszczególnych punktach poboru: 11 – nadawa do zagęszczaczy, 12 – ciecz osadowa z zagęszczacza do reaktora chemicznego, 13 – nadawa z zagęszczacza do WKFo, 14 – osad z WKFo do wirówek, 15 – odciek z wirówek do reaktora chemicznego, 16 – ciecz osadowa z reaktora chemicznego do oczyszczalni

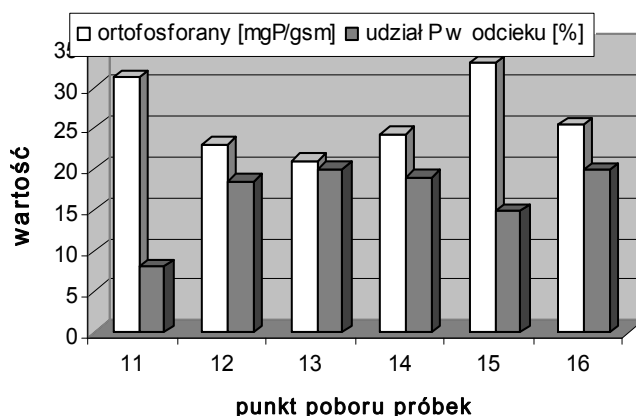
Fig. 5. Concentration of suspended solids in individual sampling points: 11 – inflow to thickener, 12 – sedimentation water from thickener to chemical reactor, 13 – outflow from thickener to sludge digester, 14 – sludge from digester to centrifuge, 15 – water from centrifuge to chemical reactor, 16 – sedimentation water from chemical reactor recycle to wastewater treatment



Rys. 6. Rozkład stężenia ortofosforanów w cieczy osadowej i zawieszinie

Fig. 6. Distribution of orthophosphates concentration in sedimentation water and suspended solids

Stosunkowo niewielkie stężenie jonów ortofosforanowych obserwowano w fazie ciekłej; od 38,3 mg P/dm³ w nadawie do zagęszczaczy, co wskazuje na rozpoczęcie uwalniania jonów PO₄³⁻ już w pompowniach osadu. Maksymalną wartość zaobserwowano dla nadawy osadu z zagęszczaczy oraz z komory fermentacji – od 119 do 128 mg P/dm³. Procentowy udział ortofosforanów w cieczy w odniesieniu do sumarycznego stężenia (ciecz z zawiesiną osadu) nie przekroczył 20% i był powiązany ze stężeniem jonów ortofosforanowych w samym osadzie (rysunek 7). Stężenie ortofosforanów przypadający na jeden gram osadu wykazywało przy tym niewielkie zróżnicowanie, zależne od punktu poboru próbki, w zakresie od 33 do 21 mg P/g_{sm}.



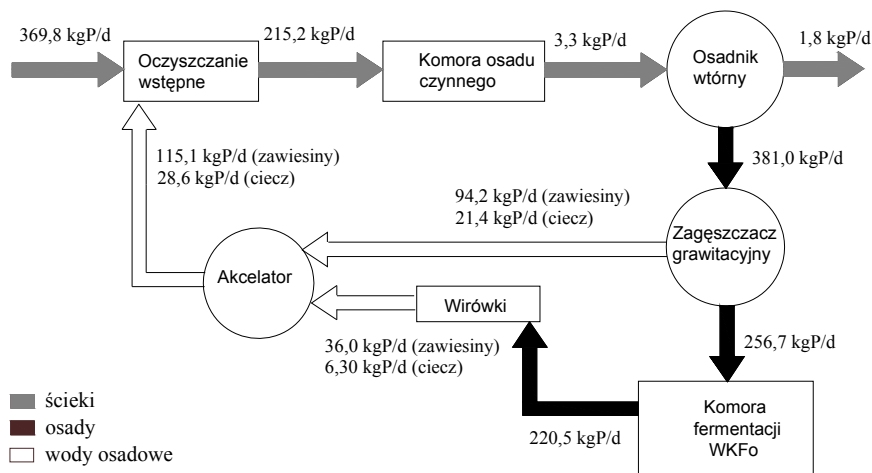
Rys. 7. Stężenie ortofosforanów w osadzie oraz procentowy udział w cieczy osadowej
Fig. 7. Orthophosphates concentration in sludge and percentage share in sedimentation water

Tabela 2. Wyniki badań stężenia jonów ortofosforanowych w części osadowej oczyszczalni
Table 2. Orthophosphates ions concentration in the sludge part of treatment plant

Punkt poboru próbki	Q [m ³ /d]	Wartości średnie							
		Stężenie zawiesin, [g/dm ³]	Osad [mg P/g _{sm}]	Ciecz osadowa [mg P/dm ³]	% udział P w cieczy	Ładunek [kg P/d]			
						ciecz	zawiesiny	ogólny	
11	Przed zagęszczaczem	800	14,0	31,28	38,30	8,1	30,6	350,4	381,0
12	Ciecz z zagęszczacza	400	10,2	23,07	53,54	18,5	21,4	94,2	115,6
13	Osad z zagęszczacza	400	24,4	21,04	128,50	20,0	51,4	205,3	256,7
14	Osad z WKF	350	21,0	24,30	119,40	19,0	41,8	178,7	220,5
15	Odciek z wirówek	100	10,9	33,05	62,60	14,8	6,3	36,0	42,3
16	Ciecz z reaktora	400	11,3	25,46	71,40	19,9	28,6	115,1	143,7

Przeprowadzone badania pozwoliły na kompleksowe określenie orientacyjnego profilu ortofosforanów – ich stężenia, a przede wszystkim ładunku, w części ściekowej oraz osadowej oczyszczalni (rysunek 8). Analiza uzyskanych wyników wskazuje na znaczący wpływ pracy zagęszczaczy oraz wirówek na wielkość ładunku powrotnego jonów ortofosforanowych. Wysokie stężenie zawiesin og. w cieczy osadowej z zagęszczacza oraz w wodach odciekowych z wirówek stanowiło podstawowy problem uzyskania zmniejszenia ładunku w akceleratorze. Pomimo dozowania koagulantu uzyskano niewielką skuteczność procesu strącania, tym samym duży ładunek zawiesin, a wraz z nimi jonów ortofosforanowych, zwracano do części ściekowej oczyszczalni.

Ładunek ortofosforanów w cieczy osadowej z akceleratora zwracany do oczyszczania wstępnego stanowił jedynie 7÷8% ładunku dopływającego w ściekach surowych. Jednakże biorąc pod uwagę również stężenie ortofosforanów w zawiesinach, sumaryczna wartość ładunku wzrosła już do 40%.



Rys. 8. Przepływ ładunku ortofosforanów w części ściekowej i osadowej oczyszczalni
Fig. 8. Flow of orthophosphates load in sewage treatment part and sludge part of plant

Przeprowadzone badania dają także podstawę do określenia procesów przeróbki osadów jako procesów niskiej stabilności, będącej miernikiem utrzymania określonej efektywności w danym przedziale czasowym. Duża zmienność uzyskiwanych wyników wymagała określenia wartości średnich, ułatwiających interpretację danych. Analiza pracy części osadowej oczyszczalni ścieków wskazuje na wzajemne oddziaływanie części ściekowej oraz przeróbki osadów na zasadzie naczyń połączonych. Problemy z osadem czynnym w reaktorze biologicznym oraz w osadniku wtórnym, zwiększenie usuwania osadu

nadmiernego lub jego puchnięcie oddziałują na skuteczność pracy urządzeń przeróbki osadów. W mniejszym stopniu dotyczy to pracy wirówek, ale zdecydowanie w większym zagęszczaczy, z których do akcelatora kierowany był prawie 3-krotnie większy ładunek fosforu. Pogorszenie jakości cieczy osadowej zawracanej do oczyszczania w tak znaczącym stopniu może przyczynić się do intensyfikacji chemicznego wspomaganie usuwania związków fosforu w części ściekowej, szczególnie podczas cyklicznego zrzutu wód osadowych, powodując tym samym wzrost kosztów eksploatacyjnych.

4. Podsumowanie

Oczyszczalnia ścieków „Jamno” pracująca w układzie mechaniczno-biologicznym wspomaganym wstępnym oraz końcowym chemicznym strącaniem usuwa jony ortofosforanowe w 98÷99%. W znaczącym stopniu (90% usunięcia) osiągnię jest to wskutek defosfatacji i denitryfikacji, gdzie bakterie akumulujące fosfor pobierają tlen z procesu redukcji azotanów (V).

Wody osadowe, zawracane do głównego ciągu oczyszczania ścieków, stanowią jedynie około 1,4% całkowitej ilości ścieków kierowanych do oczyszczalni ścieków „Jamno”. Jednakże ich zmienna jakość, niesprecyzowana ilość, wysokie stężenie zawiesin ogólnych i związków biogenych (w 80% skumulowanych w zawiesinach), oraz nieregularność dopływu może zwiększać obciążenie oczyszczalni ładunkiem zanieczyszczeń. W przypadku jonów ortofosforanowych nawet o 40%, w odniesieniu do ładunku dopływającego ze ściekami. Dlatego usprawnienie pracy zagęszczaczy, a szczególnie wymiana wirówek pozwoli na zmniejszenie ładunku powrotnego ortofosforanów, a tym samym na poprawę pracy oczyszczalni oraz zmniejszenie zużycia środków chemicznych (koagulantów).

Przeprowadzone badania wykazały, że w sytuacji coraz bardziej powszechnego wykorzystania układów wysokosprawnego oczyszczania ścieków, znajomość obiegu związków fosforu jest niezbędnym i skutecznym narzędziem operatorów do kontroli oraz optymalizacji funkcjonowania oczyszczalni. Aktualnie problem wpływu ładunków powrotnych z gospodarki osadowej jest już coraz częściej dostrzegany. Należy spodziewać się, że kierunek jego rozwiązania będzie koncentrowany na zmniejszaniu ilości zanieczyszczeń w cieczy osadowej, przed skierowaniem jej do głównego ciągu oczyszczania. Działania te pozwolą na ścisłą kontrolę obiegu związków fosforu, a tym samym na usprawnienie i zwiększenie stabilności procesu biologicznego usuwania związków biogenych.

Literatura

1. **Dymaczewski Z., Sozański M.M.** *Wodociągi i kanalizacja w Polsce – tradycja i współczesność*, PFOZW, Poznań – Bydgoszcz 2002.
2. **Ho-Jae Hwang, Euiso Choi** *Nutrient control with other sludges in anaerobic digestions of BPR sludge*, Water Science and Technology, 1998, Vol. 38, No. 1, pp. 295-302.
3. **Boruszko D., Simson G., Wierzbicki T.L.** *Próby bilansowania wód osadowych powstających podczas przeróbki osadów na przykładzie oczyszczalni ścieków w Białymstoku*, Mat. konf. „Osady ściekowe w praktyce”, Politechnika Częstochowska, Częstochowa-Ustroń 1998, ss. 103-110.
4. **Pitman A.R.** *Management of biological nutrient removal plant sludges – change the paradigms?* Water Research, 1999, Vol. 33, No. 5, pp. 1141-1146.
5. **Poepel H.J., Jardin N.** *Influence of enhanced biological phosphorus removal on sludge treatment*, Water Science Technology, 1993, Vol.28, No. 1, pp. 263-271.
6. **Battistoni P., Pavan P., Prisciandaro M., Cecchi F.** *Struvite crystallization: a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants*, Water Research, 2000, Vol. 34, No. 11, pp. 3033-3041.
7. **Boruszko D., Dąbrowski W.** *Obieg związków biogenych w miejskich oczyszczalniach ścieków*. Wydawnictwo Politechniki Białostockiej. Białystok 2003.
8. **Yong-Zhen Peng, Xiao-Lian Wang, Bai-Kun Li** *Anoxic biological phosphorus uptake and the effect of excessive aeration on biological phosphorus removal in the A2O process*, Desalination, 2006, Vol. 189, No. 1-3, pp. 155-164.
9. **Akin Beril S., Aysenur Ugurlu** *The effect of an anoxic zone on biological phosphorus removal by a sequential batch reactor*, Bioresource Technology, 2004, Vol. 94, No. 1, pp. 1-7.
10. **Hoi-Ping Shi, Chi-Mei Lee** *Combining anoxic denitrifying ability with aerobic-anoxic phosphorus-removal examinations to screen denitrifying phosphorus-removing bacteria*, International Biodeterioration & Biodegradation, 2006, Vol. 57, No. 2, pp. 121-128.
11. **Hu Z.R., Wentzel M.C., Ekama G.A.** *Anoxic growth of phosphate-accumulating organisms (PAOs) in biological nutrient removal activated sludge systems*, Water Research, 2002, Vol. 36, No. 19, pp. 4927-4937.
12. **Anielak A.M.** *Niekonwencjonalne metody usuwania substancji biogenych w bioreaktorach sekwencyjnych*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 2006, nr 2, ss. 23-27.
13. **Piaskowski K.** *Wykorzystanie osadów z uzdatniania wody podziemnej do zmniejszenia uwalniania fosforu podczas przeróbki osadów ściekowych*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 2005, nr 12, ss. 19-24.

Profile of Orthophosphates Concentration Changes During Sewage and Sludge Treatment

Abstract

Knowledge of biogenic compounds concentrations change profile in sewage treatment plants utilization makes up the essential condition of the optimum work of individual stages of treatment. This is caused by application of integrated arrangements for nitrogen and phosphorus compounds removal from sewage which introduced significant changes in sludge management of plant. Statistical data show that near 83% of 207 questioned Polish sewage treatment plants applies the process of activated sludge and 80% from these objects works in the system of full or partial biological removal of biogenic compounds - so-called arrangements of highly efficient removal of phosphorus (*enhanced biological phosphorus removal*).

This paper presents profile of orthophosphates concentration change in sewage and sludge treatment parts of sewage treatment plant "Jamno". This plant consists of three integral parts:

- mechanical with installation for preliminary chemical precipitation,
- biological with installation of final precipitation,
- and sewage sludge processing with installation of chemical conditioning.

Following media are emitted during processes of sewage sludge processing:

- sedimentation water from thickeners,
- eluate from centrifuges,
- sedimentation water from chemical reactor

Sewage from Koszalin are treated in mechanical and multistage advanced biological system with the chemical preliminary and final precipitation with PIX coagulant. Orthophosphates removal efficiency reached 98÷99%. But large part of orthophosphates were cumulated in the bacteria cells and at thickening, anaerobic digestion and dewatering of biological sludge phosphorus is released from bacteria to sedimentation waters. The return water was only 1.4% of total volume of inflowing sewage to treatment plant "Jamno". Its quality may be substantial load for treatment process because it was characterized by variability of properties and amount, high concentration of nutrients (80% of orthophosphates was in suspended solids) and irregularity of inflow. Return load of orthophosphates share in the total load was 40% and reduction this value may only be achieved by replacement of centrifuges and better operation of gravity thickener. In such case decrease of coagulant consumption is possible to achieve.

Możliwość beztlenowej biodegradacji zanieczyszczeń zawartych w permeacie po nanofiltracji serwatki kwaśnej

*Marcin Zieliński, Marcin Dębowski, Mirosław Krzemieniewski
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*

1. Wstęp

Serwatka jest ubocznym produktem przeróbki mleka na twarogi, sery podpuszczkowe czy kazeinę. Stanowi ona od 65% do 80% w stosunku do objętości wykorzystywanego mleka. Taka rozpiętość wynika z technologii produkcji, na którą składają się metody wytrącania białka i stopień jego osuszenia. Ze względu na skład oraz parametry fizyczno – chemiczne, serwatka dzieli się słodką (podpuszczkową) oraz kwaśną (kwasową). Serwatka słodka powstaje w wyniku ścięcia mleka enzymem – podpuszczką, natomiast serwatkę kwaśną uzyskuje się w wyniku koagulacji mleka. Ze względu na znaczną produkcję serów twarogowych i termizowanych, w Polsce wytwarza się duże ilości serwatki kwaśnej [16, 19].

Szacuje się, iż roczna produkcja serwatki w roku 2006 wynosiła w Polsce 3 mld dm^3 . Ze względu na wysoką koncentrację związków organicznych substancja ta stanowi potencjalne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Odpad ten charakteryzuje się wysokim wskaźnikiem BZT_5 wynoszącym od 30 000 do 50 000 $\text{g O}_2/\text{dm}^3$, podczas gdy średnie BZT_5 ścieków mleczarskich mieści się w granicach od 800 do 2000 $\text{g O}_2/\text{dm}^3$ [10].

Odprowadzenie serwatki wraz ze ściekami bezpośrednio do zbiorników wodnych spowoduje daleko idące zmiany i degradację naturalnych ekosystemów. Koniecznością jest poszukiwanie oraz wdrażanie nowych technologii zmierzających do całkowitego zagospodarowania i unieszkodliwienia serwatki. Wiele działań zmierzających w tym kierunku podejmuje się na świecie, wykorzystując głównie techniki membranowe [11, 22]. Procesy te gwarantują uzyskanie dobrej jakości tego wysokowartościowego produktu do dalszego wyko-

rzystania. Również w Polsce pracują w skali przemysłowej urządzenia wykorzystujące technikę membranową, a wiele kolejnych jest projektowanych i uruchamianych w zakładach mleczarskich. Charakterystyczną cechą filtracji membranowej jest to, iż separacja składników ma charakter czysto fizyczny i nie ulegają one przemianom termicznym, chemicznym czy biologicznym. Ze względu na modułową konstrukcję instalacji można ją dostosować do każdej skali produkcyjnej [10].

Produktami otrzymanymi w procesach membranowego przerobu serwatki kwaśnej są cenne surowce: skryształizowany proszek o wysokiej lub niskiej zawartości wapnia, proszek koncentratu białek serwatkowych oraz proszek laktozowy. Wykorzystanie tej technologii wiąże się z powstawaniem dużych ilości produktu odpadowego – permeatu. Charakteryzuje się on wysokimi wartościami wskaźników ChZT, BZT₅, substancji biogennych oraz niskim pH, a to stanowi zagrożenie dla naturalnych ekosystemów i sprawia trudności w prawidłowej eksploatacji biologicznych oczyszczalni ścieków [11].

Istnieje, zatem uzasadniona potrzeba poszukiwania i wdrażania nowych, skutecznych oraz ekonomicznie uzasadnionych technologii pozwalających na degradację zanieczyszczeń zawartych w permeacie pochodzącym z membranowych procesów przeróbki serwatki. Opracowanie wydajnej metody unieszkodliwiania tego typu zanieczyszczeń rozwiąże problemy sektora mleczarskiego związane z zagospodarowaniem i utylizacją tego odpadu. Alternatywą dla obecnie stosowanych systemów tlenowego oczyszczania ścieków, mogą się stać technologie oparte na beztlenowym rozkładzie substancji organicznych [5, 6, 21]. Układy anaerobowe funkcjonują najczęściej jako samodzielne systemy zapewniające jakość ścieków na wymaganym poziomie (ładunek zanieczyszczeń organicznych eliminowany jest w przedziale 70÷90%) lub jako I stopień usuwania zanieczyszczeń, po których następują kolejne etapy oczyszczania. Podstawowymi rozwiązaniami technologicznymi są reaktory kontaktowe, filtry beztlenowe, reaktory fluidalne, reaktory wstępujące typu UASB lub EGSB [8, 9].

Stosowanie systemów beztlenowych jest uzasadnione ze względu na uzyskiwane efekty technologiczne i ekonomiczne. Niska energochłonność, pięciokrotnie mniejszy w stosunku do systemów tlenowych przyrost biomasy osadu, ograniczenie rozprzestrzeniania się aerozoli i odorów oraz szybki rozruch nawet po długiej przerwie w eksploatacji to dodatkowe atuty przemawiające za upowszechnianiem metod beztlenowych w technologii oczyszczania ścieków przemysłowych [1, 2, 18, 19]. Uniwersalność oraz przedstawione zalety układów anaerobowych uzasadniają podjęcie prób związanych z wykorzystaniem tej technologii do degradacji zanieczyszczeń powstających podczas membranowego rozdziału serwatki kwaśnej. Tym bardziej, iż problem zagospodarowania

tego odpadu staje się istotnym elementem wpływającym na funkcjonowanie zakładów przemysłowych branży mleczarskiej.

Celem pracy jest określenie możliwości wykorzystania technologii beztlenowej do rozkładu zanieczyszczeń zawartych w permeacie pochodzącym z membranowego rozdziału serwatki kwaśnej.

2. Metodyka badań

W doświadczeniu analizowano możliwość unieszkodliwiania w warunkach beztlenowych permeatu pochodzącego z nanofiltracji serwatki kwaśnej. Czas trwania eksperymentu wynosił 27 dni, wykorzystane stanowiska badawcze odpowiadały skali laboratoryjnej.

Wartości wskaźników zanieczyszczeń w unieszkodliwianym permeacie oraz skład chemiczny badanego surowca przedstawiono w tabeli 1. Badany permeat charakteryzował się stosunkiem BZT₅ do ChZT wynoszącym 0,63. Natomiast stosunek związków organicznych łatwo rozkładalnych określonych jako BZT₅ do azotu był na poziomie 10,5.

Tabela 1. Charakterystyka permeatu pochodzącego z procesu nanofiltracji serwatki kwaśnej wykorzystywanego w eksperymencie

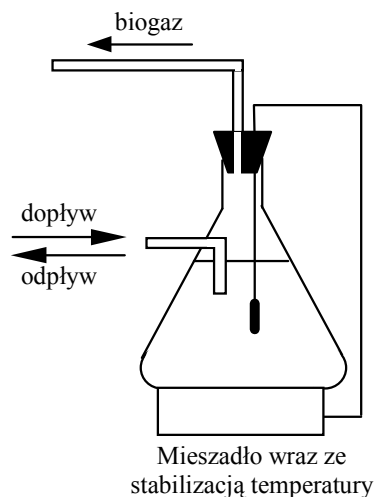
Table 1. Characteristic of permeate obtained from sour whey nanofiltration used in the experiment

Wskaźnik	Jednostka	Wartość średnia	Wartość minimalna	Wartość maksymalna	Odchylenie standardowe
ChZT	mg O ₂ /dm ³	1990	1984	1996	8,48
BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	1265	1252	1278	18,38
N _{całk}	mg N/dm ³	120	113	127	9,90
P _{całk}	mg P/dm ³	37,7	32,4	43	7,49
Sucha masa	%	0,165	0,162	0,167	0,003
Białka	%	0,050	0,042	0,058	0,011
Laktoza	%	0,042	0,048	0,036	0,008
Popiół	%	0,053	0,054	0,051	0,002
Tłuszcz	%	0,02	0,018	0,022	0,003
Kwas mlekowy	%	0,04	0,043	0,037	0,004
pH	–	–	5,2	4,8	–

W doświadczeniu zastosowano modelowy reaktor beztlenowy o objętości czynnej 2,0 dm³ (rysunek 1). Wykorzystywana biomasa fermentacyjna pochodziła z komory oczyszczającej ścieki mleczarskie. Stosowany układ technologiczny pracował w warunkach mezofilowych w temperaturze 32°C. Stała temperatura przebiegu reakcji została zapewniona dzięki wykorzystaniu mieszadła wyposażonego w termostat.

Cykl pracy reaktora składał się z czterech faz:

- faza napełniania i mieszania 0,25 h,
- faza mieszania 23,0 h,
- faza sedimentacji 0,5 h,
- faza spustu 0,25 h.



Rys. 1. Schemat reaktora beztlenowego wykorzystywanego w doświadczeniu

Fig. 1. Diagram of anaerobic reactor used in the experiment

Obciążenie reaktora ładunkiem zanieczyszczeń organicznych utrzymywane było na poziomie 1000 mg ChZT/dm³, a stężenie biomasy w reaktorze utrzymywało się na poziomie 5000 mg s.m./dm³. Czas zatrzymania testowanego permeatu w układzie technologicznym wynosił 24 h.

W trakcie eksperymentu oceniano stopień usunięcia substancji organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT z badanego permeatu. Dodatkowo kontrolowano pH ścieków oczyszczonych oraz ilość i skład powstającego biogazu.

Analizę statystyczną uzyskanych wyników wykonano w oparciu o pakiet STATISTICA 7.1 PL. Weryfikację hipotezy dotyczącej rozkładu każdej badanej zmiennej określono na podstawie testu W Shapiro – Wilka. W celu stwierdzenia istotności różnic między zmiennymi przeprowadzono jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA). Sprawdzenia jednorodności wariancji

w grupach dokonano z wykorzystaniem testu Levene'a. W celu określenia istotności różnic między analizowanymi zmiennymi test RIR Tukeya. W testach przyjęto poziom istotności na poziomie $\alpha = 0,05$.

3. Omówienie wyników i dyskusja

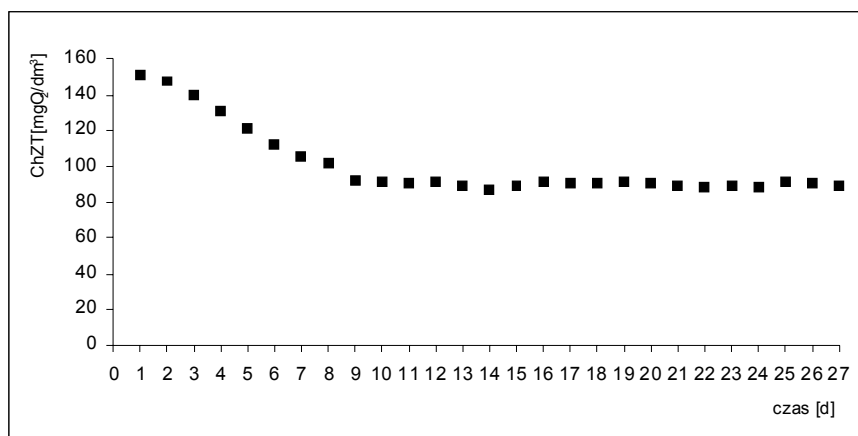
Podstawowymi składnikami decydującymi o wartości ChZT w stosowanym podczas eksperymentu permeacie są substancje białkowe oraz cukry (laktoza), w znacznie mniejszym stopniu tłuszcze. Związane jest to z faktem, iż większość związków występuje tu w postaci rozpuszczonej. Sprawność usunięcia tego rodzaju zanieczyszczeń wyrażonych wskaźnikiem ChZT w eksploatowanym reaktorze modelowym była bardzo wysoka i wahała się od 95,4 do 95,6% (rysunek 2). W trakcie eksploatacji reaktora modelowego nie stwierdzono negatywnego wpływu składu substratu na procesy oczyszczania.

Innym czynnikiem, który mógł wpływać bezpośrednio na procesy fermentacyjne i powodować bezpośrednio ograniczenie sprawności usunięcia ChZT był niski odczyn analizowanego permeatu (pH 4,8÷5,2). Zastosowane niskie obciążenie osadu ładunkiem zanieczyszczeń pozwalało jednak na utrzymanie odczynu w granicach obojętnego, czyli optymalnego dla przebiegu procesów fermentacyjnych bez dodatkowej korekty odczynu.

Inni badacze prowadzili dokładne badania określające podatność ścieków mleczarskich na rozkład beztlenowy. Doświadczenie koncentrowało się na identyfikacji mechanizmów inhibitujących procesy fermentacji metanowej [14, 17]. Zbadano biochemiczne aspekty rozkładu poszczególnych zanieczyszczeń obciążających ścieki mleczarskie oraz ich wpływ na aktywność mikroorganizmów. Prowadzone doświadczenie wykazało, iż główny komponent ścieków mleczarskich jakim jest kazeina, miała inhibitujący wpływ na mikroorganizmy osadu, jeśli nie były one wcześniej aklimatyzowane do tego substratu. Aktywność proteolityczna bakterii aklimatyzowanych do kazeiny była wysoka, a jej degradacja zachodziła najszybciej po 10 minutach kontaktu i wynosiła 91÷93% [17].

Stężenie substancji organicznych wyrażonych jako ChZT w permeacie po nanofiltracji serwatki kwaśnej mieściło się w granicach od 1987 do 1992 mg O_2/dm^3 (tabela 1). W trakcie trwania doświadczenia wyraźnie zaznaczyły się dwa okresy, różniące się istotnie ($p < 0,05$) uzyskiwanym efektem technologicznym (rysunek 2). Okres pierwszy przebiegał przez pierwszych 9 dni pracy reaktora beztlenowego. W tym czasie następowało wpracowanie osadu i stabilizacja pracy układu technologicznego. Notowane stężenia po 24 h zatrzymania substratu w systemie mieściły się w granicach od 151 do 92 mg O_2/dm^3 , co odpowiadało sprawności usunięcia w zakresie od 92,4 do 95,4% (rysunek 2). W tej części eksperymentu obserwowany procent usunięcia ChZT rósł istotnie ($p < 0,05$) z każdym kolejnym dniem prowadzenia procesu. Po tym okresie

doświadczenia, praca urządzenia pozwalała na uzyskiwanie stałych, wysokich efektów technologicznych, o czym świadczą wyniki badań. Sprawność usunięcia zanieczyszczeń wyrażonych wskaźnikiem ChZT z permeatu ustabilizowała się i przebiegała z analogiczną wydajnością do końca cyklu eksperymentalnego. Zanotowany procent usunięcia ChZT wynosił od 95,4 do 95,6%, a notowane wartości na odpływie wynosiły średnio 95,5 mg O₂/dm³ (rysunek 2). W tym okresie doświadczenia nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic w uzyskiwanych efektach usunięcia ChZT z permeatu.



Rys. 2. Zmiany wartości ChZT w czasie trwania eksperymentu

Fig. 2. Changes of COD value during the experiment

Podobne efekty oczyszczania ścieków pochodzących z branży mleczarskiej uzyskali Gavala i współpracownicy, którzy przeprowadzili doświadczenie mające na celu sprawdzenie maksymalnego ładunku zanieczyszczeń w ściekach z wytwórni serów. Maksymalna efektywność eliminacji materii organicznej wynosząca 98% uzyskano przy obciążeniu na poziomie 6,2 kg ChZT/m³ i czasie zatrzymania 6 dni. Wzrost stężenia substancji organicznych w ściekach surowych skutkowało spadkiem sprawności oczyszczania, zmniejszeniem wydajności produkowanego gazu fermentacyjnego oraz wzrostem kwasowości środowiska w komorze reakcji [4].

W innym przypadku reaktor anaerobowy wykorzystano do oczyszczania ścieków pochodzących z wytwórni serów. Stężenie substancji organicznych wyrażonych jako ChZT wynosiło we tym przypadku 33000 mg O₂/dm³ [12]. Eliminacja zanieczyszczeń organicznych w strefie beztlenowej wynosiła 86%. Reaktor typu UASB funkcjonuje z powodzeniem w Wielkiej Brytanii, gdzie wykorzystywany jest do degradacji zanieczyszczeń zawartych w serwatce oraz

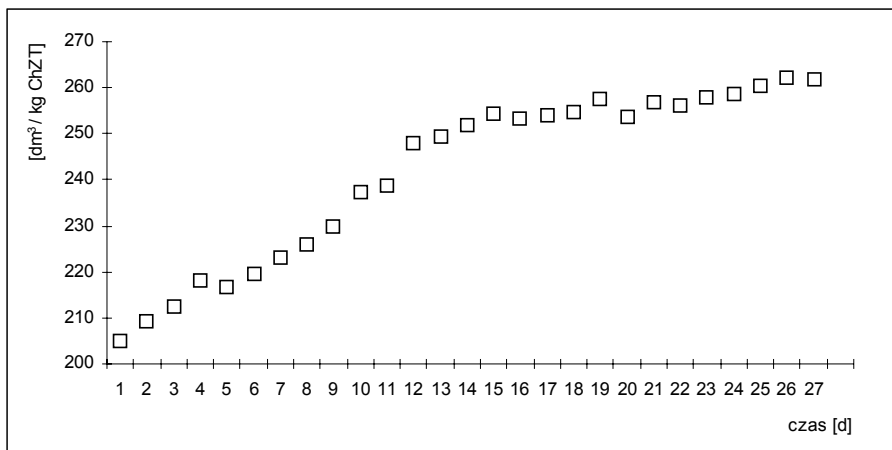
ściekach z wytwórni śmietany. Aby poprawić efektywność biodegradacji zanieczyszczeń zastosowano recyrkulację osadu oraz system tlenowej denitryfikacji. Przy czasie zatrzymania 20 dni uzyskuje się redukcję stężenia ChZT na poziomie 95% [12].

W Finlandii natomiast, wybudowano filtr beztlenowy, w których zawartość substancji węglowych wyrażonych wskaźnikami ChZT i BZT₅ wynosiła odpowiednio 2000 mg O₂/dm³ i 1200 mg O₂/dm³. Rozkład zanieczyszczeń zachodził w warunkach fermentacji mezofilowej. Głównymi problemami, które zanotowano podczas eksploatacji instalacji filtracyjnej były wahania wartości odczynu, wymywanie osadu z komory reakcji oraz akumulacja substancji tłuszczowych na wypełnieniu i zapychanie przestrzeni filtracyjnych. W celu wyeliminowania przedstawionych trudności system filtracyjny zastąpiono reaktorem beztlenowym [20].

Wartości pH ścieków oczyszczonych przez cały okres trwania doświadczenia oscylowały blisko odczynu obojętnego. Zanotowane wartości tego parametru mieściły się w granicach od pH 7,02 do pH 7,09. Zgodnie z danymi prezentowanymi w literaturze jest to zakres parametru, który zapewnia optymalny przebieg procesu fermentacji metanowej [1,4,5,13].

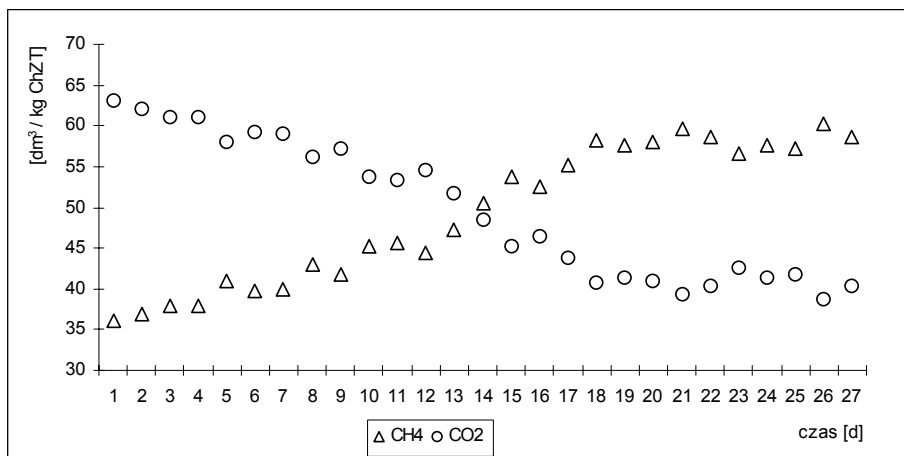
Ilość powstającego biogazu w przeliczeniu na usuniętą ilość zanieczyszczeń organicznych wyrażony wskaźnikiem ChZT zmieniała się w zakresie od 205 dm³/kg ChZT na początku eksperymentu do maksymalnie 262 dm³/kg ChZT w końcowej fazie badań. Przy czym ilość powstającego biogazu wzrastała przez pierwsze 12 dni pomiarów utrzymując się następnie na wyrównanym poziomie. Średnia ilość biogazu powstającego z 1 kg usuniętego ładunku po ustabilizowaniu się procesu wynosiła 256,2 dm³/kg ChZT (Rys. 3).

W trakcie eksperymentu zmieniał się wzajemny stosunek jego podstawowych składników to jest metanu i dwutlenku węgla. Zawartość pozostałych gazów to jest siarkowodoru i amoniaku w trakcie całych badań nie przekraczała 1%. Skład powstającego biogazu ustabilizował się około 17 dnia eksperymentu, średnio metan stanowił 56,7% natomiast dwutlenek węgla 42,3% mieszaniny (Rys. 4). Ilość biogazu wytwarzanego w procesie anaerobowym jest różna w zależności od wykorzystywanego substratu. Przykładowo podczas fermentacji ścieków syntetycznych uzyskanych na bazie octanu Hsu i Shieh [7] stwierdzili powstawanie 360 dm³ CH₄/kgChZT, natomiast w przypadku ścieków syntetycznych z dominującym udziałem glukozy jako źródła węgla Michaud i in. [15] otrzymali 350 dm³ CH₄/g ChZT. Borzacconi i in. [3] szacując możliwości pozyskiwania energii ze ścieków z przemysłu spożywczego przemysłu spożywczego podają realną wielkość produkcji biogazu w ilości 0,4 m³/kg ChZT usuniętego o zawartości metanu 65%.



Rys. 3. Ilość powstającego biogazu w przeliczeniu na usunięty ładunek ChZT [dm³/kg ChZT]

Fig. 3. Amount of generated biogas re-calculated on COD removed [dm³/kg COD]



Rys. 4. Zawartość metanu oraz dwutlenku węgla w biogazie

Fig. 4. Contents of methane and carbon dioxide in biogas

Yu i Fang [23] wykorzystali reaktor beztlenowy o przepływie wstępującym do przeprowadzenia pierwszego etapu beztlenowego rozkładu zanieczyszczeń w ściekach mleczarskich w warunkach termofilowych. Wyniki badań pokazują, iż stopień kwasogenezy zmniejszał się wraz ze wzrostem zawartości zanieczyszczeń organicznych w ściekach. Przy obciążeniu 4 kg ChZT/m³ · d

usunięcie ChZT kształtowało się na poziomie 60,8%, natomiast przy 24 kg ChZT/m³ · d spadła do wartości 27,1%. Z doświadczenia wynikało, iż węglowodany obecne w ściekach w środowisku reaktora były degradowane najszybciej, a poziom rozkładu białek i tłuszczu zmniejszał się wraz ze wzrostem tego rodzaju substancji w ściekach. Zaobserwowano, że stopień degradacji substancji białkowych następował w momencie całkowitego rozkładu węglowodanów [23]. Ponadto wzrost ciśnienia parcjalego wodoru w reaktorze prowadził do inhibicji dalszego rozkładu aminokwasów. Przy ładunku równym 24 kg ChZT/m³ · d sprawność biodegradacji węglowodanów wynosiła 92,1%, a przy zastosowaniu obciążenia równego 4 kg ChZT/m³ · d osiągnęła wartość 98,7%. Stopień rozkładu białek spadł z 89,2% dla obciążenia 4 kg ChZT/m³ · d do 67,1% w przypadku zastosowania wariantu 24 kg ChZT/m³ · d. Wzrost tego parametru technologicznego spowodował również ograniczenie sprawności rozkładu związków tłuszczowych z 42,9% do 18,0% [23].

4. Podsumowanie i wnioski

Wykorzystanie technik membranowych do utylizacji serwatki kwaśnej cieszy się stale rosnącym zainteresowaniem. Jednak oprócz wielu licznych zalet tej technologii (odzysk białek serwatkowych) pojawia się problem z zagospodarowaniem powstającego w procesie permeatu. Produkt ten charakteryzują znaczne stężenia wskaźników zanieczyszczeń głównie związków organicznych i konieczne jest jego oczyszczenie przed wprowadzeniem odbiornika.

Przeprowadzone badania wykazały, że odpowiednio prowadzony proces beztlenowy pozwala na skuteczną utylizację permeatu. Stosunkowo niskie koszty inwestycyjne budowy instalacji przy wysokiej efektywności oczyszczania i niewielkich kosztach eksploatacyjnych sprawiają, że technologia beztlenowa jest bardzo konkurencyjna w stosunku do innych dostępnych układów. Nie bez znaczenia jest możliwość pozyskiwania znacznych ilości energii w postaci biogazu, który może być bez problemu spalany w większości kotłowni gazowych. Instalacja do beztlenowej utylizacji permeatu nie wymaga budowy licznych skomplikowanych technicznie obiektów. Należy jednak przestrzegać pewnych zasad. Przede wszystkim prowadzenie procesu fermentacji metanowej wymaga stałej kontroli odczynu dopływających ścieków, a ilość dostarczanych do reaktora zanieczyszczeń powinna być w miarę równomierna. W związku z tym należy wybudować zbiornik retencyjno wyrównawczy. Po drugie wielkość i obciążenie reaktora biologicznego należy dobrać odpowiednio do ilości zanieczyszczeń wynikającej z jakości permeatu oraz możliwej temperatury prowadzenia procesu.

Procesy beztlenowego rozkładu wydają się być odpowiednia i perspektywiczna technologią oczyszczania ścieków mleczarskich, co potwierdzają przytoczone przykłady eksploatacji fermentatorów w skali technicznej oraz badania laboratoryjne. Charakterystyka permeatu powstającego podczas membranowego rozdziału serwatki oraz rezultaty uzyskane podczas opisanego doświadczenia wskazują, iż technologia ta może zostać z powodzeniem zaadaptowana do rozkładu zanieczyszczeń zawartych w tym substracie. Ewentualne niepowodzenia w stosowaniu tej techniki, związane są głównie z nadmierną ilością związków tłuszczowych, białkowych i niskim odczynem.

Podziękowania

Publikacja powstała przy wsparciu Fundacji na rzecz Nauki Polskiej.

Literatura

1. **Austermann-Haun U.:** *Anaerobic processes in wastewater treatment as sources of energy*. III Samorządowe Forum Ekologiczne pt.: Gospodarka Wodno – Ściekowa i Odpadami w Zlewniach Jezior. Rybaki 10 – 11. 10. 2002. 93÷104.
2. **Baumann U., Muller M. T.:** *Determination of anaerobic biodegradability with a simple continuous fixed-bed reactor*. Wat. Res., 31, 1997. 1513÷1517.
3. **Borzacconi L., Lopez I., Vifias M.:** *Application of anaerobic digestion to the treatment of agroindustrial effluents in Latina America*. Wat. Sci. Tech., 32, 1995. 105÷111.
4. **Gavala H. N., Kopsinis H., Skiadas I. V., Stamatelatos K., Lyberatos G.:** *Treatment of dairy wastewater using an upflow anaerobic sludge blanket reactor*. J. Agric. Engng. Res., 73, 1999. 59÷63.
5. **Han S. K., Shin H. S., Song Y. C., Lee C. Y., Kim S. H.:** *Novel anaerobic process for the methane and compost from food waste*. Proceeding of 9th World Congress on Anaerobic Digestion. Antwerp, Belgium, 02. – 06. 09, 2001. 645 ÷650.
6. **Hawkes R. F., Donnelly T., Anderson G. K.:** *Comparative performance of anaerobic digesters operating on ice – cream wastewater*. Wat. Res., 29, 1995. 525÷533.
7. **Hsu Y., Shieh W. K.:** *Start-up of anaerobic fluidized bed reactors with acetic acid as the substrate*. Biotechnol. Bioeng., 41, 1993. 347÷353.
8. **Janczukowicz W., Jędrzejewska M., Krzemieniewski M., Pesta J.:** *Możliwości zastosowania procesu beztlenowego rozkładu zanieczyszczeń w przemyśle mleczarskim*. Przegląd Mleczarski, 1, 2003. 30÷34.
9. **Jeszka J.:** *Characterization of granular sludge from UASB reactor*. Krajowa Konferencja Naukowo – Techniczna, Częstochowa 29 –30. 06. 1993. 295÷302.
10. **Jędrzejewska M., Krzemieniewski M., Janczukowicz W., Pesta J.:** *Zastosowanie separacji membranowej oraz beztlenowych procesów rozkładu w technologii zagospodarowania serwatki kwaśnej*. Ekotechnika, 1, 2003. 12÷14.

11. **Kroll J., Budzyński J.:** Zastosowanie procesów membranowych w przetwórstwie serwatki. *Przegląd Mleczarski*, 2, 2001. 66÷68.
12. **Kubicki M.:** Ochrona Środowiska w przemyśle mleczarskim. Fundacja Programów Pomocy dla Rolnictwa, 1997.
13. **Lettinga G., Hulshoff L. W.:** *UASB-process design for various types of wastewaters*. *Wat. Sci. Technol.*, 24, 1991. 87÷107.
14. **Lin C. Y., Chen C. C.:** *Effect of heavy metals on the methanogenic UASB granule*. *Wat. Res.*, 33, 1998. 409÷416.
15. **Michaud S., Bernet N., Buffiere I., Roustan M., Moletta R.:** *Methane yield as a monitoring parameter for the start-up of anaerobic fixed film reactor*. *Wat. Res.*, 36, 2002. 1385÷1391.
16. **Oziemkowski P.:** *Odwrócona osmoza, ultraosmoza i elektrodializa w technologii przerobu serwatki*. *Przemysł Spożywczy*, 2, 1994. 45÷51.
17. **Perle M., Kimchie S., Shelef G.:** *Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater*. *Wat. Res.*, 29, 1995. 1549÷1554.
18. **Piechocki J.:** *Niekonwencjonalne źródła energii*. III Samorządowe Forum Ekologiczne pt.: Gospodarka Wodno – Ściekowa i Odpadami w Zlewniach Jezior. Rybaki 10 – 11. 10., 2002. 105÷129.
19. **Popko R., Popko H., Hys L.:** Kierunki przemysłowego przetwórstwa serwatki. *Przegląd Mleczarski*, 10, 1992. 230÷236.
20. **Ruffer H., Rosenwinkel K. H.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*. Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO. Bydgoszcz 1998.
21. **Sharma V. K., Testa C., Castelluccio G.:** *Anaerobic treatment of semi-solid organic waste*. *Energy Conversion and Management*, 1999. 40, 369 – 384.
22. **Surówka K.:** *Procesy membranowe i ich wykorzystanie w przemyśle spożywczym*. *Przemysł Spożywczy*, 4, 1993. 93÷97.
23. **Yan J. Q., Liao P. H., Lo K. V.:** *Methane production from cheese whey*. *Biomass*, 17, 1988. 185÷202.

The Possibility of Anaerobic Biodegradation of Permeate Obtained from Sour Whey Nanofiltration

Abstract

Whey is the side product of milk processing into cottage, rennet cheese or casein. It makes up from 65% to 80% in the relation to the volume of used milk. Such spread results from the production technology, which consist of methods of proteins precipitation and level of its desiccation.

It is estimated, that year production of whey in 2006 in Poland was 3 mld dm³. This substance makes up the potential threat for the natural environment because of the

high concentration of organic compounds. This waste is characterized by high BOD – from 30 000 to 50 000 g O₂/dm³, while the average BOD of dairy wastewater comprises in borders from 800 to 2000 g O₂/dm³ [10].

This work presents the research on the use of methane fermentation in biodegradation of the pollutants in the permeate obtained from sour whey nanofiltration. The technology of regaining whey proteins by means of membrane techniques is becoming more and more popular in Polish dairy factories. However, as the permeate remaining after filtration processes is highly polluted, its utilisation prior to reaching water is required.

A model anaerobic reactor was used in the experiment. The fermentation biomass used in the experiment was obtained from the chamber of the UASB type used for treating dairy sewage. The technological system operated under mesophilous conditions at the temperature of 32°C. The reactor loading with the organic pollutant remained constant at the level of 1000 mg COD/dm³, and the biomass concentration in the reactor at 5000 mg d.m./dm³. The permeate remained under observation in the technological system for 24 hours. The focus of the experiment was to determine the degree (expressed by COD coefficient) to which organic substances were removed from the tested permeate. In addition, the pH of the treated effluent as well as amount and composition characteristics of the biogas obtained in the process were monitored throughout the experiment.

In the permeate after sour whey nanofiltration concentration of organic substances expressed as COD oscillated between 1987 mg O₂/dm³ and 1992 mg O₂/dm³. The experiment was conducted for 27 days. The first period lasted for the first 9 days of the anaerobic reactor's work and at that time the sludge was adapted and the technological system stabilised. Afterwards the efficiency of organic compounds removal from the permeate remained constant at the level of 95.4% to 95.6%. The amount of biogas in relation to the removed pollutant load expressed as COD varied within the course of the experiment from 205 dm³/kg COD at the beginning of the experiment to the maximum of 262 dm³/kg COD at its end. The amount of biogas increased gradually during the first 12 days of the experiment and after that period remained constant at a fixed level. The average amount of biogas obtained from 1 kg of the removed load (under stable conditions) was estimated as 256,2 dm³. Composition of the biogas remained unchanged throughout the experiment, however the proportions of its main elements i.e. methane and carbon dioxide altered throughout the process. The amount of other gases such as sulphur hydrogen and ammonium did not exceed 1% during the experiment. The composition of gas being generated became constant around the 17th day of the experiment and showed following average proportions: methane – 56,7%, carbon dioxide 42,3%.

On the basis of tests carried out it has been shown that a well-managed anaerobic process allows effective permeate utilisation. Anaerobic technology is highly competitive in comparison to other available systems due to its comparatively low cost of the system installation for such a high treatment efficiency, and its low exploitation cost. Another significant advantage is the opportunity to obtain considerable energy supplies in the form of biogas, which might well be used in the majority of gas boiler plants.

Porównanie skuteczności koagulacji wodorotlenkiem wapnia oraz PIX-111 ścieków poprodukcyjnych z przetwórstwa ryb zakładu SUPERFISH w różnych warunkach temperaturowych

*Jacek Piekarski, Ilona Hauzer
Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

Na podstawie badań i projektu technologicznego Katedry Technologii Wody, Ścieków i Odpadów Politechniki Koszalińskiej (obecnie Katedra Techniki Wodno-Mułowej i Utylizacji Odpadów) w roku 2000 została wybudowana i uruchomiona podczyszczalnia ścieków przemysłowych zakładu przetwórstwa ryb SUPERFISH [7]. Matematyczny model analityczno-empiryczny opisujący pracę tej podczyszczalni stanowił meritum pracy doktorskiej T. Dąbrowskiego pod promotorstwem prof. T. Piecucha [2]. Zgodnie z tą technologią surowe ścieki poprodukcyjne w ilości około 24 m³/h i wysoce zróżnicowanym ładunku zanieczyszczeń w różnych dniach pracy zakładu – tabela 1 zostają wprowadzone, poprzez mechaniczną kratę pionową do zbiornika uśredniająco-retencyjnego o objętości roboczej 60 m³ (węzeł I). Następnie ścieki transportuje się układem pompowym do flotownika pneumatycznego o pojemności 6 m³ (węzeł II) – rysunek 1. W komorze dopływowej flotownika ścieki napowietrzane są przy pomocy sprężonego powietrza. Przed flotownikiem znajduje się komora mieszania, do której dozowane są odczynniki flotacyjne, tj. siarczan żelaza (II) w ilości 150 g/m³ oraz wodorotlenek wapnia jako regulator odczynu (korekta do pH 8÷8,5). Czas trwania flotacji to 15 minut. Części stałe osadzające się w komorze osadowej są odprowadzane do zbiornika osadów. Tłuszcz i części lżejsze od cieczy flotują wypływając na powierzchnię i przelewają się do zbiornika tłuszczu.

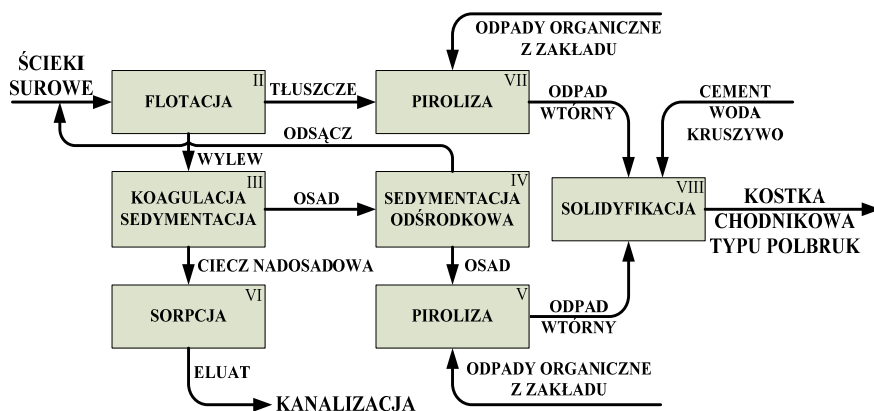
Tabela 1. Analiza ścieków surowych pobranych losowo w różnym czasie z zakładu SUPERFISH w Kukince [7]
Table 1. Analysis of raw wastewater sampled in different days SUPERFISH plant in Kukinka

Wskaźnik	Symbol	Jednostka	Próba				Norma*
			I	II	III	IV	
Odczyn	pH	–	4,48	4,55	4,30	3,60	6,5÷9,0
Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu	BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	2450	4000	3000	3600	500
Chemiczne zapotrzebowanie tlenu	ChZT	mg O ₂ /dm ³	439	12100	5170	4570	700
Zawiesina ogólna	Z	mg/dm ³	1021	1973	1173	1878	300
Substancje rozpuszczone	S _R	mg/dm ³	4640	21496	16428	36958	2000

* – dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń dla Zakładu SUPERFISH

Natomiast zawieszinowe ścieki poflotacyjne transportowane są dalej przewodem do procesu koagulacji, a następnie sedymentacji grawitacyjnej w sześciu osadnikach typu Dorra (węzeł III). Objętość czterech z nich wynosi po 12 m³ każdy, a dwóch pozostałych po 10 m³. Jako odczynnik koagulujący dawkowany jest wodorotlenek wapnia w ilości 250÷500 g/m³ [7]. Czas sedymentacji grawitacyjnej wynosi 1÷2 godzin.

Ciecz nadosadowa odprowadzana jest do zbiornika przelewu, a następnie kierowana jest do sieci kanalizacyjnej. Natomiast wylew odprowadzany jest do zbiornika osadu, z którego za pomocą pompy szlamowej podawany jest na wirówkę sedymentacyjną (węzeł IV). Odwodniony osad z wirówki utylizowany jest w procesie pirolizy w utylizatorze typu WPS 350 (węzeł V) – rysunek 1. Odsącz z wirówki zwracany jest do zbiornika ścieków surowych. Pierwotnie ostatni węzeł technologiczny układu podczyszczania ścieków stanowił proces sorpcji cieczy nadosadowej po procesie sedymentacji grawitacyjnej (węzeł VI). Węzeł ten składał się z czterech kolumn o średnicy 1 m i wysokości 0,7 m każda, wypełnionych węglem aktywnym ziarnistym [2]. Można przyjąć, że najważniejszy element tego układu stanowi węzeł, w którym zachodzi proces sedymentacji grawitacyjnej w odmulnikach Dorra, wspomagany (wg wskazań zespołu autorów realizującego niniejsze zagadnienie) koagulacją wodorotlenkiem wapnia w ilości 250÷500 g/m³ [7].



Rys. 1. Schemat blokowy technologii podczyszczania ścieków z zakładu przetwórstwa ryb [2]

Fig. 1. Block diagram of wastewater from fish processing treatment technology [2]

Pracom wdrożeniowym towarzyszyły określone kłopoty organizacyjne, polegające na tym, że zespół wdrożeniowy miał narzuconą z góry niewielką kwotę inwestycyjną na zakup urządzeń, wytworzenie innych urządzeń oraz

budowę hali technologicznej. Próby rozruchowe wybudowanego układu technologicznego wykazały, że w grupie tzw. urządzeń wytworzonych możliwie najtańszym kosztem, awaryjnym okazał się w węźle II flotownik pneumatyczny (nieszczelność spawów, wygięcie ścian bocznych wanny flotownika, źle dobrana ze względu na przeciążenia sprężarka napowietrzająca ścieki w procesie flotacji – wytwórca urządzenia Ekotechnika Koszalin).

Urzędowym nadzorcą funkcjonowania zakładu przetwórstwa ryb SUPERFISH wobec przepisów i norm dotyczących ochrony środowiska było i jest Miejskie Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji w Kołobrzegu, które korzystając z funkcji nadzorczej wyznaczyło zakładowi przetwórstwa ryb SUPERFISH wartości dopuszczalne ładunków zanieczyszczeń ścieków poprodukcyjnych kierowanych do oczyszczalni ścieków w Grzybowie, także organizacyjnie podległej Miejskiemu Przedsiębiorstwu Wodociągów i Kanalizacji w Kołobrzegu. Niniejsza sytuacja wymusiła na zakładzie SUPERFISH wymianę flotownika pneumatycznego na dużo droższe dwa flotowniki typu SKP oraz zmianę odczynnika koagulacyjnego jakim był wodorotlenek wapnia na PIX 111.

Wymiana flotownika w tych warunkach była sprawą oczywistą, jednak pomysł zamiany odczynników koagulacyjnych, mający charakter wniosku racjonalizatorskiego okazał się kosztowny pod względem finansowym. W związku z powyższym celem niniejszej publikacji jest ogólna ocena efektywności pracy wyżej wymienionych koagulantów w różnych warunkach temperaturowych, z uwagi na fakt, iż hala w której znajduje się układ podczyszczania ścieków jest nieocieplona i tym samym proces koagulacji prowadzony jest w różnych warunkach temperaturowych.

2. Metoda badań

Próby z podczyszczalni ścieków poprodukcyjnych zakładu przetwórstwa ryb SUPERFISH pobrano po węźle flotacji (ścieki nie flotujące) i wprowadzono do zbiornika ścieków surowych w ilości 30 dm³ uśrednionej próby. Następnie próbę poddano procesowi koagulacji wprowadzając w pierwszym wariancie wodorotlenek wapnia w ilości 2 g/dm³ [7], w postaci tzw. mleka wapiennego oraz w drugim wariancie dodając odczynnik PIX-111 w ilości 0,35 g/dm³ (dawka stosowana w podczyszczalni ścieków SUPERFISH). Symulując zmienne warunki temperaturowe, proces koagulacji realizowano w temperaturze T₁=3,5°C, T₂=11°C oraz T₃=21°C. W celu dokładnego rozproszania koagulantu zastosowano szybkie mieszanie (t=5 min), a następnie wolne mieszanie (t=20 min). Po upływie tego czasu, z cieczy nadosadowej pobrano próby do analizy. Badanymi parametrami zmiennymi wynikowymi były wskaźniki: odczynu pH [-], biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ [mg O₂/dm³], chemiczne zapotrzebowania

tlenu ChZT [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$], ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm^3], zawiesiny ogólnej Z [mg/dm^3], substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm^3] oraz przewodności S [mS/cm].

3. Opis i analiza wyników badań

Zastosowanie wodorotlenku wapnia, w pierwotnym zamierzeniu autorów tej technologii, wynikało bezpośrednio z charakteru ścieków – tabela 1, jak również właściwości samego koagulantu, umożliwiającego stosunkowo dobre usunięcie ze ścieków z przetwórstwa ryb koloidów oraz trudno opadających zawiesin, ale także fosforanów czy też bakterii i wirusów, jednocześnie bez zbędnego zasolenia tych ścieków. Dlatego też wykorzystano tzw. metodę koagulacji dużymi dawkami wapna, polegającą na reakcji wodorotlenku wapnia z obecnymi w tego typu ściekach związkami wapnia i magnezu. Podczas koagulacji zachodzi wytrącenie węglanu wapnia oraz wodorotlenku magnezu [3, 5].

Wyniki badań wpływu zmiany temperatury T [$^{\circ}\text{C}$] na zmianę wartości podstawowych wskaźników zanieczyszczeń tj.: biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$] i chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$], ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm^3], zawiesiny ogólnej Z [mg/dm^3], substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm^3] oraz odczynu pH [-] w cieczy nadosadowej po procesie koagulacji wodorotlenkiem wapnia oraz odczynnikiem PIX-111 przedstawiono w tablicy 2 oraz na rysunkach 2÷5.

Na podstawie wykresu przedstawionego na rysunku 2, można stwierdzić że wartość wskaźnika odczynu w badanym przedziale zmian temperatury od $3,5^{\circ}\text{C}$ do 21°C uległa niewielkiemu wzrostowi w granicach błędu, w procesie koagulacji wodorotlenkiem wapnia, w zakresie od 12,55 do 12,61. W przypadku koagulacji odczynnikiem PIX-111 odnotowano nieznaczny spadek wartości tego wskaźnika w zakresie od 4,60 do 4,53. Na podstawie otrzymanych wartości można stwierdzić, iż nie został tutaj zachowany optymalny przedział zastosowania jako koagulantu odczynnika PIX-111, jako pochodnej chlorku żelazowego, dla którego najbardziej optymalny przedział waha się w granicach odczynu od 5 do 7 i powyżej 8,5 [1, 3, 6].

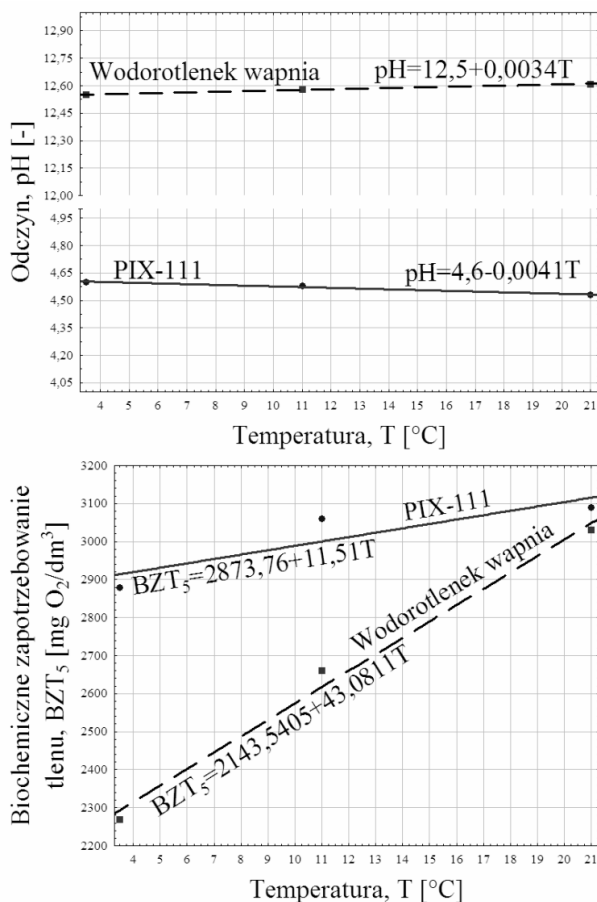
W procesie koagulacji wodorotlenkiem wapnia – rysunek 2, wartość wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu w badanym przedziale zmian temperatury od $3,5^{\circ}\text{C}$ do 21°C uległa wzrostowi w zakresie od $2270 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ do $3030 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, tj. wzrosła o około $760 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ (około 25%). Natomiast w przypadku koagulacji odczynnikiem PIX-111 wartość tego wskaźnika wzrosła w zakresie od $2880 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ do $3090 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, tj. o około $210 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ (około 7%).

Tabela 2. Wyniki badań wpływu zmiany odczynnika koagulacyjnego oraz temperatury T [°C] na zmianę wartości podstawowych wskaźników zanieczyszczeń ścieków produkcyjnych pochodzących z zakładu SUPERFISH

Table 2. Results of research on effect of coagulation reagent and temperature T [°C] change on value change of basic parameters of postproduction wastewater from SUPERFISH plant pollution

Zastosowany odczynnik koagulacyjny	Temperatura procesu		Wskaźnik						
	T		pH	BZT ₅	ChZT	OWO	Z	S _R	S
	[°C]								
Ścieki surowe	21		4,82	4900	8570	435	1687	5415	21,2
Metoda aktualnie realizowana									
PIX-111	3,5		4,60	2880	5040	306	159	5567	22,9
	11		4,58	3060	5120	337	192	5917	23,1
	21		4,53	3090	5390	362	241	6320	23,3
Metoda pierwotnie zaproponowana przez autorów układu technologicznego									
Wodorotlenek wapnia	3,5		12,55	2270	3960	290	78	7163	27,4
	11		12,58	2660	4650	320	143	6932	27,6
	21		12,61	3030	5280	392	240	6718	27,7

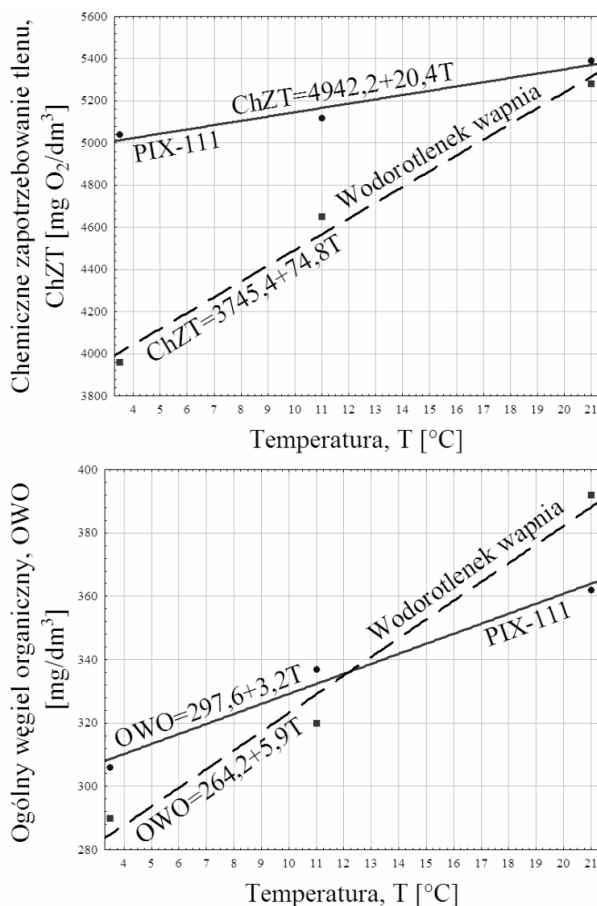
gdzie: pH – odczyn, BZT₅ – biochemiczne zapotrzebowanie tlenu, ChZT – chemiczne zapotrzebowanie tlenu, OWO – ogólny węgiel organiczny, Z – zawiesina ogólna, S_R – substancje rozpuszczone, S - przewodność



Rys. 2. Zmiana wartości wskaźnika odczynu pH [-] oraz biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT₅ [mg O₂/dm³] w zależności od zmiany wartości temperatury procesu koagulacji T [°C] oraz rodzaju zastosowanego odczynnika koagulacyjnego

Fig. 2. Value change of pH [-] and biochemical oxygen demand BOD [mg O₂/dm³] in dependence on coagulation process temperature T [°C] and type of applied coagulant change

W temperaturze T=21°C (okres letni) wartość wskaźnika biochemicznego zapotrzebowania tlenu, w przypadku obydwu rozpatrywanych odczynników osiągnęła podobny rząd wielkości i wynosiła 60 mg O₂/dm³. W miarę obniżki temperatury do około T=3,5°C (okres jesienny, zimowy oraz wiosenny) różnica wartości tego wskaźnika dla odczynnika PIX i Ca(OH)₂ była znaczna i wynosiła około 610 mg O₂/dm³.



Rys. 3. Zmiana wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT [mg O₂/dm³] oraz ogólnego węgla organicznego OWO [mg/dm³] w zależności od zmiany wartości temperatury procesu koagulacji T [°C] oraz rodzaju zastosowanego odczynnika koagulacyjnego

Fig. 3. Value change of chemical oxygen demand COD [mg O₂/dm³] and total organic carbon in dependence on coagulation process temperature T [°C] and type of applied coagulant change

Na podstawie wykresu przedstawionego na rysunku 3, można stwierdzić że wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu w badanym przedziale zmian temperatury uległa wzrostowi, w procesie koagulacji wodorotlenkiem wapnia, w zakresie od 3960 mg O₂/dm³ do 5280 mg O₂/dm³, tj. wzrosła o około 1320 mg O₂/dm³ (około 25%). W przypadku koagulacji odczynnikiem PIX-111 wartość tego wskaźnika wzrosła zdecydowanie mniej w zakresie

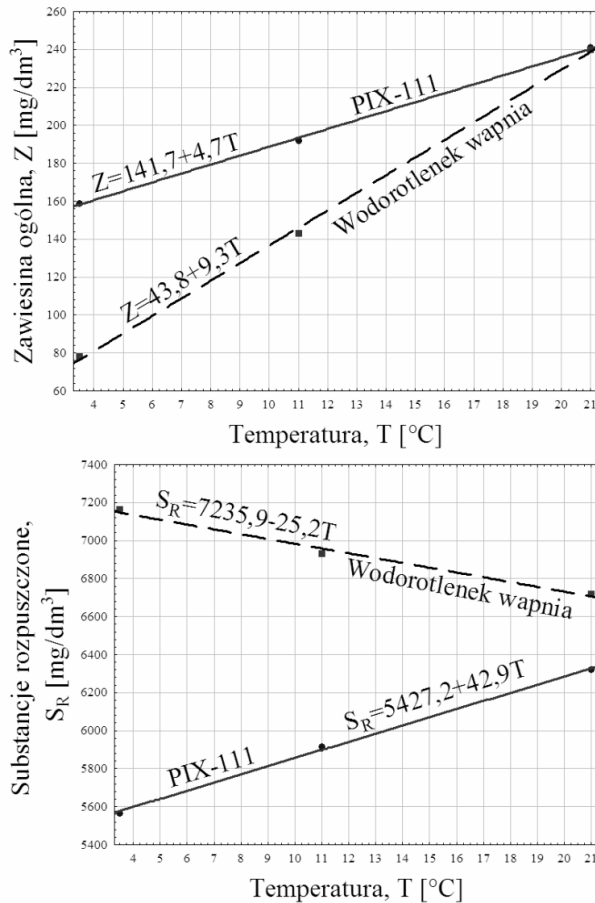
od 5040 mg O₂/dm³ do 5390 mg O₂/dm³, tj. o około 350 mg O₂/dm³ (około 6%). W niskich temperaturach procesu koagulacji rzędu około T=3,5°C różnica wartości tego wskaźnika dla odczynnika PIX i Ca(OH)₂ była znaczna i wynosiła około 1080 mg O₂/dm³. W temperaturze około T=21°C różnica wartości tego wskaźnika, w przypadku obydwu rozpatrywanych odczynników osiągnęła podobny rząd wielkości i wyniosła 110 mg O₂/dm³.

W procesie koagulacji odczynnikiem PIX-111 – rysunek 3, w badanym przedziale zmian temperatury od 3,5°C do 21°C, wartość wskaźnika ogólnego węgla organicznego wzrosła w zakresie od 306 mg/dm³ do 362 mg/dm³, tj. o około 56 mg/dm³ (około 15%). Natomiast w przypadku koagulacji wodorotlenkiem wapnia wartość tego wskaźnika uległa wzrostowi w zakresie od 290 mg/dm³ do 392 mg/dm³, tj. wzrosła o około 102 mg/dm³ (około 26%). W temperaturze T=21°C różnica wartości wskaźnika ogólnego węgla organicznego, dla obydwu rozpatrywanych odczynników wynosiła około 30 mg/dm³. W miarę obniżki temperatury do około T=3,5°C różnica wartości tego wskaźnika dla odczynnika PIX i Ca(OH)₂ wynosiła około 16 mg/dm³.

Na podstawie wykresu przedstawionego na rysunku 3, można stwierdzić że wartość wskaźnika zawiesiny ogólnej w badanym przedziale zmian temperatury uległa wzrostowi, w procesie koagulacji wodorotlenkiem wapnia, w zakresie od 78 mg/dm³ do 240 mg/dm³, tj. wzrosła o około 162 mg/dm³ (około 68%). W przypadku koagulacji odczynnikiem PIX-111 odnotowano mniejszy wzrost wartości tego wskaźnika w zakresie od 159 mg/dm³ do 241 mg/dm³, tj. o około 82 mg/dm³ (około 34%). W niskich temperaturach procesu koagulacji rzędu około T=3,5°C różnica wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej dla odczynnika PIX i Ca(OH)₂ była znaczna i wynosiła około 81 mg/dm³.

W temperaturze około T=21°C wartość tego wskaźnika, w przypadku obydwu rozpatrywanych odczynników osiągnęła podobny rząd wielkości i wyniosła około 240 mg/dm³. Zaobserwowana duża różnica wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej w niskiej temperaturze procesu koagulacji wiąże się z właściwością wodorotlenku wapnia, który poprzez większą w tych warunkach rozpuszczalność, tworzy w reakcji z zawartymi w ściekach związkami wapnia i magnezu, odpowiedniej gęstości wytrącające się cząstki węglanu wapnia, które na swej powierzchni przyłączają zawarte w ściekach zanieczyszczenia wyrażone tu wskaźnikiem zawiesiny ogólnej.

W procesie koagulacji odczynnikiem PIX-111 – rysunek 4, w badanym przedziale zmian temperatury od 3,5°C do 21°C, wartość wskaźnika substancji rozpuszczonych wzrosła w zakresie od 5567 mg/dm³ do 6320 mg/dm³, tj. o około 753 mg/dm³ (około 12%). Natomiast w przypadku koagulacji wodorotlenkiem wapnia wartość tego wskaźnika uległa zmniejszeniu w zakresie od 7163 mg/dm³ do 6718 mg/dm³, tj. obniżyła się o około 445 mg/dm³ (około 6%).



Rys. 4. Zmiana wartości wskaźników zawiesiny ogólnej Z [mg/dm³] oraz substancji rozpuszczonych S_R [mg/dm³] w zależności od zmiany wartości temperatury procesu koagulacji T [°C] oraz rodzaju zastosowanego odczynnika koagulacyjnego

Fig. 4. Value change of total suspension Z [mg/dm³] and dissolved substances S_R [mg/dm³] in dependence on coagulation process temperature T [°C] and type of applied coagulant change

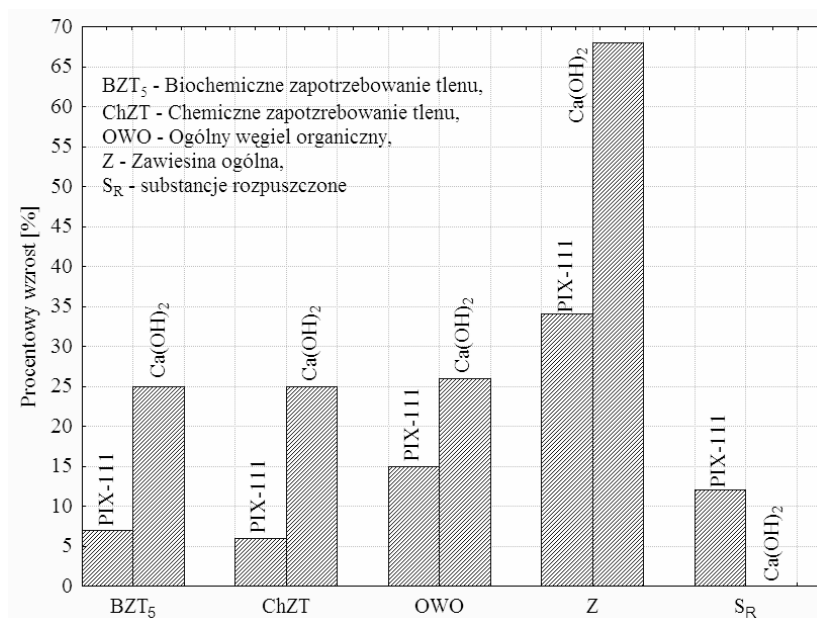
W temperaturze $T=21^{\circ}\text{C}$ różnica wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych, dla obydwu rozpatrywanych odczynników wynosiła około 398 mg/dm^3 . W miarę obniżki temperatury do około $T=3,5^{\circ}\text{C}$ różnica wartości tego wskaźnika dla odczynnika PIX i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wynosiła około 1596 mg/dm^3 . Duża różnica wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych w niskiej temperaturze wynika z rozpuszczalności wodorotlenku wapnia, która w miarę wzrostu

220 ————— Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska

temperatury maleje [3] (ujemna wartość współczynnika kierunkowego linii trendu), natomiast odwrotną właściwość wykazuje PIX-111 (dodatnia wartość współczynnika kierunkowego linii trendu) – rysunek 4.

4. Podsumowanie

Na podstawie otrzymanych wyników badań można stwierdzić, że w zależności od temperatury prowadzenia procesu koagulacji wodorotlenkiem wapnia lub odczynnikiem PIX-111, odnotowano różny wzrost wartości badanych w niniejszej publikacji wskaźników zanieczyszczeń – rysunek 5. Odczynnik PIX-111 wykazał zdecydowanie mniejsze wahania jakości tych wskaźników, a niżeli wodorotlenek wapnia, co wynika z rozpuszczalności obydwu reagentów, a w szczególności większej rozpuszczalności wodorotlenku wapnia w niższych temperaturach. Ponadto stwierdzono, że istnieje wyraźna różnica jakościowa ścieków po procesie koagulacji wodorotlenkiem wapnia oraz odczynnikiem PIX-111 w niskich temperaturach rzędu 3,5°C.



Rys. 5. Procentowy wzrost wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń ścieków po procesie koagulacji wodorotlenkiem wapnia i odczynnikiem PIX-111 w zależności od temperatury procesu

Fig. 5. Percentage increase of selected parameters of wastewater pollution value after coagulation process with calcium hydroxide and PIX-111 in dependence on the process temperature

Większość wskaźników zanieczyszczeń ścieków osiągnęła mniejsze wartości w niskich temperaturach (co odpowiada temperaturze jesienią, zimą i wiosną) w procesie koagulacji wodorotlenkiem wapnia, a niżeli odczynnikiem PIX-111, co również najprawdopodobniej związane jest z niewłaściwym zakresem wskaźnika odczynu zastosowania tego koagulantu. Dlatego też w celu uzyskania właściwych (normatywnych) wartości badanych wskaźników w cieczy nadosadowej w układzie technologicznym podczyszczania ścieków SUPERFISH w zależności od temperatury procesu koagulacji należy zrezygnować z odczynnika PIX-111 lub też stosować zamiennie w niskich temperaturach wodorotlenek wapnia. Również w celu zwiększenia skuteczności PIX-111 należy wcześniej skorygować odczyn wykorzystując wodorotlenek wapnia. W wyższych temperaturach procesu koagulacji wodorotlenkiem wapnia i odczynnikiem PIX-111, rzędu 21°C, wartości rozpatrywanych wskaźników zanieczyszczeń ścieków są zbliżone.

Literatura

1. **Anielak A. M.:** *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*. PWN, Warszawa, 2000.
2. **Dąbrowski T.:** *Oczyszczanie ścieków z zakładu przetwórstwa ryb*. Rozprawa doktorska. Promotor: prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Warszawska. Warszawa 2004.
3. **Kowal A.:** *Odnowa wody – podstawy teoretyczne procesów*. Podręcznik Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1996.
4. **Lebiedowski M.:** *Wybrane jednostkowe procesy oczyszczania wody i ścieków w ujęciu matematycznym*. Monografia Politechniki Łódzkiej. Łódź 2004.
5. **Pawłowski L.:** *Metody separacji i recyrkulacji składników ścieków*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej Nr 21, Seria Inżynieria Środowiska 2003 r., VI Ogólnopolska Konferencja Naukowa nt.: „Kompleksowe i Szczegółowe Problemy Inżynierii Środowiska”. Koszalin – Ustronie Morskie 2003.
6. **Piecuch T., Piekarski J., Kościelnik-Juraszka B., Kościerzyńska-Siekan G., Chanulak D., Wolski H.:** *Ustalenie warunków technologicznych pracy podczyszczalni ścieków Palarni Kawy MK-Café w Skibnie*. Rocznik Ochrony Środowiska, Koszalin, Tom 2 Rok 2000.
7. **Piecuch T. i inni:** *Opracowanie projektu podczyszczania ścieków wg koncepcji NR BZ – 501.01/39.99 z grudnia 1999 r. oraz koordynacja dostaw urządzeń i uruchomienia instalacji układu oczyszczania ścieków*. BZ-501.01/09.2000.

Comparison Coagulation Effectiveness With Application of Calcium Hydroxide and PIX-111 in Different Temperature Conditions on Postproduction Wastewater from Fish Processing in SUPERFISH Plant

Abstract

Technological hall where installation for wastewater from fish processing SUPERFISH plant treatment is located is not insulated. Therefore coagulation process during the whole year is carried out in various temperature conditions. This paper presents results of the research on efficiency of coagulation process with application of calcium hydroxide PIX-111 in various temperature conditions.

Samples of wastewater were taken after flotation node from pretreatment installation in SUPERFISH fish processing plant. Then wastewater underwent coagulation process with application of calcium hydroxide (dose 2 g/dm³), as a first variant, and PIX-111 reagent (dose 0.35 g/dm³ as used in SUPERFISH pretreatment installation), as a second variant. Coagulation process was carried out in three temperatures: T₁ = 3.5°C, T₂ = 11°C and T₃ = 21°C. After coagulation and sedimentation following parameters were determined: pH [-], biochemical oxygen demand BOD [mg O₂/dm³], chemical oxygen demand COD [mg O₂/dm³], total organic carbon TOC [mg/dm³], total suspension Z [mg/dm³], dissolved substances S_R [mg/dm³] and conductivity S [mS/cm].

On the basis of gained research results it may be stated, that PIX-111 showed decidedly smaller variations of determined parameters values, than calcium hydroxide, which is a result of dissolubility of both reagents. Especially bigger dissolubility of calcium hydroxide in lower temperatures. Clear qualitative difference of wastewater after process of coagulation with calcium hydroxide and PIX-111 reagent in low temperatures (3.5°C) was affirmed. Most of wastewater pollution parameters reached smaller values in low temperatures (which prevails during autumn, winter and spring) in process of coagulation with calcium hydroxide, than with PIX-111 reagent, which, most probably, is connected with the inappropriate range of pH of this coagulant application. That is why in order to obtain values of pollution parameters within the range of standards in treated wastewater from SUPERFISH plant in dependence on temperature of coagulation process, PIX-111 reagent should be given up or apply in lower temperatures calcium hydroxide. Also in order to increase effectiveness of PIX-111 it is necessary to correct pH before coagulation with e.g. calcium hydroxide. In higher temperatures of coagulation process (21°C - average temperature in summer) with calcium hydroxide and PIX-111 reagent values of considered pollution parameters in wastewater are similar.

Ocena odbudowy zwierciadła wody na terenach przekształconych działalnością górnictwa węgla brunatnego

*Piotr Stachowski
Akademia Rolnicza
im. Augusta Cieszkowskiego, Poznań*

1. Wstęp

Górnictwo odkrywkowe, obok korzyści dla gospodarki wywołuje również zjawiska ujemne powodując, m.in. głęboko sięgającą ingerencją w środowisko naturalne, zwłaszcza zmienia zajmowane przez siebie tereny, strukturę i jakość gleby, przekształca krajobraz, warunki przyrodnicze, charakter użytkowania powierzchni, układy komunikacyjne czy urbanistyczne. Wydobywanie węgla brunatnego i związana z tym działalność stwarza również zagrożenie dla układów hydrograficznych w najbliższym otoczeniu kopalni. Zagrożenie to jest związane przede wszystkim z obniżeniem zwierciadła wód podziemnych, z czym wiąże się zanik wody w płytkich studniach gospodarczych, przesuszaniem gleb i zmniejszanie się przepływów wody w niewielkich ciekach. Warunkiem koniecznym dla realizowanych procesów technologicznych w polskich kopalniach węgla brunatnego jest obniżenie zwierciadła wód podziemnych, poprzez odwodnienie przestrzeni górotworu w obrębie wyrobisk (**Polak 2005**). Dotarcie do kopaliny wymaga zdjęcia tzw. nadkładu, który jest następnie zwałowany obok odkrywki (zwałowisko zewnętrzne) lub deponowany bezpośrednio w wyeksploatowane wyrobisko, tworząc tzw. zwałowisko wewnętrzne. Przed rozpoczęciem wkopu konieczne jest odwodnienie kopaliny, aby wody głębinowe, międzywarstwowe nie zaległy w odkrywce. Wody te powstały około 15-20 mln lat temu w trzeciorzędzie, a według najnowszej tabeli stratygraficznej, rekomendowanej przez Międzynarodową Komisję Stratygraficzną (ISC) oraz Międzynarodową Unię Nauk Geologicznych (IUGS) w dwóch okresach geologicznych: paleogenie i neogenie (**Mizerski 2005**). Wysycają one piaski miocenijskie, na których wystę-

pują pokłady węgla brunatnego. W okresach kolejnych zlodowaceń, utwory te zostały przykryte materiałem polodowcowym o miąższości 40-50 m. Węgiel brunatny występuje w sąsiedztwie nawodnionych piasków mioceńskich, jest również wysycony wodą do konsystencji miękkoplastycznej czy płynnej. Aby było możliwe jego wydobycie, musi być odwodniony. Do tego celu służy bariera odwodnieniowa, składająca się z zarurowanych otworów wierconych, sięgających do głębokości około 20 m poniżej spągu złoża węgla. W Kopalni Węgla Brunatnego „Konin” pracuje 301 tego rodzaju studni głębinowych, rozstawionych w odstępach co 80 m, wyposażonych w pompy głębinowe, które tłoczą wodę na powierzchnię, odprowadzaną rurociągami poza teren kopalni. Odwodnienie rozpoczyna się około 2 lata przed zasadniczymi robotami górnictwami. Pozwala to na obniżenie zwierciadła wody pod pokładem węgla, a tym samym jego przesuszenie do wilgotności od 40 do 50%, co umożliwia jego wydobycie. Systemy odwodnienia złóż w kopalniach drenują co roku do 400 mln m³ wody, przy czym wskaźnik wypompowanej wody mieści się w przedziale od 2 do 18 m³ na tonę wydobytego węgla, przy średniej wartości około 6,3 m³ na tonę. W okresie działalności KWB „Konin” wypompowano blisko 4 mld m³ wody. Odwadnianie górotworu powoduje powstanie leja depresji, którego zasięg wykracza poza obręb wyrobiska górnictwa. Aktualnie, wokół odkrywek węgla brunatnego w Polsce, w wyniku obniżenia zwierciadła wód podziemnych powstają leje depresji obejmujący obszar około 120 tys. ha (**Bednarczyk 1998**). Podstawowe ilości wód pompowanych przez KWB „Konin” pochodzą z trzeciorzędowego poziomu wodonośnego, w wyniku którego powstaje tzw. trzeciorzędowy lej depresji, którego zasięg jest wyznaczany na podstawie pomiarów piezometrycznych i sięga od kilku do kilkunastu kilometrów od bariery odwodnieniowej. Natomiast w czasie powstawania wyrobiska, a także później podczas eksploatacji, istnieje możliwość odwodnienia utworów przypowierzchniowych (czwartorzędowych), z którego pochodzi jedynie od 2 do 5% ogólnej ilości wód odpompowywanych przez kopalnię i w wyniku którego powstanie z kolei tzw. czwartorzędowego leja depresji. Wywołuje on określone zmiany w stosunkach hydrologicznych przyległego terenu, objawiające się obniżeniem zwierciadła wody gruntowej, zanikiem wód studziennych, a nawet – w bliskim sąsiedztwie odkrywek – zanikiem wód powierzchniowych w ciekach i zbiornikach wodnych (**Rząsa i in. 2000**). W KWB „Konin” podobnie, jak w innych kopalniach węgla brunatnego, zasięg leja depresji zarówno poziomu czwartorzędowego, jak i trzeciorzędowego podlega ciągłej weryfikacji oraz uaktualnianiu w miarę postępu robót górnictwa, w oparciu o sieć 375 otworów obserwacyjnych (piezometrów), z których do obserwacji poziomu przypowierzchniowego służy 96 sztuk (**Mazurek, Materski 1998**).

Zakończenie wydobycia węgla oraz przemieszczania nadkładu wiąże się z koniecznością zaprzestania odwodnienia górotworu. Efektem tego jest odbudowa, w obrębie antropogenicznie przekształconego górotworu, stosunków

226 ————— *Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska*

wodnych (**Polak 2005**). Ponowne zawodnienie górotworu, w mniejszym bądź większym zakresie, prowadzi do zmian hydrotechnicznych, które mogą mieć wpływ na końcową ocenę działalności górniczej, ale przede wszystkim mogą decydować o późniejszych możliwościach użytkowania wód podziemnych.

Celem pracy jest ocena odbudowy zwierciadła wody na ukształtowanych działalnością górniczą terenach zwałowisk wewnętrznych, na tle przebiegu warunków meteorologicznych.

2. Materiał i metodyka badań

W artykule przedstawiono wyniki pomiarów i obserwacji terenowych kształtowania się zwierciadła wody gruntowej w piezometrach, zlokalizowanych na zwałowiskach wewnętrznych odkrywek „Pątnów” i „Kazimierz Północ” KWB „Konin”, położonych w Regionie Wielkopolskim, w zasięgu mezoregionu 315.57 Pojezierza Kujawskiego (**Kondracki 1994**). Szczegółowej analizie poddano kształtowanie się zwierciadła wody gruntowej w 6 piezometrach, sięgających na głębokość od 60 m do 110 m poniżej poziomu terenu (p.p.t.). Służą one KWB „Konin” do monitorowania stanu zwierciadła wody w warunkach odwodnienia odkrywek oraz do dokładnego i ścisłego wyznaczania zasięgu leja depresji poziomów trzecio- i czwartorzędowych. Trzy piezometry zestawione w odstępach co 200 m, zlokalizowane są na doświadczalnych powierzchniach zwałowiska „Pątnów”, na których uprawiane są przemiennie: lucerna siewna, żyto ozime i pszenica ozima. Od 2000 roku Katedra Melioracji, Kształtowania Środowiska i Geodezji prowadzi w piezometrach comiesięczne pomiary stanu zwierciadła wody gruntowej. Kolejne trzy piezometry, w których są prowadzone pomiary, położone są na powierzchniach doświadczalnych zwałowiska „Kazimierz Północ”, na których od 1998 roku, po zakończeniu rekultywacji technicznej, uprawia się w zmiennym użytkowaniu: lucernę, pszenicę ozimą i rzepak.

W wierzchnich warstwach profili glebowych, usytuowanych na powierzchniach doświadczalnych badanych zwałowisk, pomierzono infiltrację i perkolację metodą podwójnych pierścieni, w 3 powtórzeniach dla każdego poziomu. Na wybranych powierzchniach stałe obserwacje i pomiary obejmowały również systematyczne pomiary stanów zwierciadła zawieszanej wody gruntowej w okresach ich występowania.

Przebieg warunków meteorologicznych w okresie prowadzonych badań przeanalizowano na podstawie codziennych pomiarów opadów atmosferycznych z własnego posterunku w Pątnowie, na tle średnich z wielolecia lat hydrologicznych od 1965/66 do 2004/05, ze stacji meteorologicznej KWB „Konin” w Kleczewie.

3. Wyniki badań

3.1. Charakterystyka obszaru badań

Zwałowisko wewnętrzne odkrywki „Pątnów” należy do jednego z najstarszych w rejonie KWB „Konin”. Na początku 1999 roku zakończono budowę tego zwałowiska. Od początku eksploatacji odkrywki, to jest od 1962 roku, przemieszczono 17 mln m³ nadkładu. Maksymalna głębokość odkrywki osiągnęła 70 m p.p.t. Średnia grubość nadkładu wynosiła 50,5 m, natomiast średnia miąższość pokładu węgla 8,8 m, przy jego średniej rocznej eksploatacji około 2,9 mln ton.

Zwałowisko wewnętrzne zbudowane metodą nieselektywnej gospodarki nadkładem, stosowanej przez polskie górnictwo odkrywkowe do połowy lat 70-tych. Zalicza się ono do typu zwałowisk o wierzchowinie dostosowanej do poziomu terenów przyległych. Sypanie zwałowiska odbywało się w układzie monoblokowym, co spowodowało wymieszanie utworów budujących nadkład. Skład litologiczny utworów zdeponowanych to: w 76% utwory spoiiste (w tym gliny zwałowe 46%, ility 22%, gliny piaszczyste 5%, mułki, pyły 3%), 24% utwory przepuszczalne (piaski drobne i pylaste 15,6%, żwiry i pospółki 4,1%, piaski średnie 2,3%, piaski grube 1,8% i torfy 0,2%). Wierzchnią warstwę zwałowiska wewnętrznego odkrywki „Pątnów” tworzy mieszanina wszystkich skał występujących w nadkładzie składających się z: glin zwałowych, piasków czwartorzędowych, sporadycznie piasków mioceńskich i ilów. Rozmieszczenie oraz zmieszanie skał nadkładowych jest bardzo przypadkowe (Gilewska 1991). W wierzchniej warstwie badanego zwałowiska występuje duża zmienność gruntów pogórnicznych, tak w układzie przestrzennym, jak i profilowym. Grunty pogórniczne tworzące wierzchnią warstwę zwałowiska zbudowane są z utworów o uziarnieniu od piasku luźnego do gliny ciężkiej. Przeważają utwory o składzie granulometrycznym piasków gliniastych mocnych i glin lekkich (Szafranski, Stachowski 1997b).

Badania terenowe wykazały zróżnicowanie zdolności infiltracyjnych wierzchnich warstw badanych profili gruntów pogórnicznych, typowych dla powierzchni, na których zlokalizowane są piezometry. Współczynnik infiltracji ustalonej, w warstwie 0-30 cm, wynosi średnio $1,36 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Natomiast współczynnik perkolacji w warstwie 30-60 cm osiąga średnią wartość $0,06 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

W odkrywce „Kazimierz”, usytuowanej na złożu „Pątnów” III, węgiel wydobywany jest od 1965 roku. Odkrywkę podzielono na dwa pola: „Kazimierz Południe” i „Kazimierz Północ”. W polu południowym eksploatację zakończono w 1997 roku, natomiast wydobywanie węgla w polu północnym rozpoczęto w 1995 roku. Zwałowisko odkrywki „Kazimierz Północ” zbudowano metodą selektywnej gospodarki nadkładem. Zastosowanie selektywnego zwa-

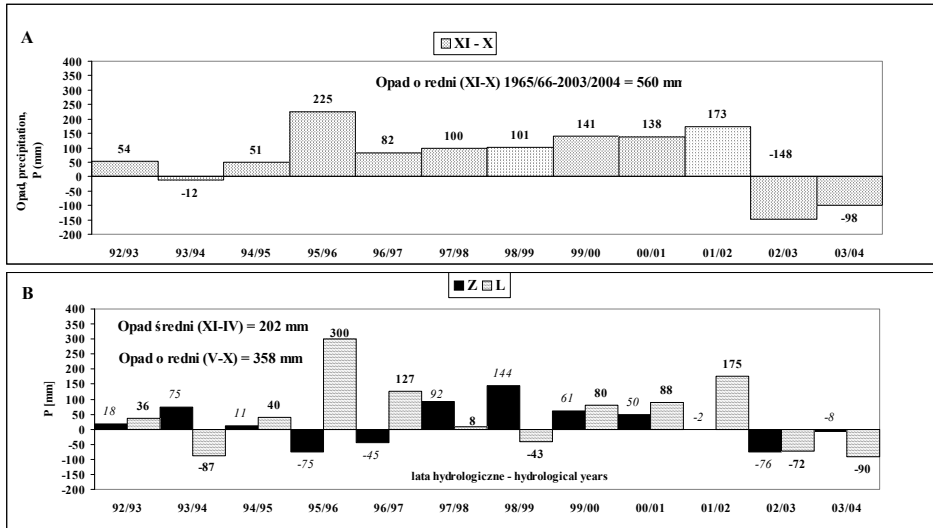
łowania, w wyniku którego wierzchnią warstwę zwałowiska w większości stanowią gliny zwałowe, pozwala na wykorzystanie ich właściwości fizyczno-chemicznych do uzyskania odpowiedniej produktywności nowo tworzonych gleb na terenach pogórnich. Potwierdziły to wyniki szczegółowych badań gleboznawczych wierzchniej warstwy badanych gruntów, które wykazały, że typowe profile zbudowane są z utworów o uziarnieniu glin piaszczystych i lekkich oraz glin średnich. Współczynnik infiltracji ustalonej, w warstwie 0-30 cm, osiągnął średnią wartość $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Natomiast współczynnik perkolacji w warstwie 30-60 cm był kilkakrotnie mniejszy i dla badanych profili wynosił średnio $0,03 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Według klasyfikacji FAO, grunty te zaliczyć można do klasy małej infiltracji, co powoduje, że zasilanie wierzchnich warstw opadami atmosferycznymi jest utrudnione. Potwierdzają się zatem spostrzeżenia innych autorów, że deponowane na zwałowiskach utwory o składzie granulometrycznym glin lekkich i glin, pochodzące z glin zwałowych szarych, są w wysokim stopniu skonsolidowane, mało przepuszczalne oraz charakteryzują się dużą ścisłością, lepkością i plastycznością, co wydatnie ogranicza infiltrację wody do głębszych warstw, jak również potęguje zaskorupienie wierzchniej warstwy gruntu (Klich, Polak 1997, Wasilewski 1977). Również Polak (2005) stwierdza, że przepuszczalność utworów zwałowych jest bardzo mała, a utworzone zwałowiska blokują dopływ wód z warstw wodonośnych naciętych przez roboty górnicze. W warunkach KWB „Konin” występują dwa poziomy wód podziemnych – poziom przypowierzchniowy-czwartorzędowy (płytszy), w którym można wyróżnić: poziom w piaskach w obrębie glin zwałowych oraz poziom w piaskach przypowierzchniowych, oraz – poziom kredowo-trzeciorzędowy (głębszy).

Pod względem zasobności w wodę, poziom przypowierzchniowy jest bardzo ubogi, jednakże w zakresie wpływu na środowisko ma on znaczenie zasadnicze, zwłaszcza w odniesieniu do rolnictwa (Mazurek, Materski 1998).

3.2. Przebieg odbudowy zwierciadła wody gruntowej na zwałowiskach

W okresie prowadzonych badań od roku hydrologicznego 2001/2002 do roku 2003/2004 wystąpiły lata, które pod względem sumy opadów można zaliczyć do mokrych (2001/2002), suchych (2002/2003) oraz średnich suchych (2003/2004). Poszczególne lata hydrologiczne charakteryzowały się dużą zmiennością w przebiegu opadów atmosferycznych, szczególnie widoczną w następujących po sobie półroczach (rysunek 1). W roku hydrologicznym 2001/2002, po półroczu zimowym o sumie opadów niewiele niższej od średniej z wielolecia, wystąpiło bardzo mokre półrocze letnie, w którym opady przewyższyły średnią z wielolecia dla tego okresu o 39%. Na uwagę zasługuje rok hydrologiczny 2002/2003 z sumą opadów niższą od średniej z wielolecia o 148

mm, w którym oba półrocza były bardzo suche, z sumą opadów mniejszą o 76 mm i 72 mm od średniej z wielolecia. W półroczu zimowym kolejnego roku badań, opady zbliżone były do średniej z wielolecia, oraz niższe od średniej (o 90 mm) w półroczu letnim, w którym suma opadów wynosiła 268 mm.



Rys. 1. Odchylenia sum opadów atmosferycznych (P) rocznych (A) i półrocznych (B) od średnich z wielolecia 1965/66-2003/04, w latach hydrologicznych od 1992/93 do 2003/04, mierzone w posterunku opadowym Konin-Kleczew

Fig. 1. Deviation of the year (A) and the half-year (B) precipitation sums (P) from mean for years 1965/66-2003/04, in hydrological years from 1992/93 to 2003/04, measured in Konin-Kleczew

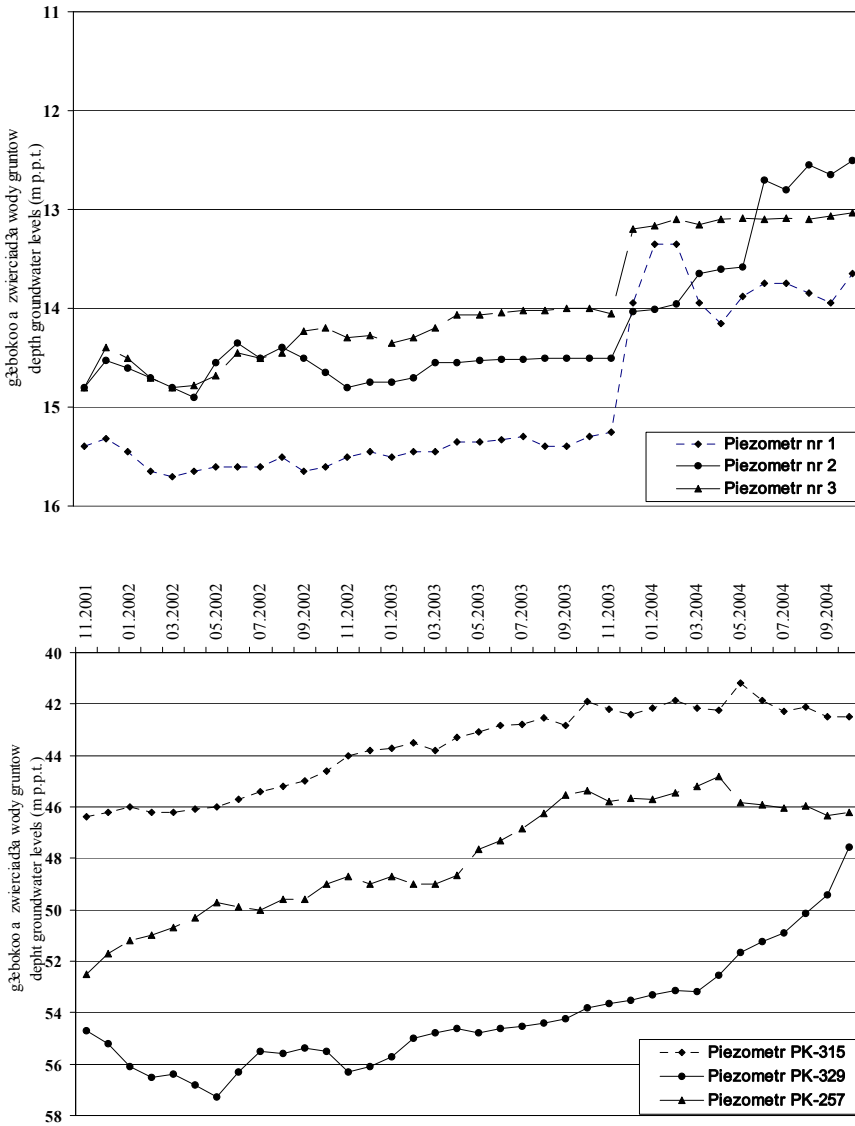
Przed rozpoczęciem eksploatacji na obszarze obu zwałowisk poziom zwierciadła wody gruntowej, zalegał na głębokości do 7,5 m. p.p.t., średnio od 2 do 4 m p.p.t. Naturalne wahania zwierciadła wody w cyklu rocznym miały amplitudę od 0,4 m do 3,8 m (Maćkowiak i in. 1998). Wahania wód podziemnych przebiegały w obrębie jednej warstwy wodonośnej, a charakterystykę wód podziemnych w tym okresie określono za Żurawskim (1966) terminem: amplituda pozioma ciągła. W wyniku odwodnienia i eksploatacji górniczej odkrywki „Pałnów” pierwotne zwierciadło wody zostało obniżone od 55 do 60 m. Z materiałów archiwalnych wynika, że obniżenie zwierciadła wody wyniosło: od 50 m w centrum odkrywki do 20 m na obrzeżach zasięgu leja depresji (Kaniecki 1991). W miarę przemieszczania się wydobywania węgla brunatnego w kierunku północnym i wyeksploatowania południowej części złoża, system odwodnienia i odkrywka „Pałnów” przesuwały się stopniowo, wypełniane zwałowi-

skiem wewnętrznym. W początkowym okresie po wyłączeniu studni odwodnieniowych wody gruntowe, nazwane przez **Więckowską (1963)** wodami śródglinowymi, ulegały szybkiemu podnoszeniu. Poziom wody wzrastał w tym czasie średnio o 2,8 m rocznie. W tym okresie szybszej odbudowie zwierciadła wody, sprzyjało postępujące zagęszczenie gruntów pogórnicych, które według **Wasiłewskiego (1977)**, jest największe w pierwszych pięciu latach od zazwałowania i wyrównania powierzchni zwałowiska. W ostatnich latach lustro wody na zwałowisku „Pątnów” ulegało nadal niewielkiemu, choć systematycznemu podnoszeniu, średnio w ciągu 4 lat o 0,7 m rocznie. Radykalne zmniejszenie szybkości podnoszenia zwierciadła wody podziemnej na omawianym zwałowisku, może być związane z zakończoną konsolidacją gruntów pogórnicych. Potwierdziły to wyniki badań i obserwacji terenowych przeprowadzonych przez **Choińskiego (1978)** oraz **Klicha i Polaka (1997)**, którzy uważają, że spowodowane to jest zmniejszeniem ich wodoprzepuszczalności.

W pierwszym z analizowanych lat, pod względem sumy opadu zaliczanym do mokrego, zwierciadło wody gruntowej podniosło się średnio o 0,4 m w piezometrach (nr 2 i 3), natomiast obniżyło się (o 0,2 m) w piezometrze nr 1 (rysunek 2). W suchym roku hydrologicznym 2002/2003, lustro wody gruntowej podniosło się średnio o 0,3 m (piezometry nr 2 i 3) oraz w piezometrze nr 1 o 0,2 m. Największy wzrost zwierciadła wody zanotowano w średnio suchym roku hydrologicznym 2003/2004, w którym zwierciadło wody podniosło się średnio o 1,5 m we wszystkich analizowanych piezometrach. Obecnie lustro wody utrzymuje się na poziomie od 12,5 m (piezometr nr 2) do 13,7 m p.p.t. (piezometr nr 1).

Jeśli tendencja migracji wód w coraz wyżej położone warstwy gruntów pogórnicych na zwałowisku „Pątnów” utrzyma się na obecnym poziomie (około 0,7 m rocznie), to zwierciadło wody osiągnie średni poziom zalegania z przed eksploatacji górniczej (3 m p. t.) za około 16 lat.

Prowadzone w okresie pierwszych lat rekultywacji i zagospodarowania rolniczego (lata 2001 - 2004), obserwacje zwierciadła wody gruntowej na zwałowisku wewnętrznym odkrywki „Kazimierz Północ” również wykazały wzrost lustra wody gruntowej. W porównaniu do tego samego okresu prowadzenia pomiarów na zwałowisku „Pątnów”, podnoszenie zwierciadła wody gruntowej przebiega znacznie wolniej. Największy wzrost poziomu wody gruntowej zaobserwowano w suchym roku hydrologicznym 2002/2003 i wyniósł on od 2,1 m (piezometr PK-315) do 3,3 m w piezometrze PK-257 (rysunek 2). W kolejnym roku obserwacji występowały wahania lustra wody gruntowej. W roku 2003/2004, w którym suma opadów była niższa od średniej o 98 mm, nastąpił zarówno spadek zwierciadła wody gruntowej, w piezometrach PK-315 i 257 średnio o 0,35 m, jak i wzrost poziomu wody gruntowej o 6,1 m, (piezometr PK-329).



Rys. 2. Zmiany zalegania zwierciadła wody gruntowej w piezometrach na zwalówiskach: odkrywki „Państwów” (A) i odkrywki „Kazimierz Północ” (B) KWB Konin, w latach hydrologicznych od 2001/02 do 2003/04

Fig. 2. Changes in groundwater level in piezometers at "Państwów" opencast pit mine (A) and "Kazimierz Północ" opencast pit (B) of Konin's Quarry, in hydrological years 2001/02-2003/04

Przedstawiona analiza położenia zwierciadła wód gruntowych na obszarach zwałowisk wewnętrznych odkrywek „Pątnów” i „Kazimierz Północ” potwierdziła różne tempo jego odbudowy, po zaprzestaniu odwodnienia odkrywek, ich zezwałowaniu oraz w okresie prowadzenia rekultywacji i zagospodarowania rolniczego. Wyniki przeprowadzonych pomiarów wykazały również, że odbudowa pierwotnego zwierciadła wody gruntowej przebiega niezależnie od wielkości opadów atmosferycznych w poszczególnych latach. W roku hydrologicznym zaliczanym do mokrego pod względem sumy opadów, zwierciadło wody gruntowej wykazywało zarówno spadek jak i wzrost. Natomiast w latach suchych i średnio suchych ulegało często podnoszeniu, od 1,5 m na zwałowisku „Pątnów” do 3,3 m na zwałowisku „Kazimierz Północ”. Badania potwierdziły, że kształtowanie się zwierciadła wody w konkretnym piezometrze jest zjawiskiem złożonym, zależnym od miąższości warstwy wodonośnej, jej filtracji, morfologii terenu wokół piezometru (w obniżeniu terenu piezometr jest szybciej i intensywniej zasilany opadami niż na wzniesieniu), czy też morfologii warstwy wodonośnej (nachylenia do lub od odkrywki).

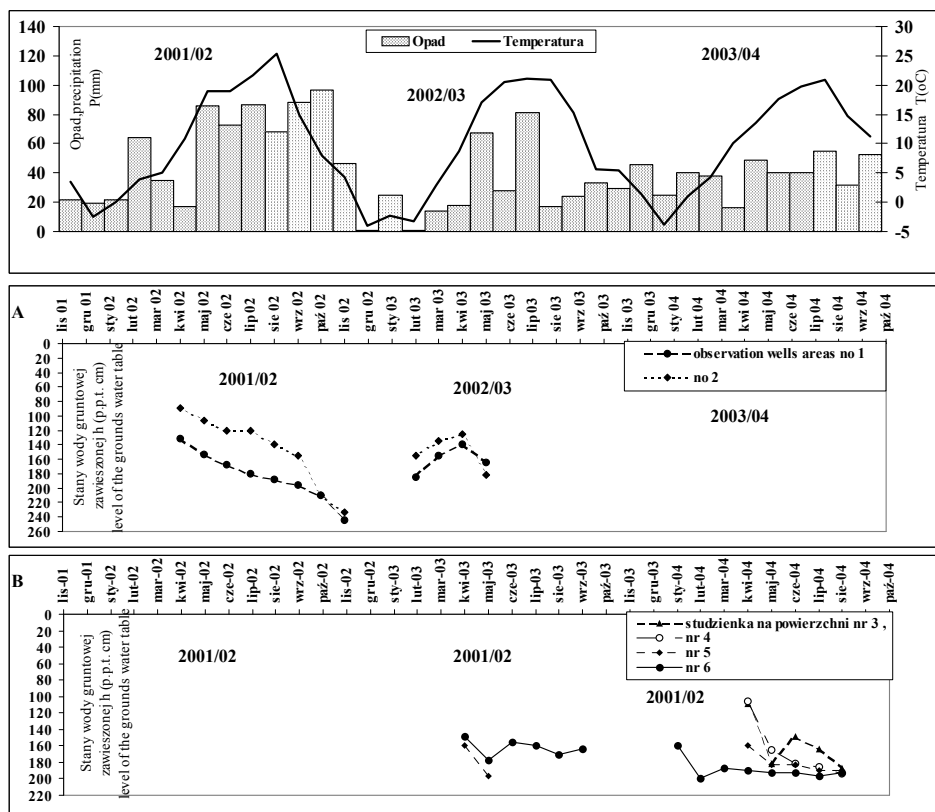
Proces odbudowy wód gruntowych jest w stadium początkowym. Wydaje się jednak, że prowadzenie w taki sposób monitorowania zmian w środowisku pogórnym, pozwoli KWB „Konin” na kontrolę przebiegu procesu odbudowy środowiska naturalnego oraz określenie odpowiedzialności kopalni za szkody w nim wywołane. Umożliwi również kopalnię na obronę przed ewentualnymi próbami zrzucania odpowiedzialności za zmiany w środowisku, za które kopalnia nie może odpowiadać. Dotyczy to również zagadnienia zmiany jakości odbudowywanych wód podziemnych. Jak wykazały wyniki analiz wód pobranych z piezometrów, opublikowane przez **Polaka (2005)**, podnoszenie się zwierciadła wody do stanu pierwotnego prowadzi do zmiany składu chemicznego wody, objawiającego się wzrostem stężeń niektórych składników mineralnych. Odbudowujące się lustro wody gruntowej na badanym terenie zwałowisk nie wpływa na uwilgotnienie wierzchnich warstw gruntów pogórnym (Szafranski, Stachowski 1997a). Jednak, systematycznie podnoszenie się poziomu lustra wody pozwala na stwierdzenie, że w przypadku utrzymywania się tej tendencji w przyszłości, typ gospodarki wodnej tych terenów może ulec zmianie z opadowo-retencyjnej na opadowo-retencyjno-gruntową sprzed eksploatacji górniczej. Może jednak potwierdzić się hipoteza **Choińskiego (1978)**, że układ wód podziemnych nigdy nie powróci do stanu pierwotnego. Na obszarze pogórnym występować będą horyzonty poziomo nieciągłe w większych soczewkach piasku oraz utwory nieprzepuszczalne, o nawilgoceniu inicjalnym.

3.3. Występowanie wód gruntowych zawieszonych

W trakcie odbudowy pierwotnego lustra wody gruntowej stwierdzono występowanie zawieszonych zwierciadła wód. Miało to miejsce w utworach o uziarnieniu glin i ilów, zdeponowanych na zwałowiskach o słabych parametrach filtracyjnych, ograniczających infiltrację wód opadowych w głębsze warstwy gruntów pogórnicych.

Wyniki wieloletnich obserwacji reakcji położenia zwierciadła wód gruntowych zawieszonych wskazują jednak na transmisję dużych wód opadowych do wód zawieszonych, w okresach dużego uwilgotnienia wierzchnich warstw gruntów pogórnicych. Pojawiające się okresowo, na obszarach badanych części zwałowisk, zwierciadło wody gruntowej zawieszona kształtowało się przede wszystkim pod wpływem przebiegu warunków meteorologicznych oraz budowy profili glebowych. Przeprowadzone w 3-metrowej, wierzchniej warstwie badanych powierzchni zwałowisk wiercenia glebowe wykazały, że obok utworów przepuszczalnych, zbliżonych do piasków, określono zasięgi występowania utworów słabo przepuszczalnych. Utwory te, zbudowane przeważnie z gliny średniej i ciężkiej, z wkładkami ilów poznańskich, tworzą warstwy, w których gromadzi i utrzymuje się dłuższy czas woda opadowa, nawet w okresie letnim (Stachowski 2001).

Na zwałowisku odkrywki „Pątnów”, w roku hydrologicznym 2001/2002, po odmarznięciu gruntu, zwierciadło wody zawieszona pojawiło się w studzienkach nr 1 i 2 (rysunek 3). Wody gruntowe zawieszona wahały się w tym okresie od 90 do 130 cm od powierzchni terenu. W półroczu letnim 2002 roku, w którym suma opadów była wyższa od średniej z wielolecia dla tego okresu o 175 mm, wody zawieszona występowały nadal aż do listopada 2002 roku. Pojawiające się w tych studzienkach wody gruntowe zawieszona związane były z występowaniem w budowie profilu glebowego, na głębokości około 2,0 m, wtrąceń i niecek warstw nieprzepuszczalnych. W pozostałych studzienkach woda zawieszona występowała głębiej od powierzchni zwałowiska albo nie występowała w ogóle. Notowana w roku badań 2001/2002 mokrym pod względem sumy opadów, woda zawieszona miała wpływ na pojawianie się wysokich zapasów wody w wierzchniej warstwie gruntów pogórnicych. W maju 2002 roku, przy opadach w tym miesiącu wyższych od średniej z wielolecia o 36 mm, pojawiły się wody zawieszona na głębokości 120 cm od powierzchni zwałowiska. W tym czasie stwierdzono maksymalne zapasy wody w profilu glebowym nr 1. Również w okresie występowania maksymalnych zapasów wody w czerwcu 2002 roku, w profilach glebowych typowych dla powierzchni nr 1 i 2, pojawiły się wody zawieszona.



Rys. 3. Przebieg zwierciadła wody gruntowej zawieszona h (cm) w studzienkach na odkrywkach: „Pątnów” (A) i „Kazimierz Północ” (B), KWB Konin, na tle miesięcznych sum opadów atmosferycznych i średnich miesięcznych temperatur powietrza w latach hydrologicznych od 2001/02 do 2003/04

Fig. 3. Ground water levels h (cm) in wells at opencast mines: “Pątnów” (A) and “Kazimierz Północ” (B) of Konin's Quarry in relation to mean month precipitation and mean month air temperatures in hydrological years 2001/02-2003/04

Wcześniej przeprowadzone badania, w latach zaliczanych pod względem sumy opadów do mokrych, wykazały również wpływ podsiąku kapilarnego na bilans wodny wierzchniej warstwy analizowanych gruntów. Zasilanie wierzchnich warstw gruntów pogórnicznych poprzez podsiąk kapilarny następowało z wody gruntowej zawieszona, gromadzącej się na różnych głębokościach od powierzchni zwałowiska. Badania terenowe potwierdziły, że występowała ona na warstwach nieprzepuszczalnych, zbudowanych przeważnie z glin średnich i ciężkich, z wkładkami ilów poznańskich. Wpływ zwierciadła wody zawieszona na uwilgotnienie wierzchniej warstwy gruntów tworzących badany

fragment zwałowiska ustalono (przeprowadzając analizę regresji w profilach glebowych nr 1 i 2, w których woda zawieszona występowała najdłużej), a która wykazała zależność pomiędzy wilgotnością gleby a głębokością zalegania zwierciadła wody gruntowej (Stachowski 1999). Z uwagi na okresowość pojawiania się stanów wody zawieszanej, stwierdzenia te wymagają uściśleń i potwierdzeń w dalszych badaniach. W następnych latach badań, na zwałowisku odkrywki „Kazimierz Północ”, zwierciadło wody zawieszanej pojawiało się okresowo po odmarnięciu gleby oraz po opadach o sumie miesięcznej wyższej od średniej z wielolecia.

4. Wnioski

1. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały różne tempo odbudowy pierwotnego zwierciadła wody gruntowej. W okresie pierwszych lat, po zaprzestaniu odwodnienia odkrywki „Patnów”, poziom wody gruntowej wzrastał średnio o 2,8 m rocznie, natomiast w ostatnich latach lustro wody podniosło się średnio o 0,7 m rocznie. Jeżeli tempo podnoszenia lustra wody gruntowej utrzyma się w przyszłości na obecnym poziomie, to za około 16 lat zwierciadło wody gruntowej osiągnie średni poziom zalegania sprzed eksploatacji górniczej (3 m p.p.t.). Natomiast na zwałowisku „Kazimierz Północ”, przy obserwowanym wzroście lustra wody średnio o 1,6 m rocznie, poziom ten może być osiągnięty za około 25 lat.
2. Odbudowujące się lustro wody gruntowej na badanym terenie zwałowisk nie wpływa na uwilgotnienie wierzchnich warstw gruntów pogórnich, a jego systematyczne podnoszenie się występuje, pomimo zróżnicowanego przebiegu warunków meteorologicznych. W latach zaliczanych do mokrych pod względem sumy opadów, zwierciadło wody nie wykazywało istotnych wahań w cyklu rocznym, natomiast w latach suchych ulegało często podnoszeniu.
3. Badania potwierdziły, że proces odbudowy wód gruntowych jest w stadium początkowym, a kształtowanie się zwierciadła wody w konkretnym piezometrze jest zjawiskiem złożonym, zależnym od miąższości warstwy wodonośnej, jej filtracji, morfologii terenu wokół piezometru czy też morfologii warstwy wodonośnej. Wydaje się jednak, że prowadzenie w opisany sposób monitorowania zmian w środowisku pogórnym pozwoli KWB „Konin” na kontrolę przebiegu procesu odbudowy środowiska naturalnego i określenie odpowiedzialności kopalni za szkody w nim wywołane.
4. Pojawiające się okresowo w wierzchnich warstwach gruntów pogórnich zwierciadło wody gruntowej zawieszanej, gromadzącej się we wtrąceniach i nieckach warstw nieprzepuszczalnych, kształtowało się przede wszystkim pod wpływem przebiegu warunków meteorologicznych oraz budowy profili glebowych.

Literatura

1. **Bednarczyk J.:** *Górnictwo odkrywkowe i jego oddziaływanie na środowisko*. Mat. Konf. Nauk. pt.: „Górnictwo odkrywkowe a ochrona środowiska-fakty i mity”. Wyd. AGH Kraków. 34-38. Kraków 1997.
2. **Choiński A.:** *Analiza zmian układu sieci wód powierzchniowych i wód podziemnych, w południowej części Konińskiego Zagłębia Węglowego*. Badania Fizjograficzne nad Polską Zachodnią, tom XXXI, seria A. Geografia fizyczna: 33-55. 1978.
3. **Gilewska M.:** *Rekultywacja biologiczna gruntów pogórnich na przykładzie KWB „Konin”*. Roczn. AR Poznań. Zesz. 211. Poznań 1991.
4. **Kaniecki A.:** *Przemiany Środowiska Geograficznego Obszaru Konin-Turek*. Wyniki realizacji programu RR.II.14 w okresie 1986-1990. Wyd. Inst. Badań Czwartorzęd UAM Poznań: 137-150. 1991.
5. **Klich J., Polak K.:** *Problemy związane z odbudową stosunków wodnych na obszarach przekształconych przez kopalnie węgla brunatnego*. Mat. Konf. Nauk. pt.: „Górnictwo odkrywkowe a ochrona środowiska – fakty i mity”. Wyd. AGH Kraków 381-392. Kraków 1997.
6. **Kondracki J.:** *Geografia Polski. Mezoregiony fizyczno geograficzne*. Wyd. PWN, Warszawa. ss. 339. Warszawa 1994.
7. **Maćkowiak J., Siekielska T., Gradecki D.:** *Wpływ odwadniania złóż węgla brunatnego w rejonie konińskim na przypowierzchniowy poziom wodonośny*. „Węgiel brunatny” – biuletyn informacyjny porozumienia producentów węgla brunatnego, nr 1 (22): 3-6. 1998.
8. **Mizerski W.:** *Tabela stratygraficzna, rekomendowana przez Międzynarodową Komisję Stratygraficzną*. Przegląd Geologiczny. vol. 53. nr 2, 2005.
9. **Mazurek S., Matelski J.:** *Uwarunkowania środowiskowe i formalnoprawne odwadniania złóż w Rejonie konińskim „Węgiel brunatny”* – biuletyn informacyjny porozumienia producentów węgla brunatnego, nr 1 (22): 24-25. 1998.
10. **Polak K.:** *Kształtowanie środowiska wodnego w antropogenicznie przekształconym górotworze na wybranych przykładach kopalń węgla brunatnego w Polsce*. maszynopis praca dr, Wydz. Górniczo i Geoinżynierii, AGH Kraków. Kraków 2005.
11. **Rząsa St., Mocek A., Owczarzak W.:** *Podatność gleb na kopalnianą degradację odwodnieniową w aspekcie merytorycznym i formalnym*. Roczn. AR Poznań. CCCXVII, Rol. 56: 225-239. Poznań 2000.
12. **Stachowski P.:** *Gospodarka wodna rekultywowanych rolniczo gleb terenów pogórnich*. Zesz. Nauk. Wydz. Bud. i Inż. Środ. Politechniki Koszalińskiej, Seria Inżynieria Środowiska, nr 15. s. 71-82, Koszalin 1999.
13. **Stachowski P.:** *Uwilgotnienie gleb pogórnich w okresach występowania wód gruntowych zawieszonych*. Zesz. Nauk. Wydz. Bud. i Inż. Środ. Politechniki Koszalińskiej, Seria Inżynieria Środowiska nr 20. s. 607-618, Koszalin 2001.
14. **Szafrański Cz., Stachowski P.:** *Zmiany zapasów wody w wierzchnich warstwach rekultywowanych rolniczo gruntów pogórnich*. Roczn. AR Poznań. 294, Melior. Inż. Środ., 19, cz. 2: 211-221. Poznań 1997a.

15. **Szafrański Cz., Stachowski P.:** *Skład granulometryczny i właściwości fizykowo-dne rekultywowanych gruntów pogórnicznych.* Roczn. AR Poznań. 292, seria Melior. Inż. Środ. 18: 91-101. Poznań 1997b.
16. **Wasilewski S.:** *Ocena przydatności gruntów przekształconych w Konińskim Zagłębiu dla rolniczej rekultywacji w oparciu o studia fizyczne, chemiczne i biologiczne.* Praca doktorska., maszynopis, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN Konin-Zabrze. ss. 96. Zabrze 1977.
17. **Więckowska H.:** *Typy występowania górnych horyzontów wody podziemnej w Polsce.* Czasopismo Geograficzne, t.XXXIV, z. 4. Wrocław 1963.
18. **Żurawski M.:** *Próba wydzielenia typów infiltracyjnych Niziny Wielkopolskiej.* Poznańskie TPN. Prace Komisji Geogr. Geol. T. VI, z. 1. Poznań 1966.

Evaluation of the Ground Water Level Reconstruction in the Area Converted by Brown Coal Surface Mining

Abstract

Paper presents results of examinations and observations of groundwater level dynamics in piezometers installed at inner waste heaps of "Pańków" and "Kazimierz Północ" in Konin's Opencast Mine Quarry in hydrological years 2001/2002-2003/2004.

The purpose of research was to evaluate reconstruction of groundwater level at inner waste heaps where farming recultivation is applied. Research results confirmed that process of groundwater level reconstruction is in early phase and the groundwater level dynamics in piezometers is a very complex phenomenon. Results also confirmed that different but systematic rate of original groundwater level reconstruction is does not depend on meteorological conditions.

In the first years after drainage stopping in opencast mine "Pańków", the groundwater level increased 2.8 meters annually on average whilst during last years increase of groundwater level was 0.7 meters annually on average. If the rate of groundwater level increase stays constant on this level, after about 16 years the groundwater level will reach its initial level (an average level before mines opening) 3 m under area level. During research on the "Kazimierz Północ" waste heap increase of groundwater level 1.6 meters annually on average was observed. So this means that after about 25 years its initial level will be reached. This systematic increase allows to conclude that if this tendency will remain unchanged in the future, types of hydrological culture in post mining grounds may change from precipitation and retention type culture to precipitation - retention - ground type culture, which was observed before mine had been opened.

Analysis also showed that suspended groundwater level, which appeared periodically in upper layers of post mining grounds, was concentrated in impenetrable layers. It depends on meteorological conditions and on types of grounds profiles which have an influence on the moisture content in the upper layers.

Walidacja metod analitycznych chemicznych i mikrobiologicznych

Rafał Schmidt
Politechnika Koszalińska

Dominika Michna
Powiatowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna, Koszalin

1. Wstęp

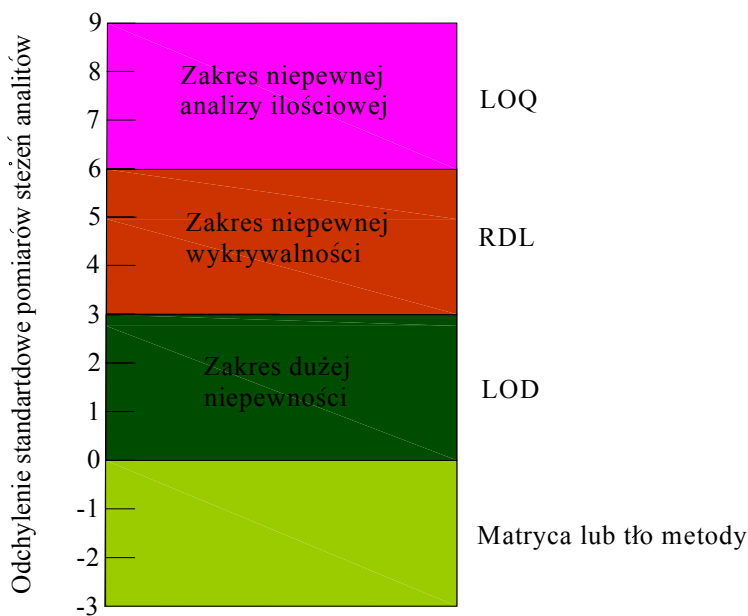
Jednym z podstawowych kierunków rozwojowych analityki i monitoringu zanieczyszczeń środowiska jest dążenie do oznaczania coraz mniejszych stężeń składnika w próbkach o złożonej matrycy. Tego typu zadanie jest wielkim wyzwaniem dla analityków i wymaga zwrócenia uwagi na kontrolę i zapewnienie jakości wyników badań [4÷6, 17, 19, 20]. Dokładność oznaczeń można osiągnąć stosując proces walidacji metody analitycznej z różnymi matrycami [3, 7, 22, 23, 28]. Walidacja metody jest procesem ustalenia czy charakterystyki techniczne metody analitycznej są odpowiednie do zamierzonego celu. Dla uzyskania najbardziej wiarygodnych wyników należy przeanalizować metodykę badawczą, w tym procedurę przygotowywania i pobierania próbek. Ważność metody można zweryfikować tylko poprzez badania międzylaboratoryjne [5, 11, 13, 14, 18, 29, 30, 37]. W skład procedury oszacowania jakości wchodzi zazwyczaj następujące elementy:

- kontrola i ocena dokładności uzyskiwanych wyników poprzez okresowe analizowanie próbek kontrolnych,
- ocena dokładności metody poprzez: analizę próbek certyfikowanych materiałów odniesienia, porównanie uzyskanych wyników z wynikami uzyskanymi dla tej samej próbki przy zastosowaniu metody odniesienia, wykonanie analiz próbek po dodaniu do nich wzorca, przeprowadzenie porównawczych badań międzylaboratoryjnych, stosowanie kart kontrolnych, stosowanie odpowiedniego systemu rewizji (auditingu).

Z walidacją metody analitycznej nierozzerwalnie związane są trzy parametry [5, 21, 28, 31, 32]:

- granica wykrywalności (LOD), zalecaną dolną granicą wartości tego parametru jest trzykrotna wartość odchylenia standardowego danej metody,
- granica wiarygodnej wykrywalności (RDL) – jej wartość powinna wynosić co najmniej sześciokrotną wartość odchylenia standardowego,
- granica oznaczalności (LOQ) czyli wartość uznana za najmniejszy wiarygodny (na poziomie prawdopodobieństwa wynoszącym co najmniej 99%) wynik oznaczenia daną metodą. Przyjmuje się, że wartość ta musi wynosić między 9 a 10s (s – odchylenie standardowe).

Zależność między tymi parametrami przedstawiono na rysunku 1 [15]. Niezwykle istotnym parametrem jest dokładność metody, którą charakteryzuje błąd bezwzględny certyfikowanego materiału odniesienia i otrzymanego wyniku walidowanej metody [11, 13, 34, 36, 38].



Rys. 1. Schemat zależności między podstawowymi parametrami charakteryzującymi określoną metodykę analityczną [15]

Fig. 1. Diagram of dependence between basic parameters characterizing the definite analytic methodology [15]

Materiałem odniesienia jest substancja której jedna lub więcej właściwości są wystarczająco homogeniczne i dobrze zbadane by można go było zastosować do kalibracji przyrządów pomiarowych, oceny metod analitycznych czy też oszacowania wartości innych przyrządów analitycznych [14, 15, 28, 37]. Natomiast certyfikowany materiał odniesienia jest to materiał z odniesienia z dołączonym certyfikatem, którego jedna lub więcej właściwości są poświadczone w wyniku zastosowania procedury badawczej, która zapewniła odniesienie do dokładnego wzorca jednostki miary (traceability), wyrażającej daną właściwość z jednoczesnym podaniem dla każdej certyfikowanej właściwości wartość niepewności na określonym poziomie ufności, który zazwyczaj wynosi 95%. W zależności od stosowanej metody ten błąd nie może przekroczyć 20%, tj. odzysk oznaczanego analitu w granicach 80 do 120% [11, 13, 17]. W chwili obecnej rozróżnia się trzy rodzaje materiałów odniesienia:

- składu chemicznego,
- właściwości fizycznych,
- specjalnych właściwości technicznych.

Zakres badań w inżynierii środowiska rozwija się w wielkim stopniu dlatego niewystarczające jest przedstawianie „suchych wyników badań” niezbędne jest także udowodnienie iż otrzymane zależności (wyniki badań) zostały wykonane za pomocą metod pewnych – zwalidowanych. Ponieważ brak jest dokładnej metodyki przeprowadzenia procesu walidacji metody badawczej dlatego celem pracy jest przedstawienie możliwości przeprowadzenia walidacji z zastosowaniem zarówno metod chemicznych jak i mikrobiologicznych.

2. Walidacja metod chemicznych

W prezentowanej pracy przedstawiono jeden z kilku możliwych sposobów przeprowadzenia procesu walidacji metody analitycznej. Inaczej mówiąc walidacja jest procesem, której celem jest:

- zapewnienie, że niepewność wyniku jest możliwa do zaakceptowania przez odbiorcę wyniku,
- oszacowanie wpływu różnych czynników (instrumentalnego, ludzkiego, środowiskowego) na niepewność wyniku,
- wskazanie, że metoda jest odpowiednia do osiągnięcia założonego celu.
- Walidację stosuje się, gdy [7, 11, 14, 30, 37]:
- opracowuje się nową metodę,
- wprowadza się zmiany w metodzie,
- parametry metody zmieniają się w czasie,
- ustaloną metodę wykorzystuje się w innym laboratorium albo przez innych analityków, albo za pomocą innych przyrządów.

Walidacja metody obejmuje oszacowanie następujących parametrów [7, 11, 14, 15, 18, 28, 30, 37]:

- granica wykrywalności,
- granica oznaczalności,
- powtarzalność,
- odtwarzalność,
- odporność na zmianę warunków,
- poprawność (obciążenie, błąd systematyczny całkowity),
- selektywność, specyficzność,
- odzysk,
- zakres liniowości,
- czułość,
- niepewność,
- dokładność.

2.1. Granica wykrywalności

Jest to najmniejsza zawartość substancji, którą można wykryć z 95% pewnością statystyczną [5, 9, 10, 13, 18] wg wzoru (1).

$$x_L = x_{bl} + k \cdot s_{bl} \quad (1)$$

gdzie:

- x_L – granica wykrywalności,
- x_{bl} – średnia z pomiarów dla ślepych próbek (analiza powinna obejmować co najmniej 20 pomiarów),
- s_{bl} – odchylenie standardowe obliczone z wyników dla próbek ślepych,
- k – współczynnik liczbowy, którego wartość zależy odżądanego poziomu ufności przeważnie wartość ta wynosi od 2 do 3.

Granice wykrywalności oblicza się na podstawie uzyskanych danych z absorbancji lub ze stężenia.

2.2. Granica oznaczalności

Jest to najmniejsze stężenie substancji, które można oznaczyć z dopuszczalną precyzją i dokładnością w ustalonych warunkach badania [5, 6, 10, 13, 18] wg wzoru (2).

$$x_{Lo} = k_o s_o \quad (2)$$

gdzie:

x_{Lo} – granica oznaczalności

s_o – odchylenie standardowe przy stężeniu x_{Lo} (s_o nie powinno być większe niż 10% x_{Lo})

k_o – mnożnik, którego wartość nie jest jednoznacznie ustalona, $5 \div 10$

2.3. Powtarzalność i odtwarzalność (precyzja)

Powtarzalność określana jest przez rozrzut wyników uzyskanych:

- tą samą procedurą pomiarową i tym samym przyrządem przez tę samą osobę,
- w tym samym laboratorium, w krótkich odstępach czasu.

Odtwarzalność określana jest przez rozrzut wyników uzyskanych:

- przez różne laboratoria (odtworzalność międzylaboratoryjna),
- w jednym laboratorium, lecz w różnych odstępach czasu (odtworzalność wewnątrzlaboratoryjna) przez różne osoby i za pomocą różnych przyrządów.

Miarą precyzji jest *odchylenie standardowe* [5÷7, 14, 15, 34, 37] wyznaczone w wyżej zdefiniowanych warunkach. Służy do obliczenia granicy powtarzalności i odtwarzalności zgodnie z wyrażeniami wg wzoru (3):

$$r = 2,8 \cdot s_r \quad , \quad R = 2,8 \cdot s_R \quad (3)$$

gdzie:

s_r – odchylenie standardowe powtarzalności,

R – odchylenie standardowe odtwarzalności.

Wygodniejsze jest używanie odchylenia standardowego, ponieważ przeważnie ma stałą wartość, jeżeli rozpatruje się niezbyt duży zakres wartości.

2.4. Odporność na zmianę warunków

Ocena odporności metody polega na wyodrębnieniu takich etapów procedury, których zmiana może mieć wpływ na wynik [5, 13, 28, 38]. Może to być, na przykład, czas reakcji prowadzącej do wywołania barwy lub czas trwałości zabarwienia. Wykonanie analiz roztworu o tym samym stężeniu lecz różnym czasie reakcji, da odpowiedź na pytanie, czy czas ten ma wpływ na poprawność lub precyzję wyniku. Planując eksperymenty należy pamiętać, że równocześnie można zmieniać tylko jedną wielkość.

2.5. Poprawność (obciążenie, błąd systematyczny całkowity)

W celu sprawdzenia poprawności i oceny obciążenia metody stosuje się różne sposoby postępowania, do których przede wszystkim należą [11, 13, 14, 15, 18, 37]:

- ocena wyników analiz certyfikowanych materiałów odniesienia lub materiałów odniesienia;
- metoda dodatków wzorca do próbki badanego obiektu, w tym:
 - a) próbek badanego obiektu, które były już poddane analizie i oznaczono w nich pewne stężenia danej substancji lub
 - b) próbek czystej matrycy niezawierającej badanej substancji,

Przed przystąpieniem do sprawdzenia poprawności metody przy określonym jej zakresie oznaczalności należy upewnić się, czy przygotowane w laboratorium materiały odniesienia są jednorodne i wykazują wystarczającą trwałość w czasie przewidzianym do wykonania całości doświadczenia. Jeżeli badano co najmniej pięć różnych stężeń danej substancji (odniesienia), to oceniając zależność między wartościami odniesienia a wynikami analiz można zastosować równanie regresji liniowej. Wykres mierzonych wartości jako funkcja teoretyczna stężenia powinien być liniowy ze współczynnikiem nachylenia (b) równym jedności i stałą przesunięcia (a) równą zero. Różna od zera stała przesunięcia (a) występuje w przypadku stałych błędów systematycznych. Błąd stały jest niezależny od ilości lub stężenia substancji badanej [5]. Wykrycie przyczyn błędu systematycznego popełnianego w trakcie analizy może przyczynić się do jego eliminacji poprzez wprowadzenie odpowiedniego współczynnika korygującego, czyli tzw. poprawki. Powinien być jednak spełniony warunek, że wielkość błędu jest proporcjonalna do zmiany mierzonej ilości lub stężenia badanej substancji. Błąd stały, pochodzący np. z odczytników, może być korygowany na etapie odczytu wyniku analizy, tj., jeśli funkcja wzorcowania (w analizie instrumentalnej) ma odpowiednią postać np. $y = a + bx$, to wówczas, jak wynika z równania wartość odczytu sygnału analitycznego próbki Y jest korygowana o wartość współczynnika przesunięcia a . Najprościej błędy systematyczne, czyli obciążenie metody, można obliczyć z równania (16), w którym wartość „prawdziwą” – μ_0 należy zastąpić wartością nominalną materiału odniesienia x_0 (c_{ref}), czyli wg wzoru (4):

$$\text{Obciążenie (B}_w) = \frac{|x_i - x_0|}{x_0} \text{ lub } 1 - RR \quad (4)$$

gdzie:

RR – współczynnik odzysku badanego składnika z matrycy.

W praktyce laboratoryjnej, jeśli nie ma innych źródeł błędów systematycznych, poprawność metody najczęściej związana jest z niepełnym odzyskiem badanego składnika (analitu) z danej matrycy [5÷7, 14, 15, 23, 26, 37, 38]. Przepis analityczny takiej metody powinien uwzględnić oznaczanie odzysku badanego składnika z matrycy. Jeżeli do oceny wyników badania odzysku analitu z matrycy nie stosuje się metody regresji liniowej, to ewentualną poprawkę można obliczyć zgodnie z równaniem wg wzoru (5):

$$RR = \frac{x_i - (C_z)}{x_0} \quad (5)$$

gdzie:

RR – współczynnik odzysku badanego składnika z matrycy,

x_0 – stężenie (nominalne) analitu w materiale odniesienia,

x_i – stężenie analitu oznaczone w materiale odniesienia,

c_z – ewentualne zakłócenie pochodzące z tła (matrycy wolnej od analitu).

W celu stwierdzenia istotności różnic pomiędzy stężeniem badanego składnika w materiale odniesienia, a oznaczonym należy przeprowadzić testowanie za pomocą testu t-Studenta ($P = 0,95$), sprawdzając hipotezę H_0 , czy odzysk różni się od jedności (100%), czyli $H_0 : RR = 1$; $H_1 : RR \neq 1$. Stosując właściwy model testu t-Studenta, wartość statystyki t oblicza się wg równania (6):

$$t = \frac{|1 - RR|}{RR \cdot u_{cwzRR}} \quad (6)$$

gdzie:

$RR \cdot u_{cwzRR}$ – niepewność złożona współczynnika odzysku

2.6. Selektowność, specyficzność

Parametry te oceniane są na etapie opracowania metody i podawane w normach jako czynniki przeszkadzające [5, 13÷15, 28].

2.7. Odzysk

Jest to część substancji [%] dodanej przed analizą do badanej próbki [5, 6, 10, 13, 17], określona na podstawie pomiaru substancji w próbce wzbogaconej i nie wzbogaconej wg wzoru (7):

$$R[\%] = 100 \cdot \left[\frac{c_2 - c_1}{c_d} \right] \quad (7)$$

gdzie:

- R – odzysk,
- c_1 – stężenie substancji w próbce nie wzbogaconej,
- c_2 – stężenie substancji w próbce wzbogaconej,
- c_d – stężenie substancji dodanego do próbki.

2.8. Dokładność

Dokładność (D) metody określa się jako różnicę między zmierzoną wartością x a wartością „rzeczywistą” (y) [1, 2, 5, 6, 13, 16, 17, 33, 35, 37]. Miarą dokładności może być błąd bezwzględny obliczany na podstawie wzoru (8):

$$D = x - y \quad (8)$$

Błąd bezwzględny może mieć znak dodatni, gdy $x > y$ lub ujemny, gdy $x < y$. Często błąd bezwzględny wyraża się nie zwracając uwagi na znak, obliczając jako wartość bezwzględną czyli (9):

$$D = |x - y| \quad (9)$$

W przypadku posługiwania się wartością średnią, jako „prawdziwą”, błąd bezwzględny wyraża się w postaci (10):

$$D = |x_{\text{śr}} - y| \quad (10)$$

Błąd względny (relatywny) opisuje się równaniem (11):

$$D_{\text{rel}} = \frac{|x - y|}{y} \quad (11)$$

i często w praktyce analitycznej wyraża w procentach (12):

$$D_{\text{rel}} = \left(\frac{|y - x|}{y} \right) \cdot 100 \quad (12)$$

Powiązania pojęć charakteryzujących wynik (metodę) badania z występowaniem różnego rodzaju błędów przedstawia poniższy schemat:

Dokładność = Poprawność + Precyzja

Dokładność, więc jest to [2, 5, 6, 10, 11, 23, 24, 35, 36]:

- zgodność między wartością znaną (z oszacowaną niepewnością) a wartością będącą wynikiem analizy,
- wielkość jej błędu systematycznego,
- metoda niedokładna może być obciążona błędem systematycznym stałym (niezależnym od poziomu zawartości oznaczanego składnika) i zmiennym (zależnym od stężenia oznaczanego składnika). Dokładność powinna być oszacowana na podstawie minimum 10 wyników oznaczeń dla minimum trzech różnych poziomów stężeń z badanego zakresu.

2.9. Zakres liniowości

Zakres stężeń substancji, w którym metoda daje wyniki badań proporcjonalne do stężenia substancji. Liniowość ocenia się wizualnie oraz przez wyznaczenie współczynnika regresji liniowej. Precyzję kalibracji w analizie instrumentalnej dobrze charakteryzują parametry krzywej wzorcowej opisane równaniem regresji $y = a + bx$, takie jak resztowe odchylenie standardowe (punktów wartości mierzonych od linii prostej) s_y oraz współczynnik nachylenia (czułość) b . Jakość pomiaru instrumentalnego polepsza się, gdy wzrasta czułość i zmniejsza się odchylenie standardowe s_y . Odchylenie standardowe metody (kalibracji) s_m uwzględnia wpływ na jakość analizy parametrów s_y i b . Precyzję najlepiej wyrazić w postaci współczynnika zmienności, który daje możliwość względnego porównania różnych technik np. instrumentalnych, stosowanych do analizy tego samego czynnika [5÷7, 13÷15, 17, 28, 37]. Do oceny istotności różnic precyzji stosuje się test F–Snedecora. Współczynnik zmienności oblicza się w procentach wg równania (13):

$$V_m = \frac{S_m}{x} \cdot 100 \quad \text{lub} \quad V_m = \frac{S_y}{b \cdot x_{\text{śred}}} \cdot 100 \quad (13)$$

Nie w każdym przypadku wiadomo z góry, czy uzasadnione jest przyjęcie hipotezy o liniowej zależności. W celu rozstrzygnięcia tego problemu należy dla każdej z m zadanych wielkości wykonać n_j równoległych pomiarów. Otrzymamy przy tym błąd losowy w przypadku, gdy prawidłowo wybrano zależność liniową, nie powinien być istotnie różny od rozrzutu zmierzonych wartości względem linii regresji (linii prostej). Założenie to sprawdza się za pomocą analizy wariancji wg wzoru (14):

$$F = \frac{\text{wariancja „ rozrzut wartości średnich”}}{\text{wariancja „ rozrzut wewnątrz oznaczeń równoległych”}} \quad (14)$$

W praktyce laboratoryjnej do oceny liniowości wykorzystuje się współczynnik regresji r , przyjmując arbitralnie wartość graniczną dla tego współczynnika np. nie mniejszy niż 0,999. Jeśli wartość r jest mniejsza od 0,999, należy rozważyć występowanie regresji nieliniowej różnej od regresji liniowej typu $y = a + bx$. Po dokonaniu odpowiednich przekształceń, tzn. sprowadzeniu modelu nieliniowego do postaci liniowej, należy wybrać typ równania regresji o największym, istotnym statystycznie współczynniku korelacji [5, 6, 14, 15]. W przypadku oznaczania substancji głównej współczynnik korelacji r powinien być większy od 0,995, natomiast w przypadku oznaczania zanieczyszczeń powinien być większy od 0,98. Aby określić zakres liniowości należy wykonać minimum 5 serii wzorców (po 3÷6) powtórzeń, których stężenia obejmują 80÷120% stężenia spodziewanego w próbce.

2.10. Czulość

Jest to zmiana odpowiedzi przyrządu na zmianę stężenia substancji. Na przykład w spektrofotometrii czulość można wyrazić jako (15):

$$k_x = (A_2 - A_1)/(c_2 - c_1) \quad (15)$$

gdzie:

A_1 i A_2 – wartości absorpcji światła odpowiednio dla natężenia c_1 i c_2 .

Granica wykrywalności i granica oznaczania ilościowego zależą od czulości metody. Znana jest też inna definicja czulości, która określa ją jako różnicę stężenia (lub zawartości) oznaczanego składnika, odpowiadającą najmniejszej różnicy odpowiedzi jaką można wykryć. W analizie klasycznej czulość metody związana jest z czulością reakcji chemicznej lub czulością wagi analitycznej. Czulość reakcji analitycznej jest to właściwość reakcji określona przez

najmniejszą ilość substancji, która może być wykryta za pomocą danej reakcji. Parametrami charakteryzującymi czułość liczbowo są stężenie graniczne i minimum wykrywalne. Stężenie graniczne jest to najmniejsze stężenie substancji w roztworze, przy którym można ją jeszcze wykryć daną metodą. Stężenie graniczne określa się stosunkiem masy substancji wykrywanej (zwykle 1 g) do masy (objętości) rozpuszczalnika. W analizie instrumentalnej czułość przedstawia kąt nachylenia krzywej wzorcowej i można ją obliczyć metodą najmniejszych kwadratów [3, 5, 12÷14, 22, 25, 37, 38].

2.11. Niepewność

Parametr związany z wynikiem pomiaru, charakteryzujący rozrzut wartości, które można w uzasadniony sposób przypisać wielkości mierzonej. Przy oszacowywaniu niepewności należy brać pod uwagę [5, 6, 11, 14, 15, 37, 38]:

- całkowitą precyzję metody,
- całkowity błąd systematyczny i jego niepewność,
- niepewność wzorcowania.

Podstawowymi źródłami niepewności w trakcie badania próbek z wykorzystaniem odpowiedniej procedury analitycznej mogą być:

- błędnie lub nieprecyzyjnie zdefiniowana wielkość oznaczenia,
- nie prawidłowy wybór materiałów odniesienia,
- wahania w trakcie powtórzeń pomiarów,
- brak spełnienia wymogu reprezentatywności dla pobranej próbki,
- nieznaną wpływ wszystkich warunków zewnętrznych na wynik pomiaru analitycznego.

Wg Guide to the Expression of Uncertainty In Measurement (GUM) w celu określenia niepewności wyniku analizy należy [3, 4, 6, 8, 13, 15, 27, 39, 40]:

- zdefiniować procedurę pomiarową i wielkość oznaczaną,
- opracować model, najczęściej w postaci matematycznej), służący do obliczenia wyniku analizy na podstawie mierzonych parametrów.

3. Walidacja metod mikrobiologicznych

Walidacja powinna symulować badania rutynowe tak dokładnie, jak tylko to możliwe. Dlatego podczas walidacji nie są wskazane badania oparte na sztucznych próbkach: certyfikowanych materiałach odniesienia czy próbkach domieszkowych – chyba, że próbki naturalne badane przez laboratorium są w większości czyste mikrobiologicznie. Próbki o bardzo niskiej liczbie bakterii są niewłaściwe z punktu widzenia walidacji dla większości metod, pomimo że

badanie na tym poziomie zanieczyszczeń interesują analityka w związku z koniecznością weryfikacji zgodności wyników z wymaganiami i ich niepewności w zakresie wartości granicznych. Jednak w celu poznania prawdziwej natury stosowanych metod w próbce musi być wystarczająco dużo drobnoustrojów tak, aby na wynik badania jak najmniejszy wpływ miało ich przypadkowe rozmieszczenie [13÷15, 17, 22, 23, 37].

Wybór sposobu walidacji zależy od rodzaju metody – czy jest to metoda:

- jakościowa,
- ilościowa określająca ogólna liczbę komórek,
- ilościowa selektywna.

Parametry charakterystyki metody jakościowej [3, 5, 6, 11, 13÷15, 17, 18, 23, 37] są następujące:

- dokładność – procent próbek poprawnie zidentyfikowanych,
- zgodność wyników w laboratorium – odpowiada powtarzalności metod ilościowych,
- zgodność wyników między laboratoriami – odpowiada odtwarzalności metod ilościowych,
- specyficzność – zdolność metody do selekcji i wyróżniania poszukiwanych mikroorganizmów ze wszystkich innych w tym samym środowisku,
- selektywność - zdolność metody umożliwiająca rozwój typowego organizmu przy jednoczesnym powstrzymaniu rozwoju nietypowych mikroorganizmów,
- granica wykrywalności – najmniejsza liczba mikroorganizmów w badanej próbce, którą można wykryć ale niekoniecznie określić ilościowo z odpowiednią dokładnością.

Parametry charakterystyki metody ilościowej [5, 13÷15, 17, 19, 21, 28, 34, 37]

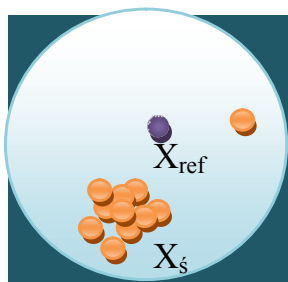
- dokładność – powinna być oszacowana dla różnych poziomów zanieczyszczeń badanego zakresu,
- poprawność,
- precyzja – powtarzalność,
- precyzja – odtwarzalność,
- niepewność wyniku,
- specyficzność,
- selektywność,
- granica oznaczalności,
- zakres.

3.1. Dokładność

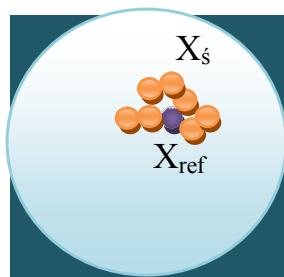
W badaniach mikrobiologicznych dokładność jest określana tym samym terminem co w badaniach chemicznych. W badaniach mikrobiologicznych podobnie jak i chemicznych dokładność metody powinna być oszacowana dla różnych poziomów zanieczyszczeń badanego zakresu [5, 6, 9, 14, 15, 18, 19, 21].

Sposoby szacowania dokładności badań mikrobiologicznych:

- przez analizę próbki o znanym stężeniu (np.: certyfikowany materiał odniesienia) i porównanie wyników uzyskanych daną metodą z wartością prawdziwą otrzymana dla certyfikowanego materiału,
- przez porównanie wyników uzyskanych daną metodą z wynikami otrzymanymi metodą odniesienia, której dokładność jest znana, np.: metodą wcześniej walidowaną,
- w przypadku gdy certyfikowany materiał odniesienia nie jest dostępny dopuszczalne jest dodanie znanej ilości substancji do badanej próbki, a następnie jego oznaczenie daną metodą.



Precyzja
Precision



Poprawność
Correctness

Walidacja metody poszukuje ilościowego określenia dokładności wyników za pomocą oszacowania zarówno błędów systematycznych jak i przypadkowych czynników wpływających na wyniki [5, 7, 9, 11, 13, 17, 23, 24, 25, 26, 28]. Tak więc w badaniach mikrobiologicznych na dokładność metody ma wpływ poprawność i precyzja. Poprawność jest to stopień zgodności między wartością średnią otrzymaną na podstawie dużej serii wyników badania i przyjętą wartością odniesienia, natomiast precyzja jest to ścisła zgodność pomiędzy niezależnymi wynikami badań uzyskanymi w żądanych warunkach [5].

3.2. Powtarzalność i odtwarzalność

Powtarzalność to najmniejsza oczekiwana precyzja gdy metodę stosuje jeden analityk w tych samych warunkach badania w krótkim odstępie czasu jeżeli powtarza analizę jednej próbki [5, 6, 9, 11, 14, 15, 31, 37]. Na podstawie odchylenia standardowego powtarzalności oblicza się granicę powtarzalności, która pozwala określić różnicę pomiędzy powtórzonymi analizami wykonanymi w warunkach powtarzalności. Odtwarzalność to największa miara precyzji jeżeli próbkę analizuje kilka laboratoriów w celu porównania wyników badania.

3.3. Selektywność i specyficzność

Selektywność jest to zdolność metody umożliwiająca rozwój typowego organizmu przy jednoczesnym powstrzymaniu rozwoju nietypowych mikroorganizmów. W ten sposób zostaje zminimalizowany problem przerostu kolonii. Specyficzność natomiast jest to zdolność metody do selekcji i wyróżniania poszukiwanych mikroorganizmów ze wszystkich innych w tym samym środowisku [3, 5, 6, 11, 13, 28, 31, 38].

3.4. Szacowanie niepewności

Badania mikrobiologiczne zaliczają się do tej kategorii metod która uniemożliwia ściśle statystyczne i metrologiczne podejście do szacowania i wyrażania niepewności wyników badania. Ogólnie przyjęte podejście aby oprócz oszacowania niepewności wyniku badania wyłącznie na badaniu powtarzalności i odtwarzalności wyników poprzez wykonywanie wielokrotnych analiz jest podejściem słusznym [5, 13÷15, 34, 39, 40]. Idealnie byłoby gdyby oszacowania te zawierały błąd systematyczny oszacowane np. na podstawie wyników uzyskiwanych przez laboratorium w badaniach biegłości.

3.5. Miary rozproszenia wyników

Miary rozproszenia wyników określają różnice pomiędzy poszczególnymi wynikami badania a wartością średniej arytmetycznej. Najczęściej spotykane miary rozproszenia to [4, 5, 11, 13, 28, 37, 39, 40]:

- wariancja,
- odchylenie standardowe,
- względne odchylenie standardowe,
- współczynnik zmienności,
- rozstęp.

Wariancja jest to średnia arytmetyczna kwadratów odchyień poszczególnych wartości cechy od średniej arytmetycznej zbiorowości. Wariancja jest więc sumą kwadratów różnic między zaobserwowanymi wartościami w próbce

a ich wartością średnią podzieloną przez liczbę o jeden mniejszą niż liczba obserwacji. Odchylenie standardowe określa przeciętne zróżnicowanie poszczególnych wartości cechy od średniej arytmetycznej. Jest to dodatni pierwiastek kwadratowy z wariancji w próbce. Względne odchylenie standardowe (RSD) jest to stosunek odchylenia standardowego w próbce do wartości średniej w próbce. Rozstęp (R) definiuje się jako różnicę między największą i najmniejszą zaobserwowaną wartością. Natomiast współczynnik zmienności (CV) określany jest jako stosunek odchylenia standardowego do wartości średniej i wyrażany jest w procentach.

3.6. Czulość metody

Czulość jest to zdolność do wykrywania nieznaczących zmian w liczbie mikroorganizmów w obrębie danej matrycy. Stosując różne matryce, czulość metody może się zmieniać w niewielki zakresie [6, 12, 13, 17, 32, 34, 37, 40].

4. Badania międzylaboratoryjne

Warunkiem uzyskania wiarygodnych wyników jest stosowanie substancji porównawczych i pomocniczych o odpowiedniej, znanej czystości (materiały certyfikowane), stosowanie sprawdzonej aparatury, wykonywanie badań przez personel o odpowiednich kwalifikacjach, dokumentowanie każdego etapu walidacji oraz badania międzylaboratoryjne. Badania takie umożliwiają ocenę wyników badań prowadzonych z wykorzystaniem takich samych bądź też podobnych próbek testowych przez co najmniej dwa laboratoria [5, 11, 13, 18, 30, 31, 37]. Podstawą do statystycznej oceny danego laboratorium uczestniczącego są parametry statystyki indywidualnej i sumarycznej sprawności. Jednym z parametrów statystyki indywidualnej jest standaryzowany współczynnik Z (reszta standaryzowana). Jest to najszerzej stosowana formuła oceny indywidualnej sprawności. Obliczany jest oddzielenie dla każdego punktu pomiarowego. Wyróżnić można współczynnik Z i zmodyfikowany współczynnik Z:

$$Z = \frac{X_{\text{LAB}} - X_{\text{ODN}}}{s} \quad (16)$$

gdzie:

X_{LAB} – wynik uzyskany przez dane laboratorium

X_{ODN} – wartość przyjęta/wartość odniesienia,

S – odchylenie standardowe.

Wartość współczynnika Z reprezentuje standardowy rozkład normalny w przypadku, gdy wartość przyjęta/odniesienia X_{ODN} jest średnią, a S jest odchyleniem standardowym. Wartość zmodyfikowanego współczynnika Z , który można obliczyć na podstawie wzoru (17):

$$Z = \frac{X_{LAB} - X_{ODN}}{S'} \quad (17)$$

gdzie:

X_{LAB} – wynik uzyskany przez dane laboratorium,

X_{ODN} – wartość przyjęta/wartość odniesienia,

$$S' = \sqrt{S^2 + U_{X_{Odn}}^2} \quad (18)$$

gdzie:

S – odchylenie standardowe,

$U_{X_{Odn}}^2$ – niepewność wartości średniej/wartości odniesienia.

Ocena sprawności jest następująca:

- $|z| \leq 2$ – ocena laboratorium jest zadowalająca, dane laboratorium wykonuje pomiary prawidłowo,
- $2 < |z| < 3$ – pomiar wątpliwy, oznacza to, że do pomiarów wykonywanych przez dane laboratorium można mieć zastrzeżenia,
- $|z| \geq 3$ – wynik niezadowalający, wyniki pomiarów uzyskane przez laboratorium uznawane są za niewiarygodne.

5. Podsumowanie

Walidacja metod chemicznych i mikrobiologicznych obejmuje testowanie istotnych cech charakterystycznych metody. Laboratorium, aby spełnić odpowiednie kryteria powinno ustanowić, wdrożyć, utrzymywać i rozwijać system jakości, właściwy dla zakresu jego działalności z uwzględnieniem wszystkich podejmowanych działań i rodzajów badań. System jakości w laboratorium powinien być odpowiedni do rodzaju i ilości wykonywanych badań. Podczas analizy próbek trzeba walidować dane. Proces ten obejmuje zarówno dokumentację oraz kontrolę nienaruszalności danych i ich identyfikowalności. Raport z walidacji metod analitycznych powinien zawierać m.in.:

- przedmiot i zakres walidacji,
- rodzaj oznaczanych związków i stosowanych matryc,
- opis i charakterystyka metody badawczej,

- kryteria akceptacji,
- postępowanie statystyczne i obliczenia (zalecana metodą i coraz częściej stosowaną jest metoda ANOVA, którą można wykonywać za pomocą programu Statistica),
- kryteria rewalidacji,
- podsumowanie i wnioski.

Stosowanym sposobem, umożliwiającym wsteczną identyfikację danych, od wyników końcowych do danych pierwotnych, pod kątem ich nienaruszalności, jest pełny audit systemu zbierania i obróbki danych.

Literatura

1. **Astel A., Astel K., Biziuk M., Namieśnik J.:** Pol. J. Environ. Stud., 15, 691, 2006.
2. **Astel A., Mazerski J., Namieśnik J.:** *Wykorzystanie technik chemometrycznych w badaniach analitycznych środowiska.* Gdańsk 2003.
3. **Bartulewicz J., Gawłowski J., Bartulewicz E.:** *Pobieranie i przygotowywanie próbek do analizy zanieczyszczeń organicznych metodami chromatografii.* Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska. Warszawa 1997.
4. **Bulska E., Taylor P.D.P.:** *Wybrane aspekty metrologii chemicznej.* Gdańsk 2003.
5. **Dobecki M.:** *Zapewnienie jakości analiz chemicznych.* Poradnik dla laboratoriów Państwowej Inspekcji Sanitarnej. Instytut Medycyny Pracy im. Prof. Nofera w Łodzi 2004.
6. AOAC PEER: Verified Methods Program, Manual on policies and procedures. Arlington, VA., 1993.
7. **Caulcutt R., Boddy R.:** *Statistics for Analytical Chemist.* Chapman and Hall, London 1983.
8. **Dedina J., Tsalev D.L.:** *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry.* Wiley-VCH, Waszyngton, 1995.
9. **Czermiński J. B., Iwasiewicz A., Paszek Z., Sikorski A.:** *Metody statystyczne dla chemików.* Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1986.
10. **Doerffel K.:** *Statystyka dla chemików analityków.* WNT, Warszawa, 1989.
11. EAL-P11, Validation of test methods. EAL, 1997.
12. **Elison S.L.R., King B., Rossein M., Salit M., Williams A.:** Eurachem/CITAC Guide: Traceability in Chemical Measurement. Eurachem/CITA 2003.
13. EURACHEM/CITAC (2000): Przewodnik. Wyrażanie niepewności pomiaru analitycznego. Biuletyn Informacyjny POLLAB 2002.
14. **Huber L.:** *Validation and qualification in analytical laboratories.* Interpharm Press, Inc. 1999.
15. **Huber L.:** *Dobra praktyka laboratoryjna w analizie instrumentalnej.* Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska. Warszawa 1997.
16. **Hulanicki A.:** *Specjacja w wodach i osadach dennych-tematyka zbieżna czy rozbieżna?* Analiza specjacyjna metali w próbkach wód i osadów dennych red. J. Siepak, Poznań 1998.

17. **Funk W., Dammann V., Donnevert G.:** *Quality Assurance in Analytical Chemistry VCH*. 1995.
18. IUPAC/ISO/AOAC: Harmonised Guidelines for Internal Quality Control in Analytical Chemistry Laboratories. Technical Report., Pure and Appl. Chem., 1995r.
19. **Konieczka P., Namieśnik J.:** *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych*. WNT. Warszawa 2007.
20. **Mazerski J., Dyszkowski M.:** *Chemometria*. Instytut Ochrony Roślin. Poznań 2006.
21. Manual of Food Quality Control. 1. The Food Control Laboratory, FAO Food and Nutrition Paper. 14/1 Rev 1, Rome 1986.
22. **Namieśnik J., Pilarczyk Z., Torres L.:** *Przygotowywanie próbek środowiskowych do analizy*. WNT. Warszawa 2000.
23. **Namieśnik J.:** *Trendy w analityce i monitoring środowiska*. Gdańsk 2003.
24. **Namieśnik J.:** Crit. Rev. Anal. Chem. No 32. 2002.
25. **Namieśnik J.:** Crit. Rev. Anal. Chem. No 30. 2000.
26. **Namieśnik J.:** Pol. J. Environ. Stud. 10. 2001.
27. **Niedzielski P., Siepak J.:** *Analiza specjacyjna metali*. Wyd. UAM Poznań 1998.
28. NMKL Report No 8: Quality assurance principles for chemical food laboratories. Nordic Council of Ministers. Copenhagen, Nord 1990: 48E.
29. **Berthouex P. Mac, Linfield C.B.:** *Statistics for Environmental Engineers*. Second editio. CRC Press Company. New York, Washington 2002.
30. Polityka Polskiego Centrum Akredytacji dotycząca zapewnienia spójności pomiarowej. PCA. Warszawa 2003.
31. Polityka ILAC dotycząca zapewnienia spójności pomiarowej wyników pomiarów. PCA. Warszawa 2002.
32. **Pyrzyńska K.:** *Analyst*, 121, 77R 1996.
33. **Pyrzyńska K.:** *Specjacja selenu w wodach naturalnych*. Analiza specjacyjna metali red. J. Siepak, Wyd. UAM, Poznań, 1998.
34. PN-ISO 5725-1,2,3,4,5,6: Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych i wyników pomiarów. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2002.
35. **Siepak M., Przybyłek J., Niedzielski P.:** *Zastosowanie analizy specjacyjnej mikropierwiastków w badaniu przepływu wód podziemnych w porowym środowisku hydrogeologicznym doliny Warty w rejonie ujęcia wody Mosina-Krajkowo*. Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź 2005.
36. **Urbaniak M.:** *Zarządzanie jakością – Teoria i praktyk*. Difin. Warszawa 2004.
37. US. EPA, Guidance for methods development and methods validation for the Resource Conservation and Recovery Act (RCRA) Program, Washington, D. C. 1995.
38. **Wolak W., Leboda R., Hudnicki Z.:** *Metale ciężkie w środowisku i ich analiza*. Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska. Chełm 1995.
39. Wyrażenie niepewności pomiaru przy wzorcowaniu, dokument EA-4/02, Europejska Współpraca w dziedzinie Akredytacji 1999.
40. Wprowadzenie problematyki niepewności pomiaru w badaniach w związku z wejściem do stosowania normy ISO/IEC 17025, ILAC-G17:2002, PCA. Warszawa 2002.

Validation of Chemical and Microbiological Analytic Methods

Abstract

One of the basic developmental directions of the environment pollution analytics and monitoring is aspiration to determination more and more small concentrations of components in samples with complex matrix. This type of problem is great challenge for analysts and requires turning attention to control and assurance of the quality of investigations results. Accuracy of analysis may be reached by applying process of the validation of the analytic method with various matrices. Validation of method is the process of settlement if technical profile of analytic methods are suitable for the intended aim. In order to obtain the most reliable results research methodology, including procedure of preparing and taking the samples, should be analysed. Validity of method may be verified only by interlaboratory investigations.

Procedure of quality estimation usually consists of following elements:

- control and evaluation of gained results accuracy by periodical analysing of control samples,
- evaluation of method accuracy by: analysis of samples of certified reference materials, comparison of gained results with results obtained for the same sample using reference method, analyse of samples after addition of standard, execution of comparative interlaboratory analyses, application of supervisory cards, application of suitable system of inspection (auditing).

Three parameters are inseparably connected with validation of analytic method:

- limit of detection (LOD), recommended bottom level of this parameter value is triple value of standard deviation for given method,
- reliable detection limit (RDL) – its value should be at least six-time value of standard deviation,
- limit of quantitation (LOQ) that is value recognized as the smallest reliable (on the level of probability at least 99%) result of determination using given method. Its value should be between 9 and 10s (s - standard deviation).

Validation of chemical and microbiological methods includes testing essential characteristic features of the method. Laboratory, in order to fulfil suitable criteria, should set up, apply, keep and develop quality system, proper for the range of its activity with regard to all undertaken activities and kinds of investigations. Quality system in the laboratory should be suitable for kind and quantity of executed investigations. During samples analysis data should be validated. This process includes both documentation and control of invariability and identifiability of data.

Charakterystyka emisji pyłów w aglomeracji Lublin

*Aneta Duda, Krystyna Pomorska
Politechnika Lubelska*

1. Wstęp

Zanieczyszczenia powietrza miejskiego są tym specyficznym rodzajem zanieczyszczeń, które w bezpośredni sposób wpływają na człowieka, oraz na niemal wszystkie elementy środowiska przyrodniczego. Posiadają także trudny do określenia przestrzenny i czasowy zasięg oddziaływania.

Jednym z elementów ograniczenia zagrożeń związanych z występowaniem zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego jest kontrola poziomu tych zanieczyszczeń w środowisku, także w powietrzu.

Pyły, nie są zanieczyszczeniami jednorodnymi, a na stopień ich szkodliwości wpływa skład chemiczny i mineralogiczny oraz rozmiary ziaren [8].

Pyłem nazywamy mieszaninę małych cząstek stałych zawieszonych w powietrzu (faza rozproszona układu dwufazowego: ciało stałe – gaz). Obecnie stosuje się następujący podział pyłów, ze względu na rozmiary cząstek:

- całkowity pył zawieszony TSP (ang. **t**otal **s**uspended **p**articulates) – oznacza całkowitą zawartość pyłu w powietrzu,
- pył drobny PM₁₀ (ang. **p**articulate **m**atter) – oznacza frakcję pyłu zawieszonego, której cząstki mają średnice mniejsze od 10 μm,
- pył bardzo drobny PM_{2,5} – jest to frakcja pyłu zawieszonego, o rozdrobnieniu koloidalnym, w której cząstki mają średnice mniejsze od 2,5 μm [6].

Początkowo w badaniach zapylenia stosowane było jedynie pojęcie TSP, natomiast później, kiedy badania naukowe udowodniły, że cząstki pyłu o średnicach większych niż 10 μm mają zdecydowanie mniej szkodliwy wpływ na zdrowie ludzkie od cząstek mniejszych, wprowadzono oznaczanie PM₁₀ w powietrzu. W ostatnich latach przypisuje się największą szkodliwość PM_{2,5}.

W niektórych krajach normy dopuszczalnych stężeń w powietrzu określa się już tylko dla PM_{10} i $PM_{2,5}$. Wiąże się to oczywiście z wprowadzaniem odpowiednich metod pomiarowych dla tych cząstek [12].

Głównymi naturalnymi źródłami pyłów są materiały osadowe, wybuchy wulkanów, pożary lasów, aerozole roślinne i zwierzęce. Antropogennymi źródłami pyłów w powietrzu są właściwie wszystkie procesy produkcyjne i procesy spalania paliw (przede wszystkim paliw stałych). Szczególnie dużo pyłów emitowanych jest z energetyki, przemysłu chemicznego, wydobywczego, metalurgicznego oraz budowlanego (zwłaszcza produkcja cementu) [9].

Ogólnie można powiedzieć, że pyły oddziałują szkodliwie przede wszystkim na zdrowie ludzkie, a także na roślinność, gleby, wody i materiały oraz ograniczają widzialność. Wspólnie z ditlenkiem siarki i innymi związkami pyły przyczyniają się do powstawania zjawiska czarnego smogu [5].

Najbardziej toksyczne są pyły emitowane przez hutnictwo miedzi, cynku, ołowiu i aluminium, nieco mniej toksyczne są pyły pochodzące z hutnictwa żelaza, przemysłu gumowego, celulozowego, nawozów sztucznych, farb i lakierów. Stwierdzono, że:

- cząstki o średnicach większych od 10 μm zatrzymują się w górnych odcinkach dróg oddechowych, skąd są wydalane,
- cząstki pyłu PM_{10} (z wykluczeniem $PM_{2,5}$) mogą się akumulować w górnych odcinkach dróg oddechowych,
- cząstki pyłu $PM_{2,5}$ dostają się do najgłębszych partii płuc, gdzie są akumulowane [11].

Pyły rozpuszczalne w cieczach biologicznych przenikają bezpośrednio do krwi. Stwierdzono, że w szczególności bardzo drobne pyły ($PM_{2,5}$), powodują wiele bardzo poważnych skutków zdrowotnych, takich jak: nasilenie astmy, ostre reakcje układu oddechowego (nasilony kaszel, trudności z oddychaniem lub bolesne oddychanie), chroniczny bronchit, osłabienie czynności płuc, objawiające się między innymi skróceniem oddechu, a nawet przedwczesną śmierć (szczególnie w czasie wystąpienia czarnego smogu) [7].

Toksyczność pyłów zależy od rozmiaru ziaren oraz od składu chemicznego i mineralogicznego. Do pyłów szczególnie toksycznych należą te zawierające związki metali ciężkich (przede wszystkim arsenu, ołowiu, kadmu, niklu, i rtęci), z których niektóre mają właściwości mutagenne lub kancerogenne. Szczególnie toksyczne są też pyły zawierające węglowodory aromatyczne, będące związkami kancerogennymi [6].

Szkodliwość oddziaływania PM_{10} na środowisko naturalne i organizmy żywe wynika z faktu, że ze względu na małe wymiary cząstki utrzymują się długo w atmosferze i są łatwo wchłaniane przez układ oddechowy. Umożliwia

to wniknięcie do organizmu metali ciężkich (np. ołów), związków siarki i azotu oraz różnorodnych węglowodorów [10].

2. Metodyka pomiarów

Aparatura zastosowana do pomiarów emisji zanieczyszczeń powietrza w monitoringu ciągłym, jest aparaturą spełniającą kryteria Państwowego Monitoringu Środowiska. Próbkę zanieczyszczeń powietrza były pobierane w sposób ciągły (w systemie dobowym) na wysokości 3,5 m od podłoża. Stężenie pyłu w powietrzu o średnicy cząstek mniejszych niż 10 μm , mierzone były w oparciu o ilość pyłu zebranego na taśmie filtracyjnej, gdzie pomiar stężenia dokonywany był w oparciu o pochłanianie promieniowania β przez zgromadzony pył. Zakres pomiarowy: od 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ – z rozdzielczością 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

3. Wyniki badań pomiarów stężeń pyłu PM_{10} w powietrzu miasta Lublin w latach 2002÷2005

Pomiary pyłu zawieszonego PM_{10} w roku 2002 prowadzone były na terenie miasta Lublin w 6 stacjach pomiarowych. Stwierdzono przekroczenia dopuszczalnej wartości średniorocznej 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ na stanowisku przy ul. Pielęgniarek zlokalizowanym w pobliżu spalarni odpadów medycznych.

Analiza wyników pomiarów stężeń pyłu zawieszonego PM_{10} w roku 2003 na 5 stacjach pomiarowych wykazała występowanie ponadnormatywnych stężeń pyłu PM_{10} w odniesieniu do dopuszczalnego stężenia średniorocznego na stacji pomiarowej przy ul. Pielęgniarek

W 2004 r. nie stwierdzono przekroczeń dopuszczalnego stężenia średniorocznego (40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) dla terenu kraju. W związku z tym, że 2004 r. charakteryzowała krótka i łagodna zima, na wszystkich stanowiskach pomiarowych nastąpił nieznaczny spadek średnich rocznych stężeń pyłu zawieszonego w stosunku do roku 2003. Średnie wartości stężeń dla roku kalendarzowego stanowiły 58,5÷80,5% wartości dopuszczalnej dla rocznego okresu uśredniania.

Średnie roczne temperatury powietrza, średnie temperatury najzimniejszego miesiąca roku i najcieplejszego miesiąca roku przedstawia tabela 1.

Czynnikiem wpływającym na występowanie okresów podwyższonych stężeń zanieczyszczeń w powietrzu są warunki meteorologiczne i ukształtowanie terenu. Wilgotność względna powietrza atmosferycznego w Lublinie kształtuje się na poziomie średnim w stosunku do innych regionów Polski i wynosi średnio w roku 79%.

Tabela 1. Średnie roczne temperatury powietrza wyznaczone na podstawie danych ze stacji meteorologicznych w Lublinie [4]

Table 1. Average yearly air temperatures determined on the basis of the data from weather stations in Lublin [4]

Rok	Średnia roczna temperatura powietrza °C	Średnia lutego najzimniejszego miesiąca roku °C	Średnia lipca najcieplejszego miesiąca roku °C
2003	7,3	-4,0	18,2
2004	7,8	-1,0	18,5
2005	7,7	-4,3	19,5

Stężenia pyłu na terenie aglomeracji lubelskiej w roku 2005 zawierały się w przedziale od 19,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ do 37,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Średnie wartości stężeń dla roku kalendarzowego stanowiły 49,5÷93,5% wartości dopuszczalnej dla rocznego okresu uśredniania. Na wszystkich stanowiskach został więc dotrzymany poziom dopuszczalny dla wartości stężeń dla roku kalendarzowego.

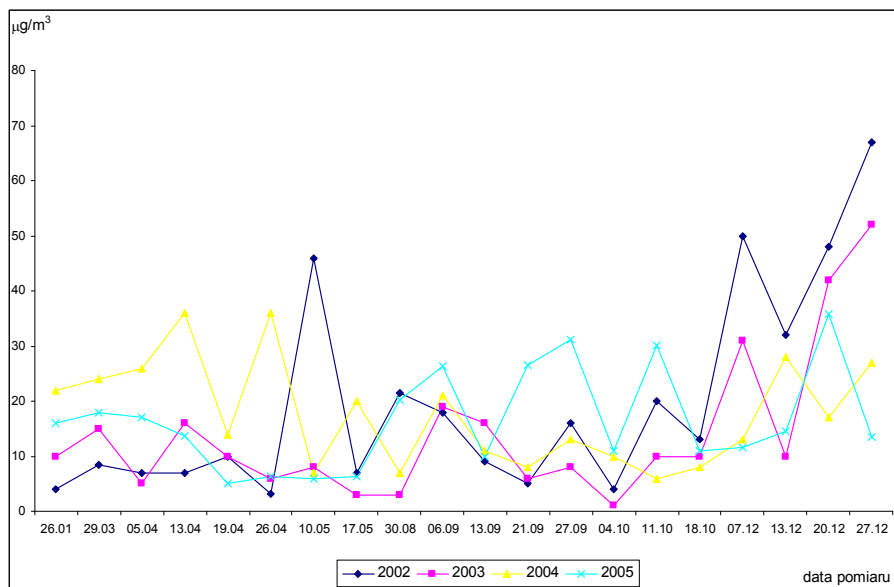
Na przestrzeni lat 2002÷2005 obserwuje się jedynie niewielkie wahania w poziomach stężeń pyłu zawieszzonego PM_{10} , nie można więc mówić o poprawie jakości powietrza pod względem tego zanieczyszczenia. Wyniki pomiarów stężeń średniorocznych pyłu zawieszzonego PM_{10} w latach 2002÷2005 przedstawia tabela 2.

Tabela 2. Stężenia średnioroczne pyłu zawieszzonego PM_{10} w latach 2002÷2005 [1-4]

Table 2. Average yearly concentrations of suspended particulate matter (PM_{10}) between 2002 and 2005 [1÷4]

Lokalizacja stanowiska pomiarowego	Stężenia średnie roczne w $\mu\text{g}/\text{m}^3$			
	2002	2003	2004	2005
ul. Spokojna	17,9	29,7	24,8	27,5
ul Maszynowa	16,8	25,6	23,4	23,8
ul Obywatelska	18,9	28,7	24,3	19,8
ul Pielęgniarek	41,6	39,8	32,2	37,4
ul. Śliwińskiego	34,2	29,6	29,1	30,2
Ogród Botaniczny	Stacja uruchomiona od 2004 roku		27,1	26,9

Rozkład stężeń pyłu zawieszonego na punkcie pomiarowym przy ul. Maszynowej dla lat 2002-2005 przedstawia rysunek 1. Wyraźny wzrost stężenia dla wszystkich analizowanych lat zauważa od października do grudnia. Maksymalne stężenie pyłu w powietrzu odnotowano w roku 2002, w miesiącu grudniu i wyniosło $67,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

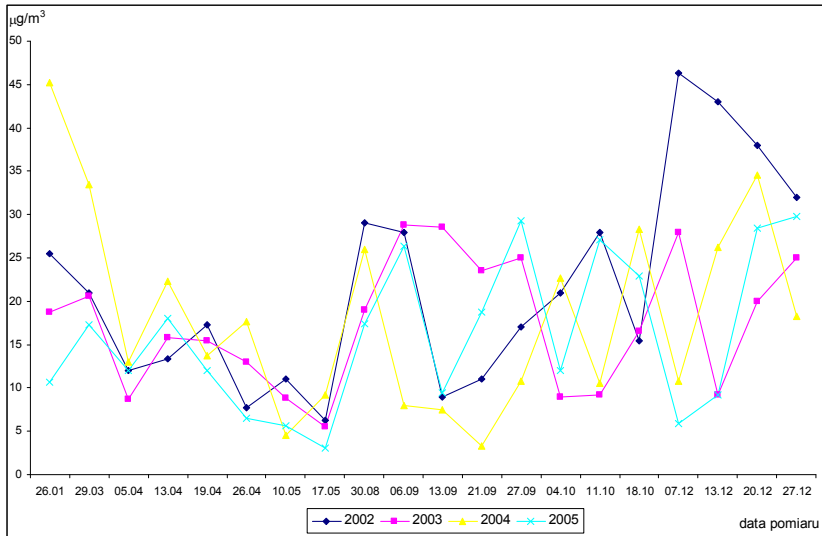


Rys. 1. Rozkład dobowych stężeń pyłu w powietrzu w latach 2002-2005 w punkcie przy ul. Maszynowej

Fig. 1. Distribution of diurnal dust concentrations in the air for the years 2002-2005 in Maszynowa Street measurement point

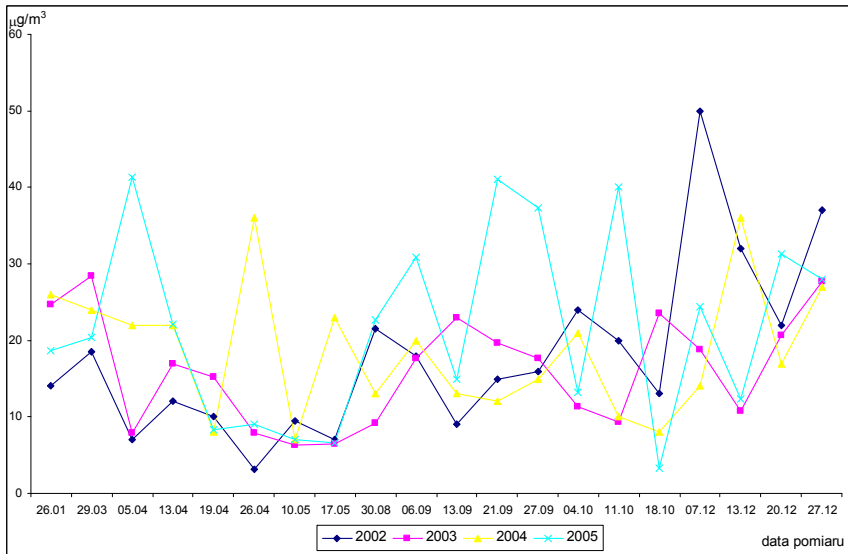
Rysunek 2 przedstawia rozkład dobowych stężeń pyłu zawieszonego dla punktu pomiarowego przy ul. Obywatelskiej w latach 2002÷2005. Analizując rozkład stężeń w poszczególnych latach zauważa się niższe stężenia pyłu zawieszonego w okresie od kwietnia do maja. Najwyższe stężenie odnotowano w roku 2004 w styczniu i wyniosło $45,24 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

W latach 2002÷2005 stężenia pyłu zawieszonego w powietrzu w punkcie pomiarowym przy ul. Spokojnej wahały się w zakresie od 3 do $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Z przeprowadzonych analiz wyników, można stwierdzić, że poziom stężeń pyłu zawieszonego charakteryzował się dużą zmiennością stężeń w powietrzu z tendencją wyższych stężeń w okresie grudzień÷styczeń (rysunek 3).



Rys. 2. Rozkład dobowych stężeń pyłu zawieszonego w powietrzu w latach 2002-2005 w punkcie pomiarowym przy ul. Obywatelskiej

Fig. 2. Distribution of diurnal dust concentrations in the air for the years 2002-2005 in Obywatelska Street measurement point



Rys. 3. Rozkład dobowych stężeń pyłu zawieszonego w powietrzu w latach 2002-2005 w punkcie pomiarowym przy ul. Spokojnej

Fig. 3. Distribution of diurnal dust concentrations in the air for the years 2002-2005 in Spokojna Street measurement point

4. Wnioski

1. Uzyskane wyniki z przeprowadzonych analiz monitoringu zanieczyszczeń powietrza, wykazały jednoznaczne zależności zmienności (w zależności od okresu ciepłego i chłodnego) pyłu zawieszonego PM_{10} . Stężenia wymienionych substancji wykazują wyraźnie wyższe wartości dla sezonu chłodnego.
2. W badanym przedziale lat sezony chłodne charakteryzują podwyższone stężenia pyłu zawieszonego PM_{10} w stosunku do sezonów ciepłych w poszczególnych punktach pomiarowych.
3. Tendencję wzrostową poziomu stężeń pyłu PM_{10} można tłumaczyć wzrostem liczby samochodów. W badanym okresie zmalała liczba zakładów przemysłowych i tym samym emisja pochodzenia pyłowego.
4. W okresie lat 2002÷2005 odnotowano przypadki przekroczenia dopuszczalnych poziomów dobowych stężeń pyłu PM_{10} .

Literatura

1. Biblioteka Monitoringu Środowiska: „Raport o stanie środowiska województwa lubelskiego roku 2002.” Lublin, 2003.
2. Biblioteka Monitoringu Środowiska: *Raport o stanie środowiska województwa lubelskiego roku 2003*, Lublin, 2004.
3. Biblioteka Monitoringu Środowiska: *Raport o stanie środowiska województwa lubelskiego roku 2004*, Lublin, 2005.
4. Biblioteka Monitoringu Środowiska: *Raport o stanie środowiska województwa lubelskiego roku 2005*, Lublin, 2006.
5. **Dworak T.Z.:** *Metodyka teledetekcyjnych badań zapylenia atmosfery*, Zeszyty Naukowe AGH 1339 Sozologia i Sozotechnika 2-29, Kraków, 1990.
6. **Falkowska L.:** *Chemia atmosfery*, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 1998.
7. **Houthuijs D., Breugelmans O., Holk G., Vaskövi E., Micháloková E., Pastuszka J.S., Jirik V., Sachelarescu S., Lolova D., Meliefste K., Uzunova E., Marinescu K., Volf J., Leeuw F. van de Wiel H., Fleczer T., Lebert E., Brunekreef B.:** *PM_{10} and $PM_{2,5}$ concentrations in central and eastern Europe: results from the CESAR study*, Atmospheric Environment, **35**, 2001, 2757÷2771.
8. **Kinney P.L., Aggarwal M., Northridge M. E., Janssen N.A.H., Shepard P.:** *Airborne concentration of $PM_{2,5}$ and diesel exhaust particles on Harlem sidewalks: A community – based pilot study*, Environmental Health Perspectives, **108**, 2000, 213÷218.
9. **Mayer H.:** *Air pollution in cities*, Atmospheric Environment, **33**, 1999, 4029÷4037.
10. **Merkisz J.:** *Ekologiczne problemy silników spalinowych*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 1998.
11. **Pyta H., Przydacz P.:** *Analiza rozkładu stężenia pyłu $PM_{2,5}$ i PM_{10} w warunkach aglomeracji miejsko przemysłowej*, Środowisko i rozwój, **9**, (1/2004), 153÷165.

12. **Rogula W, Pastuszka J., Kleinowski K.:** *Wpływ emisji komunikacyjnej na poziomy stężenie frakcji PM_{10} i $PM_{2,5}$ w Zabrzu*, Ochrona powietrza w teorii i praktyce, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, Zabrze, 2006, 241÷251.

Characteristics of Dust Immission in Lublin Agglomeration

Abstract

It is a common belief that atmospheric air pollution increases in a period of low temperatures due to higher energy demand. The evaluation of dust pollutants immission that spread into atmosphere can be made on the basis of real measurements of the quantity of pollutants in the air. The variability of dust contents in the air in time and space causes the measurements results to have temporary character. The uniformed methodology of determining dust concentration levels allows a general evaluation of the scale of phenomena and tendencies as well as the dynamics of changes occurring in the city agglomeration air. In Poland dust is emitted in very close ratios from the sectors of power engineering, industry and municipal. The total emission of particulate matter is very big and despite its considerable reduction in recent years Poland still remains one of the main dust emitters in Europe. The reason for this is a dominant role of coal as an energy carrier, high energy demands of national economy as well as huge shares of extractive industry and metallurgy in economy.

The paper presents the results of research concerning the determination of distribution of suspended particulate matter concentration (PM_{10}) over the area of the city Lublin. The analysis referred to diurnal measurements in an annual cycle for the years 2002-2005. It contains the results of PM_{10} dust measurements in the following measurements points: Maszynowa, Obywatelska and Spokojna Streets.

On the basis of the analyses carried out it is possible to draw the following conclusions:

1. The results obtained from conducted analyses of air pollution monitoring as well as the results of author's own research clearly showed the seasonal changes (warm season, cold season) in suspended particulate matter concentrations (PM_{10}). The concentrations of PM_{10} dust are considerably higher in the cold season.
2. The distribution of the concentrations of pollution examined in the seasons of particular years showed that in the case of concentrations of suspended particulate matter PM_{10} in the period in question, the cold seasons are characterized by increased suspended dust concentrations (PM_{10}) in relation to the warm seasons in each particular measurement points.
3. The tendency of the increase in PM_{10} dust concentration levels can be explained by the increase in the number of cars. Over the last years especially that the past years examined are characterized by a rather considerable reduction in the number of industrial factories which are the source of pollution emission.
4. Between 2002-2005 there were recorded the cases of exceeding the permissible diurnal levels of PM_{10} dust concentrations.

Analiza wybranych parametrów opisujących zużycie wody w zabudowie wielorodzinnej z punktu widzenia rozbieżności między wskazaniami wodomierzy głównych a sumą wskazań wodomierzy mieszkaniowych

Stanisław Biedugnis, Paweł Podwójci, Grzegorz Serejko
Politechnika Warszawska

1. Wstęp

Wzrastająca cena wody oraz jej powszechne opomiarowanie to, wydaje się, dwie główne przyczyny systematycznego spadku zużycia wody w Polsce od początku lat 90-tych. Ograniczając swoje rozważania do zabudowy wielorodzinnej, można powiedzieć, że suma wskazań wodomierzy mieszkaniowych powinna być równa (przynajmniej teoretycznie i w uproszczeniu) wskazaniu wodomierzy głównych. Praktyka jest jednak inna. Rozbieżności te są bardzo duże, rzędu nawet 20÷30%, ale co ważniejsze przestają być akceptowane przez zarządców nieruchomości oraz lokatorów, którzy w konsekwencji płacą za te różnice w postaci najczęściej dodatkowych opłat eksploatacyjnych.

Wielu badaczy w Polsce [1÷3], szczególnie od ostatnich kilku lat, zajmuje się tą problematyką, próbując znaleźć przyczyny tych rozbieżności. Autorzy artykułu postawili sobie za cel analizę zużycia wody w budownictwie wielorodzinnym, w oparciu o dane z Mazowieckiej Spółdzielni Mieszkaniowej w Płocku, ze szczególnym zwróceniem uwagi na rozbieżność pomiędzy wskazaniami wodomierzy głównych a sumą wskazań wodomierzy mieszkaniowych. Tym samym podjęto próbę znalezienia odpowiedzi na pytanie: „Czy w posiadanych danych, pochodzących ze 131 bloków, zamieszkałych przez prawie 15 tysięcy osób, da się znaleźć powiązania pomiędzy charakterystycznymi parametrami opisującymi zużycie wody a wspomnianą rozbieżnością?”. Znalezienie takich powiązań wraz z informacją o jednostkowym zużyciu wody w poszcze-

gólnych lokalach może pozwolić potencjalnie (w opinii autorów) na identyfikację pewnych nieprawidłowości w opomiarowaniu zużycia wody, które to zaś może się przekładać na rozważane rozbieżności między wskazaniami wodomierzy głównych a sumą wskazań wodomierzy mieszkaniowych.

2. Badania własne

2.1. Charakterystyka danych źródłowych, metodyka badań

Dane źródłowe do analiz pochodziły z Mazowieckiej Spółdzielni Mieszkaniowej w Płocku. Obejmowały okres od miesiąca stycznia 2003 r. do grudnia 2006 r. Dane eksploatacyjne obejmowały:

- odczyty wskazań wodomierzy mieszkaniowych dla wody zimnej i ciepłej,
- odczyty wskazań wodomierzy głównych,
- liczba osób zameldowanych w lokalu,
- parametry opisujące wodomierz i sposób jego montażu,
- powierzchnia lokalu.

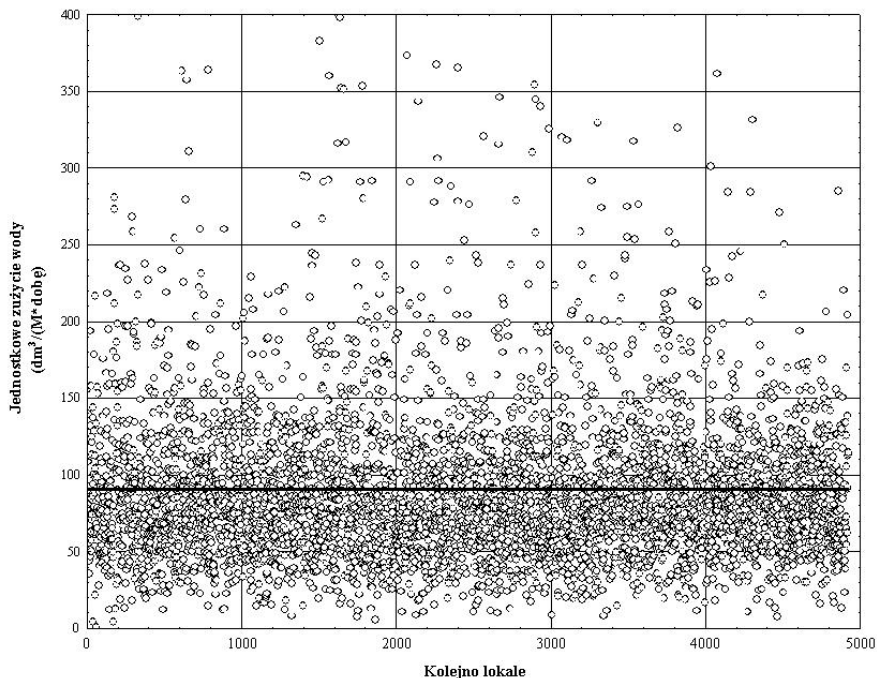
Analizą objęto 131 budynków wielorodzinnych, w skład których wchodziły bloki zarówno cztero-, pięcio- i dwunastokondygnacyjne. Wszystkie mieszkania, administrowane przez MSM, spełniają założenia III klasy komfortu sanitarnego [1]. W każdym z lokali zamontowane są dwa wodomierze (odpowiednio: wody zimnej i ciepłej) lub cztery jeśli instalacja wodociągowa w mieszkaniu zasilana jest z czterech pionów. Łącznie dane obejmują 4927 lokali, w których zameldowanych jest około 13379 osób. Odczyty wodomierzy mieszkaniowych, jak i głównych dokonywane były jeden raz w miesiącu (w sporadycznych przypadkach raz na dwa miesiące z uwagi na nieobecność mieszkańców). Liczba osób zameldowanych w lokalu pochodziła z ksiąg meldunkowych. Inwentaryzacja „stanu” wodomierzy obejmowała spis zainstalowanych w mieszkaniu wodomierzy wraz z podaniem charakterystycznych parametrów opisujących wodomierz (producent, przepływ nominalny, sposób montażu oraz długość prostego odcinka przewodu przed i za wodomierzem) i obejmowała około 500 lokali (można je traktować jako próbkę reprezentatywną).

2.2. Wyniki badań i dyskusja

Chcąc odpowiedzieć sobie na pytanie: „Jakie są przyczyny rozbieżności pomiędzy wskazaniami wodomierzy głównych a sumą wskazań wodomierzy mieszkaniowych?” należy określić podstawowe parametry opisujące zużycie wody oraz dane charakteryzujące badany obiekt (w tym przypadku lokale MSM w Płocku).

Podstawowe parametry opisujące zużycie wody

Na rysunku 1 przedstawiono jednostkowe zużycie wody w poszczególnych lokalach, zaś w tabeli 1 zestawiono syntetyczne wyniki obejmujące strukturę zamieszkania oraz statystyki opisowe jednostkowego zużycia wody oraz współczynnika c/z (stosunek wody ciepłej do ogółem zużywanej).



Rys. 1. Jednostkowe zużycie wody w poszczególnych lokalach
Fig. 1. Unit water consumption in examined flats

Analizując wyniki zawarte w tabeli 1 oraz uwzględniając wcześniejsze badania autorów [5, 8÷10], w zakresie analizy zużycia wody w budownictwie wielorodzinnym, można z całą stanowczością powiedzieć, iż jednostkowe zużycie wody uzależnione jest od liczby osób korzystających z wody w lokalu. Stąd określając, podając czy szacując wartość faktyczną tego zużycia należy uwzględnić strukturę zamieszkania. Analizując dodatkowo statystykę opisową (tabela 1) oraz histogram rozkładu (nie zamieszczony w artykule) można powiedzieć, że wartość średnia ($91 \text{ dm}^3/\text{Md}$) nie opisuje tak dobrze jednostkowego zużycia wody, jak wartość mediany wynosząca odpowiednio $80 \text{ dm}^3/\text{Md}$. Należy tu także zwrócić uwagę na fakt, iż wartości te są dużo niższe niż dane literaturowe obowiązujące np. przy projektowaniu [7].

Tabela 1. Struktura zamieszkania oraz statystyki opisowe jednostkowego zużycia wody i współczynnika c/z

Table 1. The inhabitation structure and descriptive statistics of unit water consumption and H/C ratio

Lokalizacja	Struktura zamieszkania*					
	1 osoba	2 osoby	3 osoby	4 osoby	5 osób	6 osób
Płock	17,9%	20,4%	25,9%	22,8%	7,0%	1,6%
Jednostkowe zużycie wody oraz współczynnik c/z w zależności od liczby osób zameldowanych						
jed. zużycie [dm ³ /M·d]	126,1	98,1	86,0	77,6	67,2	53,7
wsp. c/z	0,366	0,372	0,374	0,388	0,378	0,384
Statystyki opisowe zużycia wody [dm³/M·d]						
	Lokale	Średnia	Mediana	Minimum	Maksimum	Odch.Std.
jed. zużycie [dm ³ /M·d]	4737**	91,3	80,1	0,82	806,7	53,5
Statystyki opisowe współczynnika C/Z						
wsp. c/z	4927	0,374	0,376	0,0	2,04	0,115

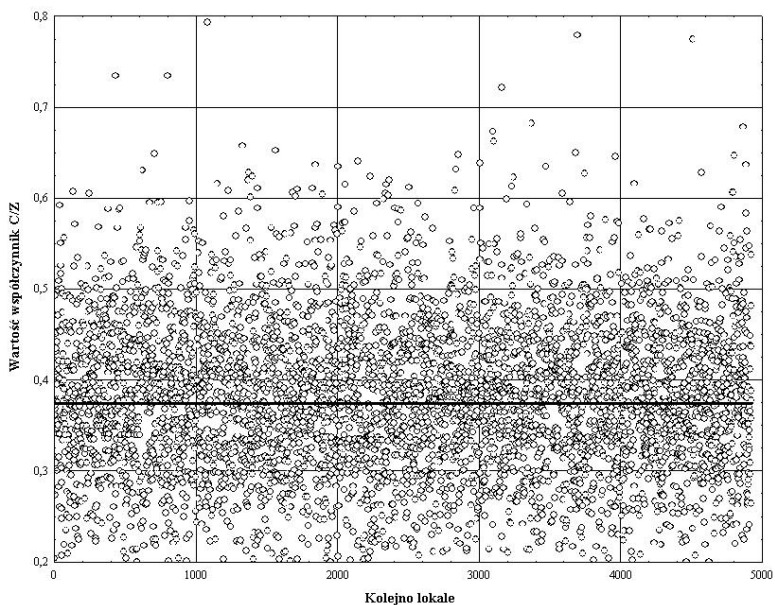
** - w analizie pominięto lokale użytkowe oraz te, w których liczba osób zameldowanych była większa od 6.

** - ważne lokale.

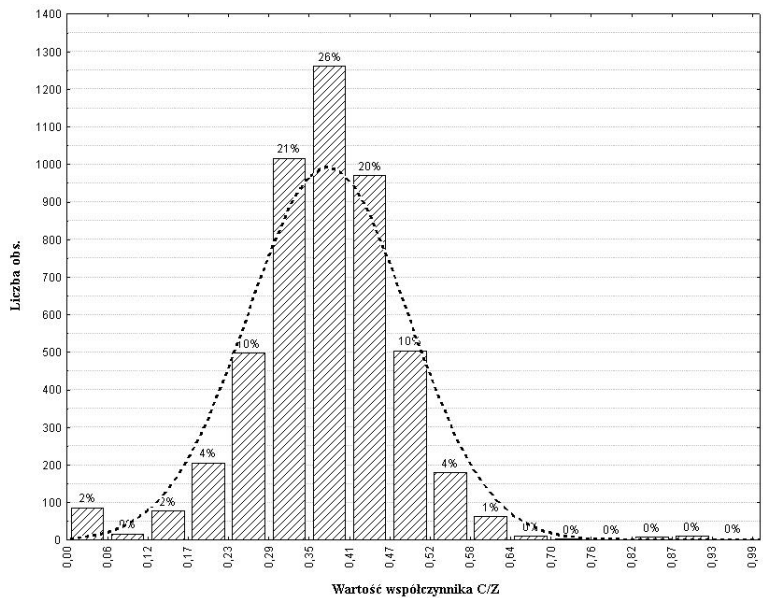
Na rysunku 2 oraz w tabeli 1 zostały przedstawione wartości współczynnika c/z, czyli stosunku ilości wody ciepłej używanej przez statystycznego mieszkańca w badanych lokalach do ogółu używanej wody. Wartość średnia c/z wynosi 0,374 i można powiedzieć, że jest praktycznie niezależna od liczby osób zamieszkałych w lokalu, a jej wartość zbliżona jest to wartości podawanych w innych opracowaniach [3]. W tym przypadku wartość mediany 0,376 zbliżona jest do wartości średniej, a rozkład ma charakter rozkładu normalnego (rysunek 3). Odstający słupek w pobliżu zera „c/z” (około 90 obserwacji) to miejsca poboru wody w blokach nie opomiarowane, gdzie pobierana jest tylko woda zimna np. zsypy czy punkty czerpalne do podlewania ogródków przy blokach.

W celu identyfikacji potencjalnych powiązań pomiędzy poszczególnymi parametrami opisującymi zużycie wody na rysunku 4 i 5 przedstawiono odpowiednio sumaryczną ilość używanej wody oraz wartość współczynnika c/z w funkcji liczby osób zamieszkałych w bloku.

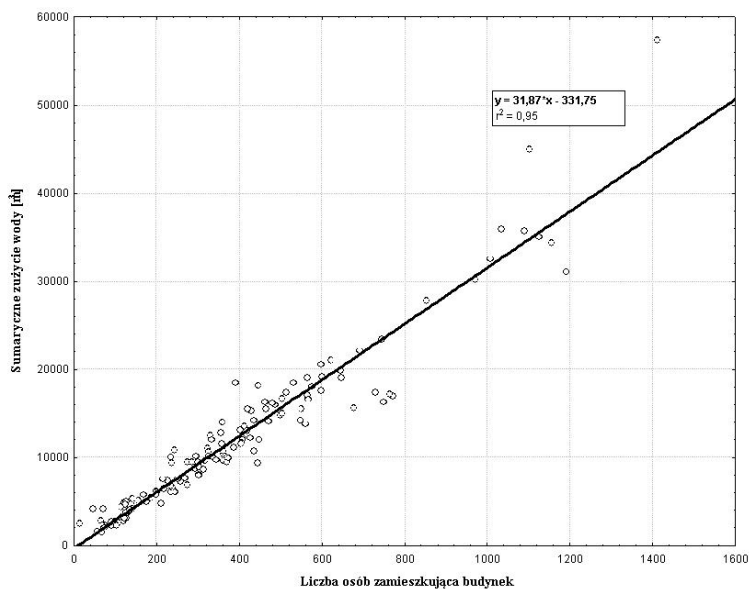
Jak należało przypuszczać sumaryczne zużycie wody w bloku jest ściśle związane z ilością osób w nich zamieszkałych (rysunek 4), natomiast współczynnik c/z nie wykazuje takiej zależności (rysunek 5).



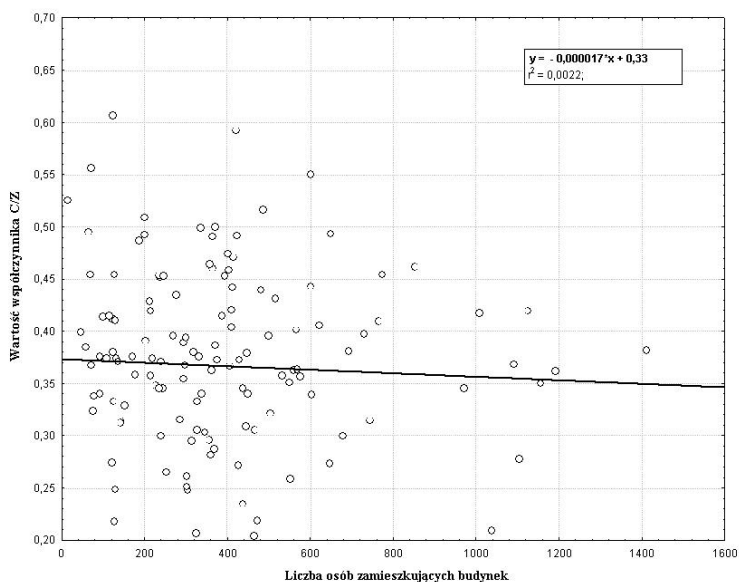
Rys. 2. Wartość współczynnik c/z w poszczególnych lokalach
Fig. 2. Value of H/C ratio in individual flats



Rys. 3. Histogram rozkładu wartości współczynnik c/z
Fig. 3. Histogram of H/C ratio



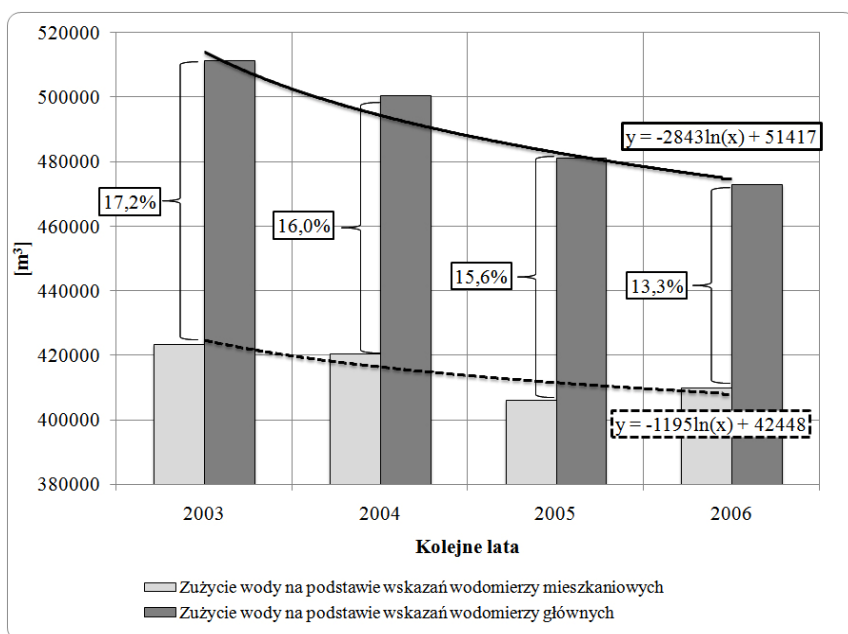
Rys. 4. Zależność sumarycznego zużycia wody od liczby osób zamieszkałych w bloku
Fig. 4. Relation of total water consumption on inhabitants number in apartment block



Rys. 5. Zależność współczynnika c/z od liczby osób zamieszkałych w bloku
Fig. 5. Relation of the H/C ratio on inhabitants number in apartment block

Rozbieżność między wskazaniami wodomierzy

Wielu badaczy uważa [1, 3, 8, 9], iż z punktu widzenia poszukiwania przyczyn rozbieżności między wskazaniami wodomierzy głównych a sumą wskazań wodomierzy mieszkaniowych stale powinno być monitorowane jednostkowe zużycie wody w lokalach oraz wartość współczynnika c/z. Analiza tych dwóch parametrów i ewentualne ich zmiany mogą pozwolić na wykrycie pewnych nieprawidłowości w pracy wodomierzy czy samej instalacji. Na rysunku 6 przedstawiono sumaryczne zużycie wody wskazane przez wodomierze główne oraz wielkość zużycia zmierzonego przez wodomierze mieszkaniowe w latach 2003÷2006.



Rys. 6. Sumaryczne zużycie wody w badanych lokalach w latach 2003÷2006

Fig. 6. Total water consumption in examined flats in 2003÷2006 years

Na podstawie tego rysunku 6 można stwierdzić, iż suma wskazań ilości zużytej wody wskazanej przez wodomierze mieszkaniowe jest o około 15% mniejsza w stosunku do wartości pochodzącej z odczytu wodomierzy głównych. Od 2003 roku można jednocześnie zanotować spadek tych rozbieżności. Na tym etapie badań autorzy nie znajdują w posiadanych danych powodu tych zmian. Jedynym czynnikiem, który się nasuwa na myśl, to coraz częstsze kontrole „stanu” wodomierzy przez inkasentów. Może świadomość, że takie kon-

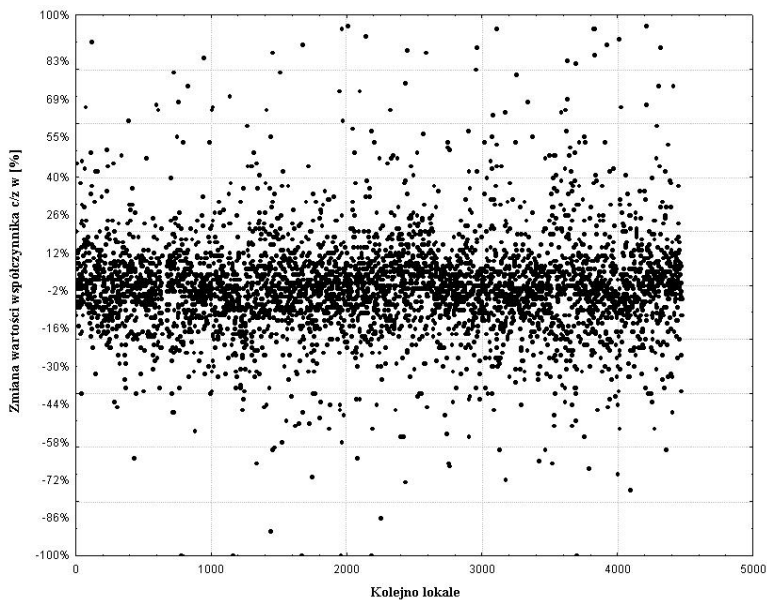
trole są dokonywane przy każdym odczycie zmniejsza ochotę na podjęcie ryzyka związanego z ewentualną ingerencją w pomiar. Ktoś to obserwuje – mogą być złapany.

W związku z tym, iż od kilku lat mówi się o coraz częstszym używaniu przez lokatorów magnesów neodymowych, w celu zakłócenia wskazań wodomierza, MSM w Płocku na przestrzeni marca i maja 2005 r. na wszystkich licznikach zainstalowała wskaźniki pola magnetycznego (przyklejane paski). Na rysunku 7 i 8 przedstawione zostały odpowiednio zmiany zużycia wody oraz współczynnika c/z po zamontowaniu pasków. W celu uśrednienia zużycia wody zostały porównane w stosunku do siebie okresy czerwiec-grudzień odpowiednio 2005 i 2006 r.

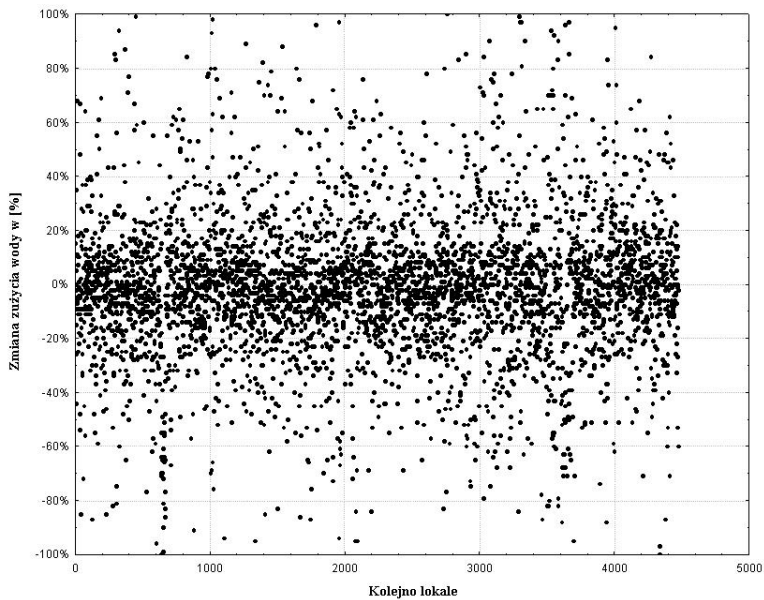
Analizując wykresy przedstawione na rysunku 7 i 8 nie można jednoznacznie powiedzieć, że montażowi pasków towarzyszy jednoznaczny wzrost zużycia wody bądź zmiana współczynnika c/z w badanych lokalach. Analizując dodatkowo histogramy rozkładu powyższych parametrów (nie zamieszczone w artykule) można stwierdzić, iż praktycznie nic się nie zmieniło po założeniu pasków, patrząc z punktu widzenia tych prawie 5 tysięcy lokali. Jeśli zatem ma miejsce używanie magnesów neodymowych, w celu zaburzenia wskazań ilości mierzonej wody, to proceder ten ma charakter marginalny. Należy tu jednak podkreślić, iż jest pewna grupa lokali, w których, po zamontowaniu pasków, nastąpił wyraźny wzrost ilości zużywanej wody oraz uległ zmianie współczynnik c/z. Chcąc dokonać dalszych analiz zostały wyselekcjonowane lokale dla których, po zamontowaniu pasków, odpowiednio:

- a) procentowa zmiana zużycia wody była większa niż 10% (rysunek 9),
- b) współczynnik c/z wzrósł więcej niż 40% (rysunek 10).

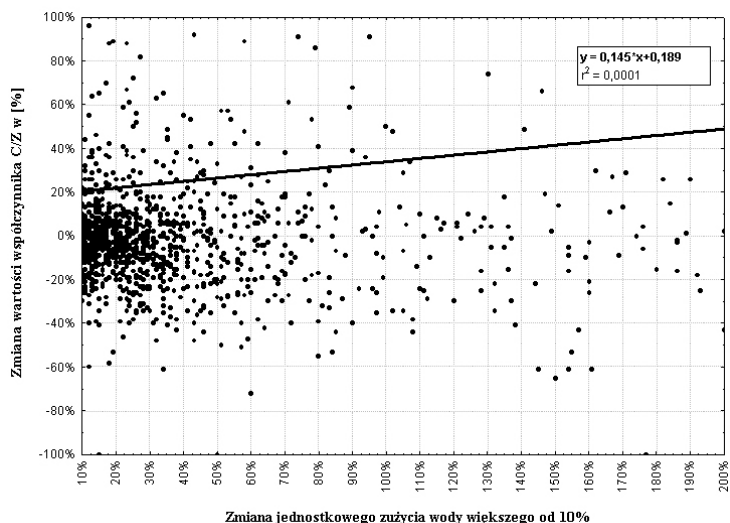
Analizując otrzymane zależności przedstawione na rysunku 9 i 10 nie można powiedzieć, iż odpowiednie zależności są ze sobą skorelowane (są istotnie zależne). Tym samym, po raz kolejny, nasuwa się wniosek, że stosowanie magnesów ma w ramach badanych lokali, można powiedzieć Spółdzielni, marginalne znaczenie. Dla wyselekcjonowanych lokali, w wyżej opisany sposób (rysunek 10) określono dodatkowo wartości jednostkowego zużycia wody. Otrzymane wyniki, z uwzględnieniem liczby osób zameldowanych w lokalu, przedstawiono na rysunku 11. Można stwierdzić, że w lokalach tych jednostkowe zużycie wody jest dużo niższe niż w odpowiednio podobnych. Może być to „cecha indywidualna lokalu” (przywyczajenia, kultura higieniczna i sanitarna) bądź może rzeczywiście pomiar zużywanej wody nie jest prawidłowy (uszkodzony wodomierz, ingerencja w instalację).



Rys. 7. Procentowa zmiana zużycia wody po założeniu pasków
Fig. 7. Percentage change of unit water consumption after putting stripes on

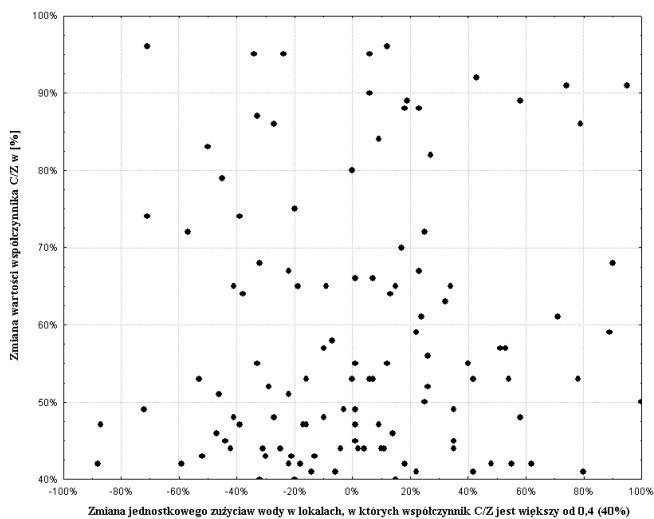


Rys. 8. Procentowa zmiana współczynnika c/z po założeniu pasków
Fig. 8. Percentage change of H/C ratio after putting stripes on



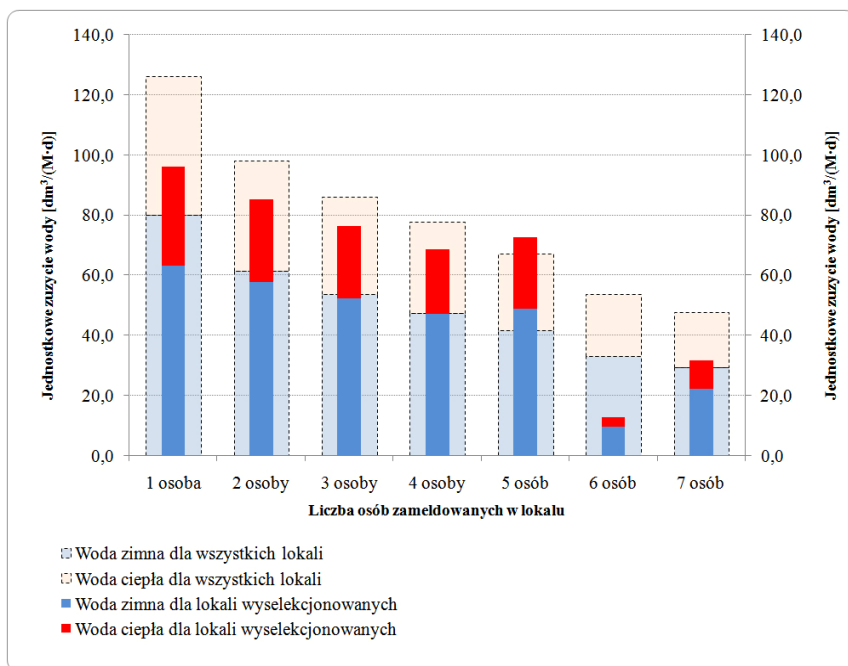
Rys. 9. Procentowe zmiany c/z oraz zużycia wody w lokalach, w który zanotowano zmianę zużycia wody większą niż 10% po zamontowaniu pasków

Fig. 9. Percentage changes of H/C ratio and water consumption in flats, where water consumption change was bigger than 10% after putting stripes on



Rys. 10. Zmiany zużycia wody w lokalach, w których wartość c/z po zamontowaniu pasków wzrosła powyżej 40%

Fig. 10. Changes of unit water consumption in flats, in which H/C ratio after installing stripes grew over the 40%



Rys. 11. Jednostkowe zużycie wody w zależności od liczby osób zameldowanych w mieszkaniu dla lokali, w których zmiana c/z była większa od 40%

Fig. 11. Unit water consumption in dependence on number of inhabitants reported in examined flats, where change of H/C ratio was over 40%

Inwentaryzacja stanu wodomierzy

W wyniku przeprowadzonej inwentaryzacji stanu wodomierzy, szczególnie opisanej w [9, 10], ustalono iż:

- 100% wodomierzy to urządzenia o przepływie nominalnym $q_n=1,5 \text{ m}^3/\text{h}$. Biorąc pod uwagę rzeczywiste wartości zużywanej wody oraz faktyczne przepływy wydaje się, że wodomierze są przewymiarowane, co może powodować, że część zużywanej wody nie jest mierzona, szczególnie przy niższych wartościach przepływu (w obszarze q_{\min}),
- Ponad 75% wszystkich wodomierzy jest zamontowana w pionie, co z kolei ma wpływ na dokładność pomiaru, ponieważ w około 90% produkowanych obecnie liczników wody ten sposób montażu zapewnia tylko klasę mierniczą A,
- W ponad 75% przypadków długość „prostki” przed wodomierzem jest mniejsza od wartości wymaganej. Zgodnie zaś z wymogami producentów długość odcinka prostego przed wodomierzem powinna być nie mniejsza niż 5DN, podobny warunek tylko tyle, że 3DN dotyczy odcinka za licznikiem.

3. Podsumowanie i wnioski końcowe

Dokonana analiza wybranych parametrów opisujących zużycie wody w zabudowie wielorodzinnej z punktu widzenia rozbieżności pomiędzy wskazaniami wodomierzy głównych a sumą wskazań wodomierzy mieszkaniowych pozwala na sformułowanie następujących wniosków:

1. Jednostkowy wskaźnik zużycia wody jest uzależniony od liczby osób korzystających z wody w lokalu i jest niższy niż dane literaturowe obowiązujące np. przy projektowaniu [7]. W przypadku badanych lokali wskaźnik ten osiągnął wartość $91 \text{ dm}^3/\text{Md}$.
2. Określając wartość faktyczną zużycia wody należy uwzględnić strukturę zamieszkania.
3. Rzeczywiste, jednostkowe zużycie wody, według autorów, lepiej odzwierciedla wartość mediany, która wynosi $80 \text{ dm}^3/\text{Md}$.
4. Stosunek wody ciepłej do ogólnie zużywanej, nazywany współczynnikiem c/z , wynosi dla badanych lokali 0,374 i jest zbliżony do wartości literaturowych [3]. Współczynnik ten nie jest skorelowany ani z liczbą osób zameldowanych w lokalu ani z ilością osób zamieszkałych w bloku.
5. Od 2003 roku można zanotować systematyczny spadek rozbieżności pomiędzy wskazaniami wodomierzy głównych a sumą wskazań wodomierzy mieszkaniowych. Nie mniej jednak różnica ta jest na poziomie 15%.
6. Analiza powiązań pomiędzy charakterystycznymi parametrami opisującymi zużycie wody (jednostkowe zużycie, współczynnik c/z , zmiany tych parametrów przed i po zamontowaniu pasków „antymagnetycznych” z uwzględnieniem informacji dotyczących liczby osób zameldowanych w lokalu) pozwalają na stwierdzenie, iż ewentualna liczba lokali, w których występuje ingerencja w pomiar wody, poprzez użycie silnych magnesów, jest najprawdopodobniej niewielka, a wręcz znikoma. Nie mniej jednak zastosowanie metod statystycznych, z uwzględnieniem zachodzących powiązań pomiędzy poszczególnymi parametrami, pozwala na identyfikację tych lokali, w których z punktu widzenia statystycznego ilość zużywanej wody oraz „jakość” (tu rozumiana jako współczynnik c/z) są poniżej normy.
7. Dokonana inwentaryzacja wodomierzy oraz sposobu ich montażu, w oparciu o wiedzę literaturową [1÷3], pozwala na stwierdzenie, iż w głównej mierze o przyczynach omawianych rozbieżności decyduje niewłaściwy sposób montażu liczników oraz ich własności metrologiczne.
8. Konieczne są dalsze badania w tym zakresie z uwzględnieniem chwilowych rozbiorów wody oraz informacji o wpływie ciśnienia na wartość jednostkowego zużycia wody.

Literatura

1. **Tuz P., Gwoździej-Mazur J.:** *Nieprawidłowości działania wodomierzy mieszkaniowych i domowych – identyfikacja i likwidacja przyczyn.* Instal 7-8. 2004.
2. **Koral W.:** *Badania porównawcze wodomierzy różnych średnic instalowanych szeregowo w budynku wielorodzinnym.* Instal 5-6. 2004.
3. **Tuz P., Królikowski A.:** *Wskazania wodomierzy domowych i mieszkaniowych – przyczyny rozbieżności I metody ich bilansowania.* GWiTS 2. 2005.
4. **Sosnowski T. i inni:** *Instalacje wodociągowe i kanalizacyjne.* Instalator Polski. Warszawa 2002.
5. **Serejko G.:** *Analiza zużycia oraz strat wody w zabudowie wielorodzinnej na przykładzie Mazowieckiej Spółdzielni Mieszkaniowej w Płocku.* Praca dyplomowa wykonana pod kierunkiem P. Podwójciego. Politechnika Warszawska WBMiP. Płock 2005.
6. **Kloss-Trębaczkiwicz, Osuch-Pajdzińska E.:** „Czy zużycie wody w gospodarstwach domowych nadal będzie spadać?”. I Konferencja Naukowo-Techniczna Instalacje wodociągowe i kanalizacyjne. Projektowanie – wykonanie – eksploatacja. Dębę 2004.
7. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z 2002 roku w sprawie określenia przeciętnych norm zużycia wody (Dz. U. 2002 Nr 8. Poz. 70).
8. **Biedugnis S., Podwójci P., Serejko G., Smolarkiewicz M.:** *Analiza zużycia wody w zabudowie wielorodzinnej na przykładzie wybranych spółdzielni Mazowsza.* Zeszyty Naukowe Wydz. Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej, Seria Inżynieria Środowiska nr 23. Koszalin 2007.
9. **Biedugnis S., Podwójci P., Serejko G., Smolarkiewicz M.:** *The Analysis of Water Consumption and the Discrepancy Between the Indications of Main Water Meters and the Total of Residential Water Meters on the Example of Chosen Housing Associations from the Mazowsze Region.* Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 16, No. 2A, Part II. Olsztyn 2007.
10. **Chojnacka P.:** *Analiza zużycia i strat wody w budownictwie wielorodzinnym na przykładzie Mazowieckiej Spółdzielni Mieszkaniowej w Płocku w latach 2003-2007.* Praca dyplomowa wykonana pod kierunkiem P. Podwójciego. Politechnika Warszawska WBMiP. Płock 2007.

Analysis of Selected Parameters Describing Water Consumption in Multifamily Buildings from the Point of View of Variances Between Readings of Main Water Meters and Sum of Flat's Water Meters Readings

Abstract

Increasing price of water and its common measuring seem to be the main two reasons of systematic reduction of water consumption in Poland from the beginning of the 90s of the last century. Limiting considerations to multifamily buildings, one can say that sum of flat's water meters readings should be equal to (at least theoretically and in simplification) readings of main water meters. But the practice is quite different. Those variances are very big, even 20-30% and more importantly, they are stopping to be accepted by property stewards and occupants, who as the result of it pay for those differences more frequently in form of additional operating fees.

Many researchers in Poland especially from the last several years are busy with doing that issues trying to find reasons of those variances. Authors of the paper set the task to analyze water consumption in multifamily housing basing on data of *Mazowiecka Spółdzielnia Mieszkaniowa* in Płock (Housing Association) paying special attention to variances between readings of flat's and main water meters. Thus, an attempt has been made to find answer to the question: „If in possessed data originating from 131 blocks of flats inhabited by almost 15,000 inhabitants it is possible to find relation between characteristic parameters describing water consumption and aforesaid variances”. Finding such relations with information on individual in particular apartments can enable potentially (according to opinion of authors) to identify some irregularities in measuring water consumption, which can result in considered variances between readings of main water meters and sum of readings of flat's water meters.

Unit water consumption indicator is dependent on number of inhabitants in the flat and it is bigger than literature reports and standards applied at designing. In case of examined flats indicators value was $91 \text{ dm}^3/\text{Md}$.

Determination of real water consumption should consider also structure of inhabitation.

Real, unit water consumption, according to authors, is better reflected by mediana value, which is $80 \text{ dm}^3/\text{Md}$.

Hot water to total water consumption ratio, called H/C ratio, is 0.374 for examined flats and is close to values reported in literature. This ratio is not in correlation with number of inhabitants of flat neither with number of apartment block inhabitants..

Określenie migracji pozostałości pestycydów i metali ciężkich z mogilników do wód naturalnych

*Katarzyna Ignatowicz
Politechnika Białostocka*

1. Wstęp

Pestycydy są to toksyczne związki chemiczne przeznaczone do zwalczania różnego rodzaju chorób i szkodników. Związki te, będące z założenia związkami toksycznymi mają własności kancerogenne, teratogenne, embriotoxyczne oraz mutagenne. Związki te wykrywane są we wszystkich elementach środowiska przyrodniczego: atmosferze, hydrosferze, geosferze, florze, faunie, nie wyłączając człowieka [3, 9, 16]. W celu określenia stopnia zagrożenia środowiska przyrodniczego pestycydami, niezbędne są wielokierunkowe badania dotyczące dróg ich rozprzestrzeniania się oraz ich wpływu na poszczególne jego elementy. Dzięki tym badaniom znane są zarówno źródła, jak i sposoby migracji tych toksyn w przyrodzie, a także istnieje możliwość rozpoznania najbardziej szkodliwych środków w celu ich ewentualnego wycofania z obrotu lub zastąpienia mniej toksycznymi [1]. Na migracje pestycydów wpływa szereg czynników zewnętrznych oraz własności fizyczno-chemiczne tych związków. Czynniki zewnętrznymi są: temperatura, ilość tlenu, rodzaj gleby, odczyn, wilgotność, nasłonecznienie, prędkość i kierunek wiatru, rodzaj i zabudowa terenu, stopień zalesienia itp. [2, 3, 7, 10, 13, 14, 17]. Wśród własności fizyczno-chemicznych preparatów pestycydowych wymienia się: zdolność ulatniania się, rozpuszczalność w wodzie, podatność na sorpcję i desorpcję cząstek pestycydowych z gleby za pomocą wody [2, 3, 7, 10, 13, 14, 17].

Przeterminowane lub nie wykorzystane stają się odpadami i to odpadami bardzo niebezpiecznymi, które niewłaściwie składowane przedostają się w sposób niekontrolowany do środowiska przyrodniczego powodując zagrożenie wszystkich form życia [1, 7, 9, 14, 16]. W związku z tym stworzono Dekla-

rację Sofijską, w której podkreślono utrzymujący się negatywny wpływ trwałych zanieczyszczeń organicznych, nieprzydatnych środków ochrony roślin i innych związków niebezpiecznych na zdrowie ludzi, środowisko, zwierzęta i zasoby naturalne, takie jak gleba i wody gruntowe i są świadomi konsekwencji ekonomicznych z tym związanych [17]. Nawoływano w niej o przyśpieszenie działań zmierzających do usunięcia trwałych zanieczyszczeń organicznych, nieprzydatnych środków ochrony roślin i innych związków niebezpiecznych. Zaapelowano do rządów oraz organizacji krajowych działających w danym regionie, aby usunięcie trwałych zanieczyszczeń organicznych, nieprzydatnych środków ochrony roślin i innych związków niebezpiecznych stało się działaniem priorytetowym oraz zaapelowano także do Unii Europejskiej oraz innych sponsorów o wspieranie krajowych inicjatyw wdrażających strategię usuwania trwałych zanieczyszczeń organicznych, nieprzydatnych środków ochrony roślin i innych związków niebezpiecznych [17].

Miniona epoka pozostawiła po sobie dziesiątki tysięcy ton nagromadzonych odpadów pestycydowych, które są składowane nieprzerwanie od lat pięćdziesiątych. Zapasy te powstały między innymi w latach siedemdziesiątych kiedy ze względów ekologicznych i toksykologicznych wycofano z obrotu handlowego i stosowania w rolnictwie wiele środków. Przyczyniła się do tego także zła gospodarka środkami ochrony roślin, wadliwa dystrybucja czy niekontrolowany import. Część środków pozostała w magazynach, część umieszczono w mogilnikach, których budowę rozpoczęto w latach siedemdziesiątych w postaci studzienek o głębokości 3-4 m, zbudowanych z kręgów betonowych o średnicy 1-3 m lub też w postaci konstrukcji ceglanych, które po wypełnieniu zasypywano warstwą ziemi grubości około 0,5 m [1, 11]. Według szacunków Ministerstwa Ochrony Środowiska łączna masa odpadów pestycydowych w Polsce może sięgać nawet 60 tysięcy ton. W około 350 mogilnikach zgromadzono 10 tysięcy ton substancji, w tym wiele wysoce toksycznego DDT. Do tej pory nie określono dokładnie ilości i składu nagromadzonych trucizn. Inwentaryzację istniejących mogilników rozpoczął w 1993 roku Instytut Ochrony Roślin w Poznaniu wspólnie z wojewódzkimi inspektorami Inspekcji Ochrony Środowiska i Inspekcji Ochrony Roślin. Zinwentaryzowano dopiero 133 mogilniki znajdujące się na terenie 19 z 49 byłych województw. Największe ilości odpadów znajdują się na terenie byłego województwa szczecińskiego, koszalińskiego, bydgoskiego i toruńskiego. Z dotychczasowych kontroli stanu technicznego mogilników wynika, że najgorsza sytuacja jest na wschodzie Polski. Na terenie byłego województwa białostockiego znajduje się 8 mogilników i 13 magazynów z odpadami pestycydowymi. Do 1998 roku w sprawozdaniach Wojewódzkiego Inspektora Ochrony Środowiska wykazywano co najwyżej 2 mogilniki. Łącznie pod ziemią zgromadzono tu 42 tony odpadów, w tym 6 ton stanowią puste opakowania. Tragicznie sytuacja przedstawia się także w byłym woje-

282 ————— *Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska*

wództwie szczecińskim, gdzie większość składowisk jest na terenach zagrożonych i nawiedzanych przez powodzie. W byłym województwie gdańskim katastrofą ekologiczną grożą zbiorniki w okolicy Wejherowa [1, 6, 11, 12, 15].

Projektując w przeszłości mogilniki nie uwzględniono długotrwałych skutków ich eksploatacji. Lokalizując te magazyny nie brano pod uwagę warunków hydrogeologicznych ani charakterystyki otaczającego terenu, warunków środowiskowych oraz nie prowadzono badań geologicznych, co spowodowało ich posadawianie na utworach geologicznych o dużej przepuszczalności, a niekiedy wręcz na warstwach wodonośnych. Kontrola SANEPID-u stwierdziła, iż 1/3 mogilników nie spełnia warunków lokalizacji. Znajdują się one bliżej niż 300 m od ujęć wody, zbiorników wodnych czy terenów rolniczych. Co najmniej 75 mogilników znajduje się w pobliżu rzek i jezior, 100 sąsiaduje z ujęciami wody pitnej, około 140 znajduje się blisko siedzib ludzkich. Mogilnik odkryto nawet w Chorzowskim Parku Rozrywki. Największym jednak zagrożeniem są magazyny na terenie byłych PGR-ów. Są to zwykle jamy ziemne bez żadnego zabezpieczenia, kontroli i nadzoru. Stan techniczny tych składowisk jest katastrofalny. Dochodzi do emisji toksyn i trucizn do środowiska naturalnego: do gleby, wody i powietrza. W okolicach mogilników skażone są wody gruntowe i powierzchniowe, a przede wszystkim zbiorniki wód podziemnych [7]. W ten sposób chemikalia przenikają do warstw wodonośnych, niejednokrotnie powodując zagrożenie zdrowia i życia ludzi, np. w byłym województwie kaliskim Jaraczewie i Młynowie.



Rys. 1. Mogilnik w gminie Zabłudów

Fig. 1. Burial ground in Zabłudów commune

Według Ministerstwa Środowiska w Polsce znajduje się około 340 mogilników oraz 1000 magazynów, w których składowane są przeterminowane środki ochrony roślin. Spośród 16 składowisk pestycydów na Podlasiu, 7 znajduje się w obszarze zlewni Górnej Narwi, a pozostałe w bezpośrednim sąsiedztwie innych cieków powierzchniowych. Komory większości mogilników są nieszczelne, o czym świadczą wyniki analiz próbek gleb i wody z przeprowadzonych sądownich kontrolnych [6, 8, 12, 15, 17]. Z upływem czasu istnieje także możliwość pogarszania się stanu konstrukcji oraz wystąpienia korozji betonowych bunkrów i betonowych studni, w których zdeponowano przeterminowane pestycydy, a w konsekwencji pojawienie się toksycznego przecieku. Wyciek ten podlega transportowi w wodach podziemnych i następnie w postaci tzw. dopływu podziemnego podlega przechwyceniu przez sieć wód powierzchniowych. Składowiska przeterminowanych pestycydów, nawet po opróżnieniu, jeszcze przez wiele lat będą stanowiły potencjalne źródło zagrożenia i zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego. Nagromadzenie substancji toksycznych w jednym miejscu oraz potwierdzona emisja pestycydów do wód podziemnych powodują poważne zagrożenie środowiska i okolicznych mieszkańców. W mogilniku znajduje się mieszanina różnych substancji, które wchodząc w reakcje dają produkty często bardziej toksyczne i mutagenne od wyjściowych. W okolicy mogilników często nie jest prowadzony monitoring jakości wody, gleby czy powietrza. W związku z tym przeprowadzono analizy próbek wód naturalnych pobranych w okolicach mogilników w celu stwierdzenia możliwości migracji przeterminowanych pestycydów z nieszczelnych, skorodowanych betonowych zbiorników.

2. Materiał i metody badań

Badania przeprowadzono na wybranych obiektach zlokalizowanych w Folwarkach Tylwickich na Podlasiu. Jest to czynny mogilnik zbudowany z trzech zbiorników składających się z betonowych kręgów studziennych izolowanych papą i lepikiem. Analizowane zbiorniki miały następujące objętości: 1,26, 1,8 oraz 1,8 m³. W mogilniku tym zdeponowano 500 kg przeterminowanych pestycydów oraz 10 kg odczynników z Wojewódzkiej Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej Sanepid w Białymstoku. Składowisko to posadowione zostało w piaskach różnoziarnistych i średnioziarnistych, które posiadają dobrą przepuszczalność (współczynnik filtracji $k=10^{-3} - 10^{-4}$ m/s). W takich utworach bez większych trudności mogą migrować wraz z wodami opadowymi wszelkie substancje niebezpieczne wydostające się z nieszczelnych komór. Mogilnik posadowiony jest na głębokości około 1,6 m, przy czym głębokość zalegania wód podziemnych wynosi tu 2 m.

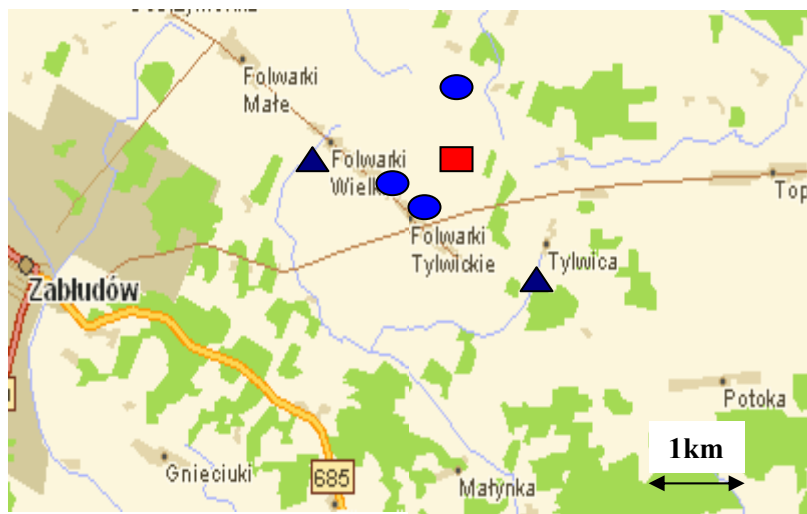
Ujęcie wód powierzchniowych znajduje się w odległości około 4,5 km, zaś gruntowych około 1 km (najbliższa studnia wiercona w odległości 1000 m, zaś studnie kopane 800 m). W pobliżu (około 1,5 km) płynie rzeka Małynka. Mogilniki usytuowane są wśród zarośli bezpośrednio w polu uprawnym, w pobliżu obszarów chronionych i zabudowy zwartej.

W bezpośrednim otoczeniu składowiska przeterminowanych pestycydów przeprowadzono analizy próbek wód naturalnych, między innymi wody spożywanej przez okolicznych mieszkańców. Zgodnie z Dyrektywą 79/869/EWG z dnia 9.10.1979 roku dotyczącą metod poboru i częstotliwości pobierania próbek oraz analizy wód powierzchniowych przeznaczonych do pobierania wody pitnej minimalna częstotliwość poboru próbek przy monitorowaniu zanieczyszczeń pestycydowych w celu ustalenia aktualnego stężenia, wynosi cztery razy w roku z zaznaczeniem monitorowania w okresie stosowania oraz silnych opadów, zaś zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 29.03.2007 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi minimalna częstotliwość pobierania próbek wody do badań przy monitoringu przeglądowym wynosi jeden raz na rok. Analizie na zawartość pozostałości pestycydów poddano wody z ujęcia ze studni wierconej znajdującej się w gospodarstwie produkcji rolnej (4 próbki), z kopanych studni gospodarskich zlokalizowanych we wsi Folwarki Tylwickie (po 4 próbki z dwóch studni) oraz z rzeki Małynki (8 próbek w dwóch punktach). W próbkach pobieranych z poziomu wód gruntowych w obrębie mogilnika, z okolicznych gospodarskich studni kopanych, wód powierzchniowych oznaczono stężenie pestycydów oraz metali ciężkich, które często były komponentami środków ochrony roślin (np. w pestycydach rtęcioorganicznych). Materiał do badań pobierano w 2006 roku. Pobrane, nie przesączone próbki wód zbadano na zawartość 47 biologicznie czynnych substancji aktywnych pochodzących z różnych grup chemicznych pozostałości pestycydów: chloroorganicznych, fosforoorganicznych, pyretroidów, nitrofenoli, triazyn i fenoksykwasów, będących składnikami preparatów najczęściej składowanych (tabela 1). W analizowanych próbkach wody oznaczono także metale ciężkie takie glin, arsen, bor, bar, beryl, bizmut, kadm, kobalt, chrom, miedź, żelazo, gal, rtęć, lit, mangan, molibden, nikiel, ołów, selen, stront, tal, wanad oraz cynk. Wszystkie prace analityczne wykonano zgodnie z obowiązującą metodyką z wykorzystaniem chromatografu gazowego GC/MS/MS 4000 sprzężonego ze spektrofotometrem masowym, chromatografu gazowego AGILENT6890, analizatora węgla organicznego TOC 1200 THERMO-EURO oraz spektrofotometru FAAS Varian.

Tabela 1. Wykaz substancji aktywnych i metody oznaczania w pobranych próbkach wody. (H – herbicydy, IC – insektycydy karbami-
nowe, OC – insektycydy chloroorganiczne, OP – insektycydy fosforoorganiczne, P – pyretroidy, LD – limit detekcji)

Table 1. List of substances determined in water samples (H – herbicides, IC – insecticides carbamate, OC insecticides or-
ganochlorine, OP – organophosphate, P – pyrethroids, LD – limit of detection)

Active substance	Method of detection	LD [mg/dm ³]	Active substance	Method of detection	LD [mg/dm ³]
Atrazine	GC - NP	0.0001	HCB	GC - EC	0.0001
Chlorpropham	GC - NP	0.0006	α - HCH	GC - EC	0.0001
Dichlorprop	GC - EC	0.0038	β - HCH	GC - EC	0.0002
Dinoseb	GC - NP	0.0015	γ - HCH	GC - EC	0.0001
DNOK	GC - NP	0.0010	δ - HCH	GC - EC	0.0001
MCPA	GC - EC	0.0020	Methoxychlor	GC - EC	0.0001
Mecoprop	GC - EC	0.0033	Bromfenvinfos	GC - EC	0.0004
Simazine	GC - NP	0.0001	Chlorfenvinfos	GC - EC	0.0003
2,4 - D	GC - EC	0.0010	Chlorpyrifos	GC - EC	0.0002
Carbaryl	GC - NP	0.0030	Chlorpyrifos - methyl	GC - EC	0.0002
Carbofuran	GC - NP	0.0004	Diazinon	GC - NP	0.0001
Pyrimicarb	GC - NP	0.0001	Dimethoate	GC - NP	0.001
Propoxur	GC - NP	0.0005	Fenthion	GC - NP	0.0002
Chlorfenson	GC - EC	0.0002	Fenitroton	GC - NP	0.0002
p,p' - DDD	GC - EC	0.0002	Heptenophos	GC - NP	0.0004
o,p' - DDT	GC - EC	0.0002	Izofenphos	GC - NP	0.0001
p,p' - DDE	GC - EC	0.0001	Methidation	GC - NP	0.0052
p,p' - DDT	GC - EC	0.0002	Parathion	GC - NP	0.0001
Dieldrine	GC - EC	0.0010	Thiometon	GC - NP	0.0001
DMDT	GC - EC	0.0010	Triazophos	GC - NP	0.0002
endrine	GC - EC	0.0010	Cypermethrin	GC - EC	0.0004
α - β Endosulfan	GC - EC	0.0001	Deltamethrin	GC - EC	0.0005
Endosulfan - sulfate	GC - EC	0.0001	Fenpropathrin	GC - EC	0.0003



Rys. 1. Lokalizacja mogilnika oraz punktów poboru próbek wody

Fig. 1. Location of burial ground and sampling points

■ – Mogilnik / Burial ground

● – Studnie kopane i wiercone / Wells drilled and dug

▲ – Punkty poboru wody z rzeki Małynki / Water saling point from Małynka river

3. Wyniki badań i dyskusja

Przeprowadzone analizy potwierdziły obecność pestycydów w środowisku otaczającym mogilnik w Folwarkach Tyłwickich. Wykryte stężenia pestycydów podano w tabeli 2. Analizowany mogilnik usytuowano na zboczu morfologicznym. Poziom wód gruntowych sięga 1,5-2,0 m. Spływ wód jest zgodny z ukształtowaniem terenu w kierunku doliny rzeki Małynki oraz Supraśli. Analizie na zawartość pozostałości pestycydów poddano wody z ujęcia ze studni wierconych znajdujących się w gospodarstwie produkcji rolnej, z kopanych studni gospodarskich zlokalizowanych we wsi Folwarki Tyłwickie oraz z rzeki Małynki. W badanych próbkach wody stwierdzono obecność 27,66% z 47 badanych substancji aktywnych. Najbardziej zanieczyszczone były próbki wody powierzchniowej z rzeki Małynki, w której stwierdzono występowanie herbicydu MCPA w ilości $23,4 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $10,0 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ mecopropu oraz próbki wody ze studni kopanych. Znaczne stężenie MCPA w rzece można tłumaczyć nie tylko przeciekiem z nieszczelnego mogilnika, ale także spływem powierzchniowym z pól uprawnych po zabiegach agrochemicznych. Analiza pobranych próbek wody ze studni kopanych wykazała ich nieprzydatność do celów spożywczych,

gdyż zgodnie z obowiązującymi normami stężenie pojedynczego pestycydy nie może przekraczać $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, zaś suma wszystkich $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Analizy pestycydów w próbkach wód pobranych ze studni wierconej nie potwierdziły występowania żadnego z 47 oznaczanych pestycydów. Potwierdziło to przypuszczenie, że mogilnik spowodował zanieczyszczenie wód podziemnych pierwszego poziomu wodonośnego oraz wód powierzchniowych.

W mogilniku w Folwarkach Tylwických najwięcej zdeponowano pestycydów z grupy insektycydów chloroorganicznych [11], co odzwierciedla obecność tych toksyn i ich metabolitów w otaczającym środowisku. Bardzo charakterystyczne jest występowanie izomeru p,p'DDT w stężeniu od 0,11 do $0,16 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ oraz γ -HCH (lindan) ($0,15$ - $0,18 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), który jest najtrudniej degradable ze wszystkich metabolitów HCH [18, 19]. Te bardzo toksyczne związki charakteryzują się długim okresem rozkładu i trudno ulegają biodegradacji. Czas rozkładu 95% DDT w środowisku wynosi od 4 do 30 lat, zaś γ -HCH od 3 do 10 lat [1, 3, 9, 16, 17]. Porównywalne wyniki analiz uzyskał Wołkowicz [15] badając wody i gleby w okolicach mogilników w Młynowie, Wagowie, Poznaniu oraz Stobiecki [12] i Morzycka [8] w Wąsocz na Podlasiu.

Tabela 2. Stężenia pestycydów wykrytych w pobranych próbkach
Table 2. Concentration of pesticides determined in water samples

Substancja aktywna	Wartości dopuszczalne w wodzie pitnej	Studnie kopane	Studnie wiercone	Rzeka
	Max concentration [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]			
Atrazine	pojedynczy 0,1 suma 0,5	2,23	nw	3,35
Chlorpropham				1,50
Dinoseb				3,90
MCPA		30,0		23,0
Mecoprop				10,9
Propoxur		0,02		0,03
p,p' - DDD		3,60		
o,p' - DDT		0,25		0,35
p,p' - DDT		0,16		0,20
α - HCH		13,60		
γ - HCH		0,15		0,18
δ - HCH		21,70		
Methoxychlor				0,03

nw – nie wykryto

Tabela 3. Stężenia metali w pobranych próbkach wody
Table 3. Concentration of metals determined in water samples

Parameter	Stężenie w wodzie			
	Wartości dopuszczalne w wodzie pitnej	Studnie kopane	Studnie wiercone	Rzeka
pH	6,5-9,5	7,94	7,28	7,88
Conduct [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	2500	527	477	596
TOC [mg/dm^3]	5,0	22,46	20,10	15,28
Metal [mg/dm^3]				
Ag	0,010	0,00833	0,08218	<0,002
Al	0,200	0,02585	<0,01	0,076
As	0,010	<0,02	<0,02	<0,02
B	1,000	0,15690	<0,05	<0,05
Ba	-	0,02705	0,03424	0,03108
Be	-	<0,003	<0,003	<0,003
Bi	-	<0,010	<0,010	<0,010
Cd	0,005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Co	-	<0,002	<0,002	<0,002
Cr	-	<0,002	<0,002	<0,002
Cu	2,000	<0,002	<0,002	<0,002
Fe	0,200	0,2526	0,0381	0,0834
Ga	-	<0,006	<0,006	<0006
Hg	0,001	0,00018	0,00002	0,00025
Li	-	0,01752	0,00693	0,00136
Mn	0,050	0,32813	0,05487	0,0044
Mo	-	<0,005	<0,005	<0,005
Ni	0,020	<0,002	<0,002	<0,002
Pb	0,025	<0,00027	<0,00027	<0,00027
Se	-	<0,03	<0,03	<003
Sr	0,010	0,59959	0,1027	0,125
Tl	-	<0,010	<0,010	<0,010
V	-	<0,002	<0,002	<0,002
Zn	-	0,11858	1,4257	<0,020

W pobranych próbkach wody wykonano także oznaczenia wybranych parametrów fizyczno-chemicznych oraz analizy metali ciężkich (tabela 3). Uzyskane wyniki nie wykazały generalnie istnienia podwyższonych wartości stężeń zarówno oznaczanych parametrów fizycznych (pH, przewodność) jak i poszczególnych metali. Zdecydowanie przekroczone zostały normy wody pitnej w pobranych próbkach wody ze studni wierconych i kopanych dotyczące zawartości substancji organicznych TOC (OWO) oraz manganu (tabela 3), a także żelaza i strontu w próbkach wody ze studni kopanych oraz srebra i strontu w próbkach wody ze studni wierconych.

4. Podsumowanie

Na podstawie uzyskanych wyników analiz można przypuszczać, że w ciągu minionych lat nastąpiła korozja betonowych ścian mogilnika i dochodzi do emisji zanieczyszczeń do otaczającego środowiska przyrodniczego. Stwierdzono, że wody w pobliskich studniach kopanych nie nadają się do spożycia przez ludzi ze względu na zawartość pestycydów, manganu i strontu wielokrotnie przekraczającą wartość dopuszczalną oraz dużą ilość związków węgla oznaczanego jako OWO. Należało by podjąć kroki mające na celu poprawę jakości wody pitnej poprzez zastosowanie systemu oczyszczania wody, a także zatrzymanie dalszej emisji toksyn z mogilnika do środowiska poprzez likwidację mogilnika oraz stworzenie barier ochronnych.

Literatura

1. **Biziuk M.:** *Pestycydy. Występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie*. WNT, Warszawa 2001.
2. **Croll B.T.:** *Pesticides in surface waters and groundwaters*. „Journal of The Institution of Water And Environmental Management” 1991 v 5 (4).
3. **Feng K., Yu B.Y., Ge D.M., Wong M.H., Wang X.C., Cao Z.H.:** *Organochlorine pesticide (DDT and HCH) residues in the Taihu Lake Region and its movement in soil-water system – I. Field survey of DDT and HCH residues in ecosystem of the region* Chemosphere, vol 50(6), 2003, pp. 683-687(5).
4. **Foster S.S.D., Chilton P.J., Stuart M.E.:** *Mechanisms of groundwater pollution by pesticides*. Journal of The Institution of Water And Environmental Management 5(2), 1991.
5. <http://www.fws.gov/endangered/i/b/msab0h.html>.
6. **Ignatowicz K.:** *Evaluation of pesticide remains and heavy metals concentrations near burial grounds*. Polish Journal of Environmental Studies Vol. 16, 2007.
7. **Jankowska M.:** *Występowanie pestycydów w wodach naturalnych*. „Ochrona Środowiska” 1998 nr 1.

8. **Morzycka B.:** *Influence of burial grounds on the environment on the basis of examining water samples from water intakes and farm wells from the vicinity of burial grounds in podlaskie voivodship.* Report, Plant Protection Institute, Poznań 2001, 2002.
9. National Report on Exposure to Environmental Chemicals. Centers for Disease Control and Prevention 2005.
10. **Schulhof P.:** *Pesticides in water: a real problem or not?* „PCM Ponts et chaussées et mines”. 1990 v. 88 nr 11.
11. **Siłowski A.:** *Iwentyzacja odpadów środków ochrony roślin Mat. IOR, projekt w ramach Projektu GEF w Polsce, 1999.*
12. **Stobiecki S.:** *Raport z badania próbek wód i gleby pobranych z terenu wokół mogiłników w Wąsoczcu.* IOR w Poznaniu. TSD w Białymstoku, Białystok 2002.
13. USDA, Pesticide Data Program Annual Summary Calendar Year 2005, November 2006.
14. **Witczak S., Adamczyk A.:** *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania.* Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1995.
15. **Wolkowicz S., Wolkowicz W., Choromański D.:** *Badanie wpływu przeterminowanych środków ochrony roślin (mogiłników) na środowisko geologiczne (III etap).* Państwowy Instytut Geologiczny. Warszawa 2003.
16. World Health Organization. Vector Control - Methods for Use by Individuals and Communities. Lice. Retrieved on 2006-03-15, 1997.
17. 8th International HCH and Pesticides Forum Sofia, Bułgaria 26-28.05.2005.

Assessment of Migration of Waste Pesticides and Heavy Metals from Burial Grounds into Natural Waters

Abstract

Pesticides are this toxic chemical compounds destined for fighting various kind of diseases and pests. These compounds, being toxic have carcinogenic, teratogenic, embrionotoxic and mutagenic properties. These compounds are detected in all elements of natural environment: atmosphere, hydrosphere, geosphere, flora, fauna, including human being.

Overdue or not used pesticides become very dangerous waste which stored improperly causing threat for all kinds of life, penetrating in the uncontrolled way to the natural environment. The Sophia Declaration in which still lasting negative influence of durable organic pollutants, useless plants protection products and other compounds dangerous for people health, environment, animals and natural supplies, such as soil and ground waters was underlined, and that we should be aware of economical consequences connected with this.

Total amount pesticide wastes in Poland may even reach 60 thousands tons according to the Ministry of Environment Protection. 10 thousands tons of substance were accumulated in about 350 burial grounds, including a lot of extremely toxic DDT. Exact quantity and composition of cumulated poisons were not qualified until now.

The purpose of the work was to evaluate the state of waters and soils in the vicinity of burial grounds in Folwarki Tylwickie. The investigated material were water samples from bored wells, dug wells, water intakes from the vicinity of the burial grounds.

Investigations were conducted on chosen objects situated in Folwarki Tylwickie in Podlasie. This burial ground is in operation. It consists of three reservoirs may of concrete well rings isolated with asphalt glue and roofing paper. Analyzed reservoirs had following volumes: 1.26, 1.8 and 1.8 m³. This burial ground stores 500 kg of overdue pesticides and 10 kg of reagents. Superficial water intake is located about 4,5 km, ground water intake about 1 km (the closest drilled well 1000 m, meanwhile dug wells 800 m) from burial ground. Małynka river flows nearby (about 1,5 km). Burial ground is situated in thickets directly within under cultivation field, near protected areas and the compact buildings.

In direct neighborhood of the burial ground of overdue pesticides analyses of samples of natural waters were carried out. Water samples from drilled well located in agricultural production household (4 samples), from dug wells located in Folwarki Tylwickie village (4 samples from each of two wells) and from Małynka river (8 samples in two points) were analyzed for remains of pesticides content.

About 47 biologically active index substances were chosen for monitoring. Among identified pesticides in the examined waters the dominant ones were chloroorganic insecticides which are most durable, and their metabolites.

Conducted analyses confirmed the presence of pesticides in the environment surrounding burial ground in Folwarki Tylwickie. Detected concentrations of pesticides are given in table 2.

The presence 27.66% from 47 studied active substances was affirmed in examined samples of water. Samples of superficial water from Małynka river and samples from dug wells were the most polluted. Presence of MCPA herbicide in quantity of 23.4 µg/dm³ and 10.0 µg/dm³ of mecoprope was determined. Considerable concentration of MCPA in the river may be explained not only by the leakage from burial ground, but also by superficial inflow from cultivated grounds after agrochemical activities. Analysis of water samples taken from dug wells showed their uselessness for drinking purposes, because according to valid standards the concentration of single pesticide may not exceed 0.1 µg/dm³, and sum of all 0.5 µg/dm³. Analyses of pesticides in water samples taken from drilled well did not confirm the occurrence of any from 47 determined pesticides. This confirmed presumption that burial ground had caused pollution of the first water-bearing level of underground waters and superficial waters.

It is necessary to undertake steps in order to improve quality of drinking water using the system water treatment, and also to stop leakage of toxins from burial ground to environment by liquidation of burial ground and building of protective barriers.

Badania osadów dennych w rejonie granicznych meandrów Górnej Odry

Robert Kasperek

Uniwersytet Przyrodniczy, Wrocław

Czesława Rosik-Dulewska

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze

Mirosław Wiatkowski

Uniwersytet Opolski

1. Wstęp

Większość docierających do wód powierzchniowych zanieczyszczeń nieorganicznych, w tym metali ciężkich oraz toksycznych związków organicznych o małej rozpuszczalności i trudno ulegających degradacji, w końcowym etapie migracji zatrzymywana jest w osadach dennych. Szczególnie wysokie zawartości zanieczyszczeń wykrywane są w pobliżu antropogenicznych źródeł zanieczyszczenia. Wzrost zawartości zanieczyszczeń w osadach dennych powodowany jest również depozycją z atmosfery (ołów, arsen, kadm i rtęć) oraz przez spływ powierzchniowy z terenów zurbanizowanych (metale ciężkie, WWA) i rolniczych (arsen, rtęć, pestycydy). Osady o wysokiej zawartości szkodliwych składników mogą być źródłem zanieczyszczenia. Na wskutek wezbrań lub działalności człowieka (transport, odmulanie, wydobywanie kruszywa) następuje przemieszczanie się osadów dennych do wyższych warstw wody, a tym samym narażenie organizmów wodnych na ich działanie. W wyniku zachodzących w wodzie procesów chemicznych i biochemicznych część szkodliwych składników zawartych w osadach może ulegać ponownemu „uruchomieniu” do wody i być pobierana przez organizmy żywe. Podczas powodzi zanieczyszczone osady są transportowane w dół rzeki i odkładane w innych miejscach, gdzie wcześniej nie stwierdzono zanieczyszczeń. Rumowisko denne nie tylko magazynuje toksyczne zanieczyszczenia, ale także stanowi integralną część środowiska wodnego oraz jest miejscem bytowania, odżywiania i rozm-

nażania organizmów żywych. Ujemne oddziaływanie zanieczyszczonych osadów na organizmy żyjące w nich lub w pobliżu dna, może występować nawet wówczas, kiedy poziom zanieczyszczeń w wodzie ponad osadami odpowiada kryteriom jakości. Badania bentosu wykazały, że zanieczyszczone osady mogą powodować ostre i chroniczne zatrucia organizmów wodnych, a w szczególności ryb. Zanieczyszczone osady wpływają na redukcję wielu gatunków fauny wodnej mających znaczenie użytkowe i ekologiczne (ślimaki, kraby, ryby). Mogą również wpływać na zaburzenie naturalnej konkurencyjności.

Rumowisko denne jest ważnym elementem ekosystemów wodnych, bardzo przydatnym do kontrolowania jakości środowiska wód powierzchniowych poprzez badania zanieczyszczeń m.in. metalami ciężkimi, jak i szkodliwymi związkami organicznymi.

W Polsce badania geochemiczne osadów dennych są prowadzone od początku lat 90-tych ubiegłego stulecia na zlecenie Inspekcji Ochrony Środowiska. Osady rzeczne są badane w ramach sieci monitoringu w 300 punktach pomiarowych, m.in. na Górnjej Odrze w Chałupkach. Próbkę osadów do badań pobierane są w okresie letnim ze strefy brzegowej w miejscach, gdzie następuje osadzanie się drobnoziarnistego rumowiska (zawieszonoego i unoszonego).

2. Charakterystyka badanego odcinka rzeki Odry

Na odcinku Odry między Chałupkami-Bohuminem (km 20,0) a ujściem Olzy (km 27,7) występuje 7 meandrów. Po powodzi w 1967 r. nastąpiło przebrwanie meandra nr IV, który obecnie tworzy starorzecze i jest odcięty od dopływu wody. Sytuacja z lat 60-tych powtórzyła się po powodzi w 1997 r. w obrębie meandra nr I (rysunek 1). Prawy brzeg Odry został przerwany i utworzyła się nowa odnoga rzeki. Obecnie pierwotne koryto rzeki, w obrębie tego meandra, staje się starorzeczem i w niedługim czasie zostanie praktycznie odcięte od dopływu wody. W starorzeczu mają miejsce intensywne procesy erozyjno-sedymentacyjne związane z intensywnym przemieszczaniem się materiału dennego. Wynikiem tych procesów jest wymywanie dużych ilości materiału dennego, a w efekcie intensywne i niekorzystne obniżanie się dna rzeki, poniżej granicznych mostów w Chałupkach-Bohuminie, powstawanie wysp i odsypisk, wyrw na brzegach oraz tworzenie obrukowania dna. W efekcie koryto rzeki Odry ciągle zmienia swój kształt i geometrię, długość i przebieg trasy, a to z kolei wpływa na zmianę oporów ruchu i hydraulikę koryta poniżej mostów oraz w obrębie meandrów. Z badań wynika, że dno Odry na tym odcinku zbudowane jest z materiału wielofrakcyjnego, który wywołuje znaczną zmienność oporów ruchu. Przyjęcie jednej uśrednionej wartości średnicy materiału dennego unieumożliwia poprawne określenie warunków przepływu wody i rumowiska oraz ich interakcję. Obecnie obszar ten jest prawnie chroniony na mocy Rozporządzenia Wojewody Śląskiego z 2004 r. [3].

Inny ważny problem jaki powstał na odcinku Odry między Chałupkami a ujściem Olzy dotyczy granicy między Polską i Republiką Czeską. Przerwanie dwóch unikalnych granicznych meandrów i zmiana linii środkowej oraz trasy koryta rzeki spowodowało problemy dotyczące linii granicznej i własności terenów między starą a nową linią graniczną. Należy również pamiętać, że odcinek ten znajduje się na bardzo ważnym węźle komunikacji drogowej i wodnej. Od wielu lat rozważane jest połączenie Odry z Dunajem w dwóch wariantach: doliną górnej Odry przez Bohumin i Ostrawę lub doliną prawobrzeżnej Olzy.

Badany odcinek Odry położony jest poniżej granicznych mostów w Chałupkach (rysunek 1). Odznacza się on dużym wahaniem przepływów oraz nagle pojawiającymi się wezbraniem, wywołującymi intensywne procesy rzeczne. W środkowej jego części występują unikalne meandry o dużym znaczeniu ekologicznym. Powyżej i poniżej odcinka meandrującego Odra jest obwałowana i charakteryzuje się silną zabudową. Znajdują się tu dwa mosty deformujące warunki przepływu:

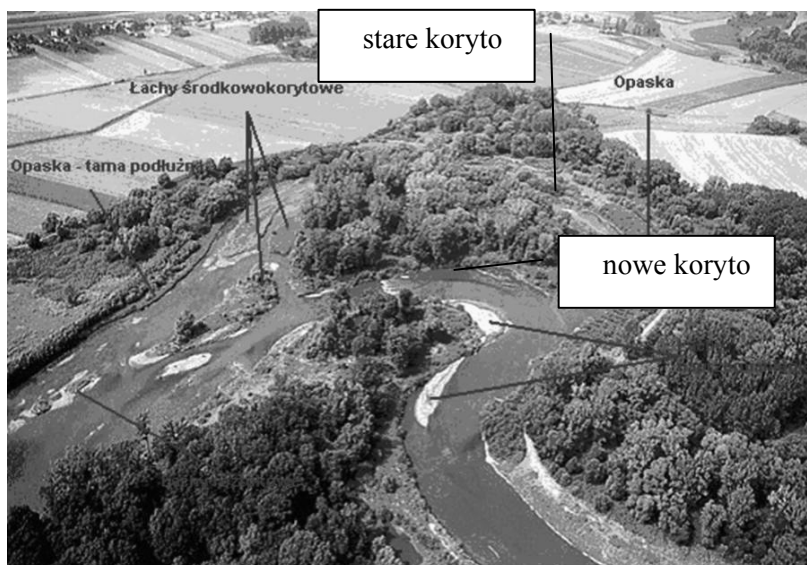
- most drogowy w Chałupkach-Bohuminie (km 20,533), który podczas powodzi w 1997 r. pracował pod ciśnieniem (rzędna spodu konstrukcji 199,70 m npm Kr),
- most kolejowy w Chałupkach-Bohuminie (km 20,020), który w 1997 r. został zniszczony przez powódź (rzędna spodu konstrukcji 201,00 m npm Kr).

Za małe tzw. światło mostów oraz ograniczona ich przepustowość hydrauliczna (szczególnie mostu drogowego) wywołują niekorzystne procesy i skutki podczas powodzi na odcinkach rzeki znajdujących się poniżej tych budowli. Podczas trwania przepływów niskich i średnich mieszczących się w korycie właściwym Odry zmiany nie są istotne, a ich dynamika jest niewielka.

Aktualnie został wybudowany nowy most drogowy w Chałupkach-Bohuminie (km 20,065) o większym świetle (232,2 m) i przepustowości ($Q_{1\%}=1390 \text{ m}^3/\text{s}$ i $Q_{0,5\%}=1569 \text{ m}^3/\text{s}$).

Podczas przejścia wód powodziowych na odcinku Górnej Odry następuje koncentracja strumienia, jego intensywne dławienie oraz lokalne zwiększenie prędkości poniżej mostów. W efekcie tego ma miejsce erodowanie dna i wymywanie znacznych ilości rumowiska przemieszczającego się w dół rzeki, które tworząc naturalne przeszkody w postaci odsypisk piaszczysto-żwirowych pogarsza warunki hydrauliczne i utrudnia odpływ wód. Oprócz „wąskiego gardła” na Odrze Górskiej w postaci mostu, który komplikuje przepływ wody należy tu również odnotować brak obwałowania na całej długości meandrującego odcinka rzeki. Poniżej obwałowanego odcinka Odry następuje nagle rozlanie się wody na tereny zalewowe i znaczne zmniejszenie prędkości wody w przekroju poprzecznym. Skutkiem tego jest wzmożona sedymentacja cząstek stałych na wlocie do odcinka meandrującego oraz tworzenie się wysp i ich intensywne nadbudowywanie w górę rzeki ku mostom granicznym w Chałupkach.

W tej sytuacji dynamika procesów morfologicznych rzeki (sedymentacja, obniżanie się dna, abrazja, przerwy i wyrwy na brzegach) jest wysoka, a zmiany w zakresie kształtu, długości i przebiegu trasy są znaczne. Tylko w wyniku przejścia powodzi na Odrze w latach 1966 i 1997 r. nastąpiło 2-krotne przerwanie meandrów, skrócenie biegu rzeki o ponad 1 km, oraz wzrost spadku podłużnego w nowym korycie ponad dwukrotnie, z 0,7 ‰ do 1,6 ‰ (wzrost średniej prędkości przepływu o ok. 1,5 raza). Podczas trwania przepływów średnich SSQ prędkość wzrasta z 0,8 m/s do 1,2 m/s, a przy przepływach większych powyżej 150 m³/s prędkość wzrasta z 1,5 m/s do 2,25 m/s. Prędkości dopuszczalne nierozmywające dla gruntów niespoistych wynoszą: piaski 0,55 – 0,65 m/s, żwiry 0,65 – 1,2 m/s, otoczaki 1,2 – 2,4 m/s, kamienie 2,4 – 3,9 m/s, głazy ponad 3,9 m/s. Z porównania prędkości średnich i prędkości nierozmywających wynika, że przy przepływach $Q=44$ m³/s są poruszane piaski i żwiry, a przy $Q \geq 150$ m³/s zaczynają przemieszczać się także otoczaki i kamienie.



Rys. 1. Rzeka Odra, meander nr I
Fig. 1. Odra river, meander No. I

3. Materiał denny Odry

Budowa geologiczna doliny Odry jest względnie jednorodna [4]. Obecnie koryto rzeki jest wcięte w osady rozległej terasy, która rozciąga się kilkukilometrowym pasem. Pod powierzchnią terasy występuje 2÷3-metrowy pokład mady ilastej, trudno erodowalnego osadu o barwie ciemnobrunatnej. Ten ilasty

utwór powstał w efekcie holocenijskich wylewów wód powodziowych Odry na terasę. W nowym korycie rzeki mada ilasta została obecnie wyerodowana, a istniejący tam próg (poniżej którego powstaje bardzo wyraźny odskok hydrauliczny) tworzą piaski mułowe z dodatkiem części organicznych. Przy korycie Odry znajdują się aluwia korytowe, bardziej gruboziarniste od ilastych mad pozakorytowych. Są to: piaski mułowe, piaski, niekiedy mady piaszczyste barwy szarej. Pod madą występuje pokład piasku o grubości od 1 m do 2 m. Najniższe ogniwo osadów rzecznych w dolinie Odry górskiej stanowią żwiry piaszczyste wieku plejstocenijskiego o grubości 5÷10 m.

Z wcześniejszych badań wynika, że dno koryta Odry prowadzącego główny przepływ na odcinku od Chałupek do ujścia Olzy zbudowane było z materiału wielofrakcyjnego tj. piasków, żwirów i otoczków o przeciętnej średnicy $d_{50} = 12 \div 15$ mm, przy czym dominującą frakcją był żwir (40 % - 70 %). Frakcja piaszczysta wprawiana jest w ruch już przy przepływach niższych od średnich, frakcja żwirowa przy wystąpieniu powodzi, a otoczki podczas przepływów katastrofalnych.

Na podstawie aktualnie przeprowadzonych badań terenowych stwierdzono, że:

- odcinek rzeki tuż powyżej meandrów charakteryzuje się silnym obrukowaniem dna o przeciętnej średnicy rumowiska dochodzącej do 20 mm i maksymalnej rzędu kilkudziesięciu mm,
- przed wlotem do meandrów oraz w starym korycie istnieją wyspy zbudowane z namulów rzecznych. Wstępne oceny wykazują, że dynamika ich tworzenia jest bardzo wysoka.

Autorzy pobrali również grunty spoiste i częściowo spoiste zalegające w starorzeczu meandra nr I (rysunek 2). Cechy fizyczne badanych namulów określono metodami stosowanymi w mechanice gruntów. Podstawowymi parametrami opisującymi cechy fizyczne badanych materiałów, ważnymi również z reologicznego punktu widzenia są:

- gęstość szkieletu gruntowego ρ_s (g/cm^3),
- skład ziarnowy,
- wilgotność naturalna W_{nat} (%),
- stężenie objętościowe c_v (%).

Do badań pobrane zostały cztery próbki gruntu w rejonie linii brzegowej rzeki. Próbki nr 1 i 2 pochodzą z namulów znajdujących się pod zwierciadłem wody z głębokości około 20 cm poniżej dna. Próbki nr 3 i 4 pobrano z warstw gruntu zalegających powyżej linii brzegowej z głębokości około 30 cm. Wybrane podstawowe parametry fizyczne badanych osadów podano w tabeli 1 [1].



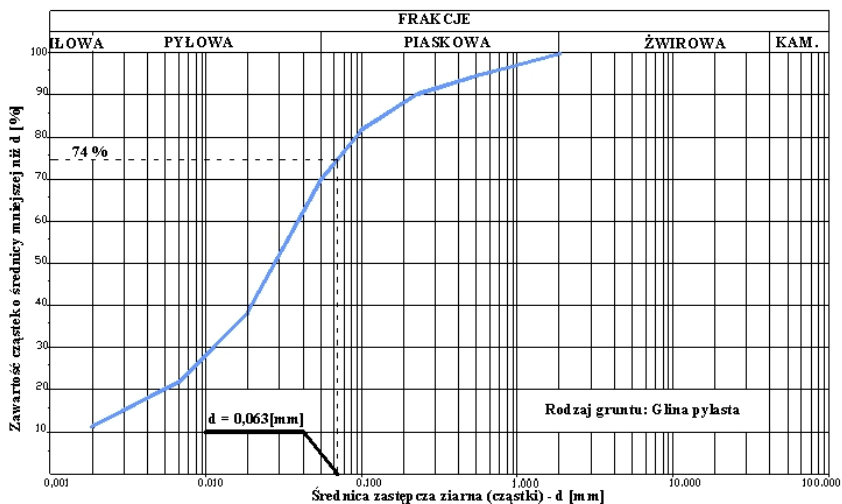
Rys. 2. Osady denne ze starorzecza Odry, meander nr I

Fig. 2. Bottom sediments from old Odra river bed, meander No. I

Tabela 1. Podstawowe parametry fizyczne badanych namulów

Table 1. Basic physical parameters of studied muds

Próbka Sample	Wilgotność naturalna Natural water content	Stężenie objętościowe Volume concentration	Gęstość cząstek stałych Solid density
	W [%]	C _v [%]	ρ _s [g/cm ³]
1	55,00	24,78	2,48
2	52,08	26,94	2,49
3	38,66	38,53	2,53
4	40,77	36,39	2,54



Rys. 3. Krzywa ziarnowa osadów z meandra nr I, Górna Odra (km 21,3)

Fig. 3. Sieve curve of deposits from meander No. I, Upper Odra river (km 21,3)

Analiza składu ziarnowego namułu wykazała, że dominującą frakcją jest frakcja pyłowa ($0,002 < d < 0,05$ mm) której zawartość sięga 59%. Frakcja ilowa $d < 0,002$ mm stanowi 11% zawartości, co daje łączną zawartość cząstek o średnicy $d < 0,05$ mm równą 70%. Zawartość cząstek o średnicy $d > 0,05$ mm (piaski) wynosi 30%. Łączna zawartość cząstek o średnicach $d \leq 0,063$ mm sięga 74%. Średnica d_{50} badanego namułu wynosi $d_{50} = 0,029$ mm. Wg klasyfikacji gruntoznawczej jest to glina pylasta (rysunek 3).

4. Badania i ocena geochemiczna osadów Odry

O składzie chemicznym osadów decyduje wiele czynników: budowa geomorfologiczna zlewni, warunki klimatyczne oraz naturalne procesy zachodzące w wodzie, które prowadzą do sedymentacji zawieszin i adsorpcji zanieczyszczeń, oraz powodują akumulację pierwiastków i związków chemicznych o małej rozpuszczalności. W osadach nie zanieczyszczonych zawartość metali ciężkich nie przekracza na ogół kilkunastu ppm. Próbkę osadów dennych pobierane są do badań raz w roku ze strefy koryta rzecznej, gdzie następuje deponowanie materiału zawieszony i unoszonego. Ze względu na ich duże zróżnicowanie w zakresie składu granulometrycznego do oznaczeń chemicznych wykorzystywana jest frakcja ziarnowa $d < 0,2$ mm, która najlepiej odzwierciedla koncentrację pierwiastków śladowych (Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sr, V, Zn) i pierwiastków wchodzących w skład faz zatrzymujących zanieczyszczenia w osadach wodnych (Ca, Mg, Fe, P, S i ogólny węgiel organiczny). Ze względu na brak prawnie obowiązujących kryteriów jakości osadów dennych w Polsce, na potrzeby ich monitoringu stosuje się kryteria geochemiczne. Umożliwiają one ocenę stężenia zanieczyszczeń metalami w odniesieniu do wartości tła geochemicznego, czyli naturalnej zawartości pierwiastków spotykanych w osadach niezanieczyszczonych.

Badania geochemiczne osadów dennych w Górnej Odry w rejonie granicznych polsko-czeskich meandrów, były wykonywane w Chałupkach (km 20) w ramach „Programu Państwowego Monitoringu Środowiska dla województwa śląskiego na lata 1991-1999, 2002-2005” [2]. Badania w sieci krajowej wykonywał Państwowy Instytut Geologiczny. Program pomiarowy obejmował oznaczenia we frakcjach mniejszych od 0,2 mm stężeń w/w pierwiastków śladowych oraz zawartość piętnastu WWA.

Okres 1991-1998

W latach 1991-1998 w osadach pobranych z Odry w Chałupkach stwierdzono podwyższone zawartości baru i cynku, przekraczające 200 ppm [2].

Okres 2002-2005

Osady rzeczne rzeki Odry w przekroju Chałupki w 2002 roku wykazywały wysokie stężenia metali ciężkich: ołów 50 ppm, bar 300 ppm. Niskie stę-

żenia zanotowano w przypadku kadmu (poniżej 0,5 ppm). Stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) wyniosły: suma A (suma 3-pierścieniowych WWA: acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen) 0,5 ppm, suma B (suma 4-pierścieniowych WWA: fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen) 1,8 ppm, suma C (suma 5-pierścieniowych WWA: benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(e)Epirem, benzo(a)piren, terylen, dibenzo(ah)antracen) 1,1 ppm i suma EPA (suma A, B, C i D) 3,6 ppm.

W roku 2003 osady Odry w miejscowości Chałupki charakteryzowały się następującymi wartościami metali: arsen 7 ppm, kadm poniżej 0,5 ppm, chrom 19 ppm, cynk 162 ppm. Stężenia WWA obliczonych jako suma A, B, C, D (suma 6-pierścieniowych WWA: indenol ((1,2,3-c,d)piren, benzo(ghi)perylene) oraz EPA w tych osadach w 2003 r. nie przekroczyły 2 ppm.

Osady Odry w roku 2004 charakteryzowały się wysokimi stężeniami baru (659 ppm). Zawartość pozostałych metali wyniosła: kadm 0,5 ppm, ołów 60 ppm, miedź 40 ppm, rtęć 0,38 ppm. Stężenia WWA kształtowały się następująco: suma A 1,5 ppm, suma B 3,6 ppm, suma C 1,8 ppm, suma D 0,7 ppm i całkowita 7,7 ppm.

W roku 2005, podobnie jak w latach poprzednich, w najwyższych stężeniach wielokrotnie przekraczających średnią geometryczną wystąpił arsen, którego maksymalne stężenie wyniosło 60 ppm. Ponadto wysokie stężenia zanotowano dla pierwiastków: bar, kadm, arsen i rtęć [2]. Suma wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w 2005 roku, w badanych osadach, wynosiła 53,65 ppm [2].

5. Wnioski

- Powódź w 1967 r. spowodowała przerwanie meandra nr IV w Odrze i powstanie starorzecza. Po 30 latach podczas powodzi w 1997 r. nastąpiło również przerwanie meandra nr I i utworzenie się nowego koryta, starorzecza zamulanego sukcesywnie przez spoiste osady oraz wyspy.
- Niewystarczające światło oraz przepustowość mostu drogowego w Chałupkach wywołały intensywną erozję denną oraz osadzanie się dużych ilości rumowiska na wlocie do starego koryta Odry. Na odcinku Odry poniżej mostów w Chałupkach oraz w meandrze nr I nastąpiła zmiana hydrauliki strumienia. Trasa i geometria koryta rzeki zmieniły się. Dno rzeki po powodzi w 1997 r. obniżyło się o około 3 m.
- Dno rzeki powyżej meandra nr I jest obecnie obrukowane i stabilne. Wskutek intensywnych procesów erozyjno-sedymentacyjnych nastąpił bujny rozwój ekosystemu rzecznej doliny meandrującej Odry.

- Badane namuły są charakterystyczne dla rumowiska unoszonego i zawieszzonego, w którym dominują cząstki o średnicy $d < 0.05$ mm. W przypadku badanych osadów łączna zawartość cząstek o średnicy $d < 0,05$ mm wynosi około 70%.
- Badania gęstości rumowiska wykazały nieznaczne zróżnicowanie wartości tego parametru. Są one charakterystyczne dla osadów rzecznych.
- Drobnziarniste osady charakteryzują się najmniejszą zmiennością w zawartości metali ciężkich.
- W oparciu o wysoką zawartość cząstek pylastych (59%) o średnicach d zawartych w przedziale $0.002 < d < 0.05$ mm oraz cząstek ilastych mających $d < 0.002$ mm (11%) badany osad zakwalifikowano do glin pylastych.
- Wysoka zawartość części ilastych i pylastych powoduje że, pobrany namuł posiada cechy spoiste i podlega procesowi skurczu, w wyniku którego jego powierzchnia ulega spękaniu po wyschnięciu.
- W latach 1991-98 w osadach pobranych z Odry w Chałupkach stwierdzono podwyższone zawartości baru i cynku, przekraczające 200 ppm.
- W latach 2002-2005 zaobserwowano podwyższone stężenia WWA rzędu 53 ppm oraz baru 659 ppm i arsenu 60 ppm.

Literatura

1. **Głowski R., Kasperek R., Parzonka W., Wiatkowski M.:** *Estimation of morphological changes of the Odra river valley in meandering sector between Chałupki and the Olza river mouth after 1997 flood*. Archives of Environmental Protection. Vol. 33/1. Zabrze 2007.
2. **Raporty WIOŚ:** *Wyniki badań osadów wodnych rzek*. Katowice 1991-2005.
3. **Rozporządzenie Nr 72/04** Wojewody Śląskiego z dnia 29.10.2004 r. w sprawie wyznaczenia obszaru chronionego krajobrazu pod nazwą „Meandry rzeki Odry” w gminie Krzyżanowice.
4. **Zieliński T.:** *Prognoza ewolucji koryta Odry między Bohuminem a ujściem Olzy*. Maszynopis. Sosnowiec 2002.

Studies of Bottom Sediments in the Border Meanders of Upper Odra River

Abstract

The border Polish-Czech sector of Upper Odra river is located between Chałupki Bohumin towns and the Olza river mouth (km 20,0-km 28,0). The unique meanders appear here, where the intensive dynamic erosion-sedimentation processes take

place. Except for natural factors influencing the river-bed changes also human activity appears here. It concerns development of the Odra valley partly by bridges, embankment and protection of channel banks through seawalls and groins. During last 200 years the Odra river has varied its course. In 1967 and 1997 on account of the big freshets two Odra channel breaks followed i.e. in region of meander No. IV (1967) and No. I (1997). In consequence it formed here the new branches, which are gradually from water flow. At present in the old Odra river bed at meander No. IV water doesn't flow, and the old Odra river of meander No. I is silted up and bushed. Studies of authors showed that thickness of deposits in the old Odra river meander No. I is 1.0 m. There are mainly cohesive and semi-cohesive sediments derived from the Upper Odra course (wash load and suspended load) and from bank erosion, mainly the left Polish bank (km 20.7-km 21.3), and the Czech bank (km 21.0-km 21.2). These cohesive sediments contain the following fractions: clay (grain size $d < 0.002$ mm) 12%, dust ($d = 0.002-0.05$ mm) 58% and sand ($d = 0.05-2.0$ mm) 30%. Solid fractions $d < 0.02$ mm accumulate best contaminants, and their amount in Odra deposits is about 87%. These deposits cumulate among others microelements: Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sr, V, Zn, Aromatic Polynuclear Hydrocarbons (APH) at al. Contaminated sediment transport is associated with hydraulic conditions of stream, morphology of river channel and with consolidation of soil. On the base of field studies and calculations it was discovered that fractions less than 0.2 mm are transported at flow velocities below 0.45 m/s. Upper Odra deposits in Chałupki are investigated systematically since the beginning of nineties last century. Measurements have been carried out by the State Institute of Geology, and reports are published by Governor's Inspectorate of Environment Protection in Katowice. Analysis of these study results show that:

- in period 1991-98 contents of bar and zinc exceeded 200 ppm,
- in 2002 content of lead was 50 ppm, bar 300 ppm, cadmium less than 0.5 ppm, and APH 3.6 ppm,
- in 2003: arsenic 7 ppm, cadmium less than 0.5 ppm, zinc 162 ppm, chromium 19 ppm, and APH 2 ppm,
- in 2004: bar 659 ppm, cadmium 0.5 ppm, lead 60 ppm, copper 40 ppm, mercury 0.38 ppm, and APH 7.7 ppm,
- in 2005: arsenic 60 ppm, and APH 53.65 ppm.

It was observed that on the inlet sector to meander No. I the islands were created formed by non-cohesive sediment deposited at subsoil (gravel and sand), and by semi cohesive sediment deposited at crown of layer (sand mud). Sediment from these islands also contains contaminates (microelements at al.). As well as sediment deposited in the old Odra river bed of meander No. I and IV, and soils forming the islands do not threat flora and fauna. However, during the floods sediment has been activated and has been source of contaminants for water and living organisms.

Mapy ryzyka funkcjonowania rozległych systemów technicznych

*Stanisław Biedugnis, Mariusz Smolarkiewicz,
Paweł Podwójci, Andrzej Czapczuk
Politechnika Warszawska*

1. Wstęp

W dzisiejszym świecie mamy do czynienia z coraz większą liczbą katastrof technicznych. Niestety wzrasta nie tylko ich liczba, ale także ich rozmiar. Jedną z przyczyn powstawania coraz większej ilości awarii jest postępujący rozwój cywilizacyjny, zwiększająca się gęstość zaludnienia, urbanizacja, rozwój przemysłu, emisja niebezpiecznych związków do atmosfery, transport materiałów niebezpiecznych (TŚP) i jeszcze wiele innych zjawisk związanych z rozwojem życia człowieka. Fakty te spowodowały międzynarodową dyskusję na temat sposobów ochrony przed różnego rodzaju zagrożeniami technicznymi. Stale zwiększająca się liczba awarii, a co za tym idzie, także stale wzrastająca liczba ofiar wskazują na kierunek, w jakim powinna rozwijać się ochrona przed zagrożeniami technicznymi.

Mapy ryzyka stanowią jedną z najskuteczniejszych metod wdrożenia czterofazowego modelu zarządzania kryzysowego. Mapy ryzyka technicznego pozwalają na globalną i pełną ocenę dowolnego systemu technicznego.

2. Definicja ryzyka

Pierwsza definicja, która ma charakter czysto inżynierski i jest stosowana przez wielu autorów (Hakan Frantrich, 1998; Jönsson, J. Lundin, 1998) mówi, że ryzyko to prawdopodobieństwo wystąpienia danego zdarzenia wraz z jego skutkami.

Ryzyko = prawdopodobieństwo · skutki

Ta forma ryzyka nosi nazwę ryzyka obliczeniowego. Wydawać by się mogło, że definicja ta jest w pełni wystarczająca do określenia wartości danego ryzyka. Jednak obliczenie prawdopodobieństwa występowania danego zdarzenia i jego skutków (fizycznych, technicznych) należy do umiejętności wąskiej grupy specjalistów. Samo modelowanie przebiegu różnych zjawisk fizycznych, np. rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń w sieciach wodociagowych, przebiegu pożaru czy zawodności urządzeń zabezpieczających wymaga doświadczenia, specjalistycznej wiedzy i jest obciążone dużym błędem.

Niestety, definicja ta nie ma zastosowania w rzeczywistości. Chodzi o to, że poziom ryzyka obliczony przez ekspertów różni się od odczuć społeczności lokalnej związanych z tym ryzykiem. Zauważył to Peter M. Sandman, który definiuje ryzyko w następujący sposób:

Ryzyko = Ryzyko Obliczeniowe + Społeczne Wzburzenie

Według Sandmana cały proces zarządzania ryzykiem (w tym analiza ryzyka technicznego jako jeden z jego komponentów) nie może obejść się bez udziału tych, których ten proces dotyczy, czyli użytkowników danego systemu technicznego. Dla przykładu załóżmy, że na danym terenie ma powstać elektrownia wodna wraz z zbiornikiem szczytowo-pompowym. Eksperti wyliczyli, że ryzyko związane z awarią tej elektrowni jest praktycznie równe zeru. W związku z tym podjęcie decyzji o budowie tej elektrowni powinno iść w parze z poparciem społecznym dla tej inwestycji. Jednak społeczność lokalna inaczej postrzega ryzyko niż eksperci i kieruje się zupełnie innymi, niemierzalnymi kryteriami w jego ocenie. Społeczności lokalnej budowa tego typu obiektu kojarzy się z wielkim zagrożeniem i nieodwracalnymi skutkami jego awarii. Nawet najbardziej nowoczesne systemy zabezpieczające nie przekonują społeczności lokalnej, że tego rodzaju obiekt nie stwarza zagrożenia.

3. Analiza ryzyka technicznego

Analiza ryzyka technicznego jest działaniem polegającym na wykorzystaniu dostępnej informacji o zagrożeniach technicznych w celu oszacowania ryzyka dotyczącego danego układu urządzeń technicznych.

Należy pamiętać, że pełna analiza ryzyka jest podstawą fazy zapobiegania i odzwierciedla podwójną naturę procesu planowania bezpieczeństwa. Podwójna natura planowania polega nie tylko na tym, że trzeba zidentyfikować zagrożenia, które mogą mieć w przyszłości wpływ na poszczególne urządzenia techniczne, ale także na społeczność lokalną ogółem w celu oszacowania potencjalnych ofiar i strat powstałych w wyniku różnego rodzaju awarii technicznych. W związku z tym istnieje potrzeba zidentyfikowania potencjalnych za-

groźen technicznych, na które narażeni są użytkownicy systemów technicznych, oraz oszacowania podatności na te zagrożenia poprzez określenie rodzaju i zasięgu skutków danego zdarzenia.

4. Identyfikacja zagrożeń technicznych

Zagrożeniem technicznym może być wszystko, co jest związane z techniką i ma negatywny wpływ na członków danej społeczności lokalnej lub na jego mienie. Jeżeli chodzi o szczebel lokalny, zagrożeniem technicznym jest wszystko, co może mieć negatywny wpływ na rozbudowaną infrastrukturę techniczną, zakłady przemysłowe i publiczne, pracowników tychże zakładów, członków danej społeczności lokalnej, funkcjonowanie systemu dostarczania usług, lub coś, co może spowodować dużą liczbę ofiar.

Podstawową koncepcją planowania jest przeprowadzenie kompletnej i gruntownej oceny zagrożeń technicznych na danym obszarze. Może to pozwolić na eliminację lub zmniejszenie skutków tych że zagrożeń.

Podział zagrożeń technicznych ze względu na ich źródło powstawania jest intuicyjny i składa się z: zagrożeń technicznych wewnętrznych i zagrożeń technicznych zewnętrznych.

4.1. Zagrożenia techniczne wewnętrzne

Pod pojęciem zagrożeń wewnętrznych rozumiemy wszystkie te zagrożenia techniczne, które występują w rozpatrywanym układzie technicznym i mają pośredni bądź bezpośredni wpływ na jego funkcjonowanie w ujęciu technicznym.

Do zagrożeń technicznych wewnętrznych możemy zaliczyć: wypadki drogowe lub lotnicze, wycieki substancji toksycznych czy przerwy w dostawie prądu lub wody na dużym obszarze.



Rys. 1. Zagrożenia techniczne wewnętrzne; *Źródło: Czapczuk, 2007*

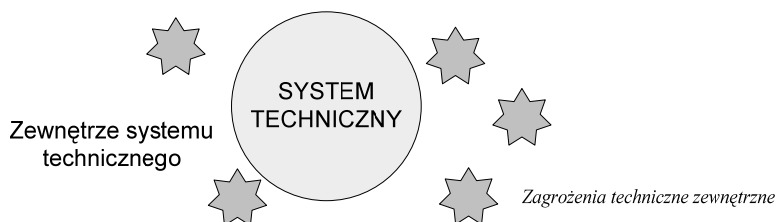
Fig. 1. Inner technical threats

4.2. Zagrożenia techniczne zewnętrzne

Pod pojęciem zagrożeń technicznych zewnętrznych rozumiemy wszystkie te zagrożenia techniczne, które występują poza rozpatrywanym układem technicznym, a mają pośredni bądź bezpośredni wpływ na jego funkcjonowanie w ujęciu technicznym.

Należy wziąć pod uwagę fakt, że zdarzenia następujące w „okolicznych” układach technicznych mogą w bardzo krótkim czasie wpłynąć negatywnie na rozpatrywany układ techniczny.

Przykładem może być awaria przesyłowej sieci energetycznej, której skutki odczuwane będą we wszystkich okolicznych zakładach przemysłowych i odbiją się na zachowaniu ciągłości produkcji. Warto w tym miejscu nadmienić, że większość dużych i strategicznych zakładów przemysłowych posiada dwa niezależne źródła zasilania.



Rys. 2. Zagrożenia techniczne zewnętrzne; *Źródło: Czapczuk, 2007*

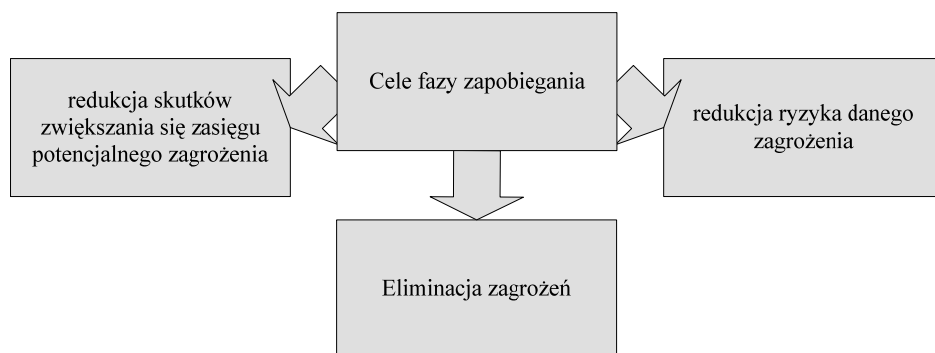
Fig. 2. Outer technical threats

5. Czterofazowy model zarządzania kryzysowego

Metody szacowania ryzyka wynikającego z rozwoju cywilizacyjnego wiążą się z identyfikacją, zagrożen oraz oceną i hierarchizowaniem ryzyka związanego z technicznymi wypadkami. Do takich wypadków możemy zaliczyć: duże pożary, wybuch i wycieki trujących substancji przynoszących szkodę środowisku lub klęski żywiołowe mogące przyczynić się do powstania wypadku technicznego, w wyniku np. obsunięcia ziemi, czy też powodzi. Metody te stanowią podstawowe narzędzie zarządzania ryzykiem technicznym.

Większość systemów ochrony stworzonych do tej pory skupiało się na skutecznym reagowaniu na zdarzenie. Poprzez szereg lat reagowania na awarie techniczne - służby ratownicze (Straż Pożarna, Policja, Służby Medyczne jak i wyspecjalizowane służby techniczne) stały się dobrze przygotowane do niesienia pomocy w czasie sytuacji zagrażającej życiu i mieniu ludzkiemu. Jednak umiejętność skutecznego reagowania nie zmniejsza liczby zdarzeń. Co więcej - ich liczba stale rośnie. W następstwie tych zjawisk rozwinął się w Polsce czte-

rofazowy model zarządzania kryzysowego obejmujący takie fazy jak: zapobieganie, przygotowanie, reagowanie i odbudowa. Wszystkie te fazy są bardzo ważne. Jednak największe wysiłki powinny być skierowane na fazę zapobiegania, ponieważ skuteczne zapobieganie jest w stanie zminimalizować częstotliwość występowania awarii, a więc także ilość ofiar i strat finansowych.



Rys. 3. Cele fazy zapobiegania; Źródło: Czapczuk, 2007

Fig. 3. Aims of prevention phase

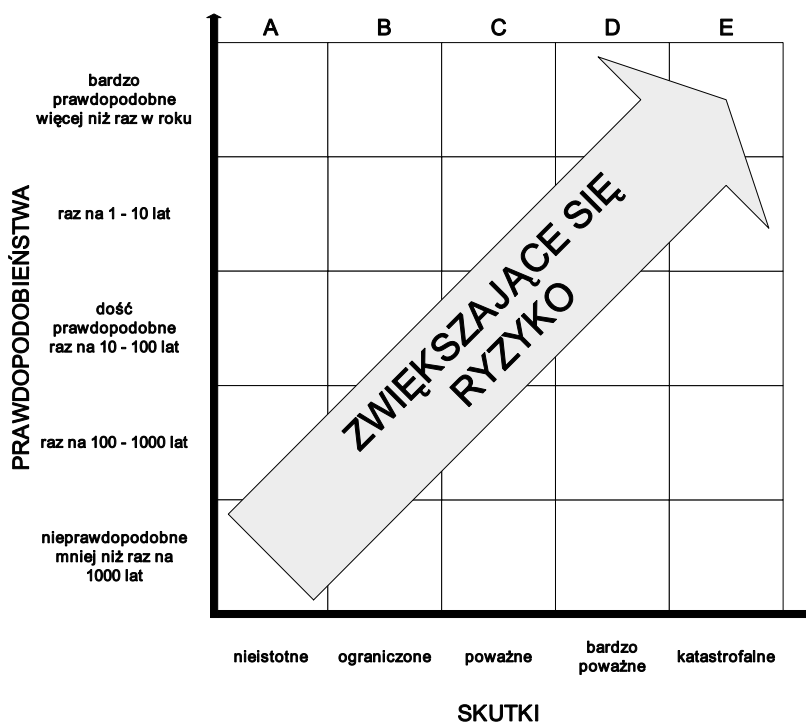
Według James A. Gordona faza zapobiegania ma na celu: eliminację zagrożeń, redukcję ryzyka danego zagrożenia, redukcję skutków zwiększania się zasięgu potencjalnego zagrożenia.

Aby zminimalizować skutki potencjalnego zagrożenia i przygotować się na nie, należy przeprowadzić szczegółową analizę ryzyka związanego z danym zagrożeniem technicznym. Taka analiza pozwala na wyeliminowanie lub przynajmniej ograniczenie tego typu zagrożeń. Skuteczna analiza ryzyka technicznego wymaga zastosowania szeregu ogólnych reguł dotyczących jej przeprowadzania. Podczas analizy tego typu ryzyka należy uwzględnić szereg charakterystycznych cech danego obszaru, na którym znajduje się analizowany obiekt techniczny. Związane to jest z tym, że zagrożenia techniczne występują we wszystkich rodzajach układów technicznych niezależnie od ich wielkości i przeznaczenia. Zdarzenia niekorzystne związane z zagrożeniami technicznymi najczęściej występują na poziomie poszczególnych modułów technicznych (awaria samochodu, awaria pompy, pęknięcie zbiornika, pęknięcie przewodu). Ich nakładanie się - efekt domina, może powodować rozszerzenie się awarii i przejście jej w stan awarii całego systemu (awaria wodociągu przesyłowego, zerwanie przesyłowej trójki elektrycznej, awaria całej linii produkcyjnej).

Mapy ryzyka stanowią jedną z najskuteczniejszych metod wdrożenia fazy zapobiegania w czterofazowym modelu zarządzania kryzysowego. Mapy ryzyka technicznego pozwalają na globalną i pełną ocenę dowolnego systemu technicznego.

6. Miara ryzyka

Ryzyko to miara charakteryzująca bezpieczeństwo (poziom bezpieczeństwa) lub jego poczucie, wyrażona poprzez wartość prawdopodobieństwa wystąpienia niekorzystnego zdarzenia w określonym czasie wraz z jego skutkami oddziałującymi negatywnie na zdrowie i życie ludzi, mienie lub środowisko. Powyższa definicja wskazuje na istnienie dwóch aspektów określenia ryzyka: prawdopodobieństwo wystąpienia zdarzenia w określonym czasie oraz skutki tego zdarzenia. Analiza zagrożeń opiera się na badaniu wzajemnego powiązania prawdopodobieństwa i skutków wystąpienia zdarzenia. Obydwie wartości na raz bardzo rzadko można określić liczbowo, a tym samym z dużą precyzją, jednak w wielu przypadkach nawet zgrubne określenie tych liczb jest wystarczająco dokładne, aby stwarzały one podstawę do podejmowania odpowiednich decyzji i przyjmowania miar by, przeciwdziałać ryzyku. Zmniejszenie ryzyka polega więc na zmniejszeniu prawdopodobieństwa.



Rys. 4. Prawdopodobieństwo zdarzenia związanego z określonym zagrożeniem

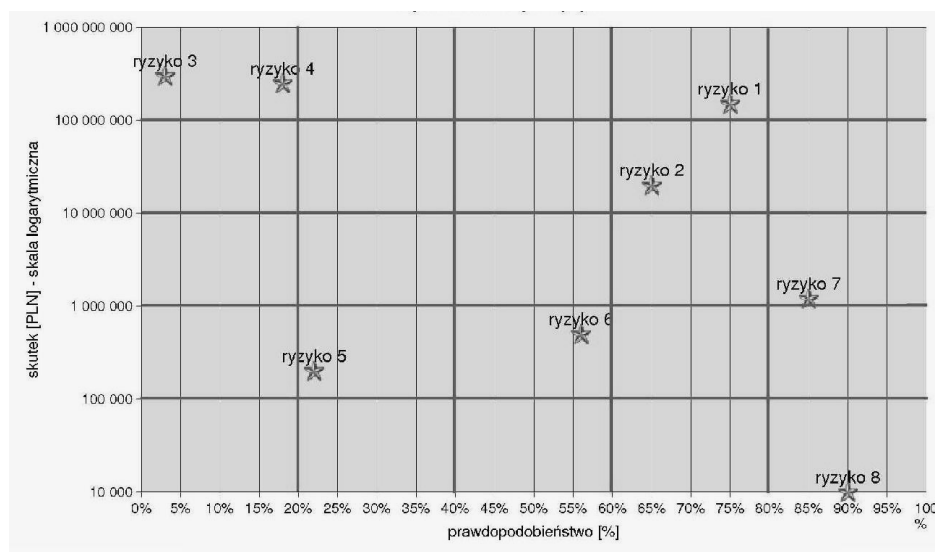
Źródło: www.rudnicki.com.pl

Fig. 4. Probability of event connected with specified threat

Analiza zagrożeń obejmuje klasyfikację zagrożeń indywidualnych uwzględniając prawdopodobieństwo, skutki oraz czas ostrzegania. Praca ta może być uproszczona jeżeli do jej wykonania wykorzystana zostanie macierz ryzyka (mapy ryzyka) przedstawiono na rysunku poniżej. Prawdopodobieństwo zdarzenia związanego z określonym zagrożeniem można podzielić na pięć klas w zależności od oszacowania częstotliwości jego wystąpienia.

7. Mapa ryzyka technicznego

Jedną z najbardziej szczegółowych metod analizy ryzyka technicznego jest metoda graficzna „Mapa Ryzyka Technicznego”. Stworzenie mapy ryzyka technicznego polega na naniesieniu poszczególnych ryzyk technicznych na wykres XY, gdzie współrzędnym X odpowiadają wartości prawdopodobieństwa, a współrzędne Y to wartości wyrażające skutek. Na poniższym rysunku przedstawiono przykładową mapę ryzyka.



Rys. 5. Przykładowa mapa ryzyka; Źródło: www.rudnicki.com.pl

Fig. 5. Example of a risk map

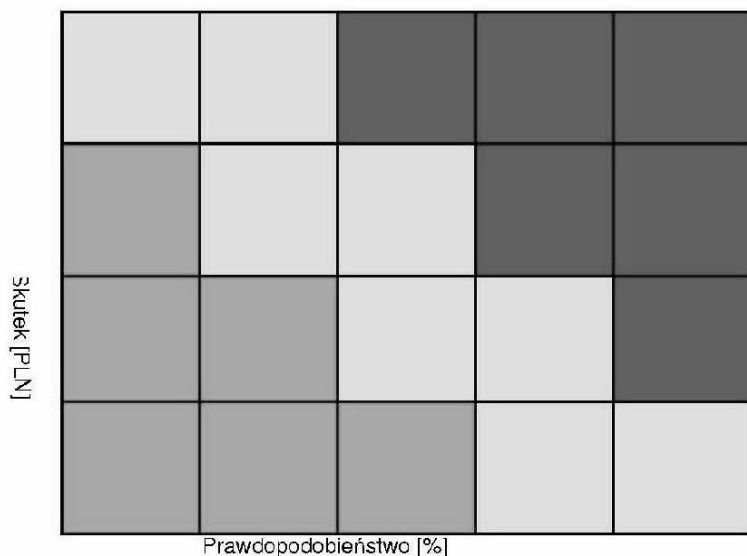
Mapa ryzyka technicznego ilustruje rozkład (profil) ryzyk technicznych dla analizowanego układu technicznego, wynikający z dokładnej analizy poszczególnych ryzyk technicznych powodowanych zagrożeniami technicznymi wewnętrznymi i zewnętrznymi występującymi w danym systemie.

Ryzyka przedstawione na powyższym wykresie są bardziej dotkliwe w sensie skutków, strat finansowych, a położone bliżej prawej strony, są bardziej prawdopodobne. Zważywszy te dwie prawidłowości, stosunkowo łatwo wskazać kluczowe ryzyka techniczne dla danego układu technicznego (będą to te blisko prawego górnego rogu: ryzyka stosunkowo mało prawdopodobne, ale niezwykle dotkliwe, a także ryzyka „nagminne” lecz stosunkowo drobne).

Analizę otrzymanych wyników można ułatwić poprzez nałożenie kolorów, tak zwanej „sygnalizacji świetlnej”, na nowo powstałą mapę ryzyka technicznego.

Nie należy ulegać złudzeniu, że jednorazowe stworzenie mapy ryzyka wystarczy do prowadzenia pełnej analizy zagrożeń technicznych dowolnego systemu technicznego. Mapa ryzyka jest obrazem dynamicznym (podobnie jak funkcjonujący układ techniczny), a naniesione na niej ryzyka techniczne przemieszczają się wraz z upływem czasu.

Zarządzanie ryzykiem technicznym polega na powtarzalnej analizie nowo powstających map ryzyka technicznego.



Rys. 6. Przykładowa matryca „sygnalizacji świetlnej”; *Źródło: www.rudnicki.com.pl*
Fig. 6. Example of “Light signalling” matrix

8. Podsumowanie

Określenie poziomu bezpieczeństwa funkcjonowania systemów technicznych wymaga dużej wiedzy i doświadczenia specjalistów z różnych dziedzin. Bezpieczeństwo systemów technicznych określane jest na podstawie cząstkowych analiz bezpieczeństwa poszczególnych podsystemów technicznych. Poprzez kolejne uogólnienia otrzymujemy globalny system bezpieczeństwa dla całego systemu technicznego.

Analiza ryzyka technicznego jest nieodłącznym elementem wspomagającym planowanie na poziomie rozbudowanych systemów technicznych. W celu jej przeprowadzenia nie wystarczą tylko dobre chęci, lecz wymagany jest pewien poziom wiedzy z zakresu zarządzania kryzysowego.

Bardzo ważny jest fakt, że zarówno analiza ryzyka technicznego, jak i planowanie nie może odbyć się bez strony, dla której jest ona tworzona, czyli użytkowników systemu technicznego. Sam proces analizy ryzyka nie jest sprawą prostą i wymaga zastosowania różnych metod i narzędzi, np. map ryzyka technicznego. Proces analizy ryzyka najczęściej realizowany jest metodą krytyczności, oddziaływania i skutków uszkodzeń. Zarządzanie bezpieczeństwem systemu najczęściej opiera się o ocenę najsłabszych i najbardziej podatnych jego punktów.

Literatura

1. **Aven T.:** *Reliability and Risk Analysis*. London and New York, Elsevier 1992.
2. **Denczew S.:** *Organizacyjne, techniczno – technologiczne oraz ekonomiczne możliwości usprawnienia zjawiska „uszkodzenie – usunięcie” w procesie eksploatacji układów wodociągowych*. Gaz, woda i technika sanitarna, nr 9/2003.
3. **Denczew S.:** *Wstępna analiza niezawodności zaopatrzenia w wodę m. st. Warszawy*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna nr 7/99, Warszawa 1999.
4. **Denczew S.:** *Organizacja i zarządzanie infrastrukturą komunalną w ujęciu systemowym*. Wydawnictwo SGSP, Warszawa 2006.
5. **Jaźwiński J., Ważyńska-Fiok K.:** *Bezpieczeństwo systemów*. Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1993.
6. **Opychał L.:** *Metoda analizy i oceny ryzyka awarii opracowana dla polskich budowli hydrotechnicznych*. Instytut MiGW, Warszawa 2005.
7. **Szopa T.:** *Podstawy modelowania bezpieczeństwa*. W materiałach z VI Symp. Bezpieczeństwa Systemów, Kiekrz 1996.
8. **Wieczysty A., Lubowiecka T., Iwanejko R.:** *Niezawodność człowieka w biotechnicznym systemie zaopatrzenia w wodę*. Materiały III Międzynarodowej (XV Krajowej) Konferencji Naukowo – Technicznej Zaopatrzenie w wodę miast i wsi, Poznań 1998, s. 9÷21.

Risk Maps of Wide Technical Systems Functioning

Abstract

We have to deal with with more and more large number of technical catastrophes in the present-day world. Unfortunately not only their number grows up, but also their size. Constantly increasing number of failures, and as a result of this, also constant increasing number of victims, show direction, in which protection against technical threats should develop.

Risk maps make up one of the most effective methods of application of the four-phase crisis management model. Technical risk maps allow global and full evaluation of any technical system.

Risk maps of technical systems functioning make up new approach to reliability issues. In applied so far approach they had a form of statistical analysis based on statistical data. However risk maps make up the dynamic image (like functioning technical arrangement) of technical risks connected with the given technical system.

The technical risk map illustrates distribution (profile) of technical risks for the analysed technical arrangement, resulting from the exact analysis of individual technical risks caused by technical internal and external threats occurring in the given technical system.

Technical risk management consists in repeatable analysis newly created technical risk maps.

Determination of safety levels of technical systems functioning requires large knowledge and experience of experts in various fields. Safety of technical systems is defined on the basis of partial safety analyses of individual technical subsystems. By following generalizations global system of safety for the whole technical system is gained.

Analysis of the technical risk is inseparable element helping planning on the level of complex technical systems. In order to carry it out, good intentions is not enough. Also certain level of knowledge in the range of crisis management is required.

The fact, that both the technical risk analysis, as well as planning can not take place without the side, for which it is created, that is users of technical system, is very important. The process of risk analysis itself is not easy one and requires application of various methods and tools, e.g. maps of technical risk. The process of risk analysis is realized most often using method of criticality, influence and effects of damages. Safety management of the system is most often based on evaluation of the weakest and the most susceptible its points.

Badania specjacji arsenu w łatwo wymywanych frakcjach osadów jeziornych

*Lidia Kozak, Armand Dostatni, Przemysław Niedzielski
Uniwersytet im. Adma Mickiewicza, Poznań*

1. Wstęp

Arsen należy do pierwiastków śladowych występujących w środowisku. Zainteresowanie oznaczeniem tego pierwiastka wynika z wielu przyczyn. Pierwiastek ten bardzo rzadko przyjmuje stężenia toksyczne nawet w zanieczyszczonym środowisku, jednakże dawka przyjmowana przez organizmy (często wręcz konieczna dla prawidłowego ich funkcjonowania) wymaga kontroli. Badania takie rozszerzają wiedzę na temat środowiska i często stanowią punkt odniesienia dla określenia tendencji zachodzących w ekosystemach.

Ponieważ jony arsenianowe są bardzo mobilne, z łatwością następuje migracja z litosfery do hydrosfery, przez co arsen jest naturalnym składnikiem wód powierzchniowych i podziemnych. Jednakże jego zawartość w wodach jest bardzo zróżnicowana i zależy od wielu czynników, między innymi budowy geologicznej terenu, zanieczyszczenia oraz, co najważniejsze biologicznych procesów metylacji [10, 11]. Głównymi formami As występującymi w wodach są arseniany(III) i (V), które wzajemnie się w siebie przekształcają, oraz organiczne pochodne: kwas mono- i dimetyloarsenowy (MMAA, DMAA) [1, 5]. Za naturalne stężenie tego pierwiastka w wodach powierzchniowych przyjmuje się 1 ng/ml (według polskiego i unijnego prawa dopuszczalna zawartość w wodzie do picia wynosi 10 ng/ml [7]). W zależności od warunków środowiskowych (głównie oksydacyjno – redukcyjnych) formy arsenu ulegają wzajemnym przemianom. Bardzo łatwo również adsorbują się na powierzchni materii organicznej, wodorotlenków żelaza i glinu, które znajdujące się w osadach dennych. Równowaga pomiędzy osadem i tonią wodną jest dynamiczna, dlatego zawartość arsenu w osadach dennych jest zmienna i wynosi od kilku do kilkudziesięciu µg/g [1,4]. W jeziorze, w którym występuje stratyfikacja, następuje obieg arsenu między strefami termicznymi, a także między tonią a osadem dennym.

W warstwie wody dobrze natlenionej (epilimnion) następuje utlenianie arsenianów(III) do arsenianów(V) oraz hydroliza związków żelaza(II) i utlenianie powstałego wodorotlenku do wodorotlenku żelaza(III), który wytrąca się wraz ze związkami zaadsorbowanymi na jego powierzchni [8]. Stąd część związków arsenu przechodzi do hypolimnionu, gdzie w skutek redukcji arsenianów(V) powstają arseniany(III). Dalej arsen przechodząc do osadu dennego wskutek procesów krystalizacji, adsorpcji i współstrącenia, w zależności od warunków oksydacyjno – redukcyjnych może przekształcać się w rozpuszczalne arseniany, nierozpuszczalne siarczki oraz wolny arsen [2]. Natomiast w samym osadzie procesy mikrobiologiczne powodują jego metylację, co prowadzi do powstawania form labilnych, przechodzących do toni wodnej [9]. W zależności od warunków środowiskowych może następować uwalnianie tych związków, a co za tym idzie i wzrost ich stężenia w wodach, dlatego właśnie istotne jest wykonywanie badań monitoringowych osadów jeziornych.

Oznaczenie ogólnej (całkowite) zawartości arsenu w próbce środowiskowej nie wskazuje procesów w jakich uczestniczy on w środowisku, a w konsekwencji nie daje pełnej informacji na temat rzeczywistej jego toksyczności, biodostępności czy kumulacji. Wyodrębnienie poszczególnych form danego pierwiastka określane w toku analizy specjacyjnej pozwala nie tylko uchwycić istotne zależności pomiędzy nim a środowiskiem, ale również określić efekty jego oddziaływania.

Niniejsza praca przedstawia wyniki oznaczeń nieorganicznych form arsenu As(III) i As(V) we frakcji wymiennej osadów jeziornych oraz wodach nadosadowych i powierzchniowych. Jeziora, z których pobrano próbki znajdowały się w obrębie aglomeracji miejskiej, co sugeruje potencjalny wpływ antropresji na ich skład chemiczny.

2. Część eksperymentalna

2.1. Aparatura i odczynniki

Oznaczenia form arsenu prowadzone były z użyciem układu łączonego wysokosprawnej chromatografii cieczowej z użyciem detekcji absorpcyjnej spektrometrii atomowej z generowaniem wodorków (HPLC-HG-AAS). Układ zbudowany został z chromatografu cieczowego LC-10A (Shimadzu) wyposażonego w pompę LC-10AT z urządzeniem odgazowującym GT-104 i kolumnę anionowymienną LC-SAX1 (Supelco, 250×4,6 mm, 5 μm). Jako fazę ruchomą zastosowano bufor fosforanowy. Przewody stykające się z próbką i eluentem były wykonane z tworzywa PEEK. Chromatograf połączony był poprzez układ generowania wodorków VGA 77 (Varian) z elektrotermicznie ogrzewaną kweztą kwarcową ETC-60 jako atomizerem. ze spektrometrem SpectrAA 220FS

(Varian). Jako gaz nośny stosowano argon. Warunki pracy układu analitycznego zostały zestawione w tabeli 1 [6].

Tabela 1. Aparaturowe warunki oznaczeń arsenu z wykorzystaniem układu łączonego HPLC-HG-AAS

Table 1. Instrumental conditions of arsenic determinations using hyphenated techniques HPLC-HG-AAS

HPLC	
Kolumna	Supelco LC – SAX1
Faza ruchoma	2 mmol Na ₂ HPO ₄ 20 mmol KH ₂ PO ₄
pH	5,8÷6,0
Przepływ fazy ruchomej	3 ml / min
Objętość próbki	200 µl
HG	
HCl natężenie / przepływ	2 mol / l / 1 ml / min
NaBH ₄ natężenie / przepływ	1% / 1 ml / min
AAS	
Temperatura atomizera	900°C
Długość fali / szczelina	193,7 nm / 0,5 nm

W niniejszej pracy wykorzystano wcześniejsze badania nad optymalizacją metody analitycznej i opracowaną charakterystykę metrologiczną [6] – tabela 2.

Tabela 2. Charakterystyka metody analitycznej

Table 2. Characteristics of analytical method

	Czas retencji	Zakres Liniowości ng/g	Nachylenie krzywej	Współczynnik korelacji	Granica oznaczalności ng/g (ng/ml)	RSD (przy 200 ng/g)
As(III)	127,2	do 2000	0,0562	0,9900	5 (0,5)	6,8
As(V)	224,9	do 2000	0,0338	0,0338	5 (0,5)	4,3

Wszystkie odczynniki i wzorce, które służyły do przygotowania próbek do analizy były odczynnikami o czystości analitycznej. W pracach stosowano wodę redestylowaną, oczyszczoną dodatkowo w urządzeniu Milli-Q (Millipore). Do przygotowania roztworów wzorcowych arsenu na różnym stopniu utlenienia As(III) i As(V) o stężeniach 1mg/ml użyto odpowiednio arsenianu(III) sodu NaAsO_2 i arsenianu(V) sodu $\text{Na}_2\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich). Roztwory wzorców o mniejszym stężeniu otrzymano poprzez rozcieńczenie roztworu wzorca o stężeniu 1 mg/ml. Naczynia użyte do przechowywania wzorców wykonane były z polietylenu.

Roztwór borowodorku sodu NaBH_4 sporządzano każdorazowo w dniu oznaczenia poprzez rozpuszczenie odpowiedniej odważki w roztworze 1% wodorotlenku sodowego. Użyty do analizy roztwór 2M kwasu chlorowodorowego otrzymano poprzez rozcieńczenie wodą kwasu o gęstości $\rho=1,19$ g/ml (Merck).

Fazę ruchomą użytą do rozdzielu chromatograficznego stanowił bufor fosforanowy, który otrzymano poprzez rozpuszczenie w 1000 ml wody 2 milimoli wodorofosforanu sodu Na_2HPO_4 oraz 20 milimoli diwodorofosforanu potasu KH_2PO_4 (Merck).

Do przeprowadzenia ekstrakcji użyto buforu fosforanowego o stężeniu odpowiednio 5 milimoli Na_2HPO_4 i 50 milimoli KH_2PO_4 w 1000 ml wody i $\text{pH} = 6,0 \pm 0,2$. Używano 10 ml buforu do ekstrakcji 1 g próbki osadu.

2.2. Pobieranie i przygotowanie próbek

Próbki osadów pobrane zostały z jezior położonych na terenie miasta Gniezna: Jezioro Jelonek (pow. 15,33 ha, głęb. 2,4 m; próbka A pobrana w pobliżu głęboczka, próbka A1 pobrana kilkanaście metrów od miejsca pobrania próbki A) i Winiary (pow. 19,37 ha, 4,2 m; próbki A, B, C pobrane wzdłuż osi jeziora od jego wschodniego krańca próbki A1 i B1 pobrane kilkanaście metrów od miejsca pobrania próbek A i B). Próbki osadów pobierane były z różnych punktów jezior z łodzi przy użyciu próbników Nurek i Czapla. Przy pobieraniu osadów pobierana była również woda pozostająca w kontakcie z osadem – woda nadosadowa. Pobrano również wodą z powierzchni badanych akwenów. Po pobraniu osady zostały umieszczone w polietylenowych woreczkach, a próbki wody w polietylenowych butelkach przetransportowane do laboratorium i przechowywane w temperaturze -30°C . W pierwszym etapie przygotowania do analizy każda próbka osadu była liofilizowana, rozcierana i przesiewana przez sito o średnicy oczek 0,02 mm. Tak przygotowane próbki poddawane były następnie ekstrakcji, której celem było wymycie z próbki osadu poszczególnych frakcji arsenu. Proces ten polegał na zastosowaniu różnych metod:

- ekstrakcja buforem na łaźni wodnej w temperaturze 80°C ,
- ekstrakcja buforem na łaźni ultradźwiękowej,
- ekstrakcja wodą przy wytrząsaniu przez 72 godziny.

Otrzymane w ten sposób ekstrakty przesączono i uzyskany przesącz poddano analizie w układzie łączonym HPLC – HG – AAS. Natomiast próbki wody poddawane były analizie bezpośredniej.

3. Wyniki i dyskusja

We wstępnej fazie badań zastosowano jedynie ekstrakcję frakcji wymiennej: wymywanej buforem fosforanowym na łaźni wodnej w temperaturze 80°C. Ponieważ wyniki tych oznaczeń były na stosunkowo wysokim poziomie (do 4230 ng/g dla As(V) oraz do 2670 ng/g dla As(III)), przeprowadzono również ekstrakcję frakcji rozpuszczalnej (ekstrakcja wodą wspomagana poprzez wytrząsanie) i ekstrakcję frakcji wymiennej (ekstrakcja buforem wspomagana ultradźwiękami).

Ostatecznie w badaniach występowania arsenu w różnych frakcjach określono jego zawartość we frakcji wymywanej wodą, określanej jako „frakcja rozpuszczalna” oraz frakcji wymywanej buforem o pH=6,0±0,2 określanej jako „frakcja wymienna”. Ponadto ekstrakcję frakcji wymiennej prowadzono w odmiennych warunkach: w temperaturze 20°C przy wspomaganii ultradźwiękami oraz w temperaturze 80°C. Wyniki oznaczeń zawartości całkowitej arsenu we frakcjach, oraz zawartości arsenu w wodzie nadosadowej i powierzchniowej jezior przedstawiono w tabeli 3.

W określonych różnymi procedurami ekstrakcyjnymi frakcjach osadów jeziornych oznaczono zawartości związków nieorganicznych arsenu zawierających ten pierwiastek w różnych formach: As(III) i As(V). Wyniki analizy specjacyjnej frakcji przedstawiono w postaci niemianowanych współczynników, będących wynikami ilorazu zawartości As(V) i As(III). Ten sposób prezentacji wyników pozwala na porównanie specjacji arsenu w różnych próbkach niezależnie od jego całkowitej zawartości. Wartość współczynnika równa 1 oznacza równą zawartość obu form, poniżej 1 przewagę zawartości As(III), powyżej 1 przewagę zawartości As(V). Wyniki analizy specjacyjnej frakcji osadów jeziornych i wody nadosadowej i powierzchniowej przedstawiono w tabeli 4.

W wodzie nadosadowej dla jeziora Winiary zdecydowanie przeważa forma As(III), w wodzi powierzchniowej tego jeziora przeważa ta nie jest już tak duża. W przypadku jeziora Jelonek w wodzie nadosadowej przeważa forma As(V), podobnie jak w wodzi powierzchniowej tego zbiornika. W obu akwenach zawartość As(III) w strefie przydennej jest większa niż w strefie powierzchniowej jezior, przy czym całkowita zawartość arsenu w wodzie nadosadowej jest znacząco wyższa niż w wodzie z powierzchni zbiorników.

Tabela 3. Zawartość całkowita arsenu w wodach i frakcjach osadów jeziornych (ng/g), niepewność złożona pomiarów dla wszystkich próbek poniżej 20%

Table 3. Content of arsenic in water and fractions of lake sediments, complex uncertainty for all samples below 20%

próbka	wody		ekstrakcja osadów		
	woda nadosadowa, ng/ml	woda powierzchniowa, ng/ml	woda, ng/g	bufor 20°C, ng/g	bufor 80°C, ng/g
Winiary A	2,5	0,70	152	2533	5290
Winiary A1	4,3		142	3250	6150
Winiary B	6,7		427	2033	4240
Winiary B1	4,8		516	1317	2884
Winiary C	2,1		307	2068	3819
Jelonek A	3,2	1,80	605	3542	5001
Jelonek A1	10,5		1110	2464	5010

Zawartość As(III) we frakcji rozpuszczalnej (ekstrakcja wodą) kształtowała się w przedziale od 101 ng/g dla próbki B1 z jeziora Winiary do 1020 ng/g dla próbki A1 z jeziora Jelonek, natomiast zawartości As(V) wahały się w granicach od poniżej 5 ng/g dla próbek B1 i C z jeziora Winiary do 103 ng/g dla próbki A z jeziora Jelonek. Z kolei dla frakcji wymiennej (ekstrakcja buforem wspomagana ultradźwiękami) stężenia As(III) kształtują się w przedziale od 1170 ng/g dla próbki B1 z jeziora Winiary do maksymalnej zawartości 2600 ng/g dla próbki A z jeziora Jelonek. Najniższą zawartość As(V) stwierdzono dla próbki B1 z jeziora Jelonek (147 ng/g) natomiast najwyższą zawartość As(V) oznaczono w próbce A1 z jeziora Winiary (1390 ng/g). Najwyższe zawartości arsenu stwierdzono we frakcji wymiennej ekstrahowanej za pomocą buforu fosforanowego na łaźni wodnej w temperaturze 80°C. Najniższa zawartość As(III) została zaobserwowana dla próbki B1 z jeziora Winiary (2180 ng/g) natomiast najwyższa dla próbki A z jeziora Jelonek (4230 ng/g). Z kolei dla As(V) najniższą zawartość stwierdzono dla próbki B1 z jeziora Winiary (704 ng/g) podczas gdy najwyższą zawartość została stwierdzona dla próbki A1 z jeziora Winiary (2670 ng/g).

Tabela 4. Specjacja arsenu w wodach i frakcjach osadów jeziornych jako iloraz zawartości As(V) do As(III)

Table 4. Speciation of arsenic in water and fractions of lake sediments as quotient of occurrence of As(V) and As(III)

próbka	wody		ekstrakcja osadów		
	woda nadosadowa	woda powierzchniowa	woda	bufor 20°C	bufor 80°C
Winiary A	0,32	0,80	0,03	0,64	0,82
Winiary A1	0,34		0,41	0,75	0,77
Winiary B	0,12		0,01	0,49	0,50
Winiary B1	0,45		0,09	0,13	0,32
Winiary C	0,50		0,02	0,25	0,31
Jelonek A	1,05	1,40	0,21	0,36	0,18
Jelonek A1	1,14		0,09	0,20	0,20

Można stwierdzić, że we wszystkich badanych osadach w łatwo wymywanych frakcjach przeważa zawartość formy As(III). Dla najłatwiej dostępnej dla migracji arsenu z osadów do toni wodnej frakcji rozpuszczalnej we wodzie przewaga zawartości formy As(III) jest najwyższa. Oznacza to, że najbardziej toksyczna forma arsenu najłatwiej może uwalniać się do środowiska wodnego, stanowiąc potencjalnie istotne zagrożenie. We frakcjach wymiennych ekstrahowanych buforem przewaga zawartości formy As(III) jest już mniejsza.

Zawartości arsenu spotkane w literaturze dla próbek osadów dennych z jezior zawierają od 30 ng/g do nawet 500 µg/g [14]. Zawartości takie oznaczone zostały w osadach z jeziora Moira przez zespół J. Zhenga. Jest to jednak jedynie informacja o ogólnej zawartości arsenu, brak bowiem danych dotyczących zawartościach zarówno formy trój- jak i pięciowartościowej. Z kolei J.A. Jay wraz z zespołem oznaczyli zawartości arsenu w osadach z jeziora Spy Pond na poziomie kilkukrotnie niższym (300 ng/g) [3]. Podobnie jak poprzednio są to jedynie informacje o całkowitej zawartości arsenu w próbkach. Próbuąc porównać wyniki literaturowe z otrzymanymi danymi łatwo można zaobserwować fakt, iż w zbadanych osadach jeziornych całkowita zawartość arsenu jest

kilkukrotnie wyższa (od 1717 ng/g do nawet 6150 ng/g dla ekstrakcji buforem w temperaturze 80°C). Różnica ta może być spowodowana faktem, iż polskie jeziora (zwłaszcza jezioro Jelonek i Winiary) znajdują się na terenie miejskim w związku z czym widoczny staje się wpływ antropopresji.

Mimo, że danych literaturowych na temat specjacji arsenu w osadach dennych jest stosunkowo niewiele istotne jest by badania takie były prowadzone. Powodem tego jest przede wszystkim odmienna toksyczność związków arsenu na poszczególnych stopniach utlenienia a także fakt, że to właśnie w osadach znajduje się potencjalna zdolność kumulacji jak i uwalniania tychże związków. Ponieważ osady dennie są w równowadze dynamicznej z wodą nadosadową w zależności od warunków środowiskowych może następować uwalnianie tych związków, a co za tym idzie i wzrost ich stężenia w wodach.

4. Podsumowanie

W niniejszej pracy wykonano oznaczenia ogólnej zawartości oraz oznaczenia nieorganicznych form specjacyjnych arsenu [As(III) oraz As(V)] w próbkach osadów dennych oraz wód nadosadowych i powierzchniowych jezior przy użyciu układu łączonego HPLC – HG – AAS. Porównując otrzymane dane z danymi literaturowymi obserwuje się duży wzrost stężenia Ekstrakcja buforem w temperaturze 80°C powoduje lepsze wymycie arsenu z próbki środowiskowej niż ekstrakcja na łaźni ultradźwiękowej przy użyciu buforu, czy ekstrakcja wodą. Wymywane są w ten sposób kolejno frakcje coraz łatwiej dostępne dla środowiska, z których może następować migracja arsenu. Generalnie we wszystkich frakcjach przeważa zawartość bardziej toksycznej dla środowiska formy As(III), przy czym im frakcja jest łatwiej uwalniana, tym zawartość As(III) w niej jest wyższa. Łatwiejsze uwalnianie formy As(III) potwierdza analiza wody jezior – w strefie przydennej zawartość As(III) jest większa niż w strefie powierzchniowej. Oznacza to, że toksyczna forma As(III) najłatwiej przedostaje się do środowiska, stanowiąc potencjalne zagrożenie dla ekosystemów wodnych i lądowych.

Uwaga

Badania finansowane były przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego 3T09D 010 29.

Literatura

1. **Burguera M., Burguera J.L.:** *Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental samples.* Talanta 44, 1581÷1604. 1997.
2. **Dojlido J.R.:** *Chemia wód powierzchniowych.* Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, 1995.
3. **Jay, J.A., Blute N.K., Lin K., Senn D., Hemond H.F., Durant J.L.:** *Controls on arsenic speciation and solid phase partitioning in the sediments of two – basins lake.* Environ. Science Tech.(2005),39,9174 – 9181 *Environ. Sci. Technol.*, 39, 23, 9174÷9181, 2005.
4. **Kabata–Pendias A., Pendias H.:** *Biogeochemia pierwiastków śladowych.* PWN, 1999.
5. **Merian E.:** *Metals and their compounds in the environment.* VCH, New York 1991.
6. **Niedzielski P.:** *The new concept of hyphenated analytical system: Simultaneous determination of inorganic arsenic(III), arsenic(V), selenium(IV) and selenium(VI) by high performance liquid chromatography–hydride generation–(fast sequential) atomic absorption spectrometry during single analysis,* Anal. Chim. Acta, 551, 199÷206. 2005.
7. „Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 4 września 2000 r. w sprawie warunków, jakim powinna podlegać woda do picia i na potrzeby gospodarcze, woda w kąpieliskach oraz zasad sprawowania kontroli jakości wody przez organy Inspekcji Sanitarnej”, Dz.U. Nr 82 poz. 937.
8. **Seńczuk W.:** *Toksykologia.* Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 1999.
9. **Siepak J.:** red., *Fizyczno chemiczna analiza wód i gruntów,* Wyd. UAM, Poznań 1992.
10. **Stanger G., Troung T.V., Nygoc K. S. L.T. M., Luyen T.V., Thanh T. T.:** *Arsenic in groundwaters in Lower Mekong.* Environmental Geochemistry and Health 27, 341÷357. 2005.
11. **Stanger G.:** *A palaeo-hydrogeological model for arsenic contamination in southern and south-east Asia.* Environmental Geochemistry and Health 27: 359÷367 Springer 2005.
12. **Zheng J, Hintelmann H, Dimock B, Dzurko M.S.:** *Speciation of arsenic in water, sediments and plants in lake Moira, Canada, using HPLC – ICP – MS.* Anal. Bioanal. Chem. 377(1):14÷24. 2003.

Studies of Arsenic Speciation in Easy Leachable Fractions of Lake Sediments

Abstract

Arsenic is one of trace elements to be found in the environment. Interest in determination of this element results from many causes. This element rarely is found in toxic concentrations even in polluted environment, yet dose accepted by organisms (often outright necessary for their correct functioning) requires control. Such investigations expand knowledge on the environment and often make up point of reference for determination of tendencies happening in ecosystems.

Because arsenate ions are very mobile, they easily migrate from lithosphere to hydrosphere, that is why arsenic is the natural component of superficial and underground waters. Yet its content in waters is very diverse and depends on many factors, geological structure of terrain, pollution, and most importantly on biological processes of methylation among others.

1 ng/ml is considered to be natural concentration of this element in superficial waters (admissible content in drinking water is 10 ng/ml according to Polish and EU standards). In dependence on environmental conditions (mainly oxidation - reductive) forms of arsenic undergo mutual conversions.

Determination of total content of arsenic in environmental sample does not show processes in which it participates in the environment, and in consequence does not give full information on its real toxicity, bioavailability or accumulation. Isolating individual forms of given chemical element determined during speciation analyses allows not only find out essential dependences between it and the environment, but to also qualify the effects of its influence.

This paper presents the results of arsenic determination in exchangeable fraction of bottom-sediments, surface water from the Jelonek lake and Winiary lake. The lakes are probably under the great antropopression because both of them are located within the city. Two the most toxic inorganic forms of arsenic As(III) and As(V) were determined by high performance liquid chromatography with hydride generation atomic absorption spectrometry (HPLC-HG-AAS). Because of the high level of arsenic speciation analysis in the mobile fraction of sediments (extraction with buffer at 80°C), the extraction of soluble fraction and extraction of mobile fraction at room temperature was made. As(III) concentration was higher than As(V) in all of the sediments. The concentration of As(III) was also higher in the water above the sediments than in surface water. It shows the dynamic processes between sediments and water above them.

Obieg związków organicznych i form azotu w oczyszczalni ścieków z reaktorem przepływowym

*Joanna Struk-Sokołowska
Politechnika Białostocka*

1. Wstęp

W ostatnich latach nasilono działania w kierunku poprawy jakości wód powierzchniowych, do których trafiają ścieki z oczyszczalni. Odprowadzanie do odbiorników otwartych ścieków bez oczyszczenia, stanowiłoby ogromne zagrożenie dla środowiska. W ostatnich latach zaczęto poważnie traktować zagrożenia wynikające z zanieczyszczenia wód powierzchniowych i szukać odpowiednich rozwiązań. Wynikiem szeroko prowadzonych działań jest ciągle wzrastająca liczba nowych i nowoczesnych oczyszczalni ścieków [1, 4, 5].

Badania fizyko-chemiczne ścieków wykonywane są najczęściej w celu kontroli pracy oczyszczalni oraz analizy właściwości ścieków dopływających i odpływających z oczyszczalni. Jednorazowe pobieranie próbek ścieków np.: w dopływie i odpływie z oczyszczalni nie wystarcza do prawidłowej oceny jej pracy, dlatego konieczne jest pobieranie prób ścieków po każdym etapie oczyszczania [6].

Podjęte badania miały na celu zapoznanie się z obiegiem związków organicznych w ściekach, w tym ogólnego węgla organicznego i różnych form azotu w oczyszczalni ścieków typu Bioblok. Jest to tym bardziej ważne, że OWO uważany jest obecnie za najlepszy miernik ilości związków organicznych w ściekach.

2. Charakterystyka oczyszczalni ścieków w Mońkach

Oczyszczalnia ścieków w Mońkach pracuje w oparciu o metodę nisko-obciążonego osadu czynnego z usuwaniem związków biogenych. Ścieki bytowo-gospodarcze dopływające do oczyszczalni kierowane są przez istniejącą komorę zasuw, wyposażoną w kratę rzadką, do przepompowni ścieków suro-

wych. Z komór czerpalnych pompowni ścieki są podawane na obiekty technologiczne oczyszczalni.

Pierwszym urządzeniem do mechanicznego oczyszczania ścieków jest piaskownik, o przepływie poziomym wyposażony w zespół krat mechanicznych, służący do oddzielenia grubych zawiesin (skratek) oraz piasku. Przed piaskownikiem znajduje się komora przepływowa służąca do wyrównania składu oraz uspokojenia przepływu dopływających ścieków. Piaskownik składa się z dwóch komór wyposażonych w automatyczne kraty schodkowe, zgarniacza łańcuchowego oraz zastawek służących do regulacji przepływu ścieków. Oddzielony piasek transportowany jest do pomieszczenia odbioru (budynek piaskownika), gdzie zrzucony jest do przyczepy ciągnikowej podstawianej pod otwory w stropie. Zatrzymane na kratkach grubsze zawiesiny usuwane są mechanicznie i trafiają do stalowych rynien, którymi są transportowane do pneumatycznego podajnika komorowego z dolnym rozładunkiem (workowanie). Napęd oraz sterowanie podajnika następuje za pomocą instalacji sprężonego powietrza [3].

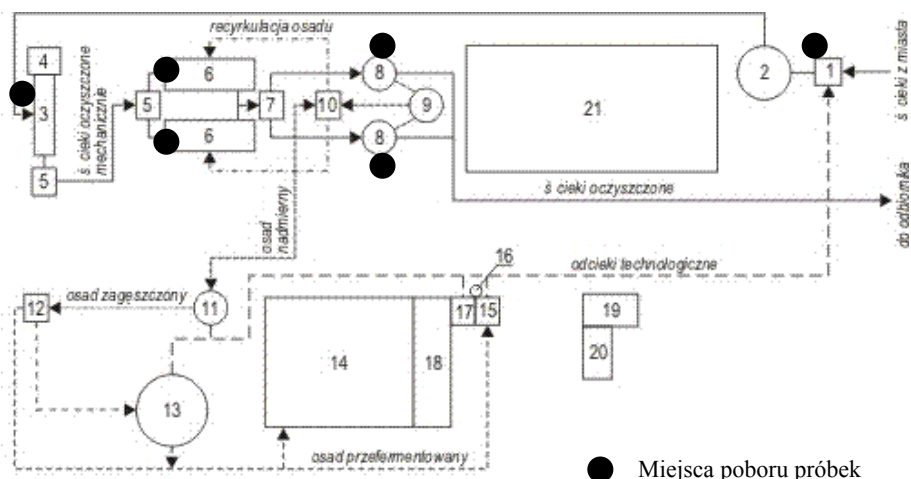
Oczyszczone mechanicznie ścieki przepływają grawitacyjnie do komory rozdziału na zespoły oczyszczalni oraz komory rozdziału ścieków przez przepływomierze na bloki reaktorów biologicznych. Zadaniem pierwszej komory jest rozdział ścieków na poszczególne zespoły oczyszczalni z możliwością doprowadzenia ścieków z dowolnego koryta piaskownika. Druga komora wykonana w konstrukcji betonowej służy do rozdziału oraz pomiaru ilości odpływających ścieków na poszczególne zespoły komór osadu czynnego.

W zasadniczej części oczyszczalni (zablokowanych komorach reakcji) ścieki oczyszczane są metodą osadu czynnego z jednoczesnym usuwaniem związków biogenych. W reaktorach biologicznych typu BIOBLOK PS wydzielone zostały następujące komory:

- defosfatacji,
- denitryfikacji,
- nitryfikacji,
- odgazowania ścieków.

Usuwanie związków biogenych w procesie z osadem czynnym realizowane jest dzięki zastosowaniu odpowiednich, naprzemiennych warunków tlenowych oraz beztlenowych w poszczególnych wydzielonych strefach bioreaktorów oraz wewnętrznej cyrkulacji ścieków, która zapewnia niezbędne źródło pokarmu bakteriom usuwającym związki biogenne [3]. W układzie tym zastosowano dwa układy wewnętrznej recyrkulacji ścieków:

- z komór denitryfikacji do komór defosfatacji,
- z komór odgazowania do komór denitryfikacji.



OBIEKTY OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW

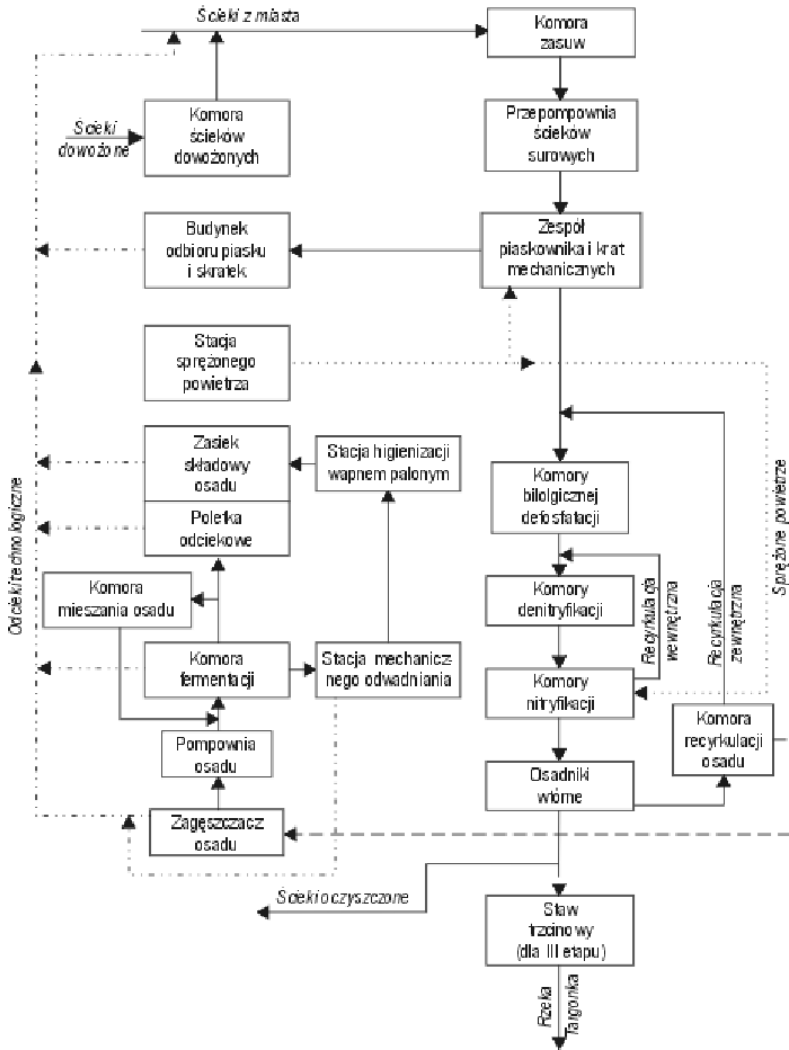
- | | | |
|--|--|--|
| 1. Komora krat rzadkich | 8. Osadnik wtórny | 14. Poletka ociekowe |
| 2. Przepompownia ścieków surowych | 9. Przepompownia osadu recykulowanego | 15. Stacja mechanicznego odwadniania osadu |
| 3. Piaskownik i kraty | 10. Komora przepływomierzy | 16. Silos zasypowy wapna palonego |
| 4. Budynek odbioru piasku u stacji dmuchaw | 11. Zagęszczacz grawitacyjny | 17. Budynek odbioru osadu odwodnionego |
| 5. Komora rozdziału ścieków | 12. Przepompownia osadu zagęszczonego i mieszania osadu przefermentowanego | 18. Zasek składowy osadu odwodnionego |
| 6. Reaktory biologicznego oczyszczania ścieków | 13. Otwarta komora fermentacji | 19. Budynek socjalny i laboratoryjny |
| 7. Komora rozdziału ścieków | | 20. Budynek energetyczny |
| | | 21. Stawy rybne |

Rys. 1. Schemat technologiczny oczyszczalni ścieków w Mońkach [3]

Fig. 1. Technological diagram of wastewater treatment plant in Mońki [3]

Tak przedstawione rozwiązania technologiczne wymagają odpowiedniego systemu mieszania. Cyrkulacja ścieków i osadu wymuszona jest mieszadłami w układzie przemiennym, zapewniającym utrzymanie warunków beztlenowych w komorach defosfatacji i anoksycznych w komorach denitryfikacji. System napowietrzania drobnopęcherzykowego zastosowano w komorach nityfikacji i odgazowania; zapewnia on jednocześnie natlenienie oraz wymieszanie dopływających ścieków z osadem czynnym. Wymagane stężenie osadu czynnego w komorach reakcji jest osiągane dzięki recykulacji osadu z osadników wtórnych poprzez pompownię osadu powrotnego. W kolejnym etapie ścieki z osadem czynnym odprowadzane są przez komorę rozdziału do dwóch osadników wtórnych o przepływie pionowym, w których następuje oddzielenie ścieków oczyszczonych od sedymentującego osadu czynnego. Oddzielony osad jest kierowany do pompowni osadowej, skąd zostaje częściowo zawrócony do początku układu komór reakcyjnych, a jego nadmiar zostaje usunięty do zagęszczacza.

Po przepływie przez osadnik wtórny oczyszczone ścieki odprowadzone są kanałem do odbiornika. Pomiar ilości odpływających ścieków dokonywany jest za pomocą przepływomierzy klapowych zamontowanych w komorze przepływowej.



Rys. 2. Schemat blokowy oczyszczalni ścieków w Mońkach [3]
 Fig. 2. Block diagram wastewater treatment plant in Mońki [3]

Przeróbka i unieszkodliwianie osadu nadmiernego w oczyszczalni ścieków w Mońkach obejmuje:

- zagęszczanie osadu w zagęszczaczu grawitacyjnym,
- stabilizację beztlenową w otwartej komorze fermentacji (OKF),
- odwadnianie ustabilizowanego osadu przy użyciu taśmowej prasy filtracyjnej z użyciem polielektrolitu,
- higienizację osadu wapnem (CaO),
- suszenie na poletkach osadowych.

W zagęszczaczu grawitacyjnym zagęszczanie osadu następuje podczas tak zwanej sedymentacji skrapowanej cząstek osadu, która tworzy się pod wpływem działania sił ciężkości. Urządzenie to posiada konstrukcję zbliżoną do konstrukcji osadników odśrodkowych. W celu zwiększenia intensywności procesu zagęszczania zastosowano mieszadło mechaniczne obrotowe w kształcie ramy z pionowymi prętami [3].

W reaktorach biologicznego oczyszczania ścieków wydzielone są osady powstające w wyniku przyrostu masy mikroorganizmów. Do otwartej komory fermentacyjnej osad nadmierny trafia poprzez osadnik wtórny, komorę recyrkulacji, zagęszczacz i komorę przepompowni. Komory fermentacji są urządzeniami przeznaczonymi do przeprowadzenia biochemicznego rozkładu substancji zawartych w osadach ściekowych na drodze fermentacji. Rozkład przebiega wolno i trwa około 180 dni. W wyniku tego procesu uzyskuje się niezagniwający i łatwo odwadniający się osad. Substancje organiczne ulegają rozkładowi w warunkach beztlenowych na wodę i gaz. Codziennie w oczyszczalni powstaje około 50 m³ osadu pościekowego o uwodnieniu 98,5-99,0%, w zależności od stężenia osadu w komorze. Wyniki pracy komory fermentacyjnej w oczyszczalni ścieków w Mońkach na bieżąco są kontrolowane.

3. Metodyka badawcza

Do analiz pobierano próbki ścieków w 6 następujących punktach oczyszczalni typu Bioblok (rys.1):

1. przed komorą zasuw wyposażoną w kratę,
2. w piaskowniku wyposażonym w kraty mechaniczne do oddzielenia grubych zawiesin oraz piasku,
3. w reaktorze biologicznego oczyszczania ścieków, komora defosfatacji,
4. w reaktorze biologicznego oczyszczania ścieków, komora denitryfikacji,
5. w reaktorze biologicznego oczyszczania ścieków, komora nityfikacji,
6. w osadniku wtórnym, w którym następuje oddzielenie ścieków oczyszczonych od sedymentacyjnego osadu czynnego.

Ścieki pobierano raz w tygodniu lub raz na 2 tygodnie od 30 października 2005 do 15 września 2006 roku. W ściekach wykonano następujące oznaczenia:

- Azot amonowy [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$] - metodą Nesslera,
- Azot azotanowy (V) [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]- metodą redukcyjną z użyciem kadmu,
- Ogólny węgiel organiczny [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]-analizatorem węgla TOC 1200 firmy ThermoEuroglass,
- Chemiczne zapotrzebowanie na tlen ChZT – metodą z 86% kwasem siarkowym, siarczanem rtęci oraz trójtlenkiem chromu,
- Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen BZT₅ – systemem Sensomat,
- Zawiesinę – metodą wagową bezpośrednią.

4. Dyskusja uzyskanych wyników badań

Zmiany parametrów ścieków podczas poszczególnych etapów ich oczyszczania podano w tabeli 1 oraz na rysunku 3.

Największe stężenie azotu amonowego wykazywały ścieki surowe z pierwszego październikowego poboru i wyniosło ono $121 \text{ mg N-NH}_4\cdot\text{dm}^{-3}$, co jest wartością blisko trzykrotnie większą, niż podają Boruszko i Dąbrowski (2003). W ściekach surowych pobranych w następnych tygodniach wystąpiło znaczne obniżenie stężenia tej formy azotu do $13 \text{ mg N-NH}_4\cdot\text{dm}^{-3}$. Natomiast ścieki w pozostałych terminach zawierały od $36\text{-}65 \text{ mg N-NH}_4\cdot\text{dm}^{-3}$. Wartość średnia w okresie badawczym wynosiła $52,5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$.

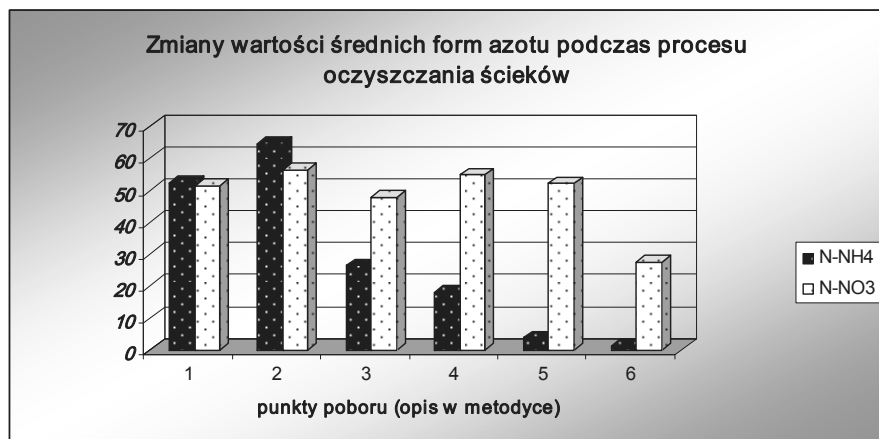
W ściekach pobranych z komory defosfatacji we wszystkich badanych okresach stężenie azotu amonowego nie przekraczało $40 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, dając wartość średnią równą $26,4 \text{ mg N-NH}_4\cdot\text{dm}^{-3}$.

W ściekach pobranych w komorze denitryfikacji nastąpiło obniżenie azotu amonowego od $27 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ w jednym z poborów listopadowych do $6 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ podczas ostatniego grudniowego, przy czym wartość średnią stanowiło $18,1 \text{ mg N-NH}_4\cdot\text{dm}^{-3}$.

Oddzielenie osadu czynnego jest ostatnim krokiem w uzyskaniu klarownych, o stałej wymaganej zawartości azotu i stężeniu innych zanieczyszczeń ścieków. Dalsze obniżenie tej formy azotu odbywa się w osadniku wtórnym. Ścieki oczyszczone pobrane w całym okresie badawczym zawierały mniej niż $10 \text{ mg N-NH}_4\cdot\text{dm}^{-3}$, co jest graniczną normą (Rozporządzenie Min. Środ. z 24 lipca 2006r.). Wartość średnia azotu amonowego w ściekach oczyszczonych wynosiła $1,2 \text{ mg N-NH}_4\cdot\text{dm}^{-3}$. Podobnie wyniki uzyskali Wawrentowicz i Gwoździej-Mazur (2002).

Tabela 1. Zmiany parametrów ścieków podczas procesu oczyszczania [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]
Table 1. Changes of determined parameters in wastewater during treatment [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]

	N-NH ₄	N-NO ₃	OWO	ChZT _{Cr}	BZT ₅	Zawiesina
Punkt 1 poboru ścieków						
ŚREDNIA	52,5	51,5	205	650,4	500	417,9
MEDIANA	47,5	54,5	217,5	606,5	485	377
ODCHYLENIE ST.	34	24	84	222	156	202
MINIMUM	13	10	67	392	308	163
MAKSIMUM	122	80	293	1016	697	718
Punkt 2 poboru ścieków						
ŚREDNIA	64,6	56,5	184	631,4	517,3	411,6
MEDIANA	61,5	56,5	216,5	535,5	458,5	339
ODCHYLENIE ST.	30,7	19,2	99,3	336	273,8	260
MINIMUM	11	17	49	265	244	184
MAKSIMUM	121	87	289	1241	1047	993
Punkt 3 poboru ścieków						
ŚREDNIA	26,4	47,9	82,3	222,6	140	161,3
MEDIANA	26,5	52	70	200,5	113,5	122
ODCHYLENIE ST.	8,9	18,7	59,9	102	74	94,3
MINIMUM	12	16	16	103	63	90
MAKSIMUM	39	67	195	347	252	371
Punkt 4 poboru ścieków						
ŚREDNIA	18,1	55	65	147,5	85,9	99,5
MEDIANA	19	44	61,5	146	61,5	110
ODCHYLENIE ST.	7,5	33,2	37,6	85,8	49,3	52,3
MINIMUM	6	18	19	56	46	23
MAKSIMUM	27	100	138	283	167	179
Punkt 5 poboru ścieków						
ŚREDNIA	3,8	52,3	38	71,9	35,8	80,1
MEDIANA	1,9	51	34,5	55	33,5	61
ODCHYLENIE ST.	5,5	21	22,4	41,1	17,7	39,6
MINIMUM	0,35	22	13	33	19	47
MAKSIMUM	17	84	82	160	71	165
Punkt 6 poboru ścieków						
ŚREDNIA	1,2	27,6	22	35,6	12,1	31
MEDIANA	1	26	18,5	34	9,5	29
ODCHYLENIE ST.	1,2	6	9,4	7,3	5,9	10
MINIMUM	0,3	20	14	28	8	24
MAKSIMUM	4	37	43	51	25	55



Rys. 3. Zmiany wartości średnich form azotu podczas procesu oczyszczania ścieków
Fig. 3. Changes of mean values of nitrogen forms during wastewater treatment

Zawartość azotanów (V) w ściekach surowych w zależności od terminu ich pobrania wahała się w przedziale od 10 do 80 mg·dm⁻³, a wartość średnia stężenia tej formy azotu wynosiła 51,5 mg·dm⁻³. W ściekach oczyszczonych zawartość azotanów (V) wahała się od 20 do 37 mg·dm⁻³, dając wartość średnią wynoszącą 26 mg·dm⁻³. Według norm zawartość N-NO₃ w ściekach oczyszczonych nie powinna przekraczać 30 mg·dm⁻³, co osiągnięto w przeważającej liczbie próbek w czasie prowadzonych badań. Stężenie N-NO₃ w ściekach ulegało różnym wahaniom na poszczególnych etapach ich oczyszczania.

Proces defosfatacji powodował, iż najmniejsze stężenie azotanów (V) wystąpiło w ściekach pobranych w październiku 2005r. i wyniosło 16 mg·dm⁻³, we wszystkich kolejnych poborach następnym próbkach stężenie rosło aż do ponad 60 mg·dm⁻³, osiągając wartość średnią na poziomie 47,5 mg·dm⁻³. W próbkach pobranych w grudniu 2006r. ponownie mała do około 30÷40 mg·dm⁻³. W wyniku procesu nityfikacji, największą wartość azotanów (V) w ściekach wynoszącą 84 mg·dm⁻³ odnotowano podczas poboru grudniowego, a najmniejszą 22 mg·dm⁻³ w ściekach pobranych w październiku. Wartość średnia w okresie badawczym wynosiła 52,3 mg·dm⁻³.

Stężenie zanieczyszczeń organicznych w ściekach w kolejnych etapach oczyszczania podano w tabeli 1 oraz na rysunku 4.

Stężenie węgla w ściekach surowych wahało się od 47 do 293 mg C·dm⁻³. W kolejnych etapach oczyszczania zawartość węgla w ściekach zmniejszała się proporcjonalnie do ilości w ściekach oczyszczonych od kilku do 43 mg C·dm⁻³. Wartość średnia OWO w ściekach surowych podczas całego okresu badawczego wyniosła 205 mg C·dm⁻³, natomiast w ściekach oczyszczonych 22 mg C·dm⁻³.



Rys. 4. Zmiany wartości średnich związków organicznych podczas procesu oczyszczania ścieków

Fig. 4. Changes of mean values of organic compounds during wastewater treatment

Każdy kolejny etap oczyszczania przyczyniał się do zmniejszenia wartości $ChZT_{Cr}$ i BZT_5 w ściekach podczas całego okresu badawczego. W ściekach oczyszczonych stwierdzono zbliżoną wartość $ChZT_{Cr}$. Większym wahaniom podlegała wartość BZT_5 w oczyszczonych ściekach.

Pełniejszą ocenę stężenia zanieczyszczeń organicznych w ściekach można przedstawić za pomocą stosunku $ChZT/OWO$ oraz BZT_5/OWO . Jak podaje Bojanowska stosunek $CHZT/OWO$ w ściekach surowych powinien wynosić od 2,5 do 4,0. W analizowanych ściekach miało to odzwierciedlenie w znacznej większości pobranych próbek. Natomiast stosunek BZT_5/OWO powinien wahać się od 1,8 do 2,5 i zależność ta w ściekach z Moniek mieściła się w tym zakresie podczas każdego pobrania. Ścieki oczyszczone jak przedstawia Bojanowska powinny charakteryzować się stosunkiem $CHZT/OWO$ w zakresie od 1 do 2. W ściekach oczyszczonych z oczyszczalni w Mońkach w/w stosunek wahał się od 1,18 do 2. Podobnie stosunek BZT_5/OWO w ściekach oczyszczonych wynosił 0,5-0,64 i mieścił się w zakresie przedstawionym przez Bojanowską (0,5-1).

Zawartość zawiesiny ogólnej w ściekach surowych wahała się pomiędzy 168, a 718 $mg \cdot dm^{-3}$, przyjmując wartość średnią na poziomie ponad 417 $mg \cdot dm^{-3}$. Prawie połowa z analizowanych próbek miała więcej zawiesiny niż podaje Boruszko i Dąbrowski (2003). Ilość zawiesiny ogólnej w ściekach oczyszczonych nie przekraczała 30 $mg \cdot dm^{-3}$, a wartość średnia wyniosła 31 $mg \cdot dm^{-3}$.

5. Wnioski

1. Oczyszczalnia ścieków w Mońkach eksploatowana jest prawidłowo.
2. Reaktory biologiczne tj.: przepływowy i sekwencyjny w oczyszczalni ścieków w Mońkach charakteryzują się wysoką efektywnością pracy.
3. Stosowana w oczyszczalni technologia działająca w oparciu o metodę niskoobciążonego osadu z usuwaniem związków biogenych w układzie przepływowym, umożliwi pełny biochemiczny rozkład zanieczyszczeń.
4. Znaczna większość analizowanych wskaźników w oczyszczonych ściekach spełniała wymagania ustalone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006r. „w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi”.
5. W oczyszczonych ściekach stwierdzono sporadyczne ponadnormatywne stężenie azotanów (V), OWO i zawiesiny ogólnej.

Literatura

1. **Bartkowska I., Dzieńis L., Wawrentowicz D.** *Sequencing batch reactors with continuous inflow for small communities in Poland* : W: 5-osios Tarptautines konferencijos : "Aplinkos inžinerija" : Programa ir santraukos, Vilnius, May 23-24, 2002. - Vilnius, 2002. - S.154
2. **Bojanowska I.** http://www.chem.univ.gda.pl/~bojirka/WYK_SC.pdf
3. **Boruszko D., Dąbrowski W.** *Obieg związków biogenych w miejskich oczyszczalniach ścieków*. Białystok: 172, 2003.
4. **Dzieńis L.** *Modernization of small wastewater treatment plants in agricultural and industrial regions* : Pol. J. Environ. Stud. - Vol.16, nr 2A (2007), s.8-13 Problems of Water and Sewage Management in Agricultural and Industrial Regions : 14th conference, Białowieża, June 17-19, 2007.
5. **Królikowski A., Wawrentowicz D.** *Modernization of sludge management on the example of sewage treatment plant in Hajnówka* : Pol. J. Environ. Stud. - Vol.16, nr 2A (2007), s.14-17 Problems of Water and Sewage Management in Agricultural and Industrial Regions : 14th conference, Białowieża, June 17-19, 2007.
6. **Kuczewski K., Paluch J.** *Kształtowanie wiejskich systemów zaopatrzenia w wodę, usuwanie i oczyszczanie ścieków*. Zeszyt Problemy PZITS: Ocena sprawności oczyszczania ścieków w kontekście obowiązujących przepisów i wytycznych rady wspólnot europejskich. 43-51, Wrocław 1993.
7. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006r. „w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzeniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego”, (Dz. U. Nr 168, poz. 1763).
8. **Wawrentowicz D., Gwoździej-Mazur J.** *Ocena pracy wybranej komunalnej oczyszczalni ścieków typu SBR*, Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, I Kongres Inżynierii Środowiska, 489-494, Lublin 2002.

Circulation of Organic Compounds and Nitrogen Forms in Wastewater Treatment Plant with Flow Reactor

Abstract

In the recent years activities in order to improve quality of superficial waters, where wastewater from sewage treatment plants reach were intensified. Outflow of untreated wastewater to open superficial waters would make up a great threat for that environment.

Physico-chemical investigations of wastewater are executed mostly in order to control of the work of wastewater treatment plant and analyze proprieties of inflowing and outflowing wastewater from sewage treatment plant. Single taking of wastewater samples e.g.: in the inflow and outflow of wastewater treatment plant is not sufficient to correctly estimate its work, that is why it is necessary to take samples of wastewater after each stage of wastewater treatment [6].

Investigations presented in this paper were undertaken in order acquaint in circulation of organic compounds in wastewater, including total organic carbon and various forms of nitrogen in wastewater treatment plant of Bioblok type. It is more important, that TOC is considered nowadays the best measure of the quantity of organic compounds present in wastewater.

Research was carried out on wastewater treatment plant in Mońki. Samples of wastewater were taken for analyses in 6 following points of the wastewater treatment plant of Bioblok type (Fig.1): before the chamber of gate valves equipped with screen, in desander equipped with mechanical screens for separating big suspensions and sand, in biological wastewater treatment reactor - dephosphatation chamber, in biological wastewater treatment reactor - denitrification chamber, in biological wastewater treatment reactor - nitrification chamber, secondary settling tank where separation of treated wastewater from activated sludge takes place.

Samples were taken once a week or once in 2 weeks form October 30th 2005 till September 15th 2006. Following parameters were determined in wastewater samples: nitrogen ammonia, nitrate nitrogen (V), total organic carbon TOC, chemical oxygen demand COD, biochemical oxygen demand BOD, suspension.

On the basis of research results following conclusions were drawn: wastewater treatment plant in Mońki is exploited correctly. Biological reactors: flow and sequential wastewater treatment plant in Mońki are characterized by high efficiency of work. Technology applied which is based on low activated sludge loading method with removal of biogenic compounds in the flow arrangement, allows full biochemical degradation of contaminants. Considerable majority of analyzed parameters in treated wastewater fulfills requirements of Polish standards. Only sporadic excess of nitrates (V), TOC and total suspension were determined in treated wastewater.

Migracja WWA z nieuszczelnionego składowiska odpadów do wód podziemnych

*Czesława Rosik-Dulewska
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN
Urszula Karwaczyńska, Tomasz Ciesielczuk
Uniwersytet Opolski*

1. Wstęp

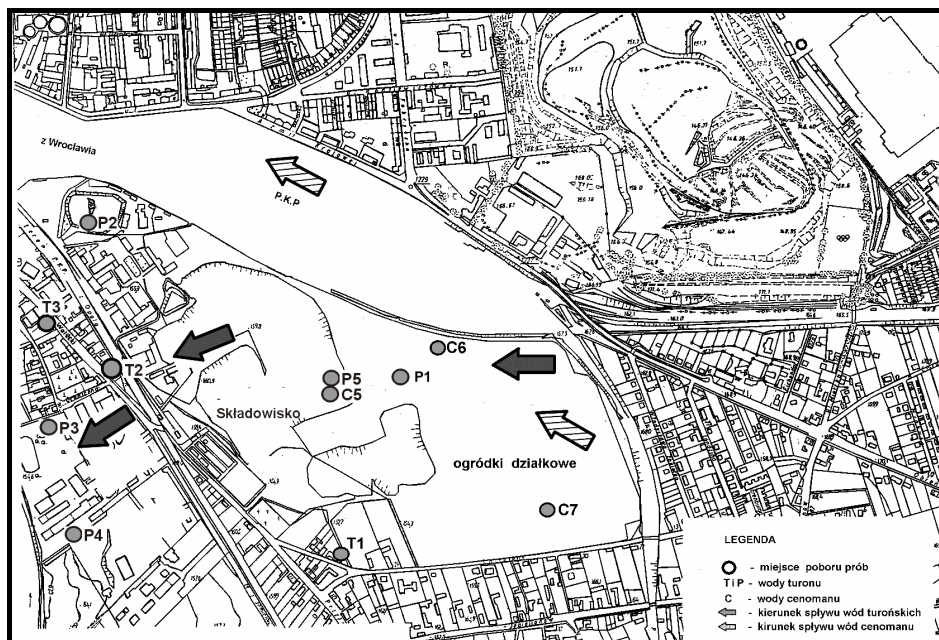
Odpady komunalne deponowane na składowiskach stanowią potencjalne zagrożenie dla środowiska wód podziemnych. [6]. Jednak w przypadku stosowania współczesnych uszczelnień to zagrożenie jest minimalizowane. Powstające odcieki które są zwykle znacznie obciążone zarówno związkami nieorganicznymi jak i organicznymi [11], są usuwane poza obręb składowiska i poddawane oczyszczaniu. Jednak gdy miejsca składowania nie uszczelniono, odcieki składowiskowe gromadzące się w spągu składowiska mogą przenikać w głąb gruntu, stanowiąc poważne obciążenie wód podziemnych. Szczególnie istotne jest to w przypadku skał spękanych i skawernowanych. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) są zanieczyszczeniem szeroko rozpowszechnionym i występują w mieszaninie we wszystkich komponentach środowiska [1, 3, 10]. WWA wraz z innymi związkami organicznymi występującymi w odciekach składowiskowych mają swoje źródło w materiałach zdeponowanych na składowisku jak również powstają w czasie rozkładu materii organicznej zawartej w odpadach [2, 7÷9]. Węglowodory te jakkolwiek słabo rozpuszczalne w wodzie, mogą jednak przemieszczać się w tym środowisku z uwagi na to iż inne związki organiczne współwystępujące w odciekach pełnią niejako rolę rozpuszczalników [10]. Związki te zawarte w wodach podziemnych które mogą być wykorzystywane jako wody pitne, ze względu na swoje mutagenne oddziaływanie stanowią zagrożenie dla zdrowia ludzi.

Celem prowadzonych badań było określenie migracji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zawartych w wodach odciekowych składowiska odpadów do poziomów wód podziemnych występujących w obszarze jego oddziaływania.

2. Metodyka

2.1. Teren badań

Jako obiekt badań wybrano składowisko odpadów komunalnych „Grundman” w Opolu (rysunek 1).



Rys. 1. Obszar badań z zaznaczonymi miejscami poboru oraz kierunkami spływu wód podziemnych

Fig. 1. Research area with marked sampling points and underground water flow directions

Składowisko jest zlokalizowane w nieczynnym kamieniołomie powstałym po eksploatacji margli wapienistych pozyskiwanych do wypału klinkieru. Kamieniołom był eksploatowany jako składowisko w latach 1945÷98. Na badanym obszarze występują dwa poziomy wód podziemnych – turoński i cenomański.

Poziom turoński ma charakter szczelinowy. Skałą wodonośną są margle i wapień margliste turonu, na głębokości kilku do 35m ppt. Ze względu na zmienność skał w profilu turonu szczeliny mają często niewielki zasięg i są

wypełnione materiałem ilastym, co ogranicza cyrkulację wody. Taki charakter warstwy uniemożliwia szybki przepływ wód, wraz z zanieczyszczeniami wnoszonymi wraz z odciekami z masy zdeponowanych odpadów. Zwierciadło wód tego poziomu zalega na głębokości 1,5÷2,5m ppt. i jest swobodne. Ilość płynącej wody zależy tu od spękania skały i wielkości opadów atmosferycznych.

Współczynnik filtracji dla margli wapnistych wynosi $4,2 \times 10^{-5}$ m/s. Migracja wód w spągowych częściach turonu jest utrudniona dlatego, że zbudowane są one z margli ilastych, w których spękania i szczeliny mają ograniczony zasięg i niewielkie rozwarście i są zazwyczaj wypełnione materiałem ilastym. Ich współczynnik filtracji wynosi $1,7 \times 10^{-7} - 4,2 \times 10^{-9}$ m/s. Zasilanie poziomu turońskiego następuje głównie przez wody opadowe na całej powierzchni wychodni poprzez warstwę zwietrzliny oraz infiltrację z utworów czwartorzędowych. Wody tego poziomu przemieszczają się w kierunku południowo-zachodnim.

Kilkumetrową warstwę margli ilastych traktowano jako barierę uniemożliwiającą pionowe kontakty wód turonu z niżej położonym poziomem wód cenomanu.

Zwierciadło wód poziomu cenomańskiego zalega na głębokości 15÷17 metrów ppt. i jest napięte. Warstwą napinającą w stropie są margle turonu, natomiast w spągu ily kajpru. Warstwę wodonośną stanowią różnoziarniste piaszkowce cenomanu o współczynniku filtracji od $8,4 \times 10^{-4} - 2,6 \times 10^{-5}$ m/s. Zalegają one na głębokości 35÷65m ppt. Zasilanie wód tego poziomu odbywa się głównie poprzez wychodnie na skrzydłach Niecki Opolskiej. Wody tego poziomu przemieszczają się w kierunku północno-wschodnim.

Nieczynny kamieniołom był użytkowany jako miejskie składowisko odpadów od roku 1945, w którym odpady zalegają od spągu na głębokości 25 m ppt. Ostatni raz składowisko było wykorzystywane do deponowania odpadów popowodziowych w roku 1997. Powierzchnia składowiska – obecnie zrehabilitowana poprzez wyrównanie, oraz nawiezienie warstwy gleby urodzajnej i wysiew mieszanki traw, wynosi 15 ha.

2.2. Metody

Na około 24 godziny przed poborem każdy piezometr był odpompowywany przez 45 minut. Próby pobierano do szklanych butelek zamykanych szlifowanym korkiem. Na miejscu poboru dokonywano utrwalenia prób metanolem, a następnie przewożono je bez dostępu światła do laboratorium. Próby ekstrahowano poprzez wstrząsanie z heksanem (Chempur-HPLC) przez 2 godziny. Ekstrakty po zateżeniu były oczyszczane przy użyciu tlenku glinu (Aldrich) na kolumnach szklanych. Zateżone eluaty analizowano metodą GC-FID (Varian 3800) na 30 metrowej kolumnie ZB-5. W każdej próbie oznaczano 16 pojedynczych związków rekomendowanych do monitoringu przez Amerykań-

ską Agencję Ochrony Środowiska (US-EPA): naftalen (NAPH), acenaftylen (ACY), acenaften (ACE), fluoren (FLU), fenantren (PHE), antracen (ANT), fluoranten (FLA), piren (PYR), benzo(a)antracen (BaANT), chryzen (CHR), benzo(b,k)fluoranten (Bb,kFLA), benzo(a)piren (BaPYR), dibenzo(a,h)antracen (DahANT), indeno(1,2,3-cd)piren (IPYR), benzo(g,h,i)perylen (BghiPER). Temperatura dozownika chromatografu wynosiła 250°C, a detektora 300°C. Program temperaturowy pieca rozpoczął się przy 100°C, utrzymywanych przez 2min, a następnie przy naroście 5°C/min osiągnęto 300°C, którą to temperaturę utrzymywano przez 10 min. Przepływ gazu nośnego (He) ustawiono na 1 ml/min. Limit detekcji wynosił 0,1÷0,5 ng dla pojedynczego związku. Do wyznaczenia krzywej kalibracyjnej użyto certyfikowanych wzorców WWA (2000 µg/ml każdego związku; LGC Promochem Corporation, Teddington, UK). Ponadto obliczono stosunki stężeń WWA: ANT/(ANT+PHE), BaA/(BaA+CHR), FLA/(FLA+PYR) dla wyróżnienia związków pochodzenia petrogenicznego, ze spalania paliw płynnych oraz spalania paliw stałych [4].

3. Wyniki i dyskusja

Sumy zawartości 16 oznaczanych WWA w wodach podziemnych poziomu turońskiego (tabela 1) pobieranych na napływie (P-1) w okresie prowadzonych badań uległy znacznemu zmniejszeniu (z 3,32 µg/dm³ w roku 1997 do 0,33 µg/dm³ w roku 2006). W początkowym okresie badań (w 1997 r. po powodzi tysiąclecia) najwięcej oznaczono antracenu (1,60 µg/dm³), a następnie (w sekwencji malejącej) benzo(a)antracenu (0,82 µg/dm³), fluorantenu (0,42 µg/dm³) i fenantrenu (0,31 µg/dm³). Po dziewięciu latach zawartość powyższych związków znacznie się obniżyła (od 160 razy dla antracenu do 31 razy dla fenantrenu).

Tabela 1. Sumy 16 WWA w wodach podziemnych w latach 1997 i 2006 [µg/dm³]

Table 1. Sums of 16 PAHs in underground waters in the years 1997 and 2006 [µg/dm³]

Próba	1997	2006
P-1	3,32	0,33
P-2	9,03	0,89
P-3	4,86	0,69
P-4	5,29	0,77
P-5	8,64	0,58
C-5	-	1,08
C-6	-	0,73
C-7	8,54	0,88

'-' nie badano

Sumy zawartości 16 WWA oznaczanych w początkowym okresie badań w wodach pierwszego poziomu wodonośnego na kierunku spływu, były wyższe od 1,5 raza (dla P-3 – 260 m od obiektu – $4,86 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) do około 3 razy (dla P-2 – 220 m od obiektu – $9,03 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) w porównaniu do wód napływających, natomiast oznaczone w wodach tego poziomu ujmowanych spod czaszy składowiska były o 2,6 razy wyższe (P-5 – $8,64 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) w porównaniu do napływających (P-1). Tak wysokie wartości notowane były w surowych odciekach składowiskowych [5] oraz ściekach [7].

W roku 2006 wszystkie sumy WWA były niższe niż w początkowym okresie badań od 15 razy (P-5 – $0,58 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), poprzez 10 razy (P-1 – $0,33 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, P-2 – $0,89 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), do 7 razy (P-4 – $0,77 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Zachowana została zasada iż wody napływające na składowisko (P-1) są znacznie czystsze niż na spływie z obiektu (tabela 1).

Wody pobierane z piezometru (P-2) usytuowanego na kierunku spływu (najbliżej składowiska) w początkowym okresie badań (tabela 2), zawierały najwięcej: chryzenu ($8,04 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), benzeno(b,k)fluorantenu B(b,k)F ($0,67 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) i acenaftenu ($0,21 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), po czym w roku 2006 zawartości powyższe znacznie obniżyły się (kolejno do: $<0,005 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, $0,24 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, $0,07 \mu\text{g}/\text{dm}^3$).

W wodach na spływie ze składowiska w różnej od niego odległości (260 m – P-3 i 270m – P-4) najwięcej w roku 1997 oznaczono: benzo(a)antracenu ($3,69 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ – P-3), chryzenu ($3,92 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ – P-4; $0,97 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ – P-3), benzo(b,k)fluorantenu ($1,17 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ – P-4), po czym w roku 2006 (tabela 3) zawartości powyższe znacznie się obniżyły, natomiast wzrosła (z pgo w P-3 i P-4) zawartość benzo(b,k)fluorantenu ($0,30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ – P-4), naftalenu (kolejno do $0,37 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $0,14 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), fluorenu ($0,11 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ – P-3), fenantrenu ($0,11 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ – P-4). Podobne wartości fluorenu i fenantrenu zanotowano w odciekach ze składowisk odpadów na terenie Finlandii [7]. W wodach piezometrycznych usytuowanych na kierunku spływu – P2 – P4, poziomu turońskiego w drugiej fazie badań największy udział miał naftalen ($18\div 82\%$) oraz benzo(k)fluoranten ($6,5\div 48\%$).

W wodach ujmowanych spod czaszy składowiska (P-5) najwięcej w roku 1997 oznaczono chryzenu ($7,23 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), benzo(b,k)fluorantenu ($1,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) i antracenu ($0,14 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), po czym w roku 2006 powyższe zawartości znacznie się obniżyły, natomiast wzrosła zawartość naftalenu (z pgo do $0,21 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), fluorenu ($0,08\div 0,15 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) i fenantrenu ($0,07\div 0,13 \mu\text{g}/\text{dm}^3$).

Tabela 2. Zawartość WWA w $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ w wodach podziemnych w roku 1997

Table 2. PAHs content in underground waters in 1997 [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]

Próba	NAPH	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT	FLA	PYR	CHR	BaANT	B(b,k)F _{LA}	BaPYR	Da-hANT+IPYR	B(ghi)P _{ER}
P-1	pgo	pgo	pgo	0,001	0,311	1,604	0,425	0,032	0,077	0,825	pgo	0,049	pgo	pgo
P-2	pgo	pgo	0,207	pgo	pgo	0,058	0,054	pgo	8,040	pgo	0,666	pgo	pgo	pgo
P-3	pgo	pgo	pgo	0,016	0,085	0,098	pgo	pgo	0,969	3,692	pgo	pgo	pgo	pgo
P-4	pgo	pgo	pgo	0,048	0,139	pgo	pgo	pgo	3,924	pgo	1,172	0,003	pgo	pgo
P-5	pgo	pgo	pgo	0,083	0,073	0,140	0,041	pgo	7,229	pgo	1,009	0,065	pgo	pgo
C-5	pgo	pgo	pgo	0,076	0,034	0,266	0,178	pgo	pgo	7,061	0,914	0,013	pgo	pgo

Tabela 3. Zawartość WWA $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ w wodach podziemnych w roku 2006

Table 3. PAHs content in underground waters in 2006 [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]

Próba	NAPH	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT	FLA	PYR	CHR	BaANT	B(b,k)F _{LA}	BaPYR	Da-hANT+IPYR	B(ghi)P _{ER}
P-1	0,05	0,02	pgo	0,05	0,07	0,01	0,03	pgo	pgo	pgo	0,10	pgo	pgo	pgo
P-2	0,26	0,02	0,07	0,12	0,13	pgo	pgo	pgo	pgo	pgo	0,24	0,04	pgo	pgo
P-3	0,37	0,02	0,04	0,11	0,08	pgo	0,03	0,01	0,03	pgo	pgo	pgo	pgo	pgo
P-4	0,14	0,02	pgo	0,09	0,11	pgo	0,01	pgo	pgo	pgo	0,30	0,04	0,04	pgo
P-5	0,21	pgo	pgo	0,15	0,13	pgo	0,09	pgo	pgo	pgo	pgo	pgo	pgo	pgo
C-5	0,21	0,03	pgo	0,29	0,23	pgo	0,02	pgo	pgo	pgo	0,30	pgo	pgo	pgo
C-6	0,12	pgo	0,01	0,07	0,06	pgo	0,02	pgo	0,02	pgo	0,29	0,03	0,11	pgo
C-7	0,10	0,02	0,02	0,09	0,08	pgo	0,02	0,02	pgo	pgo	0,11	pgo	0,42	pgo

pgo – poniżej granicy oznaczalności

W wodach drugiego poziomu wodonośnego (tabela 2) ujmowanych spod czaszy składowiska (C-5) w początkowym okresie badań najczęściej oznaczono benzo(a)antracenu ($7,06 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), benzo(bk)fluorantenu ($0,91 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) i antracenu ($0,27 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), po czym w roku 2006 powyższe zawartości znacznie się obniżyły, natomiast wzrosła zawartość fluorenu (od $0,076$ do $0,29 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) i fenantrenu (od $0,034$ do $0,23 \mu\text{g}/\text{dm}^3$).

W wodach cenomańskich pobieranych na spływie ze składowiska (C-6 – oznaczonych tylko w 2006 r.) najczęściej oznaczono benzo(b,k)fluorantenu ($0,29 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), naftalenu ($0,12 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), dibenzo(a,h)antracenu+indeno(1,2,3-cd)pirenu ($0,42 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Pozostałe związki WWA oznaczono na niskim poziomie (max przypadało dla fluorenu - $0,07 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Wartości zbliżone ($0,5 - 1,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) do uzyskanych w niniejszych badaniach uzyskano w badaniach wód podziemnych pozostających pod wpływem składowiska odpadów komunalnych [5]. W procesach fermentacji beztlenowej ilość notowanych WWA jest zmienna i w znacznym stopniu zależy od czasu trwania procesu [10], a co za tym idzie notowane zawartości poszczególnych związków należących do grupy WWA powinny być coraz niższe w funkcji czasu. Wysokie wartości obliczonych stosunków ilościowych WWA ($0,5 - 0,93$), wskazują na ich antropogeniczne pochodzenie, a jako ich główne źródło można wskazać procesy spalania paliw stałych [4]. Jest to zjawisko powszechne na starych składowiskach, z uwagi na fakt deponowania tam również popiołów i żużli z palenisk domowych.

4. Wnioski

1. Sumy zawartości 16 WWA oznaczanych w wodach pierwszego poziomu wodonośnego na kierunku spływu, były wyższe w porównaniu do wód napływających na składowisko w całym okresie badawczym.
2. Oznaczone w 1997 roku wysokie stężenia WWA w wodach cenomańskich w porównaniu z wynikami analiz wykonanych w 2006 roku znacznie się obniżyły, co może wskazywać na degradację WWA 5 i 6 pierścieniowych do 2 i 3 pierścieniowych.
3. Oznaczone podwyższone zawartości niektórych WWA w wodach cenomańskich mogą świadczyć o istniejącym kontakcie hydraulicznym z wodami turońskimi zanieczyszczanymi przez przenikanie odcieków z czaszy składowiska.
4. W wodach piezometrycznych na badanym obszarze zanotowano wszystkie WWA z listy US-EPA za wyjątkiem benzo(ghi)perylenu, w w roku 1997 nie notowano także naftalenu, acenaftyleny oraz pary: dibenzo(ah)antracenu i indeno(123-cd)piren.

5. Podczas ostatnich badań stwierdzono, iż wody ujmowane spod czaszy składowiska z poziomu cenomańskiego charakteryzują się wyższą sumą WWA, niż wody turońskie.

Literatura

1. **Ake C.L., Wiles M.C., Huebner H.J., McDonald T.J., Cosgriff D., Richardson M.B., Donnelly K.C., Phillips T.D.:** *Porous organoclay composite for the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and pentachlorophenol from groundwater.* Chemosphere 51, 835–844, 2003.
2. **Atanassova I., Brummer G.:** Polycyclic aromatic hydrocarbons of anthropogenic and biopedogenic origin in a colluviated hydromorphic soil of Western Europe, Geoderma 120, 27-34, 2004.
3. **Bojakowska I.:** *Charakterystyka wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i ich występowanie w środowisku.* Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego 405: 5-28, 2003.
4. **Brandli R.C., Bucheli T.D., Kupper D., Furrer R., Stadelmann F.X. Tarradellas J.:** *Persistent organic pollutants in source-separated compost and its feedstock materials - a review for field study.* Journal of Environmental Quality 34, 3 735-760, 2005.
5. **Ciesielczuk T., Kusza G., Poluszyńska J.:** *Assessment of PAHs and the total content of organic matter in landfill leachate and groundwater.* Ecological Chemistry and Engineering, 13, 11, 1225-1230, 2006.
6. **Fatta D., Papadopoulos A. and Loizidou M.:** *A study on the landfill leachate and its impact on the groundwater quality of the greater area.* Environ. Geochem. and Health., , 21, 175-190, 1999.
7. **Marttinen S.K., Kettunen R.H. and Rintala J.A.:** *Occurrence and removal of organic pollutants in sewage and landfill leachates.* The Sci. of the Tot. Environ., , 301, 1-12, 2003.
8. **Sibińska I., Sidelko R.:** *Migration of aromatic hydrocarbons in municipal waste landfill.* Ekol. Tech., IX (5), 19-31, 2003.
9. **Verdin A., Sahraoui A., Newsam R., Robinson G., Durand R.:** Polycyclic aromatic hydrocarbons storage by *Fusarium solani* in intracellular lipid vesicles. Environmental Pollution 133, 283-291, 2005.
10. **Włodarczyk-Makula M., Wiśniowska E., Janosz-Rajczyk M.:** *Zawartość kancerogennych WWA w wodach nadosadowych.* Chemia i Inżynieria Ekologiczna 10, 5, 2003.
11. **Yaquot A.I.A.F.:** *Assessment and analysis of industrial waste and sludge disposal at unlined landfill sites in arid climate.* Waste management. 23, 817-824, 2003.

Migration of PAHs from Unsealed Landfill to Groundwaters

Abstract

Municipal wastes deposited on landfills make up the potential threat for the environment of underground waters. However this threat is minimalized in the case of applying modern sealing. Leachate, forming in the landfill, usually contain high load of both inorganic and organic compounds, and are removed beyond area of landfill and subjected to treatment. However when landfill was not sealed up, landfill leachate gathering in the bottom may penetrate through the ground, making up the serious threat for underground waters. It is particularly essential in the case of cracked and cavernous rocks. Polyaromatic hydrocarbons (PAHs) are widespread pollution and they occur in the mixture in all components of the environment. PAHs together with other organic compounds contained in leachate from landfill have their source in materials deposited in landfills and they also are formed during decomposition of organic matter contained in wastes. These hydrocarbons are hardly solvable in water, but they however may move in this environment because of other organic compounds occurring in leachate function as solvents so to say. These compounds contained in underground waters which can be used as drinking waters, because of their mutagenic properties make up threat for human health.

Monitoring of piezometric water lead to control of landfill tightness and estimate of potential hazards for groundwater. In case of no existing sealing lead to read of impact of leachate on groundwater. Organic compounds contained in wastes are often toxic and lead to decrease of quality groundwater. In the examined landfill area there are two levels of groundwater – turonian and cenomanian. This paper presents results of three analyses of water from landfill piezometers and piezometers localized on inflow and outflow on two levels of groundwater. Analysis of PAHs concentration, indicated a great load of those substances to groundwaters from landfill. Great exceeds of PAHs standards shown load of ground water by landfill leachate. In 1997 short after big flood PAHs concentrations were relatively high from 3.324 in inflow water, to 9.03 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ in outflow of turonian level. After nine years PAHs concentrations dropped to 0.33 in inflow to 1.71 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ in outflow. In cenomanian level during first period of researches PAHs content was high (8.54 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$), but in the second period concentrations were over 8 times lower than in first period (0.73-1.08 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$), but equal or higher than in turonian water. It shows on a possible hydraulic connection between both water levels.

Badania azbestu i materiałów zawierających azbest w obecności fosforatów ze złóż Syrii i Tunezji

*Ludwik Domka, Magdalena Jałoszyńska, Anna Kozak
Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań*

1. Wstęp

Azbest (od greckiego słowa *asbestos*) oznacza niezniszczalny, nieugaszony. Jest to nazwa handlowa odnosząca się do grupy sześciu minerałów o budowie włóknistej, odpornych na działanie kwasów i zasad, ogniotrwałych, nieprzewodzących ciepła i elektryczności. Są to uwodnione krzemiany należące do dwóch grup minerałów: serpentynitów oraz amfiboli [1].

Minerały z grupy serpentynitu charakteryzują się łańcuchową budową gdzie n anionów $[\text{SiO}_3]$ powtarza się przez cały kryształ wzdłuż pojedynczego łańcucha w kierunku osi. Jedynym przedstawicielem tej grupy jest chryzotyl zwany także azbestem białym. Należy do najczęściej stosowanej odmiany azbestu. Szacuje się, że stanowi on 95% światowego wydobycia. Chryzotyl jest krzemianem warstwowym, który jest zbudowany z tetraedrów krzemowo-tlenowych połączonych ze sobą narożami leżącymi w jednej płaszczyźnie, pokrytych warstwą brucytu. W wyniku strukturalnych niedopasowań, włókna chryzotyłu przyjmują postać długiej i pustej rurki będącej składnikiem wiązki włókien chryzotyłu [2]. Włókna chryzotyłu są długie (od 1 do 20mm, wyjątkowo do 100mm), elastyczne oraz zakrzywione [3].

Minerały z grupy amfibolu mają wstęgowy typ budowy, powstającej w wyniku nałożenia się łańcuchów tetraedrów krzemowo-tlenowych. Łańcuchy te połączone są między sobą wiązaniami wtrąconych kationów. Do głównych kationów wchodzących w skład amfiboli należą: sód, magnez, żelazo oraz wapń [3]. Przedstawicielami amfiboli są: Krokydolit (azbest niebieski) stanowiący około 4% światowego wydobycia. Jego skład jest niestały- zależny od miejsca powstania. Jest to krzemian sodowo- żelazowy występujący w skałach zasob-

nych w żelazo. Jego cechą charakterystyczną jest to, że posiada on krótsze włókna od pozostałych minerałów tej grupy. Termolit i aktynolit rzadko występujące pod postacią azbestu, często stanowią zanieczyszczenie innych odmian azbestu. Azbest aktynolitowy często zanieczyszcza złoża amosytu, natomiast złoża talku i chryzotyłu są zanieczyszczane przez azbest termoliowy.

Klasyfikacje mineralogiczną azbestów opiera się na odmiennych właściwościach fizykochemicznych poszczególnych minerałów (barwa, gęstość, temperatura rozkładu i topnienia), oraz różnym składzie chemicznym (w szczególności zawartość SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O).

2. Podział i zastosowanie wyrobów azbestowych

Azbest był znany i wykorzystywany w Finlandii ponad 4000lat temu do produkcji ceramiki. Starożytni Grecy wykorzystywali go także do ubierania zmarłych dostojników, robili z niego knoty do lamp oliwnych, obrusy. Od tamtych czasów rozwinęło się wiele technik, które pozwoliły na jeszcze większe wykorzystywanie azbestu w przemyśle. Szacuje się, że w roku 1983 światowe roczne wydobycie azbestu wynosiło 4100 000 ton, z którego produkowano ponad 100 różnych wyrobów [3]. Od XIX wieku obserwowano wzrost zastosowania materiałów azbestowych w gospodarce, głównie jako materiałów izolacyjnych, oraz w przemyśle budowniczym. Wyroby te wykorzystywane były w krajach zachodnich do lat 70-tych XX wieku, natomiast w Polsce do lat 80-tych [4]. Tak szerokie zastosowanie azbestu w przemyśle umożliwiały pewne właściwości chemiczno- fizyczne azbestu to jest: dobra odporność na kwasy i zasady, dobra, odporność na rozciąganie, dźwiękochłonność, niska przewodność cieplna, niepalność, dobra odporność mikrobiologiczna, elastyczność w temperaturze powyżej 350°C [5].

Na podstawie takich kryteriów jak: zawartość azbestu, rodzaj stosowanego środka wiążącego oraz gęstość objętościowa, wyróżniamy dwie klasy materiałów zawierających azbest.

➤ Klasa I – azbest „miękki”

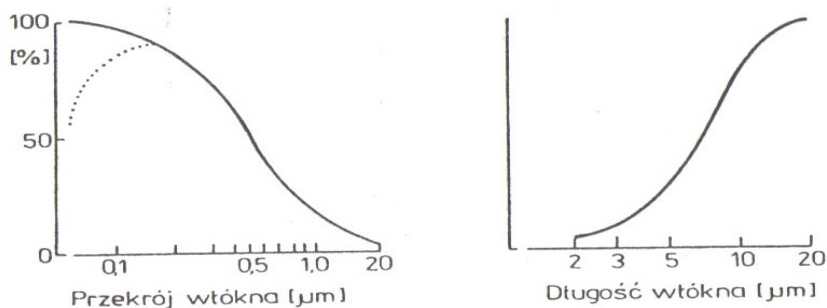
Wyroby o gęstości objętościowej mniejszej niż 1000 kg/m^3 , zawierające powyżej 20% azbestu, oraz posiadające małą ilość lepiszcza. Stanowią szczególnie zagrożenie dla zdrowia ludzkiego, ponieważ łatwo ulegają zniszczeniu, co powoduje znaczną emisję włókien azbestowych do atmosfery [7]. Do takich materiałów zaliczamy między innymi: sznury, płótna oraz tkaniny, płyty i uszczelki (wykorzystywane w ciepłownictwie), płyty i tektury, miękkie płyty ogniochronne.

➤ Klasa II – azbest „twardy”

Wyroby o gęstości objętościowej powyżej 1000 kg/m^3 , w których zawartość azbestu jest mniejsza niż 20%. Wyroby te nie stanowią tak dużego zagrożenia zdrowotnego dla człowieka, ponieważ włókna związane są ze sobą mocno. Do tej klasy zaliczamy m.in. następujące wyroby: płyty azbestowo-cementowe faliste, płyty azbestowo cementowe płaskie prasowane, rury azbestowo cementowe, płaszcze azbestowo cementowe (wykorzystywane jako izolatory w ciepłownictwie) [5, 7].

3. Oddziaływanie azbestu na człowieka

Początkowo azbest był traktowany jako substancja nieszkodliwa. Dopiero w latach osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych XX wieku odpowiednie służby zajęły konkretne stanowisko w sprawie szkodliwości azbestu na zdrowie ludzkie i środowisko naturalne [8]. Badania udowadniające ponad wszelką wątpliwość szkodliwość włókien azbestu na zdrowie ludzkie miały miejsce we wczesnych latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku. Od tamtego czasu zaczęto wycofywać azbest z produkcji i rozpoczęto żmudny i kosztowny proces usuwania materiałów zawierających azbest [32]. Pierwsze wzmianki w polskim prawodawstwie na temat szkodliwości azbest znalazły się dopiero w rozporządzeniu Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 21 sierpnia 1997 roku w sprawie substancji chemicznych stwarzających zagrożenie dla zdrowia lub życia (Dz. U. Nr 105, poz. 671). Obecnie zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 3 lipca 2002 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem, azbest zakwalifikowany został jako substancja o udowodnionym działaniu kancerogennym, stanowiąca poważne zagrożenie zdrowia w następstwie narażenia na długotrwałe oddziaływanie na drogi oddechowe. Badania wykazały, że największe właściwości kancerogenne w stosunku do organizmu ludzkiego wykazują tzw. włókna respirabilne. Ich cechą charakterystyczną jest średnica mniejsza od $3 \mu\text{m}$, długość przekraczająca $5 \mu\text{m}$ i stosunek długości do grubości większy od 3:1 [4]. Przy czym najbardziej rakotwórcze działanie wywierają włókna o długości powyżej $10 \mu\text{m}$ i przekroju mniejszym niż $0,5 \mu\text{m}$ [4]. Zależność tą przedstawia wykres na rysunku 1. Szacując potencjalne ryzyko rakotwórcze oprócz wymiarów fizycznych należy wziąć pod uwagę także skład chemiczny.



Rys. 1. Hipoteza dotycząca współzależności między działaniem rakotwórczym włókien azbestowych a ich przekrojem i długością (wg Potta) [4]

Fig. 1. The hypothesis relating to correlations between the carcinogenic influence of asbestos filaments and their diameter and length (according to Pott)

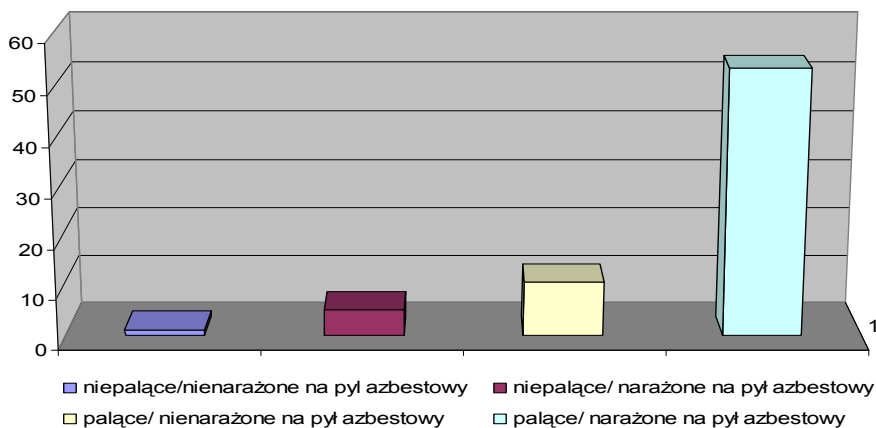
W Polsce zgodnie z rozporządzeniem Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 10 października 2005 r. (Dz. U. Nr 212, poz. 1796) zmieniające rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy, dla pyłów zawierających azbest (jeden lub więcej z pośród następujących: aktynolit, amozyt, chryzotyl, antofilit, termolit, krokydolit) najwyższe dopuszczalne stężenie wynosi: NDN dla pyłu całkowitego: $0,5 \text{ mg/m}^3$, NDN dla włókien respilabilnych: $0,1 \text{ włókien/cm}^2$.

Najistotniejszą drogą przedostawania się włókien azbestowych do organizmu ludzkiego stanowią drogi oddechowe, wchłanianie włókien azbestowych na drodze pokarmowej nie ma istotnego znaczenia. Biologiczna agresywność pyłu azbestowego zależy od stopnia penetracji i ilości włókien azbestowych w dolnej części układu oddechowego. Włókna cieńsze (średnica poniżej $3 \mu\text{m}$) przenoszone są łatwiej niż te grubsze, przez co łatwiej odkładają się w dolnym odcinku układu oddechowego. Istotną rolę w miejscu osiadania włókien w układzie oddechowym odgrywa także kształt pojedynczego włókna. Skręcone włókna chryzotyli nie będą przenoszone w głąb układu oddechowego, przeciwnie będą osiadać ja jego początku. Natomiast włókna amfibolowe mające kształt igłowaty bez problemu będą docierać do obrzeży płuc. Zawodowa ekspozycja na pył azbestowy może doprowadzić do następujących chorób: *Azbestoza* czyli śródmiąższowe zwłóknienie tkanki płucnej związane z obecnością włókien azbestowych. Stanowi on główną chorobę zawodową robotników mających kontakt z pyłem azbestowym. Do literatury słowo azbestoza wprowadził w 1927 anglik Cook, natomiast po raz pierwszy w 1933 Gloyne'y opisał zmiany patomorfologiczne płuc wywołane azbestozą. W tkance płuc włókna azbestowe mogą zalegać bardzo długo, dlatego proces zwłóknienia może ujawnić się po

wielu latach od momentu zakończenia ekspozycji na pył azbestowy. Rozpoznanie wczesnych stadiów azbestozy jest bardzo trudne, ponieważ brak jest jednoznacznych objawów klinicznych. Największą wartość identyfikacyjną stanowi jednak obraz radiologiczny płuc, na którym widoczne są zmiany w postaci nieregularnych cienistych linii umiejscowionych na dole po obu stronach płuc [4]. W 1997 roku w Helsinkach, grupa ośmiu międzynarodowych ekspertów opracowała dokument określający cechy chorób azbestozależnych oraz kryteria ich diagnozowania. *Zmiany opłucnowe*: zmiany opłucnowe na skutek zawodowej ekspozycji na pył azbestowy mogą przyjmować postać blaszek, zgrubień i odczynów wysiękowych [4]. Ostre i przewlekłe zmiany opłucnej trzewnej są skutkiem zawodowego narażenia na pył azbestowy i często towarzyszą pylicy azbestowej. Natomiast zgrubienia opłucnej ściennej są wynikiem środowiskowej ekspozycji i nie są przeważnie związane z azbestozą [3]. *Rak płuc* jest najpowszechniejszą chorobą nowotworową powodowaną przez azbest [3]. Pierwsze głosy głoszące korelacje między zachorowaniami na raka płuc, a zawodową ekspozycją na azbest, miały miejsce 50 lat po zastosowaniu azbestu na skale przemysłową. Do roku 1955 związek między rakiem a ekspozycją na azbest był traktowany jako prawdopodobna hipoteza. W tym to roku Doll udowodnił w swoim badaniu epidemiologicznym, związek przyczynowy między ekspozycją na działanie pyłu azbestowego, a występowaniem rak płuc [3]. Pod względem patomorfologicznym i klinicznym rak płuc powodowany przez azbest nie różni się niczym od nowotworów występujących w populacji ludzkiej generalnie. Jednak azbestowe zmiany nowotworowe mają tendencje do umiejscawiania się w dolnej części pola płucnego, w przeciwieństwie do zmian nowotworowych nie wywołanych przez azbest. Badania dowodzą, że wszystkie rodzaje włókien azbestowych powodują rak płuc. Nie stwierdzono jednak jednoznacznie, czy azbest ułatwia i przyspiesza rozwój raka, czy jest jego głównym sprawcą. W obrębie populacji zawodowo narażonych na pył azbestowy ryzyko zachorowania na raka płuc jest różne w zależności od warunków towarzyszących. Wykres na rysunku 2 przedstawia zależność między ilością zgonów na raka płuc, a czynnikami dodatkowymi takimi jak palenie papierosów oraz narażenie na pył azbestowy [3÷5].

Jak pokazuje wykres, największe ryzyko zgonu z powodu raka płuc występuje u populacji zawodowo narażonych na pył azbestowy oraz nałogowo palących papierosy. W porównaniu do populacji narażonych zawodowo na pył azbestowy, ale nie palących papierosów ryzyko zgonu jest większe pięciokrotnie. Badanie wykazują, że największe ryzyko wystąpienia raka płuc jest największe w populacjach palących, zawodowo narażonych na mieszaninę pyłu chryzotylowego, krokydolu oraz amozytu występujących w dużym stężeniu. Czyli najbardziej narażoną grupą, są robotnicy pracujący przy demontażu starych instalacji izolacyjnych, lub podczas prac izolacyjnych na statkach. 14-15

krotnie większe ryzyko zachorowania na rak płuc w porównaniu z populacją referencyjną, występuje u grup zawodowo narażonych na pył azbestowy pracujących w przemyśle tekstylnym. Ma to związek z bardzo długim okresem narażenia na pył azbestowy zawierający duży odsetek włókien respirabilnych, które powstają w wyniku mielenia surowca w przemyśle tekstylnym [3].



Rys. 2. Zależność między ilością zgonów na raka płuc, a czynnikami dodatkowymi takimi jak palenie papierosów oraz narażenie na pył azbestowy

Fig. 2. Dependence between quantity of deceases on lung cancer, and additional factors such as smoking and exposure to asbestos dust

Nie można jednoznacznie stwierdzić, jaki jest okres latencji raka płuc – czyli liczbę lat upływającą od czasu pierwszej ekspozycji do zgonu spowodowanego nowotworem. Naukowcy podtrzymują pogląd, że okres utajenia nowotwory zależy od dawki, im niższa dawka tym dłuższy okres latencji nowotworu. Niezwykle ważny jest także wiek osoby narażonej na pył azbestowy. U osób powyżej 45 roku życia narażonych po raz pierwszy na pył azbestowy, okres utajenia choroby znacznie się skraca [3]. *Międzybloniak opłucnej* jest to rzadko występujący nowotwór złośliwy, jednak zostało udowodnione, że jego występowania ma związek z zawodowym jaki i środowiskowym narażeniem na pył azbestowy [3]. Nowotwory te charakteryzują się dużą śmiertelnością, oraz krótkim czasem przeżywania wynoszącym około 1,5 roku od momentu wystąpienia objawów klinicznych. Do typowych objawów klinicznych należy: kaszel, wysięk z opłucnej, bóle w klatce piersiowej. Badania zapoczątkowane już w latach 60-tych, dotyczące związku przyczynowego między zachorowaniem na międzybloniaka, a ekspozycją na pył azbestowy pokazują, że około 80% przypadków zachorowania na międzybloniaka opłucnej związane jest z ekspozycją śro-

dowiskową i zawodową na azbest niebieski czyli krokydolit. Badania nie stwierdziły natomiast związku przyczynowego między występowaniem miedzybloniaka a paleniem papierosów [3].

W Polsce kilka ośrodków zajmuje się badaniami nad możliwością neutralizacji i przeróbki azbestu. Do tych ośrodków niewątpliwie należy zaliczyć resortowy Instytut Chemii Nieorganicznej w Gliwicach oraz Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej. W tym zakresie wiodące prace prowadzą odpowiednio zespoły dr Bronisława Treflera (Gliwice) oraz dr Adama Pawelczyka (Wrocław). Przy czym obydwaj badacze blisko ze sobą współpracują, wykonując wiele wspólnych badań i mają też wiele wspólnych publikacji m.in. [11÷23].

Trefler i Pawelczyk opracowali m.in. technologie neutralizacji i przeróbki głównie chemicznej azbestu i eternitu wspomagając ją procesami mechanicznymi (np. rozdrabnianie i klasyfikacja ziarnowa).

Autorzy wskazali m.in. na fakt, że w wyniku rozkładu azbestu różnymi ilościami kwasu fosforowego przy stechiometrycznym stosunku masy reagentów, stężenie P_2O_5 po osiągnięciu najwyższego poziomu w roztworze poreakcyjnym z upływem czasu następuje stopniowe jego mętnienie i wydzielanie osadu. Powyższe opisali Trefler i Pawelczyk reakcją dysproporcjonowania fosforanów jednozasadowych, przy niskiej kwasowości i podwyższonej temperaturze. W podobnych badaniach reaktywności eternitu autorzy wykazali, że substancja wiążąca azbest w tych wyrobach to jest cement poddany działu kwasu fosforowego szybko i całkowicie ulega rozkładowi.

Trefler i Pawelczyk stwierdzili, że fosforany jedno i dwuzasadowe otrzymane przez neutralizację odpowiednio, nadmiaru kwasu fosforowego lub wodorofosforanowe w roztworach po utylizacji azbestu i eternitu mogą z powodzeniem być stosowane jako magnezowe lub wapniowo-magnezowe fosforany paszowe; nie zawierają bowiem żadnego składnika toksycznego (metale ciężkie, fluor), przekraczającego dopuszczalne granice zawartości. Mogą też być, bez żadnych ograniczeń stosowane do celów nawozowych.

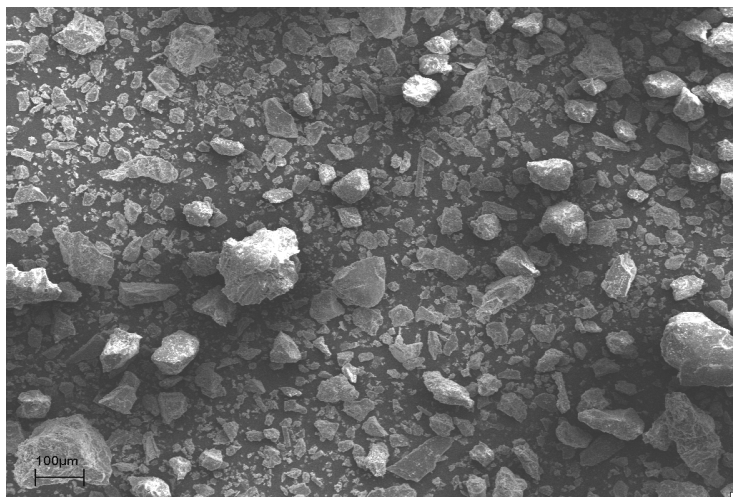
4. Badania azbestu i wyrobów azbestowych w obecności fosforytów ze złóż w Syrii i Tunezji

Fosforyty należą do skał osadowych. Składają się przede wszystkim z fosforanów (do 40% P_2O_5) i kwarcu (do 30-40%), w mniejszych ilościach występuje także substancja organiczna (miejscami do 20%) i glaukonit (<10%).

W przeprowadzanych badaniach próbki azbestu wraz z fosforytem napromieniowano polem mikrofalowym o mocy 80 W, a następnie stapiano je w piecu muflowym przez 2 godziny w temperaturze 1000°C w obecności $KHSO_4$ jako topnika. Drugą serię próbek będącą mieszaniną azbestu i fosforytu

poddano tylko działaniu pola mikrofalowego o mocy 80 W. Wyniki obu serii śledzono w skaningowym mikroskopie-elektronowym SEM oraz na podstawie wyników analizy derywatograficznej i rentgenowskiej.

Fot. 1 przedstawia mieszaninę azbestu, fosforytu oraz kwaśnego siarczanu potasu po napromieniowaniu mikrofalami i po stąpieniu w piecu muflowym.

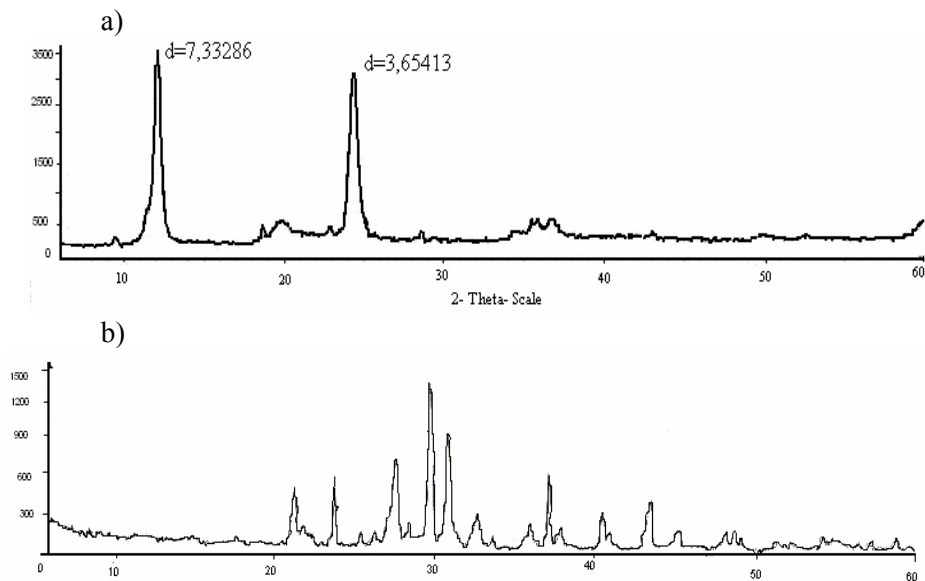


Fot. 1. Mikrofotografia elektronowa mieszaniny azbestu, fosforytu i KHSO_4 po mikrofalach i prażeniu

Phot. 1. The electron microphotography of asbestos, phosphorite and KHSO_4 mixture after microwaves and roasting

Fotografie mikroskopowo-elektronowe mieszaniny azbestu, fosforytu i KHSO_4 po działaniu mikrofal i po prażeniu nie wykazuje obecności włókien azbestowych. Na zdjęciu widoczne są jedynie cząstki fosforytu użytego do utylizacji. Dla tej samej próbki po napromieniowaniu mikrofalami i prażeniu w piecu muflowym wykonano dodatkowo badanie rentgenograficzne. Wyniki tego badania zostały zamieszczone na rysunku 3.

Porównanie dyfraktogramu azbestu po próbie utylizacji z próbką odniesienia tj. dyfraktogramem czystego azbestu wskazuje na to, iż w próbce po utylizacji nie ma włókien azbestowych. W dyfraktogramie czystego azbestu występują dwa charakterystyczne piki jeden o intensywności 100% przy kącie $12,060^\circ$, oraz o intensywności 88,7% przy kącie $24,339^\circ$. W obrazie dyfraktogramu próbki po próbie utylizacji nie zaobserwowano występowanie tych dwóch charakterystycznych dla azbestu pików. Zaobserwowano za to szereg pików o dość dużej intensywności nie obserwowanych w dyfraktogramie czystego azbestu.

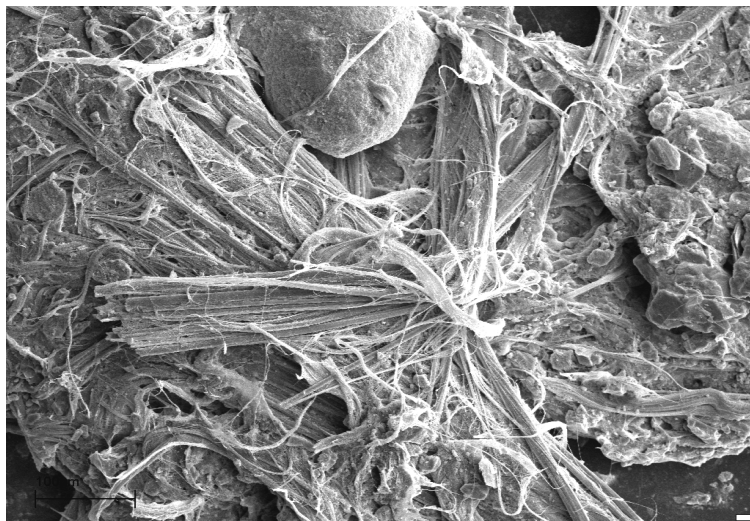


Rys. 3. Dyfraktogram czystego azbestu chemicznego (a) oraz produktów stapiania azbestu, fosforytu i KHSO₄ po uprzednim napromieniowaniu mikrofalami (b)
Fig. 3. Diffraction pattern of pure chemical asbestos (a) and products of asbestos, phosphorite and KHSO₄ melting after previous irradiating with microwaves (b)

Wykonano także analizę chemiczną przesączu pochodzącego z rozpuszczenia efektów stapiania tej próbki w 15% kwasie solnym. W przesączu wykryto obecność jonów Ca²⁺ ~0,100 mg/dm³ oraz jonów Mg²⁺ = 0,208 mg/dm³. Wykryte jony wapnia i magnezu pochodzą z sieci krystalicznej azbestu, a co za tym idzie potwierdzają zniszczenia sieci krystalicznej azbestu czyli jego neutralizację.

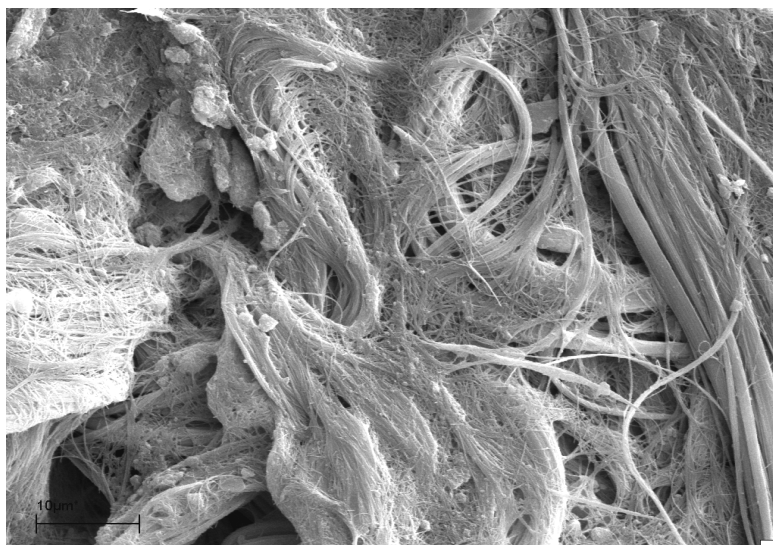
Do badania przemian zachodzących podczas napromieniowywani polem mikrofalowym o mocy 80 W próbek drugiej serii tj. mieszaniny azbestu i fosforytu, wykorzystano zdjęcia mikroskopowo-elektronowe. Na fot. 2 widoczne są efekty napromieniowania jednym cyklem mikrofal (6 minut grzania w polu o mocy 80 W i 5 minut studzenia). Na fot. 3 przedstawiono efekty przemian po 10 cyklach napromieniowania mikrofalami gdzie 1 cykl to 6 minut grzania w polu o mocy 80 W i 5 minut studzenia.

Zarówno w przypadku traktowania próbek jednym i dziesięcioma cyklami mikrofal na zdjęciach mikroskopowo- elektronowych widać wyraźną zmianę struktury próbki. W obu przypadkach włókna uległy zlepieniu w jedną całość (fot. 2 i 3). Fot. 3 próbki poddanej działaniu dziesięciu cyklom mikrofal pokazuje dodatkowo zmianę struktury próbki z włóknistej na bezpostaciową.



Fot. 2. Azbest i fosforyt po 1 cyklu mikrofal

Phot. 2. Asbestos and phosphorite after one cycle of microwaves



Fot. 3. Azbest i fosforyt po 10 cyklach mikrofal

Phot. 3. Asbestos and phosphorite after ten cycles of microwaves

5. Resume

W świetle badań naukowych [4, 5] najniebezpieczniejsze dla organizmu człowieka są luźne włókna azbestowe o średnicy mniejszej od 3 μm oraz długość przekraczająca 5 μm . Na zdjęciach 2 i 3 nie ma luźnych włókien azbestowych, dlatego efekt napromieniowywania azbestu mikrofalami w obecności fosforytów daje substancję amorficzną, pozbawiony jest właściwości kancerogennych.

Literatura

1. Program usuwania azbestu i wyrobów zawierających azbest na terytorium Polski z 14 maja 2002 roku, przyjęty przez Radę ministrów Rzeczypospolitej Polskiej Warszawa (2002).
2. **Mottana A., Crespi R., Liberio G.:** *Minerały i skały przewodnik do rozpoznawania*. Oficyna Wydawnicza Muctico, Warszawa 1998.
3. Asbestos and other natural mineral fibres. Environmental Health Criteria, No. 53, WHO, Geneva. Polskie tłumaczenie: Kryteria Zdrowotne Środowiska, tom 53. Azbest i inne naturalne włókna mineralne. PZWL, Warszawa 1990.
4. **Szczenina-Dąbrowska N.:** *Azbest: ekspozycja zawodowa i środowiskowa: skutki i profilaktyka*. Oficyna wydawnicza IMP im. Prof. J. Nofera, Łódź 2004.
5. **Korona L., Zamojska H.:** *Zagrożenia związane z obecnością azbestu w wyrobach budowlanych*. Ekologia i technika. Vol. X, nr 6, 178- 184, 2002.
6. **Domka L.:** *Azbest nadal groźny*. Przyroda i człowiek Zeszyt 11, 2002.
7. **Domka L., Kozak M., Kozak A.:** *Unieszkodliwianie odpadów azbestowych*. Materiały Ogólnopolskiej Konferencji Szkoleniowej, unieszkodliwianie i utylizacja komunalnych odpadów niebezpiecznych, Wisła, s. 143- 154 wyd. Abrys, Poznań 2000.
8. **Chamer R.:** *Niebezpieczne i do odzysku*. Ekoprofit Nr 3(19) s. 14-18, 1998.
9. **Jalosińska M.:** *Badanie procesów zachodzących podczas prób utylizacji azbestu w obecności fosforytów ze złóż w Syrii oraz Tunezji*. Poznań 2007. (praca magisterska).
10. **Domka L., Kozak M., Kozak A.:** *Changes in the fibrous structure of chrysotile asbestos as a result of chemical treatment in Chemical products in agriculture and environment*. Ed. Czech.Pol-Trade, Prague, Brussels, Stockholm 2002. vol. 3, 131÷134
11. **Pawelczyk A., Trefler B.:** *Asbestos environmental hazard and new prospects for asbestos waste neutralization*. Chemistry for Agriculture., Ed. by H. Górecki, Z. Dobrzański & P. Kafarski, CZECH-POL TRADE, Prague-Bruxelles-Stockholm 2003, vol. 4, pp. 491÷496.
12. **Pawelczyk A., Czarny A., Trefler B., Zaczyńska E.:** *Effect of products obtained in the process of chemical neutralization of asbestos wastes on human lung cells*. Chemistry for Agriculture., Ed. by H. Górecki, Z. Dobrzański & P. Kafarski, CZECH-POL TRADE, Prague-Bauelles-Stockholm, 2003, vol. 4. pp. 522÷527

13. **Trefler B., Pawelczyk A., Steininger M.:** *Distribution of impurities in the dihydrate wet process phosphoric acid production from different phosphate raw materials.* W: Chemical products in agriculture and environment. Ed. by Henryk Górecki and Zbigniew Dobrzański. Prague - Bruxelles - Stockholm, CZECH-POL TRADE, cop. 2002, s. 30÷41.
14. **Trefler B., Pawelczyk A., Steininger M.:** *Effect of phosphorite mineral impurities on properties of the products obtained in the dihydrate process wet phosphoric acid conducted in the presence of ozone.* W; Chemistry s. 183÷188.
15. **Trefler B., Steininger M., Pawelczyk A.:** *Effect of ozone on the organic impurities of the Tunisian phosphorite in the dihydrate process of the phosphoric acid extraction.* W: Chemistry for agriculture-vol.2. Pollution control in agriculture and fertilizer industry. Ed. by H. Górecki and J. Zwoździak. CZECH.-POL. TRADE, cop. 2001, s. 282÷286.
16. **Trefler B., Pisarska B., Wójcik D., Nowak M.:** *Aktywacja sorbentu w procesie odsiarczania spalin.* Mater. VIII Międzynar. Konf.: "Popioły z energetyki". Wyd. Biuro Inf. Gosp. 2001. s. 245÷250.
17. **Trefler B., Steininger M., Pawelczyk A.:** *Destrukcja zanieczyszczeń organicznych fosforytów spowodowana działaniem ozonu w procesie ekstrakcji.* XXVI Międzynarodowe Seminarium Techniczne "Nauka, Przemysł, Technologia, Marketing" Wrocław, Velke Losiny 2000. s. 5÷8.
18. **Trefler B.:** *Ocena przydatności różnych fosforytów do produkcji kwasu fosforowego.* Trzy opracowania wykonane na zamówienie ZCh "Police" S.A., marzec-listopad 2000.
19. **Trefler B., Bunikowska B., Nowak M.:** *A method of phosphoric acid production with the application of ozone for extraction process.* International Scientific-research Seminar "Chemistry for Agriculture, Science, Industry, Technology, Marketing". Czech Republic 1999. p 21÷41.
20. **Trefler B.:** *Prace nad dezodoryzacją procesu wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego.* Etap I i II., Badania wykonane na zamówienie ZCh "Police" S.A., marzec-sierpień 1998.
21. **Trefler B., Pawelczyk A., Zwoździak J., Nowak M., Paszek A., Czarny A.:** *Sposób bezodpadowej utylizacji azbestu i wyrobów zawierających azbest.* zgł. pat. w UP RP nr P-359958, 5.05.2003.
22. **Trefler B., Folek St., Łach K., Marszałek J., Masztalerz P., Sosnowski J., Sowa J., Tomaszewski Z., Wysocki A.:** *Sposób otrzymywania kwasu fosforowego.* RP nr 318706, USA nr 6365117, Egipt nr 21405, Australia nr 733232, Maroko nr 24486. Jordania nr 2005, Algieria nr 980044.
23. **Trefler B., Kołodziejczyk J., Jaszczak D., Marszałek J.:** *Sposób wytwarzania nawozów mineralnych z produktów ubocznych procesu produkcji fosforanów sodu z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego.* RP nr-320 180.

Investigations of Asbestos and Materials Containing Asbestos in the Presence of Phosphorites From Deposits in Syria and Tunisia

Abstract

Asbestos (from the Greek word *asbestos*) means indestructable, inextinguishable. This is trade name regarding group of six minerals with fibrous structure, resistant to acids and bases, fire-proof, not conducting heat and electricity. These are hydrated silicates belonging to two groups of minerals: serpentinites and amphiboles.

Minerals from group of serpentinites are characterized by chain structure where n of anions $[\text{SiO}_3]$ are repeated through the whole crystal along the single chain in the direction of the axis.

Minerals from the group of amphibole have the ribbon type of structure, forming in the result of silica – oxygenic tetrahedrons chains overlapping. These chains are bound between themselves with bonds of interpolated cations. Sodium, magnesium, iron and calcium belong to main cations contained in amphiboles.

Initially asbestos was treated as the harmless substance. Only in eighties and nineties of XX century suitable services took concrete position in the matter of harmfulness of asbestos on human health and natural environment. Investigations proving above every doubt harmfulness of asbestos filaments on human health were carried out in early seventies of the last century. Since then process of withdrawing asbestos from production has started and arduous and expensive process of removing materials containing asbestos.

Samples of asbestos together with phosphorite were irradiated by microwave field of 80 W of power and then melted in muffle stove for 2 hour in the temperature 1000°C in the presence of KHSO_4 as the flux, in the carried out investigations. Second series of samples (mixture of asbestos and phosphorite) was subjected to only microwave field of 80 W of power. Results of both series were followed in scanning electron microscope SEM and on the basis of derivatographic and X-ray analysis results.

In both cases, when samples underwent one cycle of microwaves and ten cycles of microwaves one can see the clear change of the sample structure in the SEM photographs. In both cases fibers of asbestos melted into one piece (photo 2 and 3). Photo 3 of sample subjected to ten cycles of microwaves shows change of the sample structure from fibrous to amorphous additionally, which is devoid of carcinogenic properties.

Mapy ryzyka systemu zaopatrzenia w wodę miasta Płocka

*Stanisław Biedugnis, Mariusz Smolarkiewicz,
Paweł Podwójci, Andrzej Czapczuk
Politechnika Warszawska*

1. Wstęp

W artykule zawartym w niniejszej zbiorczej publikacji pt. „Mapy ryzyka funkcjonowania rozległych systemów technicznych” przedstawiono ideę stosowania i rozpowszechniania technicznych map ryzyka. W niniejszym opracowaniu przedstawiony został przykład zastosowania niniejszych map dla systemu zaopatrzenia w wodę miasta Płocka.

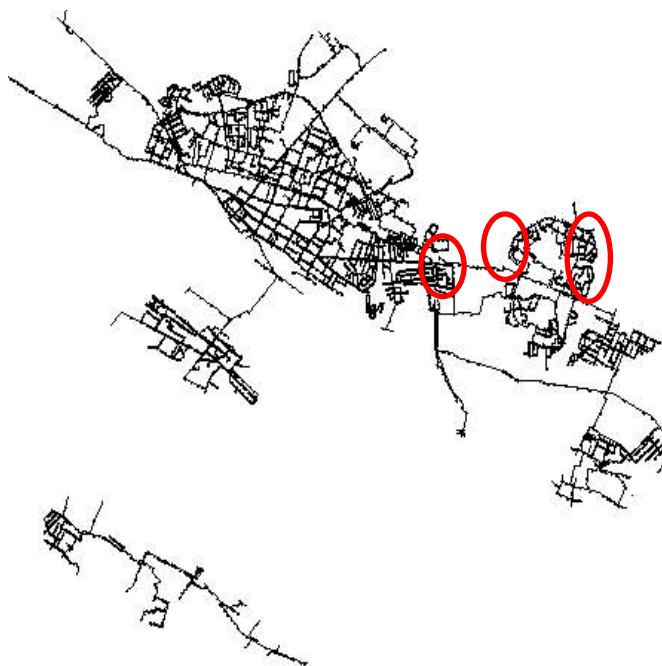
2. Sieć wodociągowa Miasta Płocka

Materiały badawcze dostarczone przez przedsiębiorstwo „Wodociągi Płockie” Sp. z o.o. zostały wykorzystane do przygotowania „praktycznej” mapy ryzyka. Dla celów lepszego przedstawienia wyników pracy w procesie tworzenia cząstkowych praktycznych map ryzyka wykorzystano trzy fragmenty sieci wodociągowej miasta Płocka o nazwach: F-1, F-2 i F-3.

3. Forma prezentacji wyników

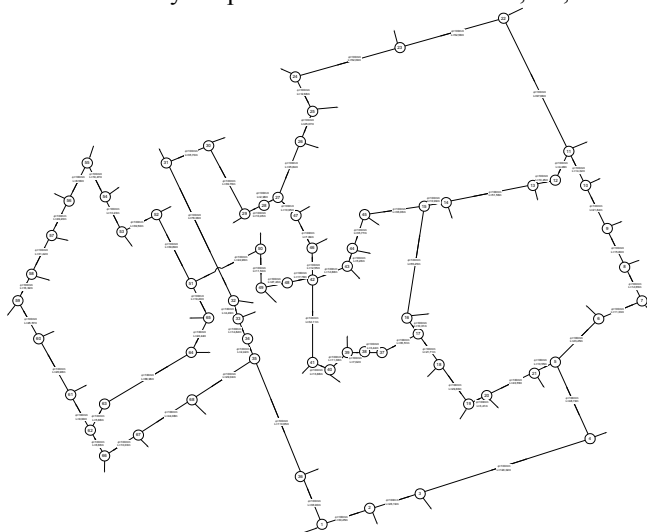
Na wstępie pkt. 3 artykułu należy zauważyć, że zaprezentowane w pracy wyniki tabelaryczne zostały przedstawione tylko w formie fragmentarycznej. Takie podejście podyktowane było chęcią zachowania przejrzystości opracowania. Natomiast mapy ryzyka zostały przedstawione w dwojaki sposób:

- w postaci wykresów,
- w postaci wizualnych map.



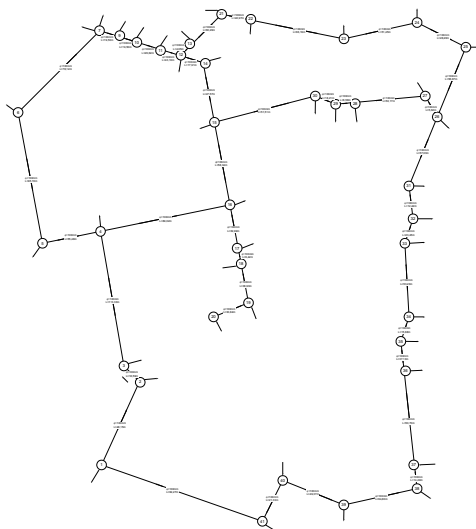
Rys. 1. Położenie analizowanych trzech fragmentów sieci wodociągowej: F-1,F-2,F-3;
źródło: Wojtaś, 2002

Fig. 1. Location of three analyzed parts of water network: F-1,F-2,F-3

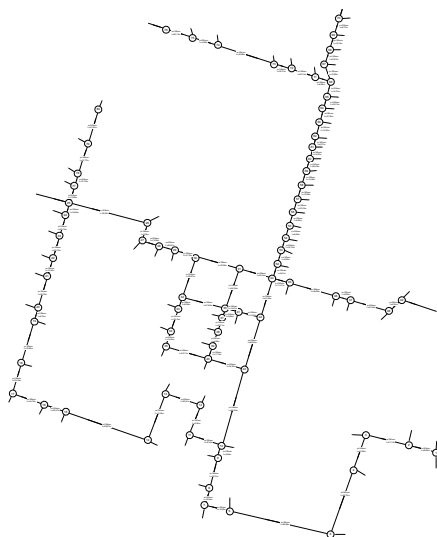


Rys. 2. Fragment sieci wodociągowej Płocka: F-1; *źródło: Wojtaś, 2002*

Fig. 2. Part F-1 of Płock water network



Rys. 3. Fragment sieci wodociągowej Płocka: F-2; *źródło: Wojtaś, 2002*
Fig. 3. Part F-2 of Płock water network

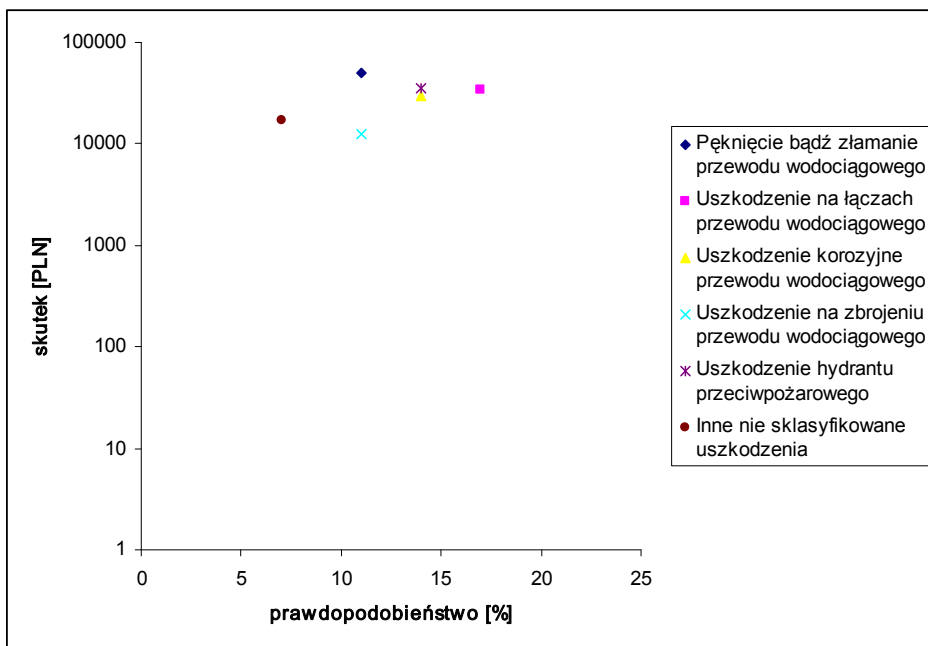


Rys. 4. Fragment sieci wodociągowej Płocka: F-3; *źródło: Wojtaś, 2002*
Fig. 4. Part F-3 of Płock water network

Dwoistość form map ryzyka podyktowana była podejściem innych autorów do omawianego zagadnienia. Część autorów - szczególnie tych, którzy odnoszą się do map ryzyka w ujęciu eksperckim, w swoich rozważaniach stosuje mapy ryzyka w postaci wykresów i matrycy „sygnalizacji świetlnej”. Natomiast autorzy, którzy w swoich rozważaniach stosują mapy ryzyka do zarządzania bezpieczeństwem, używają formy wizualnych map.

W artykule wyniki przedstawiono w postaci trzech wariantów obliczeniowych: **fragment F-1, fragment F-2, fragment F-3**. Każdy z wariantów przedstawiony został w postaci **wyników: tabelarycznych** (fragment tabeli wyników obliczeniowych), **wykresów mapy ryzyka i wizualnej mapy ryzyka**.

4. Wyniki obliczeń map ryzyka „fragmentu F-1”



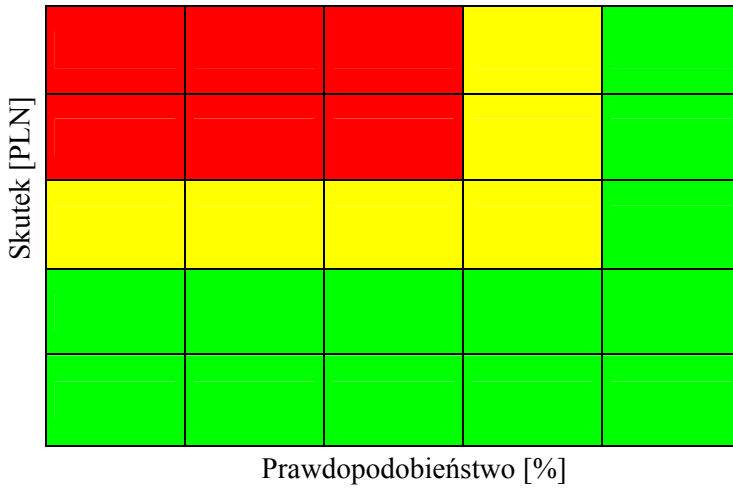
Rys. 5. Wykres mapy ryzyka. Fragment F-1; źródło: materiały własne

Fig. 5. Chart of risk map. Part F-1

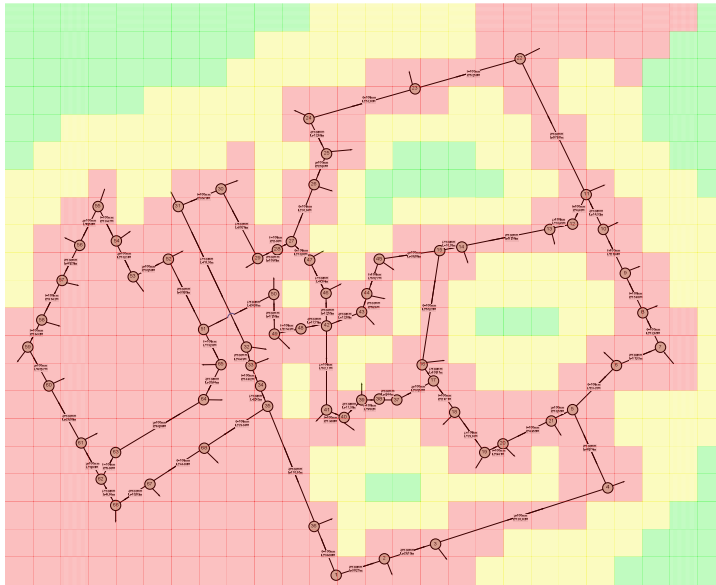
Tabela 1. Wyniki tabelaryczne. Fragment F-1; *źródło: materiały własne*

Table 1. Tabulated results. Part F-1

Lp.	Nr ID	Typ opisywanego elementu	Wysokość n.p.m., m	Cisnienie piezomet., m	Cisnienie, m	K_g	ω	T_{pb}, d	T_o, h	T_{on}, h	μ, h^{-1}
1	5	Węzeł	117,23	203,36	86,13	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
2	6	Węzeł	117,23	203,36	86,13	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
3	8	Węzeł	117,23	203,36	86,13	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
4	10	Węzeł	117,23	203,36	86,13	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
5	13	Węzeł	117,23	203,36	86,13	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
6	16	Węzeł	117,23	203,36	86,13	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
7	17	Węzeł	117,23	203,36	86,13	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
8	20	Węzeł	117,23	203,36	86,13	0,9967	0,0033	2190	172	12	0,0208
9	23	Węzeł	117,23	203,36	86,13	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
10	30	Węzeł	117,03	203,36	86,33	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
11	31	Węzeł	117,03	203,36	86,33	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
12	32	Węzeł	117,03	203,36	86,33	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
13	36	Węzeł	117,03	203,36	86,33	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
14	38	Węzeł	117,03	203,36	86,33	0,9948	0,0052	1825	230	12	0,0208
15	43	Węzeł	107,73	203,36	95,63	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
16	53	Węzeł	102,47	166,86	64,39	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
17	54	Węzeł	102,26	166,86	64,6	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
18	56	Węzeł	103,39	166,87	63,48	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
19	57	Węzeł	102,47	166,86	64,39	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
20	60	Węzeł	103,39	166,87	63,48	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
21	64	Węzeł	102,47	166,86	64,39	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
22	67	Węzeł	102,47	166,86	64,39	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
23	68	Węzeł	107,73	203,36	95,63	0,9965	0,0035	2190	186	12	0,0208
24	70	Węzeł	102,26	166,86	64,6	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
25	71	Węzeł	102,26	166,86	64,6	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
26	74	Węzeł	102,47	166,86	64,39	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
27	75	Węzeł	103,39	166,87	63,48	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
28	76	Węzeł	102,26	166,86	64,6	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
29	87	Węzeł	102,47	166,86	64,39	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
30	97	Węzeł	102,47	166,86	64,39	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
31	98	Węzeł	102,47	166,86	64,39	0,9973	0,0027	2920	188	12	0,0208
32	98	Węzeł	102,26	166,86	64,6	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
1	5	Węzeł	117,23	203,36	86,13	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208



Rys. 6. Matryca „sygnalizacji świetlnej” – fragment F-1; *źródło: materiały własne*
Fig. 6. “Light signalling” matrix – part F-1



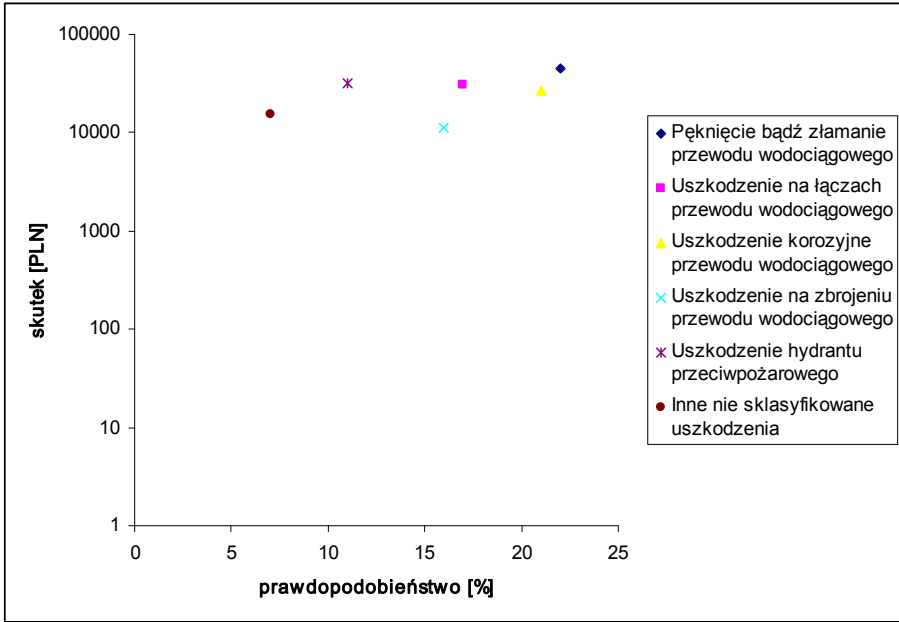
Rys. 7. Wizualna mapa ryzyka – fragment F-1; *źródło: materiały własne*
Fig. 7. Visual risk map – part F-1

5. Wyniki obliczeń map ryzyka „fragmentu F-2”

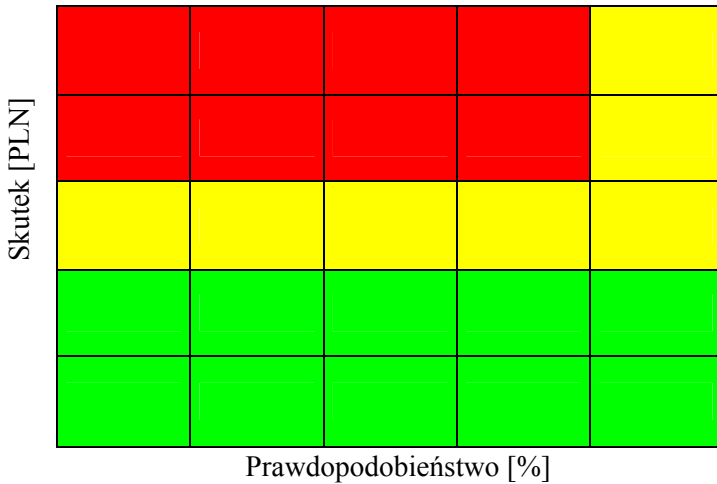
Tabela 2. Wyniki tabelaryczne fragment F-2; źródło: materiały własne

Table 2. Tabulated results. Part F-2

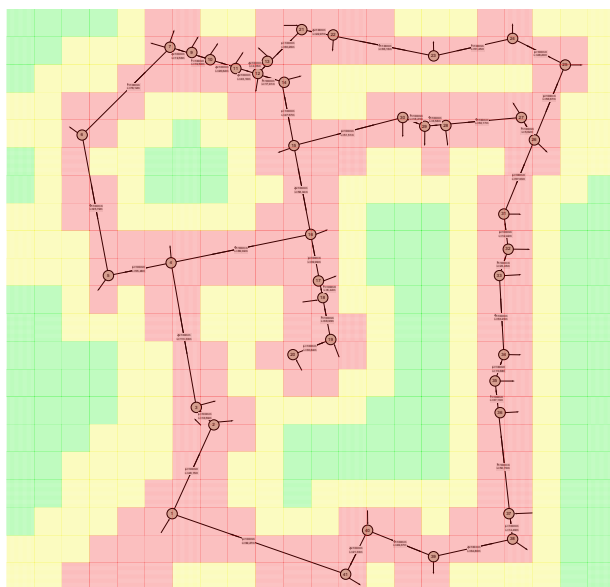
Lp.	Nr ID	Typ opisywanego elementu	Wysokość n.p.m., m	Cisnienie piezomet., m	Cisnienie, m	K_g	ω	T_{pb}, d	T_o, h	T_{om}, h	μ, h^{-1}
1	12	Węzeł	116,63	197,56	80,93	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
2	6	Węzeł	102,07	161,06	58,99	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
3	8	Węzeł	101,86	161,06	59,2	0,9967	0,0033	2190	172	12	0,0208
4	10	Węzeł	102,07	161,06	58,99	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
5	13	Węzeł	102,99	161,07	58,08	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
6	16	Węzeł	102,07	161,06	58,99	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
7	17	Węzeł	102,07	161,06	58,99	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
8	20	Węzeł	101,86	161,06	59,2	0,9967	0,0033	2190	172	12	0,0208
9	23	Węzeł	117,83	198,56	80,73	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
10	30	Węzeł	116,63	197,56	80,93	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
11	31	Węzeł	116,63	197,56	80,93	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
12	32	Węzeł	116,63	197,56	80,93	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
13	36	Węzeł	116,63	197,56	80,93	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
14	38	Węzeł	116,63	197,56	80,93	0,9948	0,0052	1825	230	12	0,0208
15	43	Węzeł	107,33	197,56	90,23	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
16	53	Węzeł	102,07	161,06	58,99	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
17	54	Węzeł	101,86	161,06	59,2	0,9967	0,0033	2190	172	12	0,0208
18	56	Węzeł	102,99	161,07	58,08	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
19	57	Węzeł	102,07	161,06	58,99	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
20	60	Węzeł	102,99	161,07	58,08	0,9948	0,0052	1825	230	12	0,0208
21	64	Węzeł	102,07	161,06	58,99	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
22	67	Węzeł	102,07	161,06	58,99	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
23	68	Węzeł	107,33	197,56	90,23	0,9965	0,0035	2190	186	12	0,0208
24	70	Węzeł	101,86	161,06	59,2	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
25	71	Węzeł	101,86	161,06	59,2	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
26	74	Węzeł	102,07	161,06	58,99	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
27	75	Węzeł	102,99	161,07	58,08	0,9967	0,0033	2190	172	12	0,0208
28	76	Węzeł	101,86	161,06	59,2	0,9967	0,0033	2190	172	12	0,0208
29	87	Węzeł	102,07	161,06	58,99	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
30	97	Węzeł	102,07	161,06	58,99	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
31	98	Węzeł	102,07	161,06	58,99	0,9948	0,0052	1825	230	12	0,0208
32	98	Węzeł	101,86	161,06	59,2	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
1	12	Węzeł	116,63	197,56	80,93	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208



Rys. 8. Wykres mapy ryzyka – fragment F-2; źródło: materiały własne
 Fig. 8. Chart of risk map. Part F-2

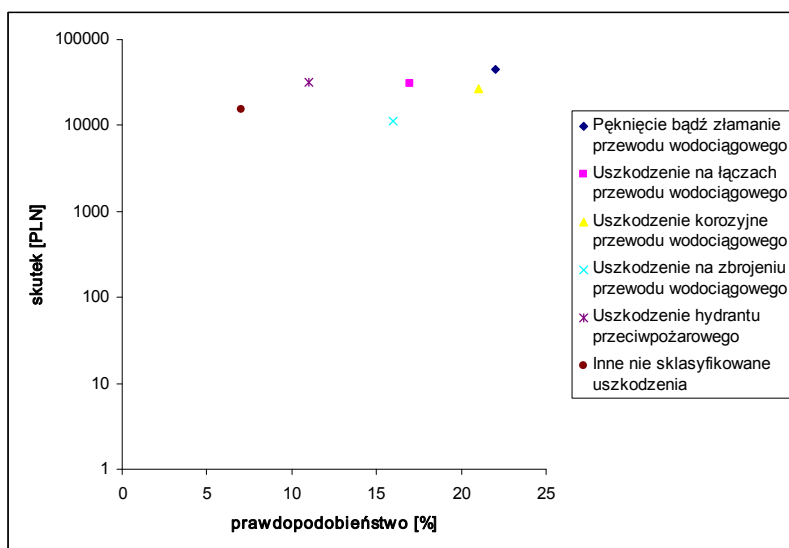


Rys. 9. Matryca „sygnalizacji świetlnej” – fragment F-2; źródło: materiały własne
 Fig. 9. “Light signalling” matrix – part F-2



Rys. 10. Wizualna mapa ryzyka – fragment F-2; źródło: materiały własne
 Fig. 10. Visual risk map – part F-2

4. Wyniki obliczeń map ryzyka „fragmentu F-3”

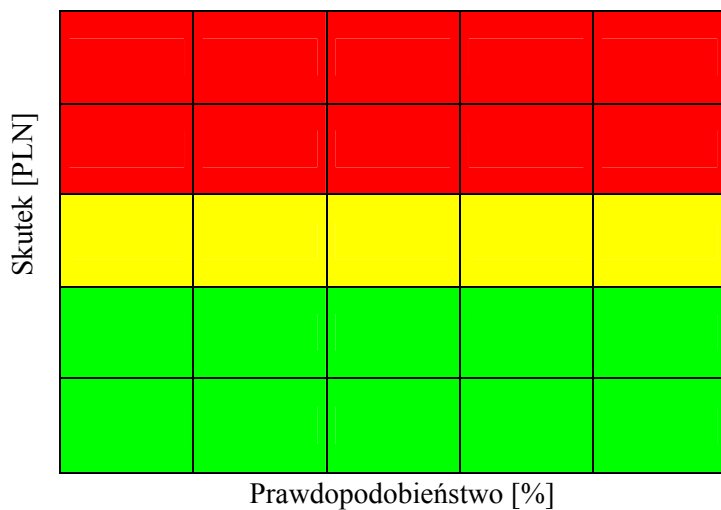


Rys. 11. Wykres mapy ryzyka – fragment F-3; źródło: materiały własne
 Fig. 11. Chart of risk map. Part F-3

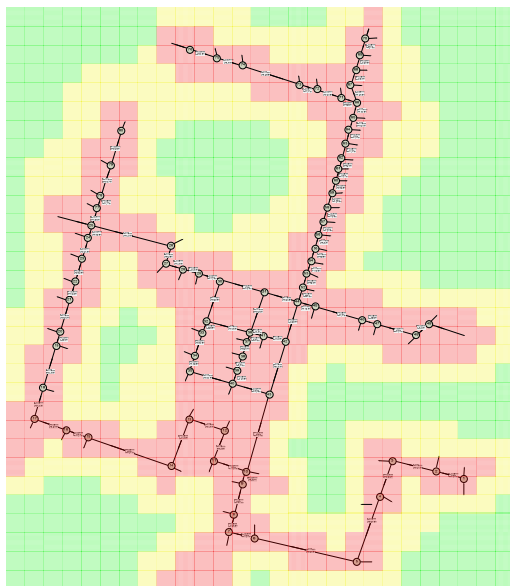
Tabela 3. Wyniki tabelaryczne fragment F-3; *źródło: materiały własne*

Table 3. Tabulated results. Part F-3

Lp.	Nr ID	Typ opisywanego elementu	Wysokość n.p.m., m	Cisnienie piezomet., m	Cisnienie, m	K_g	ω	T_{pb} , d	T_o , h	T_{on} , h	μ , h ⁻¹
1	17	Węzeł	114,05	193,26	79,21	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
2	16	Węzeł	99,49	156,76	57,27	0,9948	0,0052	1825	230	12	0,0208
3	14	Węzeł	99,28	156,76	57,48	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
4	12	Węzeł	99,49	156,76	57,27	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
5	11	Węzeł	100,41	156,77	56,36	0,9965	0,0035	2190	186	12	0,0208
6	9	Węzeł	99,49	156,76	57,27	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
7	5	Węzeł	99,49	156,76	57,27	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
8	2	Węzeł	99,28	156,76	57,48	0,9967	0,0033	2190	172	12	0,0208
9	1	Węzeł	115,25	194,26	79,01	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
10	8	Węzeł	114,05	193,26	79,21	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
11	9	Węzeł	114,05	193,26	79,21	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
12	10	Węzeł	114,05	193,26	79,21	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
13	14	Węzeł	114,05	193,26	79,21	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
14	16	Węzeł	114,05	193,26	79,21	0,9948	0,0052	1825	230	12	0,0208
15	21	Węzeł	104,75	193,26	88,51	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
16	31	Węzeł	99,49	156,76	57,27	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
17	32	Węzeł	99,28	156,76	57,48	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
18	34	Węzeł	100,41	156,77	56,36	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
19	35	Węzeł	99,49	156,76	57,27	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
20	38	Węzeł	100,41	156,77	56,36	0,9948	0,0052	1825	230	12	0,0208
21	42	Węzeł	99,49	156,76	57,27	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
22	45	Węzeł	99,49	156,76	57,27	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
23	46	Węzeł	104,75	193,26	88,51	0,9965	0,0035	2190	186	12	0,0208
24	48	Węzeł	99,28	156,76	57,48	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
25	49	Węzeł	99,28	156,76	57,48	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
26	52	Węzeł	99,49	156,76	57,27	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
27	53	Węzeł	100,41	156,77	56,36	0,9967	0,0033	2190	172	12	0,0208
28	54	Węzeł	99,28	156,76	57,48	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
29	65	Węzeł	99,49	156,76	57,27	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
30	75	Węzeł	99,49	156,76	57,27	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
31	76	Węzeł	99,49	156,76	57,27	0,9948	0,0052	1825	230	12	0,0208
32	76	Węzeł	99,28	156,76	57,48	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208
1	17	Węzeł	114,05	193,26	79,21	0,9976	0,0024	2920	168	12	0,0208



Rys. 12. Matrycy „sygnalizacji świetlnej” – fragment F-3; *źródło: materiały własne*
Fig. 12. “Light signalling” matrix – part F-3



Rys. 13. Wizualna mapa ryzyka – fragment F-3; *źródło: materiały własne*
Fig. 13. Visual risk map – part F-3

5. Podsumowanie

Na wstępie należy zauważyć, że wykonane w artykule mapy ryzyka są mapami cząstkowymi, obejmującymi w swojej strukturze nie wszystkie kluczowe elementy systemu zaopatrzenia w wodę i oparte na wybranych sześciu wskaźnikach eksperckich oceny.

W artykule oparto się na sześciu wskaźnikach oceny eksperckiej, którym przyporządkowano prawdopodobieństwa ich występowania oraz koszty skutków wywoływanych przez te wskaźniki (ryzyka techniczne). Wskaźniki te to:

- możliwość pęknięcia bądź złamanie przewodu wodociągowego,
- możliwość uszkodzenie na łączach przewodu wodociągowego,
- możliwość uszkodzenia korozyjnego przewodów wodociągowych,
- możliwość uszkodzenie na zbrojeniu przewodu wodociągowego,
- możliwość uszkodzenia hydrantu przeciwpożarowego,
- inne możliwości uszkodzeń nie sklasyfikowane w powyższych wskaźnikach.

W pracy oparto się także na podstawowych wskaźnikach niezawodnościowych systemu zaopatrzenia w wodę, które przedstawiono w postaci tabelarycznej.

Wskaźniki te to:

- wskaźniki gotowości K_g ,
- parametr strumienia uszkodzeń ω . W przypadku zwyczajnego strumienia wskaźnik ten pokrywa się ze wskaźnikiem intensywności strumienia uszkodzeń $\omega = \lambda$,
- średni czas bezawaryjnej pracy T_{pb} [d],
- średni czas odnowy T_o [h],
- średni czas oczekiwania na naprawę T_{on} [h],
- intensywność odnowy μ [h⁻¹].

Analiza podstawowych wskaźników niezawodnościowych systemu zaopatrzenia w wodę wykazała, że istnieją w zbiorze wszystkich przewodów wodociągowych takie przewody, których poziom niezawodności w sposób diametralny odbiega od pozostałych – tabele 4÷6.

Tabela 4. Wyniki tabelaryczne. Fragment F-1; *źródło: materiały własne*

Table 4. Tabulated results. Part F-1

Lp.	Nr ID	Typ opisywanego elementu	Wysokość n.p.m., m	Ciśnienie piezomet., m	Ciśnienie, m	K_g	ω	T_{pb}, d	T_o, h	T_{on}, h	μ, h^{-1}
8	20	Węzeł	117,23	203,36	86,13	0,9967	0,0033	2190	172	12	0,0208
14	38	Węzeł	117,03	203,36	86,33	0,9948	0,0052	1825	230	12	0,0208
23	68	Węzeł	107,73	203,36	95,63	0,9965	0,0035	2190	186	12	0,0208
31	98	Węzeł	102,47	166,86	64,39	0,9973	0,0027	2920	188	12	0,0208

Tabela 5. Wyniki tabelaryczne. Fragment F-2; *źródło: materiały własne*

Table 5. Tabulated results. Part F-2

Lp.	Nr ID	Typ opisywanego elementu	Wysokość n.p.m., m	Ciśnienie piezomet., m	Ciśnienie, m	K_g	ω	T_{pb}, d	T_o, h	T_{on}, h	μ, h^{-1}
3	8	Węzeł	101,86	161,06	59,2	0,9967	0,0033	2190	172	12	0,0208
8	20	Węzeł	101,86	161,06	59,2	0,9967	0,0033	2190	172	12	0,0208
14	38	Węzeł	116,63	197,56	80,93	0,9948	0,0052	1825	230	12	0,0208
17	54	Węzeł	101,86	161,06	59,2	0,9967	0,0033	2190	172	12	0,0208
20	60	Węzeł	102,99	161,07	58,08	0,9948	0,0052	1825	230	12	0,0208
23	68	Węzeł	107,33	197,56	90,23	0,9965	0,0035	2190	186	12	0,0208
27	75	Węzeł	102,99	161,07	58,08	0,9967	0,0033	2190	172	12	0,0208
28	76	Węzeł	101,86	161,06	59,2	0,9967	0,0033	2190	172	12	0,0208
31	98	Węzeł	102,07	161,06	58,99	0,9948	0,0052	1825	230	12	0,0208

Tabela 6. Wyniki tabelaryczne. Fragment F-3; *źródło: materiały własne*

Table 6. Tabulated results. Part F-3

Lp.	Nr ID	Typ opisywanego elementu	Wysokość n.p.m., m	Ciśnienie piezomet., m	Ciśnienie, m	K_g	ω	T_{pb}, d	T_o, h	T_{on}, h	μ, h^{-1}
2	16	Węzeł	99,49	156,76	57,27	0,9948	0,0052	1825	230	12	0,0208
5	11	Węzeł	100,41	156,77	56,36	0,9965	0,0035	2190	186	12	0,0208
8	2	Węzeł	99,28	156,76	57,48	0,9967	0,0033	2190	172	12	0,0208
14	16	Węzeł	114,05	193,26	79,21	0,9948	0,0052	1825	230	12	0,0208
20	38	Węzeł	100,41	156,77	56,36	0,9948	0,0052	1825	230	12	0,0208
23	46	Węzeł	104,75	193,26	88,51	0,9965	0,0035	2190	186	12	0,0208
27	53	Węzeł	100,41	156,77	56,36	0,9967	0,0033	2190	172	12	0,0208
31	76	Węzeł	99,49	156,76	57,27	0,9948	0,0052	1825	230	12	0,0208

Zebrane dodatkowe informacje o opisanych powyżej przewodach wodociągowych pozwalają sądzić że:

- są to przewody wykonane z innych materiałów niż okoliczne przewody sieci wodociągowej, co oznacza, że jako odmienny element systemu są bardziej awaryjne,
- są to przewody wodociągowe, które w czasie dotychczasowej eksploatacji podlegały cyklicznym i częstym naprawom, co oznacza, że znajdują się w niekorzystnym położeniu technicznym (poprzez niekorzystne położenie techniczne rozumiemy takie położenie przewodów wodociągowych, gdzie następuje intensywne oddziaływanie czynników niekorzystnych, np.: agresywne wody gruntowe, czy prądy błędzące).

Analizy wykonanych w pracy map ryzyka wykazały, że przyjęte w pracy wskaźniki eksperckie (ryzyka techniczne) w pełni nie opisały zagrożeń technicznych działających na system zaopatrzenia w wodę. Pozwalają jednak sądzić że:

- ryzyka techniczne bezpośrednio związane z siecią wodociagową wywołują zagrożenia o dość dużej częstotliwości i umiarkowanych skutkach finansowych,
- poziom ryzyka zaistnienia awarii, uszkodzenia systemu zaopatrzenia w wodę, maleje wraz z oddalaniem się do kluczowych, integralnych elementów systemu takich jak: pompownie, pompownie strefowe, zbiorniki wyrównawcze,

- w pierścieniach sieci wodociągowej o zwartym kształcie istnieje zwiększenie poziomu ryzyka technicznego zaistnienia awarii. Wynika to ze zwiększenia gęstości występowania armatury technicznej na omawianym obszarze,
- przewody wodociągowe o większych średnicach wywołują wzrost poziomu ryzyka technicznego zaistnienia awarii. Spowodowane jest to zwiększonym kosztem usuwania skutków awarii tego typu przewodów wodociągowych,
- sieci pierścieniowe w stosunku do sieci rozgałęzionych charakteryzują się niższym poziomem ryzyka technicznego zaistnienia awarii, przyczyną czego jest konstrukcja tych systemów,
- czułość mapy ryzyka bezpośrednio wpływa na możliwość merytorycznej oceny otrzymanych wyników.

Literatura

1. **Aven T.:** *Reliability and Risk Analysis*. London and New York, Elsevier 1992.
2. **Denczew S.:** *Organizacyjne, techniczno-technologiczne oraz ekonomiczne możliwości usprawnienia zjawiska „uszkodzenie – usunięcie” w procesie eksploatacji układów wodociągowych*. Gaz, woda i technika sanitarna, nr 9/2003.
3. **Denczew S.:** *Wstępna analiza niezawodności zaopatrzenia w wodę m. st. Warszawy*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna nr 7/99, Warszawa.
4. **Denczew S.:** *Organizacja i zarządzanie infrastrukturą komunalną w ujęciu systemowym*. Wydawnictwo SGSP, Warszawa 2006.
5. **Jaźwiński J., Ważyńska-Fiok K.:** *Bezpieczeństwo systemów*. Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1993.
6. **Opychal L.:** *Metoda analizy i oceny ryzyka awarii opracowana dla polskich budowli hydrotechnicznych*. Instytut MiGW, Warszawa 2005.
7. **Szopa T.:** *Podstawy modelowania bezpieczeństwa*. W materiałach z VI Symp. Bezpieczeństwa Systemów, Kiekrz 1996.
8. **Wieczysty A., Lubowiecka T., Iwanejko R.:** *Niezawodność człowieka w biotechnicznym systemie zaopatrzenia w wodę*. Materiały III Międzynarodowej (XV Krajowej) Konferencji Naukowo-Technicznej Zaopatrzenie w wodę miast i wsi, Poznań 1998, s. 9÷21.

Risk Maps for the Water Supply System in Płock

Abstract

Risk maps of technical systems functioning make up new approach to reliability issues. In applied so far approach they had a form of statistical analysis based on statistical data. However risk maps make up the dynamic image (like functioning technical arrangement) of technical risks connected with the given technical system.

The technical risk map illustrates distribution (profile) of technical risks for the analysed technical arrangement, resulting from the exact analysis of individual technical risks caused by technical internal and external threats occurring in the given technical system.

The example of technical risk maps application for the water supply system in Płock is presented in this paper.

Analysis presented in the paper was based on six coefficients of expert assessment to which probabilities of their occurrence and costs of results caused by these coefficients (technical risks) were assigned. Applied coefficients are:

- possibility of fracture or break of water pipe,
- possibility damage on connections of water pipes,
- possibility of corrosive damage of water pipe,
- possibility of damage on armature of water pipe,
- possibility of damage of fire hydrant,
- other possibilities of damages not classified in above mentioned coefficients.

Analysis was also based on the basic reliability coefficients of the water supply system which were presented in tabular form.

Analyses of created during research risk maps showed that used during research expert coefficients (technical risks) not fully described technical threats influencing on the water supply system. However they allow to state:

- technical risks directly connected with the water-supply network cause threats with quite big frequency and moderate financial results,
- level of the risk of failure appearance, damage of the water supply system, diminishes along with increasing distance to key, integral elements of the system, such as: pumping stations, zone pumping stations, equalizing reservoirs,
- enlargement of the level of failure appearance risk exists in water-supply rings with compact shape. This is a result of enlargement of technical armature occurrence thicknesses in the given area,
- water-supply pipes with bigger diameters cause growth of the level of failure appearance risk. This is caused by enlarged cost of failure effects removal on this type of water pipes,
- ring networks in relation to ramified networks are characterized with lower level of technical risk of failure appearance, which is caused by construction of these systems,
- sensitivity of risk map directly influences on possibility content-related evaluation of gained results.

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. 0609 800 439
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. Raclawicka 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 Jurgielanec* – były Poseł I, II, III, IV Kadencji Sejmu RP, ul. 1 Maja 26/1, 78-200 Białogard tel. kom. 0602 788 544
Redaktor działu – ochrona zdrowia

7. *Prof. dr hab. inż. Andrzej Mianowski* – Katedra Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Śląskiej, ul. Bolesława Krzywoustego 8, 44-101 Gliwice tel. służbowy (32) 2371818
Redaktor działu – chemia
8. *Prof. dr hab. inż. Michał Palica* – Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Śląskiej, ul. M. Strzody 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, Prodziekan ds. Nauki Wydziału Inżynierii Lądowej i Środowiska Politechniki Gdańskiej, ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk, tel. służbowy (58) 347 23 19, 347 22 05
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) 3202055
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

Adresses of Editorial Committee members Section's editors

1. *Professor Tadeusz Piecuch*, Chairman, Head of the Division of Water-Sludge Technology and Waste Utilization Koszalin University of Technology, 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, Koszalin University of Technology, 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, Koszalin University of Technology, 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, Koszalin University of Technology, Kwiatkowskiego 6E, 75-620 Koszalin, Tel. +48 94 3439149 Associate Editor, Economics of Environment Protection
6. *MD Seweryn Jurgielaniec*, ex MoP of The Sejm of the Republic of Poland, 1 Maja 26/1, 78-200 Białogard, mobile 0602 788 544 Associate Editor, Health Protection

7. *Professor Andrzej Mianowski*, Division of Inorganic Chemistry and Technology, Silesian University of Technology, Bolesława Krzywoustego 8, 44-101 Gliwice, Tel. +48 32 2371818
Associate Editor,
Minerals Chemistry
8. *Professor Michał Palica*, Division of Chemical and Process Engineering, Silesian University of Technology, M. Strzody 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, Vice-Dean of Environmental and Civil Engineering, Gdańsk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk, Tel. +48 58 3472319, 3449669
Associate Editor,
Biotechnology
11. *Professor Aleksander Szkarowski*, Division of Networks and Sanitary Installations Koszalin University of Technology, 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, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Tel. +48 71 3202055
Associate Editor,
Air Protection, Gas Neutralization and De-Dusting
13. *Professor Tadeusz Hryniewicz*, Head of the Division of Electrochemistry and Surface Technology, Koszalin University of Technology, 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. Raclawicka 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. Kaszubska 23.
- Biblioteka Politechniki Śląskiej
40-019 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, Kaszubska 23.

Biblioteka Politechniki Śląskiej
40-019 Katowice, Krasińskiego 8b.

Biblioteka Politechniki Warszawskiej
00-661 Warszawa, pl. Politechniki 1.

Biblioteka Politechniki Wrocławskiej
50-370 Wrocław, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27.