



ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE
OCHRONY ŚRODOWISKA

Rocznik
Ochrona Środowiska
Tom 10. Rok 2008

Koszalin 2008

Komitet Naukowy – Wydawniczy – Rada Programowa

*Anna M. Anielak,
Waldemar Borjaniec
(Sekretarz Naukowy),
Włodzimierz Deluga,
Zdzisław Harabin,
(z-ca Przewodniczącego),
Tadeusz Hryniewicz,
Seweryn Jurgielaniec,
Karl E. Lorber (Austria),
Lesław Macieik
(z-ca Sekretarza),
Józef Malej,
Andrzej Mianowski,*

*Hanna Obarska-Pempkowiak,
Michał Palica,
Tadeusz Pałosz,
Janusz Pempkowiak,
Tadeusz Piecuch
(Przewodniczący),
Jacek Piekarski
(z-ca Sekretarza),
Wojciech Piotrowski
(z-ca Przewodniczącego),
Aleksander Szkarowski (Rosja),
Miroslaw Szklarczyk,
Edward Wojtalik.*

Redaktor Naukowy

Tadeusz Piecuch

Redaktor Techniczny

Tomasz Dąbrowski, 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

Nakład 510 egzemplarzy, ark. wyd. 38, format B-5
Druk: INTRO-DRUK, Koszalin

Recenzenci

Bronisław Bartkiewicz *Politechnika Warszawska*,
Cezary Behrendt *Akademia Morska, Szczecin*,
Elżbieta Bezak-Mazur *Politechnika Świętokrzyska, Kielce*
Stanisław Biedugnis *Politechnika Warszawska*,
Stanisław Bielecki *Politechnika Łódzka*,
January Bień *Politechnika Częstochowska*,
Michał Bodzek *Politechnika Śląska, Gliwice*,
Tadeusz Bohdal *Politechnika Koszalińska*,
Andrzej Czerniak *Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań*,
Włodzimierz Deluga *Politechnika Koszalińska*,
Sławczo Denczew *Politechnika Białostocka*,
Józef Domagała *Uniwersytet Szczeciński*,
Lech Dzieńis *Politechnika Białostocka*,
Zbigniew Gorzka *Politechnika Łódzka*,
Anna Grabińska-Łoniewska *Politechnika Warszawska*,
Zdzisław Harabin *Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN Zabrze*,
Tomasz Heese *Politechnika Koszalińska*,
Wojciech Janczukowicz *Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*,
Marta Janosz-Rajczyk *Politechnika Częstochowska*,
Janusz Jeżowiecki *Politechnika Wroclawska*,
Małgorzata Kabsch-Korbutowicz *Politechnika Wroclawska*,
Jolanta Komisarek *Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań*,
Stanisław Kostrzewa *Uniwersytet Przyrodniczy, Wrocław*,
Andrzej Królikowski *Politechnika Białostocka*,
Miroslaw Krzemieniewski *Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*
Stanisław Krzykawski *Akademia Rolnicza, Szczecin*,
Andrzej Kulig *Politechnika Warszawska*,
Danuta Leśniewska *Instytut Budownictwa Wodnego PAN, Gdańsk*,
Jerzy Listewnik *Akademia Morska, Szczecin*,
Andrzej Łuszczkiewicz *Politechnika Wroclawska*,
Jerzy Madej *Politechnika Koszalińska*,
Józef Malej *Politechnika Koszalińska*,
Krzysztof Maślanka *Uniwersytet Rolniczy, Kraków*,
Andrzej Mianowski *Politechnika Śląska*,
Antoni T. Miler *Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań*,
Rafał Miłaszewski *Politechnika Białostocka*,
Sadzide Murat-Błażejewska *Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań*,
Jeremi Naumczyk *Politechnika Warszawska*,

Recenzenci

Przemysław Niedzielski *Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań*,
Wojciech Nowak *Politechnika Częstochowska*,
Hanna Obarska-Pempkowiak *Politechnika Gdańska*,
Krzysztof Ostrowski *Uniwersytet Rolniczy, Kraków*,
Michał Palica *Politechnika Śląska, Gliwice*,
Tadeusz Pałosz *Politechnika Koszalińska*,
Tadeusz Paryjczak *Politechnika Łódzka*,
Lucjan Pawłowski *Politechnika Lubelska*,
Janusz Pempkowiak *Instytut Oceanologii PAN, Sopot*,
Tadeusz Piecuch *Politechnika Koszalińska*,
Wojciech Piotrowski *Politechnika Koszalińska*,
Zbysław Pluta *Politechnika Warszawska*,
Anna M. Pływaczyk *Uniwersytet Przyrodniczy, Wrocław*,
Marek Pozzi *Politechnika Śląska, Gliwice*,
Czesław Przybyła *Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań*,
Edward Ratuszniak *Pomorska Akademia Pedagogiczna, Słupsk*,
Maciej Rogalski *Uniwersytet Szczeciński*,
Czesława Rosik-Dulewska *Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze*,
Marian Rosiński *Politechnika Warszawska*,
Zofia Sadecka *Uniwersytet Zielonogórski*,
Zygmunt Sadowski *Politechnika Wroclawska*,
Robert Sidelko *Politechnika Koszalińska*,
Jerzy Siepak *Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań*,
Aleksandra Skłodowska *Uniwersytet Warszawski*,
Leszek Styszko *Politechnika Koszalińska*,
Czesław Szafranski *Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań*,
Aleksander Szkarowski *Politechnika Koszalińska*,
Miroslaw Szklarczyk *Politechnika Wroclawska*,
Kazimierz Szymański *Politechnika Koszalińska*,
Leon Troniewski *Politechnika Opolska*,
Edward Urbańczyk *Uniwersytet Szczeciński*,
Maciej Werno *Politechnika Koszalińska*,
Józefa Wiater *Politechnika Białostocka*,
Krystian Wilk *Politechnika Śląska, Katowice*,
Tomasz Winnicki *Politechnika Wroclawska*,
Maria Włodarczyk-Makuła *Politechnika Częstochowska*,
Lidia Wolny *Politechnika Częstochowska*,
Waldemar Żuchowicki *Politechnika Koszalińska*



MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY
OF THE ENVIRONMENT PROTECTION

Annual Set
The Environment Protection
Volume 10. Year 2008

Koszalin 2008

Scientific Committee – Editorial – Programming Board

*Anna M., Anielak,
Waldemar Borjaniec
(Scientific Secretary),
Włodzimierz Deluga,
Zdzisław Harabin,
(vice Chairman),
Tadeusz Hryniewicz,
Seweryn Jurgielaniec,
Karl E. Lorber (Austria)
Lesław Macieik
(vice Secretary),
Józef Malej,
Andrzej Mianowski,*

*Hanna Obarska-Pempkowiak,
Michał Palica,
Tadeusz Pałosz,
Janusz Pempkowiak,
Tadeusz Piecuch
(Chairman),
Jacek Piekarski
(vice Secretary),
Wojciech Piotrowski
(vice Chairman),
Aleksander Szkarowski (Russia),
Miroslaw Szklarczyk,
Edward Wojtalik.*

Editor

Tadeusz Piecuch

Technical Editor

Tomasz Dąbrowski, Janusz Dąbrowski

Translations

Tomasz Dąbrowski

Partially funded by WFOŚiGW zachodniopomorskie province

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

Edition 510 copies, 38 publishing sheets, format B-5
Printed by: INTRO-DRUK, Koszalin

Reviewers

Bronisław Bartkiewicz *Warsaw University of Technology*,
Cezary Behrendt *Maritime University of Szczecin*,
Elżbieta Bezak-Mazur *Kielce University of Technology*,
Stanisław Biedugnis *Warsaw University of Technology*,
Stanisław Bielecki *Technical University of Łódź*,
January Bień *Częstochowa University of Technology*,
Michał Bodzek *Silesian University of Technology, Gliwice*,
Tadeusz Bohdal *Koszalin University of Technology*,
Andrzej Czerniak *Poznań University of Life Sciences*,
Włodzimierz Deluga *Koszalin University of Technology*,
Sławczo Denczew *Białystok University of Technology*,
Józef Domagała *University of Szczecin*,
Lech Dzieńis *Białystok University of Technology*,
Zbigniew Gorzka *Technical University of Łódź*,
Anna Grabińska-Loniewska *Warsaw University of Technology*,
Zdzisław Harabin *Institute of Environmental Engineering PAoS, Zabrze*,
Tomasz Heese *Koszalin University of Technology*,
Wojciech Janczukowicz *University of Warmia and Mazury, Olsztyn*,
Marta Janosz-Rajczyk *Częstochowa University of Technology*,
Janusz Jeżowiecki *Wrocław University of Technology*,
Małgorzata Kabsch-Korbutowicz *Wrocław University of Technology*,
Jolanta Komisarek *Poznań University of Life Sciences*,
Stanisław Kostrzewa *Wrocław University of Environmental and Life Sciences*,
Andrzej Królikowski *Białystok University of Technology*,
Miroslaw Krzemieniewski *University of Warmia and Mazury, Olsztyn*,
Stanisław Krzykawski *University of Agriculture in Szczecin*,
Andrzej Kulig *Warsaw University of Technology*,
Danuta Leśniewska *Institute of Hydroengineering PAoS, Gdańsk*,
Jerzy Listewnik *Maritime University of Szczecin*,
Andrzej Łuszczkiewicz *Wrocław University of Technology*,
Jerzy Madej *Koszalin University of Technology*,
Józef Malej *Koszalin University of Technology*,
Krzysztof Maślanka *Agricultural University in Kraków*,
Andrzej Mianowski *Silesian University of Technology, Gliwice*,
Antoni T. Miler *Poznań University of Life Sciences*,
Rafał Miłaszewski *Białystok University of Technology*,
Sadzide Murat-Błażejewska *Poznań University of Life Sciences*,
Jeremi Naumczyk *Warsaw University of Technology*,

Reviewers

Przemysław Niedzielski *Adam Mickiewicz University, Poznań*,
Wojciech Nowak *Częstochowa University of Technology*,
Hanna Obarska-Pempkowiak *Gdańsk University of Technology*,
Krzysztof Ostrowski *Agricultural University in Kraków*,
Michał Palica *Silesian University of Technology, Gliwice*,
Tadeusz Pałosz *Koszalin University of Technology*,
Tadeusz Paryjczak *Technical University of Łódź*,
Lucjan Pawłowski *Lublin University of Technology*,
Janusz Pempkowiak *Institute of Oceanology PAoS, Sopot*,
Tadeusz Piecuch *Koszalin University of Technology*,
Wojciech Piotrowski *Koszalin University of Technology*,
Zbysław Pluta *Warsaw University of Technology*,
Anna M. Pływaczyk *Wrocław University of Environmental and Life Sciences*,
Marek Pozzi *Silesian University of Technology, Gliwice*,
Czesław Przybyła *Poznań University of Life Sciences*,
Edward Ratuszniak *Pomeranian Pedagogical University, Słupsk*,
Maciej Rogalski *University of Szczecin*,
Czesława Rosik-Dulewska *Institute of Environmental Engineering PAoS, Zabrze*,
Marian Rosiński *Warsaw University of Technology*,
Zofia Sadecka *University of Zielona Góra*,
Zygmunt Sadowski *Wrocław University of Technology*,
Robert Sidelko *Koszalin University of Technology*,
Jerzy Siepak *Adam Mickiewicz University, Poznań*,
Aleksandra Skłodowska *University of Warsaw*,
Leszek Styszko *Koszalin University of Technology*,
Czesław Szafrąński *Poznań University of Life Sciences*,
Aleksander Szkarowski *Koszalin University of Technology*,
Mirosław Szklarczyk *Wrocław University of Technology*,
Kazimierz Szymański *Koszalin University of Technology*,
Leon Troniewski *Opole University of Technology*,
Edward Urbańczyk *University of Szczecin*,
Maciej Werno *Koszalin University of Technology*,
Józefa Wiater *Białystok University of Technology*,
Krystian Wilk *Silesian University of Technology, Katowice*,
Tomasz Winnicki *Wrocław University of Technology*,
Maria Włodarczyk-Makuła *Częstochowa University of Technology*,
Lidia Wolny *Częstochowa University of Technology*,
Waldemar Żuchowicki *Koszalin University of Technology*

Spis treści

1.	Małgorzata Kabsch-Korbutowicz <i>Ultrafiltracja jako metoda usuwania naturalnych substancji organicznych z wody</i> _____	17
2.	Przemysław Borkowski <i>Zastosowanie proekologicznych technologii hydrostrumieniowych (oraz sprzętu wysokociśnieniowego) w przemyśle stoczniowo-remontowym</i> _____	29
3.	Urszula Filipkowska, Joanna Rodziewicz, Mirosław Krzemieniewski, Ewa Dłuska <i>Efektywność usuwania barwnika reaktywnego Orange 16 w procesie ozonowania</i> _____	47
4.	Ewa Czerwińska, Wojciech Piotrowski, Emilia Sowa <i>Technologiczne aspekty przetwórstwa ryb z określeniem punktów krytycznych i identyfikacją zanieczyszczeń mikrobiologicznych (ryb, urządzeń i produktów)</i> _____	57
5.	Mirosława Arendacz, Hanna Obarska-Pempkowiak, Antonio Albuquerque, Maria Correia, Miguel Borges <i>Usuwanie substancji organicznej, związków azotu oraz zawiesiny w obiekcie hydrofitowym typu SSHF w miejscowości Capinha w Portugalii</i> _____	73
6.	Zygmunt Sadowski, Agata Brzozowska, Izabela Polowczyk <i>Transport jonów metali przez piasek kwarcowy</i> _____	93
7.	Bronisława Sas-Piotrowska, Wojciech Piotrowski <i>Żywołność i zdrowotność nasion roślin zbożowych traktowanych wyciągami roślinnymi</i> _____	103
8.	Jacek Beldowski, Magdalena Beldowska <i>Współczynniki podziału rtęci między fazę rozpuszczoną a cząsteczkową w Bałtyku Południowym</i> _____	123
9.	Leszek Styszko, Diana Fijałkowska, Adam Majewski <i>Związek pomiędzy rejonami uprawy kukurydzy na ziarno a strefami zagrożenia upraw ziemniaka PVY i PLRV w Polsce</i> _____	135
10.	Jaromir Michałowicz <i>Naturalne i antropogeniczne procesy odpowiedzialne za występowanie metoksyfenoli w ekosystemach i bezpośrednim otoczeniu człowieka</i> _____	143
11.	Wiesław Wolniewicz <i>Potencjał pomiarowy obrazów VHRS o dużym kącie wychylenia kamery</i> _____	165
12.	Daniel Liberacki, Czesław Szafranski <i>Zawartość składników biogennych w wodach powierzchniowych w małych zlewniach na terenie Puszczy Zielonka</i> _____	181
13.	Tomasz Michalak, Jerzy Orłowski, Edyta Pędzieszczak-Michalak, Karol Marcinkowski <i>Analiza postępowania ratowniczego w wybranych zakładach stosujących toksyczne związki chemiczne w Poznaniu</i> _____	193

14.	Czesława Rosik-Dulewska, Urszula Karwaczyńska <i>Metody ługowania zanieczyszczeń z odpadów mineralnych w aspekcie możliwości ich zastosowania w budownictwie hydrotechnicznym</i> _____	205
15.	Barbara Juraszka, Tadeusz Piecuch <i>Podczyszczanie ścieków poprodukcyjnych zawierających kleje organiczne metodą koagulacji chlorkiem żelaza</i> _____	221
16.	Robert Czerniawski, Józef Domagała, Małgorzata Pilecka-Rapacz <i>Charakterystyka środowiska wodnego zlewni Środkowej i Dolnej Drawy w sezonie wegetacyjnym</i> _____	243
17.	Jacek Piekarski, Tadeusz Piecuch, Tomasz Dąbrowski <i>Oczyszczanie ścieków przemysłowych z produkcji gazobetonu</i> _____	259
18.	Michał Palica, Karolina Pęczek, Łukasz Kurowski, Jan Niemirowski <i>Periodyczna filtracja wirowa zawiesiny zrzutowej po wirówkach BIRD'a, zawierającej dodatek flokulantu Magnaflog 336</i> _____	275
19.	Marcin Dębowski, Marcin Zieliński, Mirosław Krzemieniewski, Andrzej Białowiec <i>Wykorzystanie reakcji Fentona do ograniczania procesu zagniwania i powstawania siarkowodoru w ściekach komunalnych</i> _____	289
20.	Michał Palica, Gracjan Kocy, Łukasz Kurowski, Anna Pławecka <i>Wpływ zawartości flokulantu Magnaflog 336 na przebieg filtracji ciśnieniowej kopalnianej zawiesiny zrzutowej po wirówkach BIRD'a</i> _____	301
21.	Aleksander Szkarowski, Leopold Naskręt <i>Teoretyczne zagadnienia zastosowania rozdzielaczy hydraulicznych i zbiorników buforowych w nowoczesnych instalacjach grzewczych</i> _____	319
22.	Franciszek Piontek <i>Fundusze Ekologiczne wobec aksjomatu: człowiek najwyższą wartością w świecie przyrody</i> _____	335
23.	Aleksander Szkarowski, Maja Dyczkowska <i>Wpływ sterowania czasem pracy węzła cieplnego na stan temperaturowo-wilgotnościowy przegród budowlanych</i> _____	343
24.	Elżbieta Bezak-Mazur, Lidia Dąbek, Ewa Ozimina <i>Ługowanie związków chlorowcoorganicznych z osadów ściekowych do fazy wodnej w warunkach modelowych</i> _____	351
25.	Tadeusz Bohdal, Henryk Charun, Krzysztof Dutkowski <i>Analiza przemian fazowych proekologicznych czynników chłodniczych w minikanalach rurowych</i> _____	367
26.	V.V. Serdiuk, D.V. Serdiuk, L.A. Ashkinazi <i>Poprawa ekologicznych wskaźników pracy spalinowych silników tłokowych przez zastosowanie katalizatorów spalania</i> _____	399
27.	Agnieszka Tuszyńska, Hanna Obarska-Pempkowiak <i>Wpływ natlenienia złóż hydrofitowych na efektywność usuwania zanieczyszczeń</i> _____	413
28.	Leszek Styszko, Diana Fijałkowska, Monika Sztyma <i>Obserwacje rozwoju wierzby energetycznej w 2007 roku</i> _____	425
29.	Ewa Karwowska, Maria Łebkowska <i>Stan badań w Polsce nad wykorzystaniem mikroorganizmów do odzysku metali z rud i odpadów</i> _____	433

30. **Mirosław Szyłak-Szydłowski, Anna Grabińska-Loniewska**
*Wpływ obciążenia osadu ładunkiem zanieczyszczeń organicznych na wzrost wybranych grup bakterii podczas procesu oczyszczania odcieków ze składowiska odpadów w SBR*_____ 443
31. **Magdalena Lampart-Kaluźniacka, Anna Celińska-Spodar**
*Biomonitoring miejskiego odcinka Dzierżęcinki z wykorzystaniem makrozoobentosu w celu renaturyzacji koryta rzeki*_____ 457
32. **Henryk Czyż, Teodor Kitzak** *Walory florystyczne, użytkowe i przyrodnicze słonaw przymorskich*_____ 473
33. **Adam Boguski** *Efektywność usuwania substancji tłuszczowych w układzie oczyszczania ścieków miejskich*_____ 481
34. **Czesław Szafrąński, Paweł Stefanek** *Wstępna ocena wpływu zbiornika Mściwojów na przepływy w rzece Wierzbak i głębokości zwierciadła wody gruntowej w terenach przyległych*_____ 491
35. **Wojciech Piontek, Edyta Sidorczyk-Pietraszko** *Handel emisjami jako instrument ekonomiczny polityki ekologicznej. Analiza zalet i wad instrumentu*_____ 503
36. **Mirosław Wiatkowski, Włodzimierz Czamara, Czesława Rosik-Dulewska, Katarzyna Frycz** *Charakterystyka jakości wody cieków zasilających projektowany zbiornik Racibórz*_____ 519
37. **Anna Tokarska** *Problematyka uzyskiwania frakcji paliwowych z węgla i odpadowych poliolefin*_____ 533
38. **Katarzyna Ignatowicz** *Mogilniki pestycydowe na terenie województwa podlaskiego*_____ 545
39. **Rafał Stasiak, Czesław Szafrąński, Daniel Liberacki, Mariusz Korytowski** *Ocena wybranych składników bilansów wodnych małych zlewni leśnych o zróżnicowanych warunkach siedliskowych*_____ 557
40. **Alicja Uliasz-Bocheńczyk** *Możliwości zastosowania popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego w kotłach wodnych do sekwestracji CO₂ na drodze mineralnej karbonatyzacji*_____ 567
41. **Piotr Stachowski** *Miejscowe planowanie i zagospodarowanie przestrzenne na przykładzie terenu w otulinie Parku Krajobrazowego „Puszcza Zielonka”*_____ 575
42. **Izabela Kowalska** *Zastosowanie polimerowych membran ultrafiltracyjnych do usuwania substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych*_____ 593
43. **Wojciech Kruszyński, Lech Dzienis** *Wybrane aspekty modelowania systemu zaopatrzenia w wodę na przykładzie miasta Łapy*_____ 605
44. **Robert Kasperek, Mirosław Wiatkowski** *Terenowe badania funkcjonowania przepławki dla ryb na zbiorniku Michalice*_____ 613
45. **Barbara Uliasz-Misiak** *Ryzyko związane z geologicznym składowaniem CO₂*_____ 623
46. **Piotr Filipowicz, Magdalena Borys** *Wykorzystanie odpadów przemysłowych do budowy i umacniania wałów przeciwpowodziowych*_____ 633

47.	Izabella Pisarek <i>Antropogeniczne wzbogacenie w metale ciężkie gleb obszarów zalewowych na terenie miasta Opola</i>	<u>645</u>
48.	Daniel Liberacki, Piotr Stachowski <i>Ocena małej retencji wodnej w Puszczy Zielonka i jej otulinie</i>	<u>657</u>
49.	Zbigniew Maruszewski, Bogumil Dembski <i>Wykorzystanie modelu numerycznego do oceny skuteczności działania drenaży, ograniczających transport zanieczyszczeń w wodach podziemnych</i>	<u>679</u>
50.	Grzegorz Kusza, Tomasz Ciesielczuk <i>Wybrane właściwości fizykochemiczne nanosów mineralnych powstałych w wyniku powodzi w 1997 roku na terenie Powiatu Krapkowickiego</i>	<u>697</u>
51.	Ludmiła Andriyevska, Barbara Juraszka, Anna Kowalczyk, Tadeusz Piecuch, Karolina Pol, Agnieszka Zimoch <i>Neutralizacja przykrych zapachów poprzez rozpylanie roztworów powstałych na bazie ekstraktów z owoców cytrusowych, imbiru oraz goździków</i>	<u>707</u>
	Adresy kontaktowe członków Komitetu Redakcyjnego, Redaktorzy Działowi	<u>725</u>
	Wykaz Instytucji – Bibliotek, do których zawsze przekazywano wydawnictwo	<u>729</u>

Table of contents

1.	Malgorzata Kabsch-Korbutowicz <i>Ultrafiltration as a Method of Natural Organic Matter Separation From Water</i>	17
2.	Przemysław Borkowski <i>Pro-Ecological Water-Jetting Technologies (and High-Pressure Equipment) Application in Shipyard Repair Industry</i>	29
3.	Urszula Filipkowska, Joanna Rodziewicz, Mirosław Krzemieniewski, Ewa Dłuska <i>Efficiency of Reactive Orange 16 Dye Removal by Ozonation</i>	47
4.	Ewa Czerwińska, Wojciech Piotrowski, Emilia Sowa <i>Technological Aspects of Fish Processing with Determination of Critical Points and Identification of Microbial Contamination (of Fish Material, Devices and Product)</i>	57
5.	Mirosława Arendacz, Hanna Obarska-Pempkowiak, Antonio Albuquerque, Maria Correia, Miguel Borges <i>Evaluation of the Simultaneous Removal of Organic Matter, Nitrogen and Suspended Solids in a SSHF Constructed Wetland in Capinha, Portugal</i>	73
6.	Zygmunt Sadowski, Agata Brzozowska, Izabela Polowczyk <i>Transport of Ions in Quartz Sand</i>	93
7.	Bronisława Sas-Piotrowska, Wojciech Piotrowski <i>Vitality and Healthiness of Seeds of Cereal Plants Treated with Plant Extracts</i>	103
8.	Jacek Beldowski, Magdalena Beldowska <i>Mercury Partitioning Between Solid and Suspended Phases in the Southern Baltic Sea</i>	123
9.	Leszek Styszko, Diana Fijałkowska, Adam Majewski <i>Relation Between Areas of Maize Tillage for Grain and Infection-pressure Zones of Potato Tillage with PVY and PLRV in Poland</i>	135
10.	Jaromir Michałowicz <i>The Natural and Anthropogenic Processes Responsible for the Presence of Methoxyphenols in Ecosystems and Human Surrounding</i>	143
11.	Wiesław Wolniewicz <i>Geometrical Capacity of the VHRS Images Collected with Significant Off Nadir Angle</i>	165
12.	Daniel Liberacki, Czesław Szafranski <i>Contents of Biogenic Components in Surface Waters of Small Catchments in the Zielonka Forest</i>	181
13.	Tomasz Michalak, Jerzy Orłowski, Edyta Pędzieszczak-Michalak, Karol Marcinkowski <i>Analysis of Rescue Measures in Selected Industrial Plants Using Toxic Chemical Compounds in Poznań</i>	193
14.	Czesława Rosik-Dulewska, Urszula Karwaczyńska <i>Methods of Leaching Contaminants from Mineral Waste in the Aspect of its Potential Utilization in Hydrotechnical Construction</i>	205

15. Barbara Juraszka, Tadeusz Piecuch <i>Pre-treatment of Post-production Wastewater Containing Organic Adhesives Using Method of Coagulation with Iron Chloride</i>	221
16. Robert Czerniawski, Józef Domagała, Małgorzata Pilecka-Rapacz <i>Characteristics of Middle and Lower Drawa River (NW Poland) Aqueous Environment in Vegetative Season</i>	243
17. Jacek Piekarski, Tadeusz Piecuch, Tomasz Dąbrowski <i>Treatment of Industrial Wastewater from Production of Gas Concrete</i>	259
18. Michał Palica, Karolina Pęczek, Łukasz Kurowski, Jan Niemirowski <i>Batch Centrifugal Filtration of Dump Suspension Containing Magnaflog 336 Flocculant Obtained in the BIRD Centrifuge</i>	275
19. Marcin Dębowski, Marcin Zieliński, Mirosław Krzemieniewski, Andrzej Białowiec <i>Fenton Reaction Influence on the Reduction of H₂S Generated and Putrefaction of Municipal Wastewater</i>	289
20. Michał Palica, Gracjan Kocy, Łukasz Kurowski, Anna Plawecka <i>Influence of Magnaflog 336 Flocculent Content on the Pressure Filtration of Mine Dump Suspension after BIRD Centrifuge</i>	301
21. Aleksander Szkarowski, Leopold Naskręt <i>Theoretical Issues of Use of Hydraulic Dividers and Buffer Tanks in Heating Systems</i>	319
22. Franciszek Piontek <i>Ecological Funds Towards Axiom: Human Being – the Highest Value in the Nature</i>	335
23. Aleksander Szkarowski, Maja Dyczkowska <i>Influence of Heating System Controlling on the Temperature and Humidity Conditions of the Walls</i>	343
24. Elżbieta Bezak-Mazur, Lidia Dąbek, Ewa Ozimina <i>Leaching of Organic Halogen Compounds from Sewage Sludge to the Aqueous Phase under Model Conditions</i>	351
25. Tadeusz Bohdal, Henryk Charun, Krzysztof Dutkowski <i>Analysis of Phase Transitions of Environment-Friendly Refrigerants in Tubular Mini-Channels</i>	367
26. V.V. Serdiuk, D.V. Serdiuk, L.A. Ashkinazi <i>Improvement of Ecological Parameters of Diesel Engines Work by Application of Catalysts</i>	399
27. Agnieszka Tuszyńska, Hanna Obarska-Pempkowiak <i>Influence of Oxygenation of Hydrophyte Beds on Effectiveness of Pollutants Removal</i>	413
28. Leszek Styszko, Diana Fijałkowska, Monika Sztyma <i>Developmental Observations of Energetic Willow in 2007</i>	425
29. Ewa Karwowska, Maria Lebkowska <i>State of Knowledge in Poland on Microorganisms Application in Metals Recovery From Ores and Wastes</i>	433
30. Mirosław Szyłak-Szydłowski, Anna Grabińska-Loniewska <i>Influence of Sludge Loading with Contaminants on the Growth of Selected Groups of Bacteria During Landfill Leachate Pretreatment in SBR</i>	443

31. Magdalena Lampart-Kaluźniacka, Anna Celińska-Spodar <i>Results of Biological Monitoring in Order to Renaturalize the Riverbed of the Dzierżęcinka River in its Urban Part, Conducted Using Macrozoobenthos</i>	457
32. Henryk Czyż, Teodor Kitzak <i>Floristic, Utilitary and Natural Values of Salt-Grasslands on the Sea Coast</i>	473
33. Adam Boguski <i>Efficiency of Grease Substances Removal in a Municipal Sewage Treatment Plant</i>	481
34. Czesław Szafrąński, Paweł Stefanek <i>Preliminary Evaluation of the Impact of Mściwojów Storage Reservoir on Wierzbiak River Runoff and Groundwater Levels in Surrounding Area</i>	491
35. Wojciech Piontek, Edyta Sidorcuk-Pietraszko <i>Emissions Trade as an Economical Instrument of Ecological Policy. Analysis of Flaws and Merits of the Instrument</i>	503
36. Mirosław Wiatkowski, Włodzimierz Czamara, Czesława Rosik-Dulewska, Katarzyna Frycz <i>Water Quality Characteristics of Watercourses Feeding the Planned Racibórz Reservoir</i>	519
37. Anna Tokarska <i>Issues of Fuel Fractions Obtainment from Coal and Waste Polyolefin</i>	533
38. Katarzyna Ignatowicz <i>Pesticide Waste Burials in the Area of Podlaskie Province</i>	545
39. Rafał Stasiak, Czesław Szafrąński, Daniel Liberacki, Mariusz Korytowski <i>Evaluation of Selected Water Balance Components in Two Small Lowland Catchments of Different Forest Habitats</i>	557
40. Alicja Uliasz-Bocheńczyk <i>Application of Fly Ash From Hard Coal Combustion in Water Boilers for CO₂ Sequestration via Mineral Carbonation</i>	567
41. Piotr Stachowski <i>Local Spatial Planning and Spatial Management Based on the Example of the "Zielonka Forest" Scenic Park</i>	575
42. Izabela Kowalska <i>Separation of Surface Active Agents from Water Solutions Using Polymer Ultrafiltration Membranes</i>	593
43. Wojciech Kruszyński, Lech Dzienis <i>Selected Aspects of Modelling in Water Supply System on the Example of Łapy City</i>	605
44. Robert Kasperek, Mirosław Wiatkowski <i>Field Studies of Fish Pass Operation on Michalice Reservoir</i>	613
45. Barbara Uliasz-Misiak <i>Risk of CO₂ Geological Storage</i>	623
46. Piotr Filipowicz, Magdalena Borys <i>Application of Industrial Waste for Construction and Modernization of Flood Control Embankments</i>	633
47. Izabella Pisarek <i>Anthropogenic Enrichment of Soils with Heavy Metals in the Flooded Area in the Opole City Region</i>	645
48. Daniel Liberacki, Piotr Stachowski <i>Estimation of Small Water Retention in the Area of "Zielonka Forest" and its Environment</i>	657

49.	Zbigniew Maruszewski, Bogumil Dembski <i>Application of Numerical Model for Assessment of Vertical Drainage System Efficiency for Limitation of Pollutants Migration in Ground Waters</i>	679
50.	Grzegorz Kusza, Tomasz Ciesielczuk <i>Selected Physical and Chemical Properties of Mineral Alluvia Formed Within the Area of Krapkowice County After the Great Flood in the Year 1997</i>	697
51.	Ludmila Andriyevska, Barbara Juraszka, Anna Kowalczyk, Tadeusz Picuch, Karolina Pol, Agnieszka Zimoch <i>Neutralisation of Noxious Odours by Spraying Solutions Created on the Base of Extracts from Citrus Fruits, Ginger and Carnation</i>	707
	Adresses of Editorial Committee members, Section's editors	725
	The list of Institutions – Libraries where this publication has been always passed on	729

Ultrafiltration as a Method of Natural Organic Matter Separation From Water

*Małgorzata Kabsch-Korbutowicz
Wrocław University of Technology*

1. Introduction

Shortages of drinking water around the world and the increasing requirements concerning its quality result in seeking for new, effective processes of water treatment. Raw water used for a source of water supply contains suspended solids, colloids, and organics including bacteria and viruses. Suspended particles are generally larger than 1.0 μm and colloidal particles are in the range of 1.0-1000 nm. Those pollutants are of mineral and organic origin. Among organic substances the major fraction are natural organic matter substances.

Natural organic matter (NOM) is a mixture of organic compounds that are widespread in both surface and ground waters. Those substances range from macromolecules to low molecular weight compounds, such as simple organic acids and short-chained hydrocarbons. Aquatic humic substances generally comprise one-third to one-half of the dissolved carbon in water, thus are the dominant fraction of NOM in waters. Humic substances can be regarded as natural anionic polyelectrolytes, of rather indeterminate structure. They have various functional groups, including carboxylic and phenolic, and a framework of randomly condensed aromatic rings. Because of ionization of carboxylic groups, humic substances will have negative charge at pH values above 4.5 [1] and are generally soluble under these conditions.

Due to unprofitable influence of NOM on water quality, this group of substances must be removed from potable waters. Among different physico-chemical processes applied in water treatment, the most effective are: coagulation, activated carbon adsorption and membrane separation. Those water treatment processes can remove aquatic organic matter from water, with the

efficiency depending on processes operational conditions and the specific characteristics of the NOM such as molecular weight distribution, carboxylic acidity, and humic substances content [2, 3].

Pressure driven membrane processes, i.e. reverse osmosis, nanofiltration, ultrafiltration and microfiltration, are increasingly used in drinking water treatment. Depending on applied process they can remove a wide variety of substances from water. The basic parameters of pressure driven membrane processes are shown in Table 1.

Table 1. Pressure driven membrane processes with their properties and application [4, 5]

Tabela 1. Ciśnieniowe procesy separacji membranowej – parametry, zastosowania [4, 5]

Process	Pore size, nm	Pressure, MPa	Separation capability
Microfiltration MF	50÷5000	0÷0.3	retention of bacteria's, colloids, protozoa
Ultrafiltration UF	5÷100	0.05÷0.5	retention of viruses, bacteria's, dissolved substances with MW 10 – 500 kDa
Nanofiltration NF	~ 1	0.5÷2.5	separation of low MW substances (200 – 300 Da) and divalent salts
Reverse osmosis RO	< 1	1.5÷10	retention of all dissolved ions

Microfiltration (MF) and ultrafiltration (UF), due to relatively large membrane pores, have been employed primarily for removal of microorganisms and particles from waters. MF is effective in turbidity and particulate organic matter removal, as well as bacteria, protozoa, and algae. UF can also remove viruses and some of the organic matter particles. Efficiency of NOM separation with use of the UF membranes is influenced by many factors, i.e.: NOM character, molecular weight distribution, water pH and ionic strength, and membrane cut-off (the molecular weight cut-off (MWCO) is the parameter used by manufacturers to characterize membrane separation properties; it indicates that at least 90% of dissolved macromolecules with molecular weight higher than stated MWCO will be retained). Generally UF is effective in high-molecular weight fraction of the NOM removal.

A more widespread application of membrane processes is limited by the decrease in membrane performance that occurs during potable water treatment

as a result of fouling through the accumulation of particles and adsorption of the NOM [6, 7]. Extensive research has been carried out to understand the factors influencing the intensification of membrane fouling, but these results are either not conclusive, or sometimes even contradictory. Generally, it might be said that the decrease in membrane permeability during the water treatment depends on the type of the membrane used as well as on the amount and properties of the organic substances fractions in the treated water.

The main objective of this investigation was to analyze the possibility of natural organic matter separation from water in ultrafiltration process. The influence of membrane properties, such as their cut-off and membrane material on transport and separation properties were investigated.

2. Experimental

2.1. Characterisation of the membranes

In the study, use was made of Nadir ultrafiltration membranes made of regenerated cellulose and polyethersulfone. Their characterisation is included in Table 1. SEM picture of investigated membranes is shown in Fig. 1.

Table 1. Major parameters of the experimental membranes [8, 9]

Tabela 1. Charakterystyka stosowanych membran [8, 9]

Membrane symbol	Membrane material	MWCO, kDa	mean pore radius, nm	Contact radius, °	Polarity, %
C5	regenerated cellulose	5	0.82	54.76	49.92
C10		10	5.01		
C30		30	12.55		
C100		100	no data		
PES5	polyethersulfone	5	0.62	50.01	44.27
PES10		10	2.04		
PES30		30	8.38		

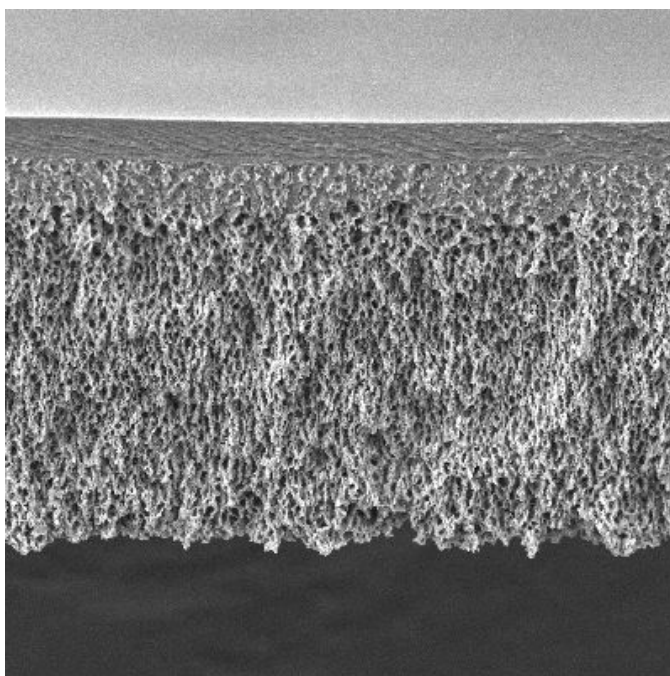


Fig. 1. SEM of C30 membrane cross-section

Rys. 1. Zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego przelomu membrany C30

2.2. Solutions

Water model solution and surface water from Odra river (Wroclaw, Poland) were used in this study. Model solution was prepared from natural water flowing out from The Great Batorow Peatbag (southwest Poland) dissolved in different proportions with dechlorinated tap water. Properties of feed waters are presented in table 2.

Table 2. Feed water properties

Tabela 2. Właściwości roztworów badawczych

Parameter	Mean value				
	model solutions				Odra river
	solution 1	solution 2	solution 3	solution 4	
Colour, g Pt/m ³	33.0	64.3	93.3	120.6	25.3
Abs 254 nm, cm ⁻¹	0.210	0.411	0.598	0.777	0.170

2.3. Analytical methods

The efficiency of examined processes was determined by measuring the amount of organic matter in samples before and after process. NOM concentration was monitored by measurement of UV_{254nm} absorbance and colour intensity (Shimadzu QP2000 spectrophotometer). Organic compounds that are aromatic or that have conjugated double bonds absorb light in the ultraviolet (UV) wavelength. UV absorbance at 254 nm is a good technique for measuring the presence of naturally occurring organic matter, such as humic substances, because they contain aromatic moieties and they are the dominant form of organic matter in natural waters. UV absorbance at 254 nm has been used in Europe for several years as a surrogate measure of TOC and THM precursors concentration.

2.4. Apparatus

Experiments were carried out in a laboratory ultrafiltration cell at a pressure difference of 0.1 MPa. Figure 2 shows the diagram of the laboratory set-up. The main part of the system was an Amicon 8400 ultrafiltration cell with total volume of 350 cm^3 and a diameter of 76 mm. The effective surface of the membrane amounted to $4.52 \times 10^{-3}\text{ m}^2$.

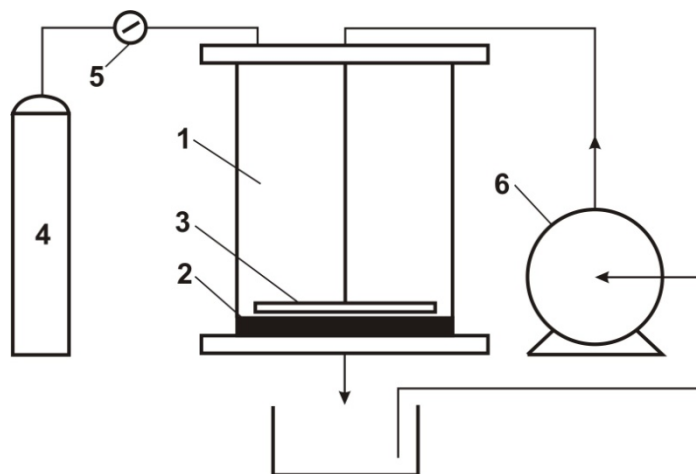


Fig. 2. Experimental set-up: 1 – ultrafiltration cell (Amicon 8400); 2 – membrane; 3 – stirrer; 4 – gas cylinder; 5 – reducer; 6 – recirculation pump

Rys. 2. Stanowisko badawcze: 1 – komora ultrafiltracyjna (Amicon 8400), 2 – membrana, 3 – mieszadło, 4 – butla z gazem, 5 – reduktor, 6 – pompa recyrkulacyjna

2.5. Assessment of separation and transport properties

To estimate the separation and transport properties of the membranes under study the following two parameters were used:

(1) volume flux of the permeate J , which describes the volume of liquid passing across a membrane surface unit per unit time and it takes the form

$$J = \frac{V}{At}, \frac{m^3}{m^2 d}$$

where V is permeate volume, m^3 ; A denotes effective surface area of the membrane, m^2 , and t stands for duration of measurement, d ;

(2) retention factor R , which defines the efficiency of separation of a natural organic matter macromolecules from the feeding solution and it can be written as

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} \times 100\%$$

where c_f denotes value of measured parameter in the feed, and c_p is its value in the permeate.

3. Results and discussion

3.1. Transport and separation properties of the membranes

The study aimed at the evaluation of the ultrafiltration membranes for separation of natural organic matter particles from aqueous solutions. The effect of membrane cut-off on membrane permeability is shown in Fig. 3. The volume flux of distilled water varied from 0.412 m^3/m^2d for C5 membrane to 8.258 m^3/m^2d for C100 membrane, and from 0.397 m^3/m^2d to 2.992 m^3/m^2d for PES5 and PES30 membranes, respectively. The increase of membrane cut-off is connected with the increase of pore radius, and this results in higher convective flux of the water. For membranes of cut-off 5 kDa the hydrophilicity of membrane material didn't affected transport properties of membranes, but for membranes of cut-off 30 kDa higher water flux was observed for more hydrophilic C membrane.

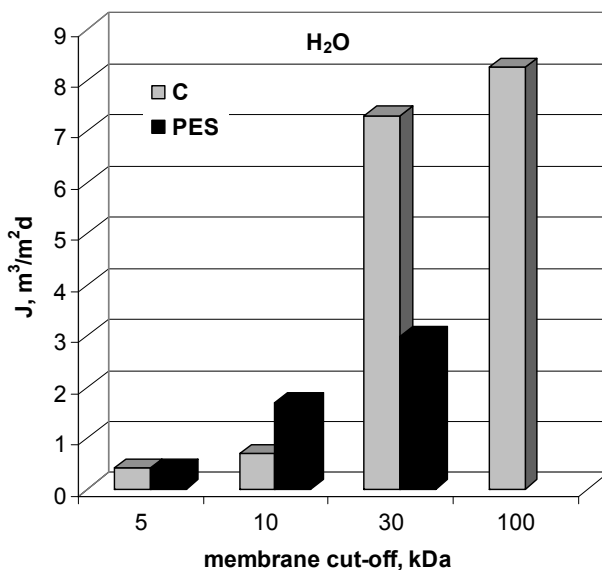


Fig. 3. Transport properties of ultrafiltration membranes (for distilled water) at transmembrane pressure 0.1 MPa

Rys. 3. Właściwości transportowe membran w odniesieniu do wody destylowanej przy ciśnieniu transmembranowym 0,1 MPa

The efficiency of natural organic matter separation was found to be strongly influenced by membrane properties. Figure 4 shows the effect of membrane cut-off on the removal of colour and UV absorbance at 254 nm. As can be inferred from the results presented, the increase of membrane cut-off resulted in decrease of NOM removal efficiency. Slightly higher values of retention factors obtained for PES membranes, as compared to observed for C membranes of the same value, result from higher hydrophobic sorption of macromolecules on strongly hydrophobic PES membranes (see 3.2.). For all membranes preferential decrease of colour over the UV 254 nm absorption was observed. This is evident, as the colour of water is related to the presence of the large fractions of NOM. The UV absorption at 254 nm monitors the amount of the NOM fraction containing aromatic structures in their molecules. The smallest fractions may even contain compounds which have no UV absorbance.

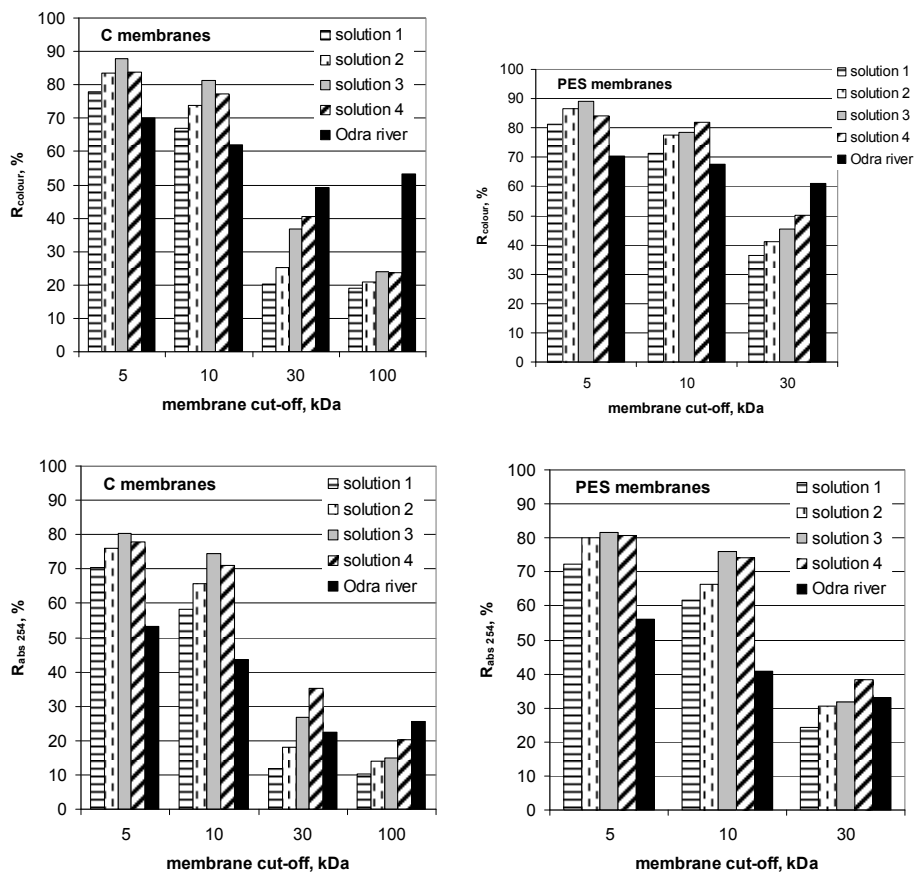


Fig. 4. Separation efficiency of natural organic matter by ultrafiltration membranes
Rys. 4. Skuteczność usuwania naturalnych substancji organicznych przy użyciu membran ultrafiltracyjnych

3.2. Membrane proneness to fouling

The flux decline of ultrafiltration membranes was studied in terms of the normalized flux J/J_0 (J is the permeate flux and J_0 is distilled water flux) – the highest the value J/J_0 , the less capable of membrane fouling is a given membrane. Normalized flux values of experiments with different water compositions are presented in Fig. 5.

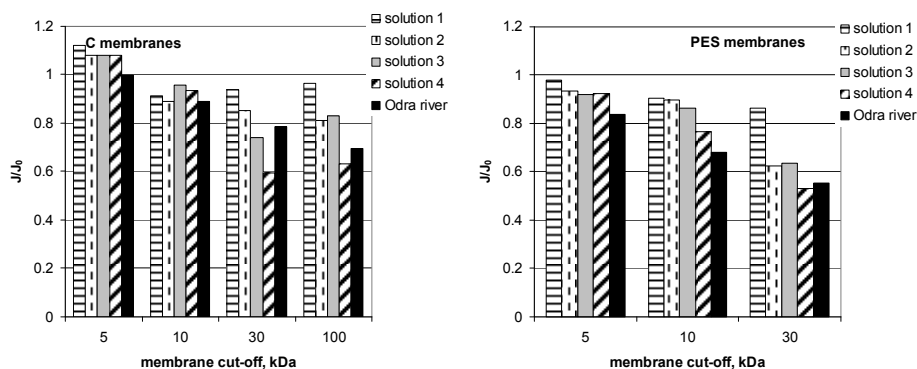


Fig. 5. The effect of membrane type and water properties on normalized flux

Rys. 5. Wpływ rodzaju membrany oraz właściwości roztworu na względną przepuszczalność membran

The experimental results obtained during ultrafiltration of water containing natural organic matter through C and PES membranes show that membrane fouling was strongly influenced by membrane type and amount of organic particles in treated water. The observed decrease in permeate flux for more hydrophilic C membrane was lower than that for more hydrophobic PES membrane. It is worth nothing that J/J_0 values decrease with increasing membrane cut-off. The obtained results suggest that decrease of membrane permeability results from NOM particles adsorption on the membrane surface and in the pore interior. Hydrophobic organic particles adsorb strongly on more hydrophobic membranes. They can also penetrate into membrane pores (especially of higher radius) and block them. This is with good agreement with findings of Dal-Cin et al. [10], who stated that when the pore size is considerably smaller than the foulant, the pore size of the membrane remains unchanged and the decrease of flux might be caused only due to surface adsorption of macromolecules. At the opposite, when the pore size is much larger than the foulant, macromolecule enters the pore, adsorbing on the pore walls and reducing the effective pore size. In such a situation flux decrease is due to the reduced flow area.

The results of the experiment also indicate that the increase of organic matter concentration in treated water strongly affected the decrease of permeate flux. Moreover, high intensity of membrane fouling observed for all tested membranes in the case of Odra water ultrafiltration indicate, that inorganic substances present in water stimulate NOM particles deposition on membranes. They may act as bridges between NOM particles and membrane matrix or change spherical properties of organic macromolecules.

4. Conclusions

The objective of the reported research was to investigate the suitability of membrane ultrafiltration process to the treatment of waters containing natural organic matter. The results led to the following conclusions:

- compact ultrafiltration membranes (of low cut-off) allow to remove efficiently natural organic matter from water,
- the transport and separation properties of ultrafiltration membranes are strongly influenced by membrane cut-off and membrane material; retention of NOM particles decrease with the increase of membrane cut-off; while the opposite tendency is observed in the case of permeability;
- the degree of ultrafiltration membrane blocking by NOM particles is related to membrane material (hydrophilic/hydrophobic properties of polymer) and its cut-off. Strongly hydrophilic membranes made of regenerated cellulose of low cut-off display a low proneness to fouling. Membrane fouling increase when solutions of higher concentration of inorganic substances are treated.

Acknowledgments

The work was partly supported by Polish Ministry of Science and Higher Education, Grant # 3 T09D 014 29 (years 2005-2007).

References

1. **Stevenson F. J.:** *Humus Chemistr.* Wiley, N.York 1982.
2. **Collins M. R., Amy G. L., Steelink C.:** *Molecular weight distribution, carboxylic acidity, and humic substances content of aquatic organic matter: Implications for removal during water treatment.* Environ. Sci. Technol., 20. 1028÷1032, 1986.
3. **Matilainen A., Lindqvist N., Korhonen S., Tuhkanen T.:** *Removal of NOM in the different stages of the water treatment process.* Environ. Int., 28. 457÷465, 2002.
4. **van Rijn C. J. M.:** *Nano and Micro Engineered Membrane Technology.* Elsevier B.V., 2004.
5. **Singh R.:** *Hybrid Membrane Systems for Water Purification,* Elsevier B.V., 2006.
6. **Kimura K., Hane Y., Watanabe Y., Amy G., Ohkuma N.:** *Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water.* Water Res., 38. 3431÷3441, 2004.
7. **Li C.-W., Chen Y.-S.:** *Fouling of UF membrane by humic substance: Effects of molecular weight and powder-activated carbon (PAC) pre-treatment* Desalination, 170. 59÷67, 2004.
8. **Majewska-Nowak K., Kabsch-Korbutowicz M., Bryjak M., Winnicki T.:** *Separation of dyes by hydrophilic ultrafiltration membranes.* Proceedings of 7th World Filtration Congress. Budapest, Hungary, 20-23.05. Vol.2, 885÷889,1996.

9. **Kochkodan V., Hilal N., Nigmatullin R., Goncharuk V.:** *Lipase-immobilized biocatalytic membranes in enzymatic esterification. The impact of membrane technology to human life.* e-book. M.Bryjak, K.Majewska-Nowak, M.Kabsch-Korbutowicz (Eds.), Oficyna Wyd. PWR, Wrocław. 85÷96, 2006.
10. **Dal-Cin M. M., Striez C. N., Tweddle T. A., Capes C. E., McLellan F., Buisson H.:** *Effect of adsorptive fouling on membrane performance: case study with pulp mill effluent.* Desalination, 101. 155÷167, 1995.

Ultrafiltracja jako metoda usuwania naturalnych substancji organicznych z wody

Streszczenie

Pogarszająca się jakość wód oraz rosnące wymagania stawiane wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi powodują konieczność stosowania nowoczesnych procesów technologicznych ich uzdatniania. Taką techniką jest ultrafiltracja, proces membranowy pozwalający na usunięcie bardzo szerokiego spektrum zanieczyszczeń: zarówno mikroorganizmów jak i makrocząsteczek o wielkości 1 -100 nm. Do tej grupy zanieczyszczeń należą naturalne substancje organiczne, które zarówno niekorzystnie wpływają na jakość wody jak i na wydajność hydrauliczną membran poprzez ich blokowanie (*fouling*). O skuteczności usuwania naturalnych substancji organicznych z wody w procesie ultrafiltracji oraz podatności membran na blokowanie decyduje bardzo wiele czynników związanych zarówno z właściwościami membran jak i składem oczyszczanej wody.

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu właściwości membran ultrafiltracyjnych; tj. ich granicznej masy molowej (*cut-off*) oraz polimeru z którego wykonane zostały membrany, jak również właściwości roztworu poddawanego oczyszczeniu na zmianę skuteczności oczyszczania wody, wydajność hydrauliczną membran oraz ich podatność na blokowanie. W badaniach zastosowano membrany ultrafiltracyjne firmy Nadir wykonane z regenerowanej celulozy oraz polieterosulfonu o *cut-off* 5 – 100 kDa. Testy przeprowadzone zostały dla roztworów modelowych oraz dla wody z rzeki Odry.

Przeprowadzone badania wykazały, iż dla wszystkich testowanych membran wzrost wartości ich granicznej masy molowej skutkował wzrostem wydajności hydraulicznej membran. Wykazano też, że zastosowanie membran o większych wymiarach porów skutkuje spadkiem skuteczności usuwania makrocząsteczek organicznych. Zaobserwowano, że charakter hydrofilowo/hydrofobowy polimeru membranotwórczego istotnie wpływał na intensywność blokowania membran. Większy spadek przepuszczalności hydraulicznej membran stwierdzono w przypadku użycia silniej hydrofobowych membran z polieterosulfonu. Analiza uzyskanych wyników badań pozwoliła także wykazać, że wzrost wartości *cut-off* membran skutkował silniejszym ich blokowaniem, będącym rezultatem zatykania porów membrany.

Pro-Ecological Water-Jetting Technologies (and High-Pressure Equipment) Application in Shipyard Repair Industry

Przemysław Borkowski
Koszalin University of Technology

1. Introduction

Methods of stripping the damaged coatings and corrosion from ship's hulls using the high-pressure abrasive-water jet and ultrahigh-pressure water jet are intensively developed nowadays. Such development is oriented mostly on automation of the cleaning process [12, 16], especially using the adsorptive running carriage-type robots [17, 19], emission-free surface preparation [15] or using the pulsed water jets [18]. Application of new surface preparation methods with water jetting requires the previous principles, conditions and standards of cleaning [10, 13] to change, which were supported by versatile trade-off studies [9] on previous and new methods of ship's hulls surface treatment. Finally, the trend of decoating process by ultra high-pressure pure waterjets [14] has prevailed opening new prospects for development [11, 16].

However, application of new methods of stripping old coatings in domestic shipyards is limited regarding high costs of adequate technological equipment. The situation in small repair shipyards still looks much worse and it is difficult to introduce a cleaning process based on high-pressure abrasive-water jetting technology [1-6] there. Therefore, using the adequate sprinklers [7] fitted with proper concentric nozzles [8] may be of great importance in such circumstances. Considering world tendencies, there are presented here some results of own research, which make it easy to select peripheral technological equipment and conditions for such decoating operations.

2. High-Pressure Manually Operated Equipment

Efficient ship's sides treatment using the high-pressure abrasive-water jet in the first instance requires selection of proper technological equipment, e.g. a sprinkler of special design suitable for such decoating. Actually, there are a lot of such technological equipment available on the market. Some examples of that could be manually operated working heads (Fig. 1), surface cleaners (Fig. 2) or guns (Fig. 3 and Fig. 4) equipped with different non- (Fig. 5) and rotating (Fig. 6, and Fig. 7) constructions of working heads. On the other hand, such equipment usage needs special safety valves (Fig. 8) that stops dynamic hydraulic stroke occurring e.g. during double stand high-pressure operation. Accurate high-pressure equipment selection will be possible only when operating conditions are established properly.



Fig. 1. Example of manual cleaning units using high-pressure water jet Aquablast® Hand Held type FRWV 3000

Rys. 1. Przykład ręcznego urządzenia wykorzystującego wysokociśnieniowy strumień cieczy Aquablast® Hand Held typ FRWV 3000

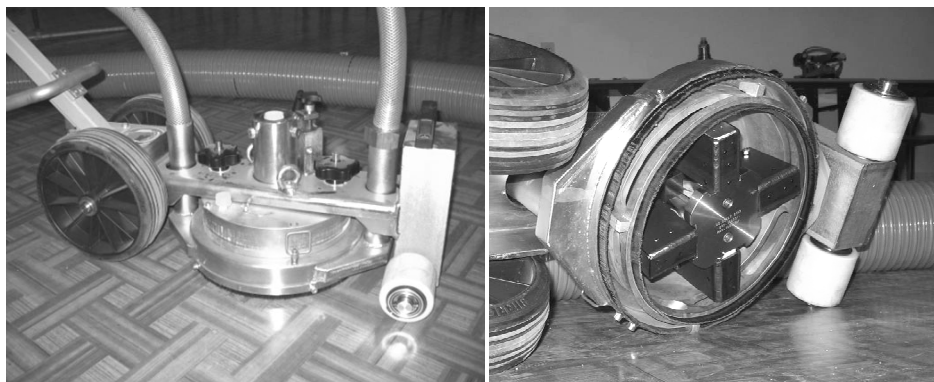


Fig. 2. Example of hand operated cleaning trolley using high-pressure water jet Aquablast® – Plus type FRV 3000

Rys. 2. Przykład ręcznego wózka czyszczącego wykorzystującego wysokociśnieniowy strumień cieczy Aquablast® – Plus typ FRV 3000



Fig. 3. Examples of high-pressure guns of lance type made by Woma and NDMNC manufacturers

Rys. 3. Przykłady wysokociśnieniowych pistoletów typu lanca produkowanych przez Woma i NDMNC

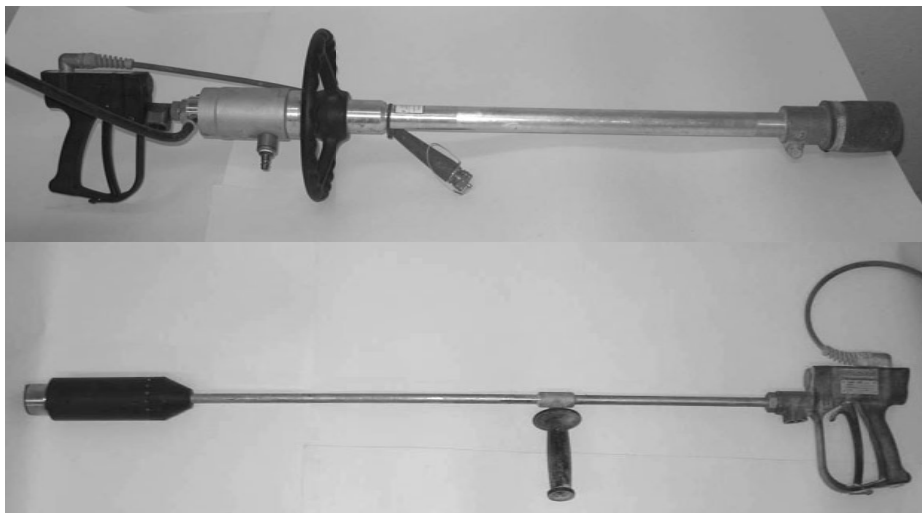


Fig. 4. Examples of high-pressure rotating guns type SP 3000 PR2 (above) and SP 3000E (below)

Rys. 4. Przykłady wysokociśnieniowych pistoletów rotacyjnych typu SP 3000 PR2 (wyżej) i SP 3000E (niżej)



Fig. 5. Examples of high-pressure stationary working heads

Rys. 5. Przykłady wysokociśnieniowych nieruchomych głowic roboczych

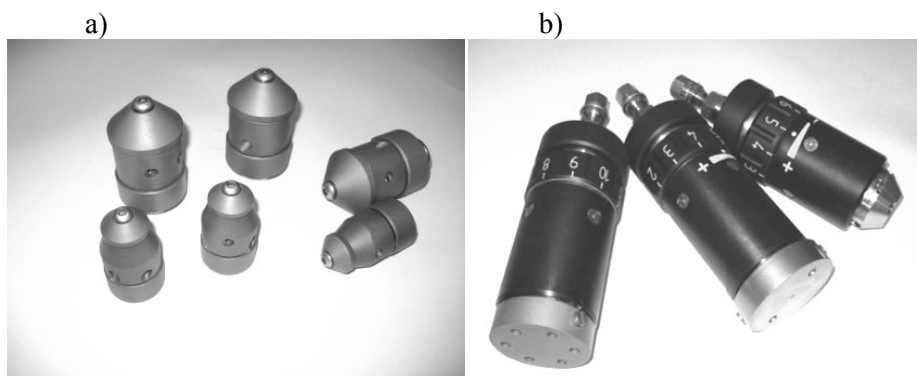


Fig. 6. Examples of high-pressure rotary working heads type RTH, RTK and RTV (a), RD Flex 3000 (b)

Rys. 6. Przykłady wysokociśnieniowych rotacyjnych głowic roboczych typu RTH, RTK i RTV (a), RD Flex 3000 (b)



Fig. 7. Examples of high-pressure slow motion rotary working heads equipped with its regulation systems type RD 1500 (left), RDM 250 (center) and Aquamat XL 1500-2 (right)

Rys. 7. Przykłady wysokociśnieniowych wolnoobrotowych głowic roboczych z systemem regulacji typu RD 1500 (po lewej), RDM 250 (w środku) i Aquamat XL 1500-2 (po prawej)



Fig. 8. Example of high-pressure multi stand safety valve type ECMTV 3000

Rys. 8. Przykład wielostanowiskowego, wysokociśnieniowego zaworu bezpieczeństwa typu ECMTV 3000

3. Abrasive-Water Jet Sprinkler Selection

Selection of peripheral equipment for above mentioned operations depends mainly on possibilities of decoating process mechanization and a stage of automatic control [12]. Manually operated equipment such as lances and sprinklers [1, 6] are used for that purpose. The most important structural components determining the effectiveness of the sprinkler [5, 7] operation is a multioutlet concentric nozzle and a tube (that are set in a countershaft mounted on a typical high-pressure spray gun) that are selected in the first instance.

Detailed information concerning sprinkler construction and its optimization were presented in another paper [3]. Therefore hereby information is limited to explain only main optimization criterion and results of sprinkler optimization.

First, elimination tests were carried out in order to establish proper conditions for implementation of optimization examinations that enabled to confront usability of different concentric nozzles and tubes. About 20 physical values were analyzed and technological criterions describing the abrasive-water jet, which enabled among others to select proper criterions for an objective and comprehensive estimation of the jet useful properties created inside the

optimized concentric nozzle and the tube. Objective main criterion is cost per piece, which is:

$$C_p = \frac{\rho_a \rho_m}{3,6} \cdot \frac{C_w + C_e + C_m}{Q_a \cdot E_r}, \quad [\text{PLN}/\text{cm}^3] \quad (1)$$

(its connection with abrasive consumption $\{Q_a\}$ [g/s] and abrasive-water jet erosiveness $\{E_r\}$ [g/dm³] is illustrated by above formula, in which besides abrasive density $\{\rho_a\}$ and material density $\{\rho_m\}$, occurs a unit costs of: work $\{C_w\}$, equipment working motion $\{C_e\}$ and material $\{C_m\}$, that are supplied with a converter from hours to seconds).

Experimental results enabled to optimize this nozzle in aspect of many factors describing useful properties of high-pressure abrasive-water jet. Owing to that it was possible to specify optimal concentric nozzle parameters and finally to produce it. Useful jet properties of that nozzle made it possible to describe its characteristic features and technological usefulness in the cleaning process.

On the basis of these results it was possible to assume that optimized nozzle construction is characterized by the following features:

- P type concentric nozzle, that means a nozzle with radius $R_w = 9.7$ mm;
- nozzle central hole diameter $D_0 = 15.45$ mm;
- nozzle water hole number $n_w = 6$;
- water hole diameter $d_w = 1.3$ mm;
- water hole axis angle $\varepsilon = 5^\circ 30'$;
- water hole length $l_w = 8.35$ mm.

Similar planned multi-criterial investigations were connected to optimization of the sprinkler tube construction taking into account its diameter and length. Examinations gave many results and the most spectacular are those illustrating examined relations: sprinkler tube diameter influence on costs per piece of abrasive-water cleaning operation and it follows that the minimum cleaning costs are characteristic for $D_k = 22$ mm diameter tubes. Example results of the sprinkler tube length influence on the operation costs per piece are shown in Fig. 9. It shows that tube length increase is profitable in the aspect of abrasive-water jet erosiveness, which reaches the best effects for tube length range 160÷200mm.

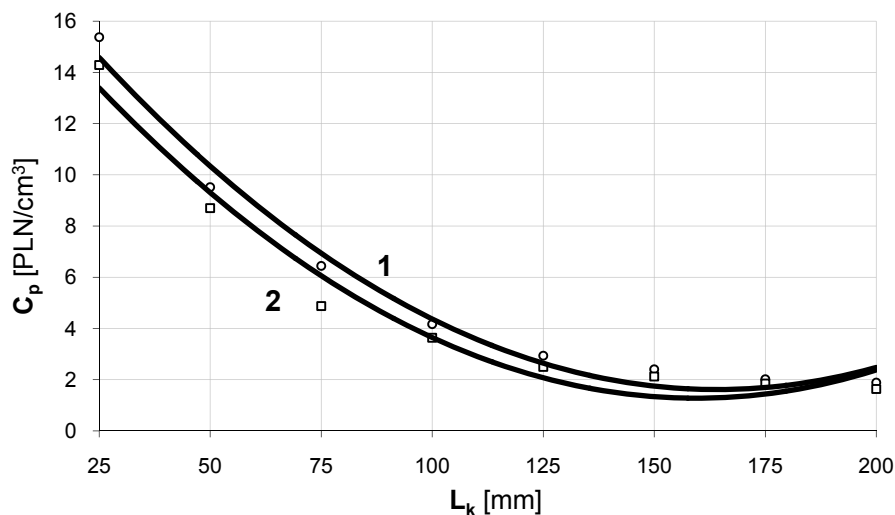


Fig. 9. Sprinkler tube length (L_k) influence on the cost per piece (C_p) for two type concentric nozzles: 1 – 4x1.2mm; 2 – 6x1.2mm. ($p_n= 20\text{MPa}$, $\text{SiO}_2\#36$; $L=500\text{mm}$, $D_k= 22\text{mm}$)

Rys. 9. Wpływ długości rurki rozpryskiwacza (L_k) na jednostkowy koszt (C_p) dla dwóch typów dysz koncentrycznych: 1 – 4x1,2mm; 2 – 6x1,2mm. ($p_n= 20\text{MPa}$, $\text{SiO}_2\#36$; $L=500\text{mm}$, $D_k= 22\text{mm}$)

This way optimized sprinkler construction ensures efficient surface treatment. Selection of concentric nozzle design features could be carried out on the basis of results (Fig. 10) obtained during the investigations on maximization of metal plate cleaning efficiency. Therefore the best result was obtained for six-outlet nozzle with water jets $d_w=1.3$ mm in diameter, where radius of their spacing was equal to $R=9.8$ mm, while the central suction nozzle was $D_o=15,6$ mm in diameter.

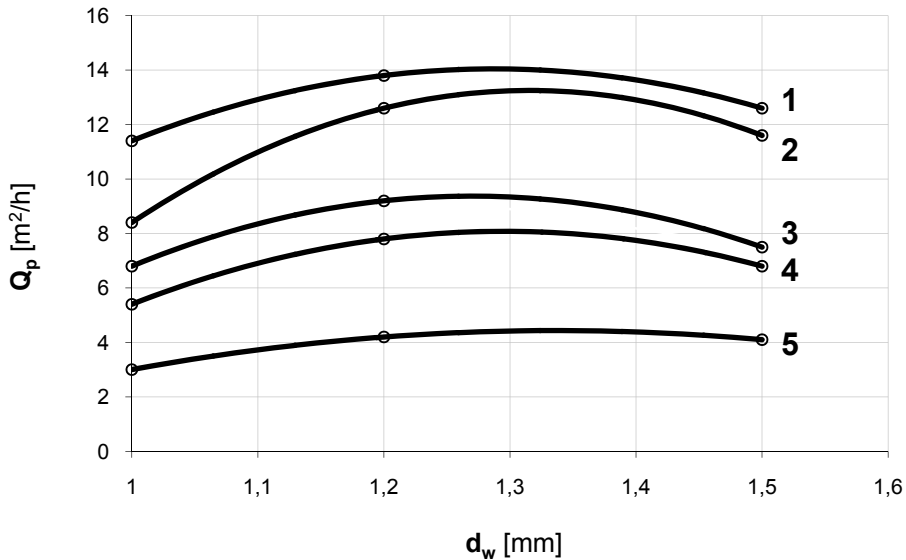


Fig. 10. Influence of water-nozzle dimension on cleaning efficiency using the high-pressure abrasive-water jet created in different six-outlet concentric nozzles: 1 – for $R_w=9.8\text{mm}$ and $D_o=15.6\text{mm}$; 2 – for $R_w=11\text{mm}$ and $D_o=18\text{mm}$; 3 – for $R_w=6.4\text{mm}$ and $D_o=12.75\text{mm}$; 4 – for $R_w=11\text{mm}$ and $D_o=15.6\text{mm}$; 5 – for $R_w=11\text{mm}$ and $D_o=12.75\text{mm}$. ($L_k=200\text{mm}$, $p_n=30\text{MPa}$, $\text{SiO}_2 \#36$)

Rys. 10. Wpływ rozmiaru dyszy wodnej na skuteczność oczyszczania przy zastosowaniu wysokociśnieniowego ścierania hydrostrumieniowego uzyskane dla różnych sześćo-wylotowych dysz koncentrycznych: 1 – dla $R_w=9,8\text{mm}$ i $D_o=15,6\text{mm}$; 2 – dla $R_w=11\text{mm}$ i $D_o=18\text{mm}$; 3 – dla $R_w=6,4\text{mm}$ i $D_o=12,75\text{mm}$; 4 – dla $R_w=11\text{mm}$ i $D_o=15,6\text{mm}$; 5 – dla $R_w=11\text{mm}$ i $D_o=12,75\text{mm}$. ($L_k=200\text{mm}$, $p_n=30\text{MPa}$, $\text{SiO}_2 \#36$)

4. Technological Applications For Manual Equipment

Water jets in the above testing were additionally admixed with traditional abrasive, mostly natural sand quartz characterized with granularity range of $0.2\div 1.2$ mm. Some initial investigations revealed relatively efficient cleaning of corroded steel plates of ship's hulls.

As it turns out in practical conditions, much more profitable is a application rotating ultrahigh-pressure water jet (about 300 MPa). Such water jets are created in the head of a high-pressure handgun (Fig. 11).



Fig. 11. Application of high-pressure gun equipped with super fast rotary RD 3000 type working head made by Hammelmann that includes magneto-dynamic brake

Rys. 11. Zastosowanie pistoletu wysokociśnieniowego z superszybką głowicą rotacyjną typu RD 3000 produkcji Hammelmann z hamulcem magneto-dynamicznym

These are highly penetrating jets practically forcing in each cleaned recess of object, removing all particles about the smaller endurance. However, considering the relatively restrained output (usually about 10 m²/h) this kind sprinkler accessory is principally dedicated for hard to reach surface about the large curvature etc.

Moreover, for the assurance of safe work conditions during the processing, with simultaneous use of several hand controlled handguns and other high-pressure equipment, it is necessary to apply so called multi-stand safety valve (Fig. 8). This equipment stops unwanted dynamic strokes occurring in the moment when one operator switches off the handgun. Of course, to supply this technological equipment with high-pressure water, it is a necessity to use appropriate high-pressure pumps (Fig. 12) and flexible hoses ensuring the highest standards of safety.

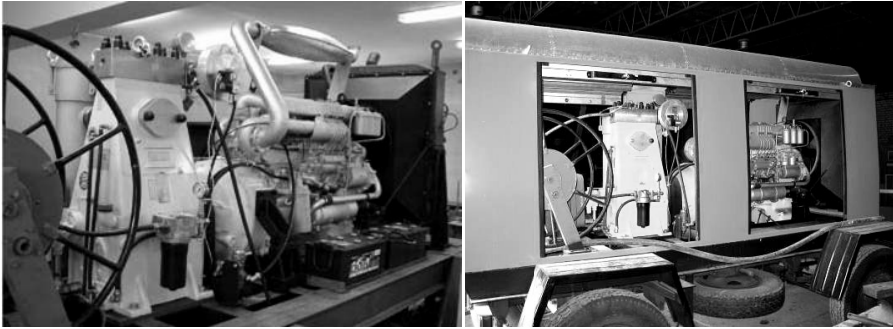


Fig. 12. General view of mobile high-pressure hydromonitor including high-pressure pump type HDP 164 ($p_{\max}=300$ MPa, $Q_{\max}=30$ dm³/min)

Rys. 12. Widok mobilnego wysokociśnieniowego hydromonitora z pompą wysokiego ciśnienia typu HDP 164 ($p_{\max}=300$ MPa, $Q_{\max}=30$ dm³/min)

More effective than mentioned hand guns, it is application of appropriate manual working heads (Fig. 13). They usually work with the water pressure of about 300 MPa and expense of water of 20 dm³/min. That assures rotational velocity of rotor about 2500 rpm and process efficiency level of 25 m²/h for the cleaning width of about 150 mm. Still higher effects are characteristic for high-pressure trolleys exemplary shown in Fig. 14a, that works with near hydro-technical parameters but twice larger expense of water and for the half of a larger diameter of rotor cleaning flat surfaces with the output reaching up to 40 m²/h. However to achieve water and output suction from this kind equipment it is necessary to apply addition vacuum equipment (Fig. 14b) working with expense at least 200 m³/h giving the suction level of 20 kPa.



Fig. 13. Application of high-pressure manual working head Hand Held AQUABLAST type FRWV 3000

Rys. 13. Zastosowanie ręcznej głowicy wysokociśnieniowej Hand Held AQUABLAST typu FRWV 3000

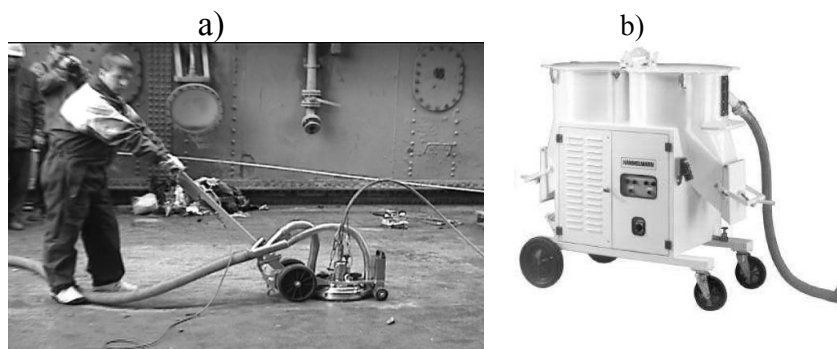


Fig. 14. General view and application of high-pressure trolley AQUABLAST type FRV 3000 (a) and Vacuum Unit type AQUABLAST (b)

Rys. 14. Widok i zastosowanie wysokociśnieniowego wózka AQUABLAST typu FRV 3000 (a) i Vacuum Unit typu AQUABLAST (b)

5. Technological Applications Of Mechanized Equipment

Application of ultrahigh-pressure water jet is particularly useful in the processing and the cleaning of extensive surfaces about any angle eg: ship's hulls, containers, chimney freezers and so one. A special high-pressure water machine tools are applied into that application, for example: the SpiderJet 3000 (Fig. 15). This is remotely controlled self-propelled equipment (Fig. 16) that includes hermetically protected working zone which adheres to the surface thanks to the vacuum effect. This type cross rotor (Fig. 17) is about 370 mm in diameter and is equipped with specific combination of high-pressure water nozzles.



Fig. 15. SpiderJet during ship's hull cleaning in "GRYFIA" shipyard

Rys. 15. SpiderJet w czasie czyszczenia kadłuba statku w stoczni „GRYFIA”

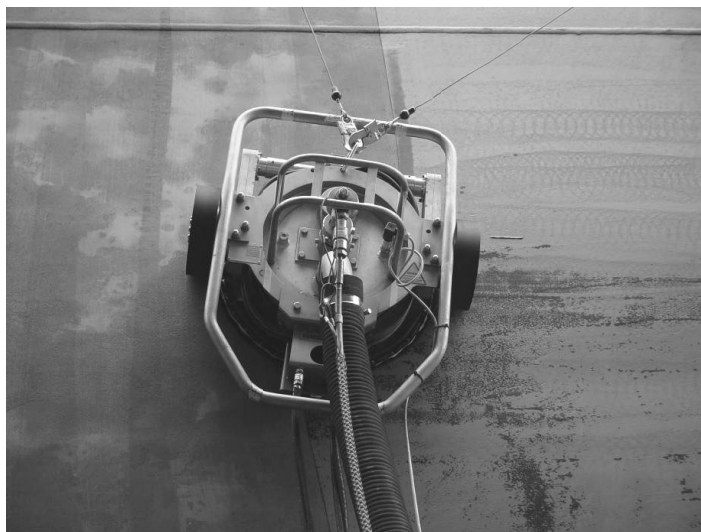


Fig. 16. Self-mobile full recovery waterjet stripping system AQUABLAST type SpiderJet 3000

Rys. 16. Samojezdny system abrazyjny AQUABLAST SpiderJet 3000 z pełnym odbiorem



Fig. 17. View of SpiderJet 3000 inside showing rotor with nozzles and suction gasket (on the first stage)

Rys. 17. Widok wnętrza SpiderJet'a 3000 z wirnikiem z dyszami i uszczelnieniem odsysającym (na pierwszym planie)

Nozzles of SpiderJet are supplied by a high-efficiency hydromonitor (Fig. 12 or Fig. 18) through the high-pressure hoses. Typical hydraulic parameters of such work are equal to $p_{\max}=300$ MPa, $Q_{\max}=50$ dm³/min assuring removal of cover and primal paint to „clean sheet metal” with efficiency reaching the level up to 80 m²/h.

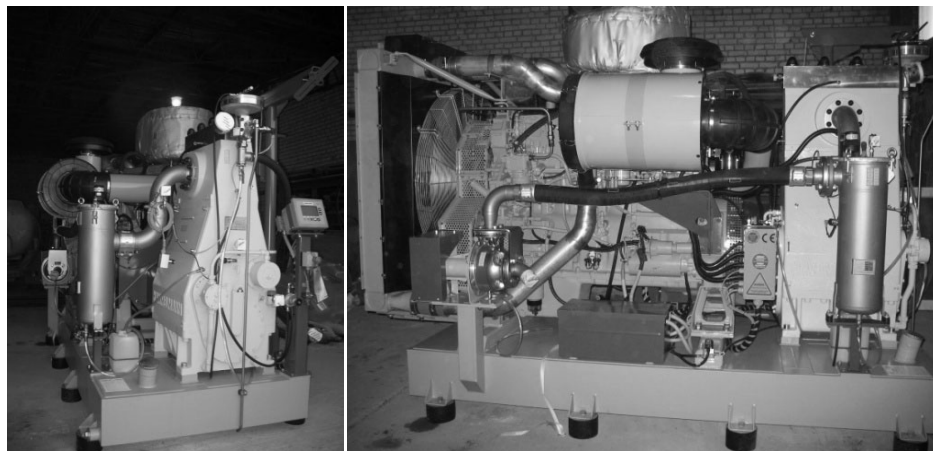


Fig. 18. General view of high efficient ($Q_{\max}=155$ dm³/min) diesel hydromonitor equipped with high-pressure ($p_{\max}=150$ MPa) pump type HDP 483

Rys. 18. Widok wysokosprawnego ($Q_{\max}=155$ dm³/min) hydromonitora wyposażonego w pompę wysokiego ciśnienia ($p_{\max}=150$ MPa) typu HDP 483

For water and output sucked off the working zone, a SpiderJet is connected to high-efficiency vacuum aggregate using suction hoses. Such aggregate generates the vacuum assuring appropriate conditions of SpiderJet suction, simultaneously giving freedom of working movements, but moreover assuring efficient sucking off water and of erosion products. Such condition assures Vacuum Extractor type DV 3001 D KI ESS (Fig. 19), which generates vacuum of 50 kPa with the expense over 2600 m³/h.



Fig. 19. General view of Vacuum Extractor aggregate type DV 3001 D KIESS including cyclone pollutants separator

Rys. 19. Widok agregatu ekstraktora próżniowego typu DV 3001 D KIESS wyposażonego w cyklonowe separatory zanieczyszczeń

6. Conclusion

Technologies introduced up to know in Polish repair shipyards are not only environmentally hazard but what is more important contribute to creation of so called work diseases. It concerns mostly corrosion removal using low efficient method of sand blasting what causes dustiness in the range of few hundred meters. In opposition to that, water jetting technologies basing on erosive properties of high-pressure water jet are definitely free of above effects.

Presented paper shows contemporary technologies introduced in leading shipyards all around the globe as well as the newest constructions of high-pressure equipment that is in the possession of the Unconventional HydroJetting Technology Center. One of the main advantage of such jetting technology is its high efficiency comparing to traditional techniques and its environmental cleanness.

Literature

1. **Borkowski J., Borkowski P.:** *The issue of high-energetic abrasive-water jet usage for steel plates cleaning in shipyard industry (in Polish)*. XXIV Scientific School of Abrasive Treatment, 123-130, Kraków 2001.
2. **Borkowski P., Borkowski J.:** *Hydrojetting technology application for corrosion removing from ship's side surfaces*. Intern. Symposium on Unconventional HydroJetting Technologies, 147-164, Koszalin 2007.
3. **Borkowski P.:** *The concentric sprinkler optimization used for high-pressure abrasive-water jet surface cleaning*. Journal of Machine Engineering. Water Jetting Technology – Development. Vol. 7, No. 4, 5-14, 2007.
4. **Borkowski P., Borkowski J.:** *Water jetting technology application for ship's side surface treatment*. Journal of Machine Engineering. Water Jetting Technology – Development, Vol. 7, No. 4, 54-61, 2007.
5. **Borkowski P.:** *High-pressure abrasive-water jet surface treatment (in Polish)*. Center of ProEcologic Techniques. Koszalin 2002.
6. **Borkowski P.:** *Selection of peripheral equipment for small vessels corroded surfaces cleaning by highpressure hydroabrasive jet*. Int. Conf. on Water Jet Machining WJM 2001, 149-158, Cracow 2001.
7. **Borkowski P.:** *The sprinkler optimization used for high-pressure hydroabrasive cleaning*. Sci. Book ME Dep.TU, No. 29, 27-38, Koszalin 2001.
8. **Borkowski P.:** *The concentric nozzle optimization in aspect of useful properties of high-pressure hydroabrasive jet*. Int. Conf. on Water Jet Machining WJM '98, 83-89, Cracow 1998.
9. **Frenzel L.M.:** *A comparison of surface preparation for coatings by water jetting and abrasive blasting*. 10th Am. Waterjet Conf. Houston, 645-660, 1999.
10. **Frenzel L.M.:** *Continuing improvement initiatives of surface preparation with waterjetting*. 9th Am. Waterjet Conf. Dearborn, 697-716, 1997.
11. **Gracey M.T.:** *Using 40,000 psi water jetting for field work*. 10th Am. Waterjet Conf. Houston, 717-724, 1999.
12. **Kamareddine I., Girard D., Schmid R.:** *Fully automated systems for surface preparation with the ultrahigh-pressure waterjet*. 14th Int. Conf. on Jetting Technology. Brugge, 203-210, 1998.
13. **Kuljian G.G., Melhuish D.C.:** *Water-jetting productivity study for the marine industry*. 10th Am. Waterjet Conf. Houston, 553-568, 1998.
14. **Louis H., Milchers W., Pude F.:** *Experimental and theoretical investigation on the decoating process by pure waterjet*. 10th Am. Waterjet Conf. Houston, 695-706, 1999.
15. **Momber A.W.:** *Waterjetting technology for emission-free surface preparation of maritime structures*. Int. Symp. on New Applications of Water Jet Technology. Ishinomaki, 219-226, 1999.
16. **Rice R.M.:** *Mobile full recovery waterjet stripping systems*. 9th Am. Waterjet Conf. Dearborn, 581-587, 1997.
17. **Schmid R.F.:** *Ultra high pressure waterjetting for coating removal*. 10th Am. Waterjet Conf. Houston, 895-902, 1999.
- 44 ————— *Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska*

18. **Vijay M.M., Yan W., Tieu A., Bai C.:** *Removal of hard coatings from the interior of ships using pulsed waterjets: results of field trials.* 10th Am. Waterjet Conf. Houston, 677÷694, 1999.
19. **Yahiro T., Ibuki S.:** *Development of absorptive running robotized chipping machine utilizing high speed water jet.* Int. Symp. on New Applications of Water Jet Technology. Ishinomaki, 285-295, 1999.

Zastosowanie proekologicznych technologii hydrostrumieniowych (oraz sprzętu wysokociśnieniowego) w przemyśle stoczniowo-remontowym

Streszczenie

Metody usuwania zniszczonych pokryć i korozji z kadłubów statków przy zastosowaniu wysokociśnieniowych wodnych technik ściernych oraz ultra wysokociśnieniowych technik hydrostrumieniowych obecnie intensywnie rozwijane. Taki rozwój jest ukierunkowany głównie na automatyzację procesu czyszczenia [12, 16], w szczególności poprzez stosowanie robotów typu wózek [17, 19], bezodpadowe przygotowanie powierzchni [15], lub stosowanie pulsacyjnych technik hydrostrumieniowych [18]. Stosowanie nowych hydrostrumieniowych metod przygotowania powierzchni wymaga zmiany poprzednich zasad, warunków i standardów Czyszczenia [10, 13], które zostały poparte przez wszechstronne opracowania kompromisowe [9] na poprzednich i nowych metodach obróbki powierzchni kadłubów statków. Trend procesu oczyszczania przez ultra wysokociśnieniowy czysty proces hydrostrumieniowy [14] zdominował otwierając się nowe perspektywy rozwoju [11, 16].

Oczyszczanie skorodowanych kadłubów statków wysokociśnieniowych technik hydrostrumieniowych jest nową, proekologiczną technologią, która obecnie intensywnie rozwija się. Główne trendy w rozwoju to automatyzacją i mechanizacją pracy oraz wzrost ciśnienia wody. Jednakże stosowanie nowych technologii w polskim przemyśle stoczniowym jest ograniczone z wielu powodów. Szczególnie dotyczy to małych stoczní, gdzie większość łodzi naprawia się ręcznie.

Technologie wprowadzane do tej pory w polskich stoczníach remontowych są nie tylko groźne dla środowiska ale co istotniejsze, wywołują tak zwane choroby zawodowe. Dotyczy to głównie usuwania korozji przy zastosowaniu nisko sprawnych metod piaskowania, która powoduje zanieczyszczenie powietrza w promieniu kilkuset metrów. W przeciwieństwie do tego, technologie hydrostrumieniowe bazujące na erozyjnych własnościach wody nie posiadają wymienionych wcześniej wad.

W artykule przedstawiono wysoko skuteczne urządzenia hydrostrumieniowe przeznaczone do oczyszczania kadłubów wraz z ich gruntowną analizą. Dodatkowo przedstawiono przegląd najnowszego sprzętu wysokociśnieniowego oraz systemów, które są stosowane w stoczníach na całym świecie. Ten sprzęt i inne konstrukcje hydrostrumieniowe są stosowane i rozwijane w Centrum Technologicznym Niekonwencjonalnych Technologii Hydrostrumieniowych. Taka technologia zapewnia wysoką skuteczność i jest przyjazna dla środowiska.

Efficiency of Reactive Orange 16 Dye Removal by Ozonation

*Urszula Filipkowska, Joanna Rodziewicz,
Mirosław Krzemieniewski, Ewa Dłuska
University of Warmia and Mazury, Olsztyn*

1. Introduction

The removal of wastewaters color constitutes a significant element in the treatment process. Most of the organic dyes produced exhibit a considerable resistance to biochemical oxidation. The presence of dyes in wastewaters poses difficulties not only in biological treatment plants but also in natural environment, once wastewaters are discharged to natural receivers.

Even negligible amounts of dyes that will penetrate to the receivers are highly noticeable and exert a negative effect on aquatic habitat. They impair penetration of sun rays, thus reducing the reaction of photosynthesis. In addition, some dyes are toxic and carcinogenic [9]. Investigations have demonstrated that discharge of dye-containing wastewaters to municipal treatment plants operating with a conventional treatment system proved inefficient, and that application of only chemical or biological treatment did not yield satisfactory results in the removal of dye and reduction of inorganic matter [2, 3, 4]. Synthetic dyes include several structural varieties of dyes such as acidic, reactive, basic, azo, diazo, anthraquinone based and metal complex dyes. Due to the inhibitory nature of many compounds towards biological oxidation, the need for pretreatment by advanced oxidation process (AOP) has become essential [6]. One of the AOP processes is ozonation which has a wide array of applications and is environment-friendly [8]. Apart from discoloration, it is also used for: removal of bacteria and viruses, oxidation of dissolved iron and manganese, removal of flavor and odor, oxidation of organic and inorganic substances, and removal of turbidity. The process of ozonation is based on reactions with the share of hydroxyl radicals OH^\cdot . Those radicals are the

strongest oxidants that may be used for treatment of water and sewage (their oxidative potential reaches 2.08 V). They are generated, e.g., during ozone degradation in aquatic environment in radical chain reactions, and also during photolysis of hydrogen peroxide, chlorine in the aquatic environments, an aqueous solution of Fe (III), during Fenton's reactions or under the influence of ionizing radiation. Hydroxyl radicals are poorly selective and react with most of dissolved organic compounds and a number of inorganic ones, at a high reaction rate constant.

The decolourising action of ozone against dyes occurring in an aqueous solution is based on a reaction with binding unsaturated dyes, which leads to the generation of ozonides that undergo rapid hydrolysis, thus causing molecules disintegration. Ozone readily reacts with carboxyl and azo groups, whereas more slowly with the nitro group. Decolourisation of wastewaters by means of O₃ is determined by: its dose, solution temperature, reaction time and solution pH. The ozonation, aimed at dye removal from an aqueous solution, is a short-term (thus less expensive) and highly effective process. Ozonation of colored dyes is a promising process, since it is safer than hydrogen peroxide or other agents, and does not evoke the formation of chemical deposit. Yet, of key significance is the fact that ozone generally produces nontoxic end products which are converted to CO₂ and H₂O depending on the conditions [6].

The paper reports on an experiment aimed at removing a reactive dye Orange 16 from aqueous solutions with the use of ozone. The study involved the determination of the effect of dye concentration in a solution and ozone dose on the effectiveness of the ozonation process. In addition, reaction rate constants were determined for various dye concentrations in the solution and different ozone doses.

2. Materials and Methods

2.1 Characteristics and preparation procedure of the dyes examined

Dye used in the study originates from the class of reactive dyes. Analyses were carried out for the dye – Reactive Orange 16 from the group of vinylsulfone dyes. Molecular formula of the dye was presented in table 1.

Solutions of the reactive dye were prepared by weighing 1 g of the dye powder. Next the dye was quantitatively transferred into a measuring flask (with a capacity of 1 l) which was then filled up with distilled water at pH 7.0. The stock solution was then used to prepare working solutions. Dye concentration in the working solutions was 50, 100 and 200 mg·dm⁻³.

2.2 Experimental stand

Experiments were carried out in a reactor with a volume of 1 dm³, containing a dye solution in an appropriate concentration (50, 100 or 200 mg·dm⁻³). Ozone was supplied to the reactor at five doses, i.e. 8, 16, 24, 32 and 40 g O₃·m⁻³. Fifteen experimental series were carried out. Several samples were taken at regular time intervals (5 min). In each of the experimental series, analyses were conducted until dye concentration in the reactor stabilized.

The efficiency of the process was calculated by monitoring the decolourisation. Dye concentration was measured spectrophotometrically using a UV-VIS Spectrophotometer SP 3000 apparatus.

Dye Reactive Orange 16 was assigned a visual wavelength λ (tab. 1) at which absorbance was measured in order to plot a standardization curve and compute a conversion coefficient.

Table 1. Type of the dye examined

Tabela 1. Rodzaj badanych barwników

Commercial Name	CI	Reactive group	λ	Structural formula
Brilliant Orange3R	Reactive Orange16	Vinyl-sulfone	490	

Ozone was produced by means of an OZOMATIC LAB 802 generator (WADECO, Poznań, Poland), using pure oxygen. At an overpressure of 0.5 bar, gas flow rate of 100 g·Nm⁻³, and temperature of 20°C, the production of ozone reaches 4g/h. The maximum potential ozone concentration accounts for 250 g·Nm⁻³.

3. Results and discussion

Time curves obtained in the 15 experimental series and depicting changes in the concentration of Orange 16 during ozonation in time were presented in Figures 1-3. The obtained experimental results enabled determining reaction rate constants k .

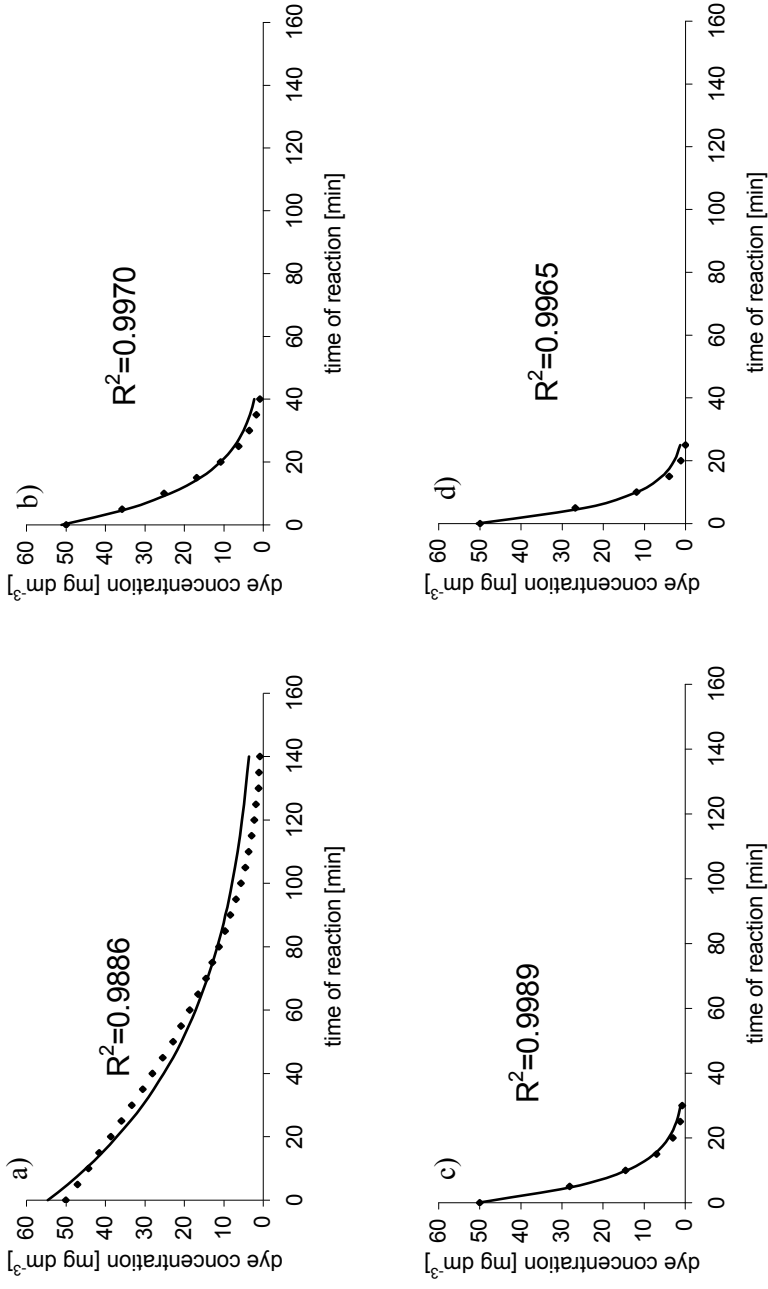


Fig. 1. Color removal during ozonation versus ozone concentration and time of reaction. a) 16 g O₃·m⁻³, b) 24 g O₃·m⁻³, c) 32 g O₃·m⁻³ and d) 40 g O₃·m⁻³. Initial dye concentration was 50 mg·dm⁻³
Rys. 1. Usuwanie barwy w procesie ozonowania w zależności od stężenia ozonu i czasu reakcji; a) 16 g O₃·m⁻³, b) 24 g O₃·m⁻³, c) 32 g O₃·m⁻³ i d) 40 g O₃·m⁻³. Stężenie początkowe barwnika 50 mg·dm⁻³

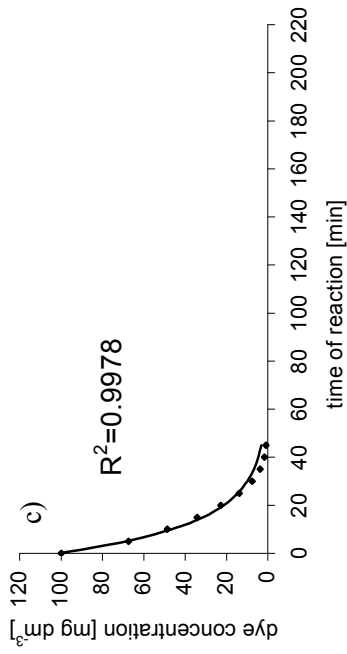
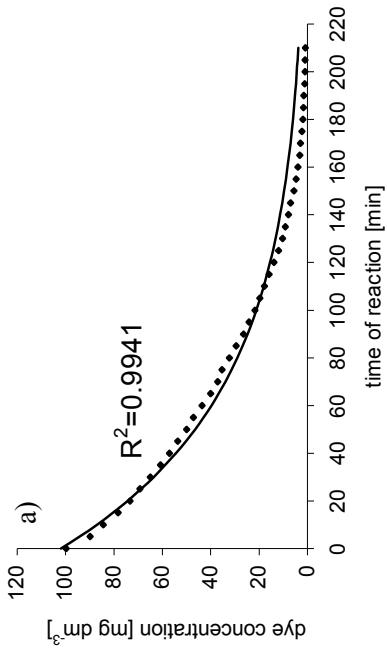
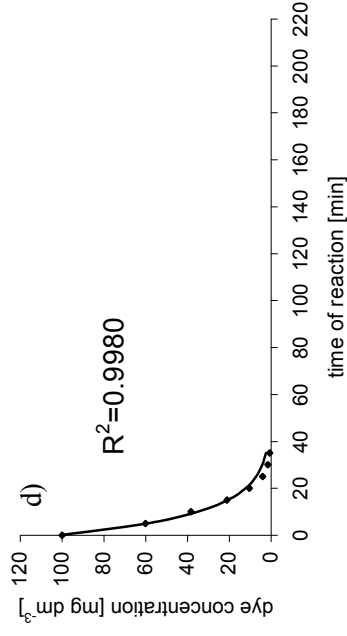
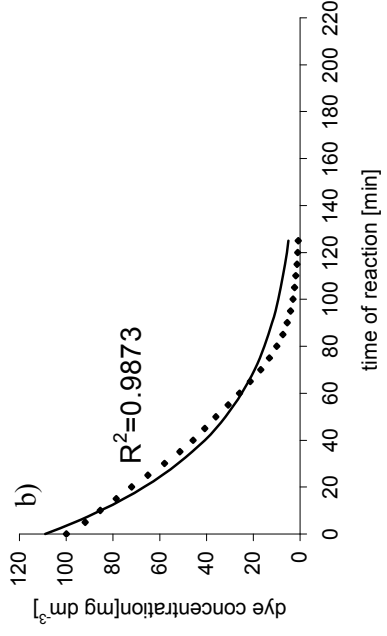


Fig. 2. Color removal during ozonation versus ozone concentration and time of reaction. a) 16 g O₃·m⁻³, b) 24 g O₃·m⁻³, c) 32 g O₃·m⁻³ and d) 40 g O₃·m⁻³. Initial dye concentration was 100 mg·dm⁻³
Rys. 2. Usuwanie barwy w procesie ozonowania w zależności od stężenia ozonu i czasu reakcji; a) 16 g O₃·m⁻³, b) 24 g O₃·m⁻³, c) 32 g O₃·m⁻³ i d) 40 g O₃·m⁻³. Stężenie początkowe barwnika 100 mg·dm⁻³

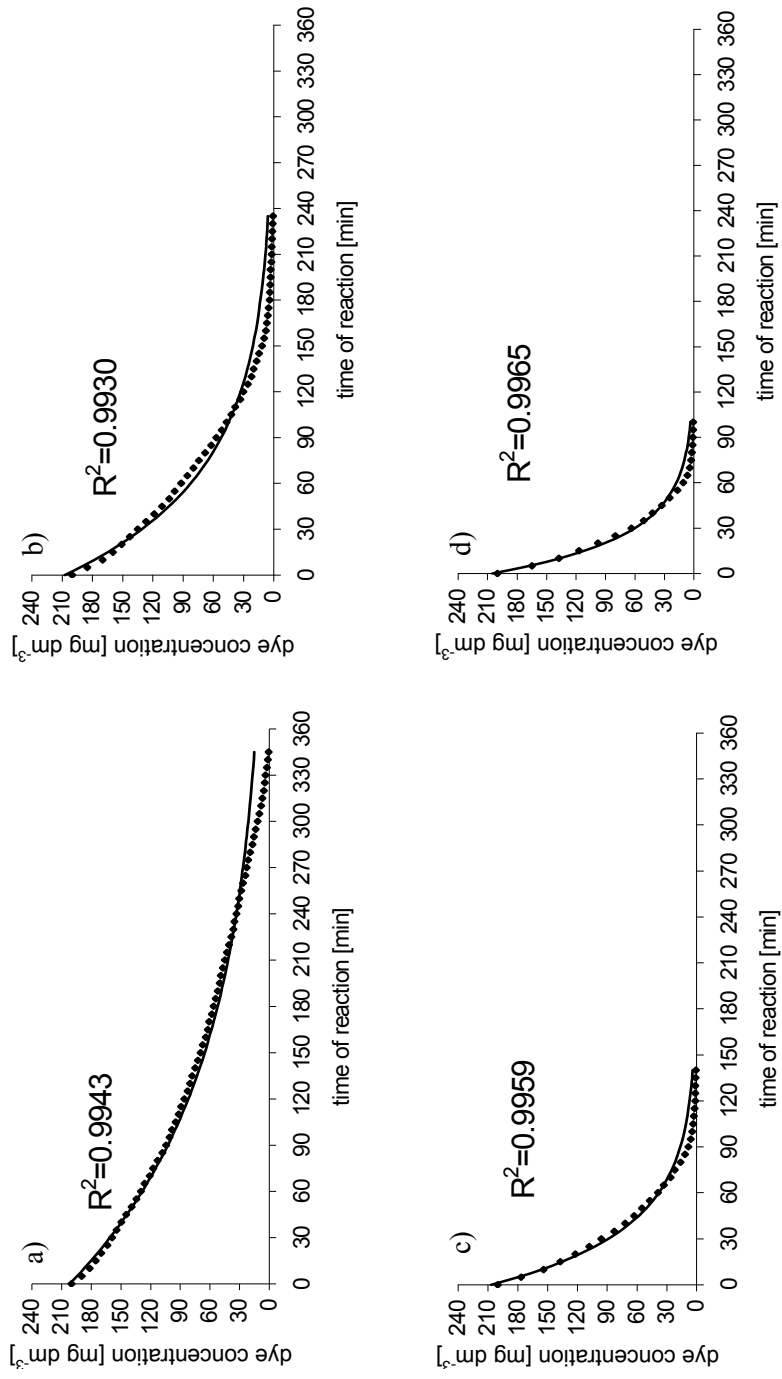


Fig. 3. Color removal during ozonation versus ozone concentration and time of reaction. a) 16 g O₃·m⁻³, b) 24 g O₃·m⁻³, c) 32 g O₃·m⁻³ and d) 40 g O₃·m⁻³. Initial dye concentration was 200 mg·dm⁻³

Rys. 3. Usuwanie barwy w procesie ozonowania w zależności od stężenia ozonu i czasu reakcji; a) 16 g O₃·m⁻³, b) 24 g O₃·m⁻³, c) 32 g O₃·m⁻³ i d) 40 g O₃·m⁻³. Stężenie początkowe barwnika 200 mg·dm⁻³

In the description of experimental data obtained for changes of dye concentration C in time t , a good fit was demonstrated by the first-order kinetic model described by the following equation:

$$r = \frac{dC}{dt} = -k \cdot C \quad (1)$$

where k (min^{-1}) represents the first order rate constant and C ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) is dye concentration in each instant. Integration of eq. (1), considering $C = C_0$ when $t = 0$, leads to:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k \cdot t \quad (2)$$

or

$$C = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (3)$$

Table 2 collates reaction rate constants determined with the method of non-linear regression. The study demonstrated that for the dye concentrations and ozone doses applied the reaction rate constants ranged from 0.00752 to 0.1456 min^{-1} and depended on both the quantity of ozone delivered and concentration of the dye.

Table 2. First order rate constants of decolourisation by ozonation at different concentrations of dye and ozone

Tabela 2. Stałe szybkości reakcji I-rzędu usuwania barwy w procesie ozonowania przy różnym stężeniu barwnika i dawce ozonu

dye concentration ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$)	kinetics constants k [min^{-1}]				
	8 g $\text{O}_3\cdot\text{m}^{-3}$	16 g $\text{O}_3\cdot\text{m}^{-3}$	24 g $\text{O}_3\cdot\text{m}^{-3}$	32 g $\text{O}_3\cdot\text{m}^{-3}$	40 g $\text{O}_3\cdot\text{m}^{-3}$
50	0	0.01929	0.07755	0.12653	0.14563
100	0	0.01571	0.02457	0.07730	0.10551
200	0	0.00752	0.01537	0.02816	0.04082

At the lowest examined dose of ozone, i.e. 8 g $\text{O}_3\cdot\text{m}^{-3}$, no decrease in dye concentration was observed at any of its concentrations analyzed. For each of the three concentrations of Reactive Orange 16 an analogous dependency was observed of an increase in rate constant along with an increasing dose of

ozone supplied. The strongest effect of ozone dose on the reaction rate constant was reported at the lowest analyzed concentration of the dye – 50 mg·dm⁻³. Increasing ozone dose from 8 to 40 g O₃·m⁻³ caused an over 7.5-fold increase in the reaction rate constant. At Reactive Orange 16 concentration of 200 mg·dm⁻³, the same increase of ozone supplied was accompanied by a 5.43-fold increase in the reaction rate constant.

At a stable dose of ozone, an increase in dye concentration in the solution resulted in a decrease of the constant *k*. That tendency was the most noticeable at an ozone dose of 24 g O₃·m⁻³, at which the reaction rate constant decreased by over 5 times. Analogous tendency was reported by SARIOGLU et al. [7], who investigated the removal of C.I. Basic Red 46 in a methanogenic anaerobic culture. First-order kinetic constants presented in the reported study were observed to decrease along with an increase in the initial dye concentration in the solution from 0.469 to 0.0255 h⁻¹ at a change of C₀ concentration from 50 to 1000 mg·dm⁻³. Also in the study by DONG et al. [1] the reaction rate constants – 0.3082 min⁻¹, 0.1373 min⁻¹, 0.0622 min⁻¹, 0.0209 min⁻¹ determined for different initial concentrations of Reactive Brilliant Blue KN-R - 10, 30, 50 and 100 mg·dm⁻³, demonstrated a downward tendency along with an increase in the initial concentration of the dye.

A different tendency was observed in the analysis of the rate of Reactive Orange 16 removal in the ozonation process (tab. 3).

Table 3. Rate of decolourisation by ozonation at different concentrations of dye and ozone

Tabela 3. Szybkość usuwania barwy w procesie ozonowania przy różnym stężeniu barwnika i ozonu

dye concentration (mg·dm ⁻³)	Reaction rate <i>r</i> [mg· dm ⁻³ ·min ⁻¹]				
	8 g O ₃ ·m ⁻³	16 g O ₃ ·m ⁻³	24 g O ₃ ·m ⁻³	32 g O ₃ ·m ⁻³	40 g O ₃ ·m ⁻³
50	0	0.9	3.88	6.33	7.28
100	0	1.57	2.46	7.73	10.55
200	0	1.50	3.07	5.63	8.16

There was no such a considerable decrease, as in the case of constants, in the effect of dye concentration in the solution on the rate of reaction. Increasing the dose of ozone evoked from 7.55-fold (for C₀ concentration of

50 mg·dm⁻³) to 5.43-fold (for C₀ concentration of 200 mg·dm⁻³) increase in the rate of reaction.

4. Conclusions

1. Ozonation may be applied as a highly efficient and independent decolourisation process of wastewaters examined.
2. In the ozonation process, dye concentration in the solution affected the determined reaction rate constants, whereas the rate of discolouration reaction was not as strongly dependent on dye content of the solution.
3. Ozone dose affected both the reaction rate constant and the rate of dye removal.

References

1. **Dong X., Ding W., Zhang X. and Liang X.:** *Mechanism and kinetic model of degradation of synthetic dyes by UV-vis/H₂O₂/Ferrioxalate complexes.* Dyes Pigments, 74: 470-476, 2007.
2. **Karcher S., Kornmüller A. and Jekel M.:** *Cucurbituril for water treatment. Part I: Solubility of cucurbituril and sorption of reactive dyes.* Wat. Res. 35(14): 3309-3316, 2001.
3. **Koch M., Yediler A., Lienert D., Insel .and Kettrup A.:** *Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 (CL).* Chemosphere, 46: 109-113, 2002.
4. **Lazaridis N. K., Karapantsios T.D. and Georgantas D.:** *Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption.* Wat. Res., 37: 3023-3033, 2003.
5. **Oguz E., Keskinler B. and Celik Z.:** *Ozonation of aqueous Bomaplex Red CR-L dye in semi-batch reactor.* Dyes Pigments, 64: 101-108, 2005.
6. **Sarayu K., Swaminathan, and Sandhya S.:** *Assessment of degradation of eight commercial reactive azo dyes individually and mixture in aqueous solution by ozonation.* Dyes Pigments, 75: 362-368, 2007.
7. **Sarioglu M., Bali U. and Bisgin T.:** *The removal of C.I. Basic Red 46 in a mixed methanogenic anaerobic culture.* Dyes Pigments, 74: 223-229, 2007.
8. **Soares O.S G.P., Orfão J. J.M., Portela D., Vieira A. and Pereira M.F.R.:** *Ozonation of textile effluents and dye solutions under continuous operation: Influence of operating parameters,* Hazard. Mat. B137 (2006) 1664-1673, 2006.
9. **Wang S., Boyjoo Y., Choueib A. and Zhu Z.H.:** *Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud.* Wat. Res., 39: 129-138, 2005.

Efektywność usuwania barwnika reaktywnego Orange 16 w procesie ozonowania

Streszczenie

Mechanizm odbarwiania roztworów wodnych przez ozonu polega na wiązania nienasyconych barwników, która prowadzi do tworzenia ozonidów ulegających gwałtownej hydrolizie, powodującej rozpad cząsteczek. Ozon chętnie reaguje z grupami karboksylowymi i azowymi, a wolniej z grupami nitrowymi. Odbarwianie ścieków przy zastosowaniu ozonu jest określone przez: jego dawkę, temperaturę roztworu, czas reakcji i pH roztworu. Ozonowanie mające na celu usunięcie barwników z wody, jest krótkim (tańszym) i wysoce efektywnym procesem. Ozonowanie barwników jest obiecującym procesem, ponieważ ozon jest bezpieczniejszy niż nadtlenek wodoru lub inne odczynniki oraz ozon nie wywołuje powstawania osadów chemicznych. Kluczowym faktem jest to, że końcowe produkty ozonowania nie są toksyczne i są konwertowane do CO₂ i H₂O w zależności od warunków [6].

W artykule przedstawiono badania mające na celu usunięcie barwnika reaktywnego Orange 16 z roztworu wodnego przy zastosowaniu ozonu. Badania obejmowały określenie wpływu stężenia barwnika w roztworze oraz dawki ozonu na skuteczności procesu ozonowania. Ponadto wyznaczono stałe szybkości reakcji dla różnych stężeń barwnika w roztworze i różnych dawkach ozonu.

Badania prowadzono w reaktorze o objętości 1 dm³, zawierającego roztwór barwnika w odpowiednim stężeniu (50, 100 lub 200 mg · dm⁻³). Ozon był dostarczany do reaktora w pięciu dawkach: 8, 16, 24, 32 i 40 g O₃ · m⁻³. Przeprowadzono piętnaście serii badań. Kilka próbek było pobieranych w regularnych odstępach czasu (5 min). W każdej z serii badań, analizy prowadzono do momentu ustabilizowania się stężenia barwnika.

Sprawności procesu określono przez monitorowanie odbarwiania. Stężenie barwnika mierzono spektrofotometrycznie używając spektrofotometru UV-VIS SP 3000.

Badania wykazały, że zarówno dawka doprowadzonego ozonu jak i stężenie barwnika w roztworze wpływały na szybkość procesu usuwania barwy. Wzrost dawki ozonu powodował wzrost stałej szybkości reakcji dla każdego testowanego stężenia barwnika. Przy stałej dawce ozonu stałe szybkości reakcji obniżały się wraz ze wzrostem stężenia barwnika w roztworze.

Technological Aspects of Fish Processing with Determination of Critical Points and Identification of Microbial Contamination (of Fish Material, Devices and Product)

*Ewa Czerwińska, Wojciech Piotrowski, Emilia Sowa
Koszalin University of Technology*

1. Introduction

The fish market is recently developing and demand for fish products is growing. Total sells value of processed fish products runs at a level of approximately 2 billions (2×10^9) PLN, which represents 2% of production of food industry in Poland [14]. According to the Polish Central Statistical Office, fish consumption per capita reaches 7 kilograms per year. Total catch of sea fishes in the year 2006 reached 125.6 tonnes and total catch of fresh water fishes reached 53.9 tonnes [11]. Fish processing encompasses two types of actions: pre-processing, which means separation of edible parts of fish material and actual processing, which means preparing final products.

A vast majority of fish industry products is represented by frozen fishes (93.8 thousands tonnes in 2006) and smoked fishes (64.3 thousands tonnes in 2006). Canned fishes are also an important part of fish industry together with fish preserves (39.6 thousands tonnes in 2006) [11]. Fishes that are usually canned are herrings, sprats and mackerels. Despite the fact that canned fishes, marinades and frozen fishes require advanced processing and special technological lines, there are nearly 350 companies (of which 95% are private owned ones) that process fish products. Half of them are located in seaside provinces. After joining the EU, most of these companies faced the necessity of their production processes adaptation to the sanitary requirements of the EU.

The consumer expects fishes and fish products to be of high quality considering sensory impressions. To fulfil such an expectation, the fish processing companies should implement the Good Manufacturing Practice

(GMP) procedures, the Good Hygiene Practice (GHP) procedures and Hazard Analysis and Critical Control Point (HACCP) system. The GMP / GHP practices consist of various procedures such as: washing and disinfection, personnel hygiene, water tests, storage, protection against pests etc. The basic documentation of HACCP system consists of: description of the product, the system is implemented for, block diagram of production process, risk assessment sheet with risk prioritization and containment methods, Critical Control Point determination sheet, monitoring sheet and rectifying actions sheet for each CCP, and finally sheet of quality control loop for each CCP.

The HACCP system is based on six fundamental principles (actions):

1. Possible hazards analysis, i.e. identification of factors that may result in a creation of product that may be dangerous for the consumer.
2. Critical Control Points identification.
3. Determination of critical limits for each CCP identified.
4. Establishing the parameters monitoring system for each CCP, i.e. introducing the control system with parameters storage capability.
5. Establishing rectifying actions.
6. Establishing verification procedures [9].

One of verification methods of HACCP systems are microbiological tests. To prove the effectiveness of hazards control, tests of fish material, final products, spices, production lines, devices and personnel are usually conducted [8]. Identification of potential hazards at every stage of production process from the material delivery through the processing to the final consumption is a basic method of CCPs determination.

The aim of this paper are quantitative and qualitative analyses of microbial contamination of fish material, semi-finished and final products to determine control points of microbial contamination.

2. Materials and methods used

The research was conducted during two one-day sessions i.e.: 15th of February (session I) and 17th of May (session II).

The examined material originated from production line of oil steamed herrings. The microbiological purity of material has been examined at every stage of production process:

1. **Material delivery and pre-processing:** the material examined was a raw one – **frozen Baltic herring** formed into blocks (defrosted over period of 6-8 hours) and **fresh Baltic herring** (inedible parts have been removed by beheading and gutting). Test samples of 1kg weight (raw material, chamber “0”) have been collected in accordance with Polish norm PN-85/A-86752 (Fresh and deep frozen fishes and aquatic invertebrates - Sampling). The

- microbiological examinations have been conducted in accordance with Polish norm PN-A-86730 referring to fish and fishery products;
2. Material rinsing and brining: **water both from internal intake and public water supply** system has been examined as well as **the brine and the brined fish**. Water test sample (of 500ml volume) have been collected in accordance with Polish norm PN-74/C-04620/02. Water examinations have been conducted in accordance with Polish norms PN-EN ISO 9308/2004 (Water quality - Detection and enumeration of Escherichia coli and coliform bacteria) and PN-EN ISO 6222/2004 (Water quality – Enumeration of culturable micro-organisms-Colony count by inoculation in a nutrient agar culture medium). In case of a brine (taken in a volume of 500ml for each sample) examinations of overall number of micro-organisms have been conducted with plate method at temperature of 30⁰C in accordance with Polish norm PN-EN ISO 4833/2003 (Microbiology – General guidance for the enumeration of micro-organisms – Colony count technique at 30°C);
 3. Canning and oil steaming: **the fish after steaming** process has been examined as well as **the oil marinade** itself. Fish test samples of 1kg weight have been collected in accordance with Polish norm PN- A -86752/1985 (Fresh and deep frozen fishes and aquatic invertebrates – Sampling); oil marinade have been collected in a volume of 500ml. Microbiological test have been conducted in accordance with Polish norm PN-A-86730/1989. Packages have also been examined with rinsings method;
 4. Sterilization of cans: **the can after sterilization and after ripening** processes has been examined. Test samples have been collected in accordance with Polish norm PN-A-86731. The quality of cans of herrings in oil marinades has been evaluated in accordance with Polish norm PN-A-86762/1994;
 5. Storage: **can from retail market** has been examined. Test samples have been collected in accordance with Polish norm PN-A-86731. Examinations have been conducted in accordance with Polish norm PN-A-86762/1994;
 6. Microbiological analyses of air inside production hall have been conducted as well. Microbiological purity of air has been evaluated with sedimentation method in accordance with Polish norm PN-ISO-7218/1998 (Microbiology of food and animal feeding stuffs – Geneal rules for microbiological examinations). The scope of basic tests concerned overall number of mesophilic bacteria and number of moulds and yeasts fungi in m³ of air. Bacteria were cultured on a nutrient agar, while fungi on a Sabouraud's medium with chloramphenicol and on a potato - dextrose agar (PDA agar). Assessment of a contamination level of atmospheric air with bacteria has been interpreted in accordance with Polish norm PN-89/Z-04111/02, while fungal contamination has been interpreted in accordance with Polish norm PN-89/Z-04111/03.

The assessment of microbiological purity of examined material has been conducted as a deep-seated inoculation of diluted material with the Koch's inoculation method. The media used and culturing parameters has been presented in Table 1. The assessment criteria were numbers of vegetative and spore forms of bacteria. Identification of cultured bacteria has been conducted with use of API mini analyzer made by bio Merieux company with API 50 CHB, ID 32 STAPH, ID 32 GN tests. Identification of fungi genera has been made on a base of their macroscopic and microscopic features taking into account morphological structures such as: structure of hyphae, sporangium (sporangial) and spores (sporangial) as well as conidiophores and (or) conidia spores. During identification of yeasts cultured, test ID 32 C of bioMerieux company was used.

Table 1. The medium used and culturing parameters

Tabela 1. Zastosowane media i parametry kultur

Lp.	Medium	Incubation parameters	Kind of microorganisms
1.	Nutrient agar	37°C / 48 hours	Mesophilic bacteria
2.	Nutrient agar	20°C / 72 hours	Psychrophilic bacteria
3.	Nutrient agar	37°C / 72 hours	The bacterial spore
4.	Endo's medium	44°C / 48 hours	<i>Escherichia coli</i>
5.	Chapman's medium	37°C / 48 hours	<i>Staphylococcus sp.</i>
6.	Sabourod's agar with chloramphenicol	20°C / 5 days	Moulds and yeast fungi
7.	PDA agar	30°C / 72 hours	Yeast
9.	Brilliant Green Agar -BGA	44°C / 48 hours	<i>Escherichia coli</i>
10.	Azide Dextrose broth	37°C / 48 hours	<i>Enterococcus sp.</i>

3. Tests results

Results of microbiological tests that characterize microbial contamination have been collected in Tables 2, 3 and 4.

Results of quantitative analysis of microbial air contamination (Table 2) showed, that contamination of particular parts of production line with bacterial and fungal flora was insignificant. The water from internal intake appeared to be microbiologically clean as well. The water from public water supply appeared to be contaminated with bacterial micro flora during both tests sessions, especially with psychrophilic bacteria. Number of psychrophilic bacteria ($1.2 \times 10^3 \text{ cfu cm}^{-3}$) was higher than allowable by appropriate norm (Dz.U. Nr 203 Pos. 1718 dated 19.11.2002; $1.0 \times 10^2 \text{ cfu cm}^{-3}$). Likewise, number of mesophilic bacteria ($5.0 \times 10^1 \text{ cfu cm}^{-3}$) exceeded value allowable for water from public water supply system ($2.0 \times 10^1 \text{ cfu cm}^{-3}$). Water samples (both from

internal intake and from public water supply system) during both test sessions did not reveal *Escherichia coli*.

Bacterial contamination of material originated from the cold room was detected during both test sessions. Mesophilic bacteria have also been isolated (first test session 8.9×10^3 cfu g⁻¹, second tests session 1.2×10^4 cfu g⁻¹), as well as psychrophilic (respectively: 1.4×10^5 cfu g⁻¹ and 5.1×10^4 cfu g⁻¹). The brined and steamed fishes have been highly contaminated with mesophilic microorganisms (1st test session 3.4×10^4 cfu g⁻¹; 2nd test session 1.3×10^4 cfu g⁻¹). Contamination with psychrophilic bacteria was lower and run at a level of 5.0×10^1 cfu g⁻¹ during 1st test session and at 6.6×10^3 cfu g⁻¹ during a second one. Number of mesophilic bacteria isolated from fishes after steaming process run during 1st test session at a level of 1.0×10^4 cfu g⁻¹ and during the 2nd one at a level of 1.2×10^4 cfu g⁻¹. Psychrophilic bacteria have been cultured only during 2nd test session. Their number run at a level of 2.8×10^3 cfu g⁻¹.

Microbial contamination of raw material and pre-processed products with fungi run at a lower level. Number of fungi in the material from „0” chamber during both test sessions run at a similar level of (1.0×10^1 g⁻¹ nad 1.1×10^1 g⁻¹). Fungi have been isolated in fishes after brining process only during 2nd test session (1.1×10^3 g⁻¹). However, during both test session, number of fungi isolated from fishes after steaming process was relatively high (2.5×10^3 g⁻¹ and 2.3×10^3 g⁻¹).

Additional materials (brine and oil marinade) have been microbiologically pure. Analogically, cans after sterilization and ripening processes have not revealed microbial contamination. An insignificant contamination has been revealed in case of cans from retail market (similar levels during both test sessions: 7.3×10^1 cfu g⁻¹ and 5.2×10^1 cfu g⁻¹). Likewise, packaging examinations with rinsings method revealed, during both test sessions, insignificant contamination with both mesophilic bacteria (4.0×10^1 cfu cm⁻³ i 3.5×10^1 cfu cm⁻³), and fungi (7.0×10^1 , 8.1×10^1 cfu cm⁻³).

The qualitative examinations of bacterial microflora in the air revealed an existence of the *Bacillus licheniformis* (4.3×10^3 cfu m⁻³) and *Micrococcus lylae* (1.7×10^3 cfu m⁻³) bacteria during the first test session and *Bacillus licheniformis* (2.6×10^4 cfu m⁻³) and *Micrococcus luteus* (3.5×10^4 cfu m⁻³) during the second session. The *Acinetobacter baumannii* (1.0×10^2 cfu cm⁻³) bacteria dominated in the water from public water supply system during the first session, and *Flavobacterium odoratum* (1.3×10^3 cfu cm⁻³) during the second one.

Table 2. Quantitative analysis of microbial contamination
Tabela 2. Analiza ilościowa zanieczyszczeń mikrobiologicznych

Material examined	Session I		Session II	
	Microorganisms	Quantity	Microorganisms	Quantity
Air	Bacteria	39.5	Bacteria	41.2
	Fungi	6	Fungi	4.1
Water from internal intake	Mesophilic bacteria	Not observed	Mesophilic bacteria	Not observed
	Psychrophilic bacteria			
	<i>Escherichia coli</i>			
Water from public water supply system	Mesophilic bacteria	5.0 x 10 ¹	Mesophilic bacteria	5.0 x 10 ¹
	Psychrophilic bacteria	1.2 x 10 ³	Psychrophilic bacteria	1.0 x 10 ⁴
	<i>Escherichia coli</i>	-	<i>Escherichia coli</i>	-
	Fungi	-	Fungi	-
Material from cold room	Mesophilic bacteria	8.9 x 10 ³	Mesophilic bacteria	1.2 x 10 ⁴
	Psychrophilic bacteria	1.4 x 10 ⁵	Psychrophilic bacteria	5.1 x 10 ⁴
	Fungi	1.0 x 10 ¹	Fungi	1.1 x 10 ¹
Brined fish	Mesophilic bacteria	3.4 x 10 ⁴	Mesophilic bacteria	1.3 x 10 ⁴
	Psychrophilic bacteria	5.0 x 10 ¹	Psychrophilic bacteria	6.6 x 10 ³
	Fungi	-	Fungi	1.1 x 10 ³
Steamed fish	Mesophilic bacteria	1.0 x 10 ⁴	Mesophilic bacteria	1.2 x 10 ⁴
	Psychrophilic bacteria	-	Psychrophilic bacteria	2.8 x 10 ³
	Fungi	2.5 x 10 ³	Fungi	2.3 x 10 ³
Brine	Mesophilic bacteria	Not observed	Mesophilic bacteria	Not observed
	Psychrophilic bacteria			
	Fungi			
Oil marinade	Mesophilic bacteria	Not observed	Mesophilic bacteria	Not observed
	Psychrophilic bacteria			
	Fungi			
Can after sterilization	Mesophilic bacteria	Not observed	Mesophilic bacteria	Not observed
	Psychrophilic bacteria			
	Fungi			
Can after ripening	Mesophilic bacteria	Not observed	Mesophilic bacteria	Not observed
	Termophilic bacteria			
	Fungi			
Can from retail market	Mesophilic bacteria	7.3 x 10 ¹	Mesophilic bacteria	5.2 x 10 ¹
	Termophilic bacteria	-	Termophilic bacteria	-
	Fungi	-	Fungi	-
Packaging	Mesophilic bacteria	4.0 x 10 ¹	Mesophilic bacteria	3.5 x 10 ¹
	Fungi	7.0 x 10 ¹	Fungi	8.1 x 10 ¹

There were only *Bacillus subtilis* (4.1×10^1 cfu g⁻¹) detected during both sessions in cans from retail market. The packaging was contaminated during the first session with *Micrococcus luteus* (2.3×10^1 cfu/g) and during the second one with *Bacillus subtilis* (2.1×10^1 cfu g⁻¹). Detailed results of qualitative analyses of bacterial microflora have been collected in Table 3.

Table 3. Qualitative analysis of bacterial microflora

Tabela 3. Analiza jakościowa flory bakteryjnej

Material examined	Session I		Session II	
	Microorganisms	Quantity	Microorganisms	Quantity
Air	<i>Bacillus licheniformis</i>	cfu m ⁻³ 4.3 x 10 ³	<i>Bacillus licheniformis</i>	cfu m ⁻³ 2.6 x 10 ⁴
	<i>Micrococcus lylae</i>	1.7 x 10 ³	<i>Micrococcus luteus</i>	3.5 x 10 ⁴
Water from public water supply system	<i>Acinetobacter baumannii</i>	cfu cm ⁻³ 1.0 x 10 ²	<i>Flavobacterium odoratum</i>	cfu cm ⁻³ 1.3 x 10 ³
Material from cold room	<i>Staphylococcus aureus</i>	cfu g ⁻¹ 2.1 x 10 ³	<i>Bacillus subtilis</i>	cfu g ⁻¹ 1.4 x 10 ³
	<i>Staphylococcus xylosum</i>	1.3 x 10 ³	<i>Moraxella lacunata</i>	9.0 x 10 ²
Brined fish	<i>Escherichia coli</i>	3.0 x 10 ³	<i>Staphylococcus cochin</i>	1.5 x 10 ²
	<i>Bacillus psychrophilus</i>	3.0 x 10 ²	<i>Bacillus laterosporius</i>	2.0 x 10 ⁴
Steamed fish	<i>Bacillus laterosporius</i>	2.5 x 10 ⁴	<i>Staphylococci</i>	2.5 x 10 ⁴
	<i>Moraxella lacunata</i>	cfu g ⁻¹ 1.8 x 10 ³	<i>Bacillus halophilus</i>	cfu g ⁻¹ 5.0 x 10 ³
Can from retail market	<i>E. coli</i>	4.1 x 10 ³	<i>Enterobacter amnigenus</i>	1.0 x 10 ¹
	<i>Staphylococcus aureus</i>	2.9 x 10 ³	<i>Bacillus subtilis</i>	1.0 x 10 ²
Packaging	<i>Staphylococcus aureus</i>	1.0 x 10 ²	<i>Staphylococcus capitis</i>	1.0 x 10 ²
	<i>Escherichia coli</i>	cfu g ⁻¹ 2.0 x 10 ³	<i>Bacillus subtilis</i>	cfu g ⁻¹ 1.5 x 10 ³
Can from retail market	<i>Proteus mirabilis</i>	1.0 x 10 ²	<i>Staphylococcus gallinarum</i>	1.0 x 10 ²
	<i>Staphylococcus aureus</i>	4.2 x 10 ²		
Packaging	<i>Bacillus subtilis</i>	cfu g ⁻¹ 4.1 x 10 ¹		
	<i>Micrococcus luteus</i>	cfu cm ⁻³ 2.3 x 10 ¹	<i>Micrococcus luteus</i>	cfu cm ⁻³ 1.3 x 10 ¹
			<i>Bacillus subtilis</i>	2.1 x 10 ¹

There were fungi from the genus *Rhizopus sp.* (2.5×10^1 cfu m⁻³) type present in the air during the first session and from the genus *Penicillium sp.* (6.1×10^1 cfu m⁻³) type during the second one. Material originated from the cold room contained *Geotrichum sp.* (1.0×10^1 cfu g⁻¹, 1.1×10^1 cfu g⁻¹) fungi during both sessions. The brined fish revealed during the second session yeasts of

Rhodotorula sp. ($1.1 \times 10^3 \text{cfu g}^{-1}$) type. The steamed fish contained during the first session *Rhizopus* ($2.5 \times 10^3 \text{cfu g}^{-1}$) and during the second one *Rhodotorula sp.* ($1.3 \times 10^3 \text{cfu g}^{-1}$).

The packaging has been contaminated with *Rhizopus sp.* ($7.0 \times 10^1 \text{cfu cm}^{-3}$; $5.0 \times 10^1 \text{cfu cm}^{-3}$) during both sessions. Detailed results of qualitative analyses of fungal microflora have been collected in Table 4.

Table 4. Qualitative analyses of fungal microflora

Tabela 4. Analiza jakościowa flory grzybowej

Material examined	Session I		Session II	
	Microorganisms	Quantity	Microorganisms	Quantity
Air		cfu m⁻³		cfu m⁻³
	<i>Rhizopus sp.</i>	2.5×10^1	<i>Penicillium sp.</i>	6.1×10^1
	<i>Penicillium sp.</i>	1.3×10^1	<i>Cladosporium sp.</i>	2.3×10^1
	<i>Mucor sp.</i>	1.2×10^1	<i>Mucor sp.</i>	5.7×10^1
Material from cold room		cfu g⁻¹		cfu g⁻¹
	<i>Geotrichum sp.</i>	1.0×10^1	<i>Geotrichum sp.</i>	1.1×10^1
Brined fish	-	-		cfu g⁻¹
			<i>Rhodotorula sp.</i>	1.1×10^3
Steamed fish		cfu g⁻¹		cfu g⁻¹
	<i>Rhizopus sp.</i>	2.5×10^3	<i>Rhodotorula sp.</i>	1.3×10^3
			<i>Rhizopus sp.</i>	1.0×10^3
Packaging		cfu cm⁻³		cfu cm⁻³
	<i>Rhizopus sp.</i>	7.0×10^1	<i>Rhizopus sp.</i>	5.0×10^1
			<i>Aspergillus sp.</i>	3.1×10^1

4. Discussion and Critical Control Points description

The assessment of sanitary and hygienic condition of the company encompassed microbial contamination tests (of fish material, devices and product) at the production line of oil steamed herrings with critical points designation.

The company that produces food and has already implemented GHP, GMP practices and HACCP system should possess appropriate cloakrooms and locks that minimize possibility of external microflora transmit into the production halls. Biological hazard factors, that exist in the environment, lead to various unfavourable results, first of all they cause hazards of contamination of working place as well as production one. Taking the fact into account, that the most hazardous factor for the product are employees – unaware pathogenic microorganisms carriers, control of air contamination parameters at the

production hall was indispensable during own examinations. Values of isolated bacteria and fungi concentration run at a safe level $7.5 \times 10^2 - 1.0 \times 10^7$ cfu m⁻³, i.e. they did not exceed norms allowable for air in the production halls [7].

While determining conditions of production hall, special attention has been paid to contamination of water from public supply water system. The production process specificity imposes large consumption of water, which microbiological condition has a substantial influence over clearness and hygiene at every stage of technological process. Cleaning devices or floors with microbiologically contaminated water results in an ease of bacteria transit to the fish material, semi-finished product, supplementary ingredients and packages. Therefore investments in the sanitary infrastructure facilities of food processing companies are undoubtedly required. It came out, that water contamination revealed in this particular case was probably a result of defective water supply system or faucets contamination at place, where test samples have been acquired [10].

The comparison of results of water tests with requirements defined by regulation of Ministry of Health, dated November 19th 2002 [16], indicates that overall quantity of bacteria cultured during both sessions has significantly exceeded allowable values, whereas microbiological condition of water originated from internal intake was of high sanitary level. It is used directly in a production process i.e.: during fish material pre-processing, for fish steaming, for brine preparation and packages washing.

An optimal conditions of unloading and transport of fish material at the quay are the fundamental factors to assure the highest freshness of products delivered to the consumer. According to the tests conducted, the material delivered has been contaminated, while contamination depended on a material type (fresh or frosted). Frozen material (1st test session) had larger psychrophilic microflora. Pre-processing of frozen material took place in another company. Discovered contaminations may be a result of natural psychrophilic microflora of raw material, but may also come from unhygienic pre-processing. Leakage of refrigerating chain from the catch moment to the distribution moment or an inappropriate transport conditions are another factors that may have create contamination. Modernization of unloading operations, improvement of storage conditions of the catch and unloading security are the most important aspects that may reduce contamination.

The fresh Baltic herring (test session II) is characterized by much more luxuriant bacterial microflora in respect of both qualitative and quantitative analyses. It was significantly influenced by the fact, that the raw material has been delivered directly to the company and pre-processed there. Available in the

literature [15] descriptions of fishes' surface covered with mucus indicate presence of psychrophilic bacteria of the genus *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Flavobacterium* and *Micrococcus* and mesophilic bacteria of the genus *Sarcina* and *Serratia*. These bacteria penetrate gradually into fish muscles. During transport and distribution one may notice the rise of mesophilic microflora, bacteria from coli group, campylobacter, coccus and bacillus. The microflora that have been identified in the material has probably cultured as a result of derivative contamination during storage, pre-processing or transport [2]. Modernization or creation of a new pre-processing halls (e.g. sorting plants, cold rooms for fresh fishes storage, ice plants), improvement of the quality of water used during production processes are just some factors that may improve safety of raw material reception [14].

Devices and tools used during production processes create another source of microorganisms. The only dubious devices was the evaporator. The evaporator had a cover bent at its opening, which may result in a microbial contamination of semi-finished product – fishes after steaming.

Available literature [13] contains data showing, that during machine pre-processing phase, the contamination with microorganisms rises from the level of $3 \times 10^3 \text{cfu g}^{-1}$ at the beginning of the process to $5.3 \times 10^4 \text{cfu g}^{-1}$ after 10 minutes and to $1.3 \times 10^5 \text{cfu g}^{-1}$ after one hour. Average level of initial contamination starts at the level of $1.2 \times 10^5 \text{cfu g}^{-1}$, but rises to $4.9 \times 10^5 \text{cfu g}^{-1}$ after one hour. The bacteria culturing during pre-processing phase is mostly influenced by microbiological conditions of devices i.e. frequency and precision of their cleaning. It has been stated, that initial contamination level is much higher (reaching $1.4 \times 10^6 \text{cfu bacteria g}^{-1}$) in case of pre-processing conducted by devices that have not been precisely cleaned the previous day. An improvement of sanitary and hygienic conditions of fish processing companies has to be connected with technological lines modernization, increase of technical standards of production halls, as well as proper washing of a raw material, knives, hands and production surfaces [15]. Managers of the company are expected to organize seminars, trainings or conferences concerning the possibilities and ways of quality improvements of processed material. The priority is to obey sanitary and hygienic principles at every stage of production process [1].

Eliminating brine as a medium that transferred contaminants onto fish material (examinations revealed neither bacterial nor fungal microflora in the oil marinade and the brine) one should consider other possibilities of such a large contamination of material after brining process. The most widespread hazard in working environment comes from bio-aerosoles transmitted over the air. Taking

this fact into account together with *Staphylococcus aureus* presence in the examined material, one may consent that contaminations could be a result of inappropriate hygiene of personnel [12].

The own examinations revealed large microbial contamination of material after steaming process, that may have appeared during processing. The source of such a contamination at this stage was probably, already indicated, defect of evaporator. As far as there is no comparative literature which would define allowable limits of microorganisms content at this phase of production process, results of own examinations were compared to delicatessen semi-finished products [2]. This showed, that the quantity of identified *Staphylococcus aureus* in fishes after steaming process runs at acceptable level when compared to limits defined for delicatessen semi-finished products, whereas amount of mesophilic bacteria in the fish after steaming process, during 2nd test session was higher than allowable. Examinations results showing contamination with bacteria potentially dangerous for consumers are, in this case, acceptable because examined fishes after steaming process were a semi-finished product ready for next phase: sterilization.

Examinations of cans after sterilization and ripening processes revealed no contamination. The sterilization process run properly and efficiently eliminated previous contaminations with microorganisms. An insignificant contamination may be noticed in case of the can taken "out of the market's shelf". The can contained *Bacillus subtilis*. Detected contamination may be a result of a production process of that particular can or unhygienic opening. Anyway, the quantity of detected bacteria does not disqualify the product.

According to the regulation of Ministry of Health, dated September 6th 2001 (about materials and products designed for food keeping), the use of particular packaging material should be permitted by an appropriate certificate made out by National Institute of Hygiene. The packages examined revealed significant level of fungal contamination, which may be a result of improper conditions of packages storage or improper transport conditions. During both test sessions insignificant contamination with air originated bacteria has been noticed. The micro flora of the packaging may influence microflora of semi-finished products used during further processing [5, 6].

During production process of canned fish products, there is a hazard of resting bacteria existence, especially the hazard of its disclosure in finished product, which has already been sterilized. In case of examined material, existence of resting bacteria has not been detected regardless of test sessions.

The results revealed the most important sources of hazards during technological process of canned fish production, and created the fundament for

critical control points determination. The common available research publications, when referring to critical control points determination, usually point to two phases of canned fish production process: cans' **closing** and **sterilization**. During hazards analyses, three critical control points have been identified: **material delivery**, cans **filling** and **sterilization**; an additional non-critical control points have been also identified: storage of fresh and frozen material, fish canning and pouring out the remains of marinade oil after steaming process. The control points identification conforms with general literature guidelines, as every analysis of hazards is to be conducted for specific technological line of particular product, with respect to the conditions of particular production company [4].

CCP1 – Raw fish material, both fresh and frozen, that is delivered to the company should be reliably certified. Usually the material comes from reliable suppliers. During the delivery, material's organoleptic features are visually tested as well as the cleanness of transport means. The parasite contaminations are observable at once, while physicochemical and microbial contaminations require the conduct of appropriate tests. According to the microbiological tests of the material, one may note, that the material is contaminated and that contamination removal process is very difficult. Initial contamination accompanies the material up to the sterilisation phase. An examination of material should be precisely and carefully planned, conducted and documented. Eliminating the maximum amount of potential material contaminants at the beginning of technological process results in production of product of high sanitary quality [3].

CCP 2 – The cans' closing phase is a critical control point, because it influences sanitary suitability of product for consumption. At this critical point, the **tightness of cans** is tested. Thorough washing allows to detect the leakiness of seams. After washing, the can is immersed for 15 minutes in the water (at temperature of 45-50°C), and than carefully dried with clothes. The can's casing is tightly enveloped with filter paper, which width corresponds with can's height. Subsequently, cans are placed in a vacuum chamber with pressure set at 9.25 atmospheres for the period of 3 minutes. After taking cans out, the filter paper is examined for possible dampness. The tightness tests are conducted daily.

CCP3 – The sterilization process, as a critical control point, has to be carefully controlled. Inappropriate determination of sterilization time or wrong maintenance of autoclaves are the most frequently identified reasons of inappropriate cans' sterilization. Such a mistakes may become even more costly when not detected promptly, as they lead to the spoiling of an entire batch of product. The measurement of production parameters, especially temperature in

this case, has to be credible and reliable. It is indispensable to use an appropriate measurement gauges that are capable of precise measurements of processing values at a given moment. It is recommended that gauges are connected to the computers, which store and archive measurement data and their changes over time [4].

CP1 – Material storage, both fresh and frozen, has been identified as a control point, because proper storage conditions could minimize culturing both initial and derivative microflora of the material.

CP2 – Can's filling is a control point owing to the fact, that the process is conducted manually. The personnel that fills cans with fish material should wear proper working aprons, caps, masks and gloves. Personnel should obey the hygienic rules. Every worker who conforms to such rules does not expose the product to the possibility of derivative contamination. It is also very important, that personnel should control cleanness of their working stations, packaging and the material they have a direct contact with. The obligatory, cyclic trainings on the area of health and safety at work and the workers' awareness are also key issues. Therefore, it is necessary to strive for build-up of self-control habits of personnel at their working stations.

CP3 - Pouring out the remains of marinade oil after steaming process has also been identified as a control point. This phase is initially conducted manually and is associated with sliding cans out of the conveyor belt. Cans are sent to the casting wheels than. Derivative contamination of the material is highly influenced both by peoples and devices. Wheels have a number of curvatures, corners and fastening belts that hamper their cleaning. Conducted research confirmed significant contamination at this phase of production. Observations clearly strengthened the importance of hygienic state of casting wheels during production process and the need of their inspection. The hygienic state of both personnel and devices should be carefully inspected to minimize hazards of microbial contamination. The regularity and precision of devices' cleaning should be obeyed. More frequent inspections for microbial contamination should be planed and appropriate documentation should be kept [4, 5, 6].

5. Conclusions

1. The dominating bacterial microflora of raw material, semi-finished products and finished products from production lines of oil-steamed herrings consisted of the bacteria of the genera *Staphylococcus* and *Bacillus*, while fungal microflora consisted mainly of *Rhizopus* genus.

2. The largest microbial contamination has been identified in raw material. The microbial contamination of final product run at allowable levels and did not pose health hazards for consumers.
3. The critical control points identified in an examined company were: material delivery and cans' closing.

References

1. Broszura PHARE PL 99/IB-SO-01. 2002, Projektowanie miejsc pracy. Postępowanie, metody i wiedza techniczna. CIOP, Warszawa.
2. **Burbianka M., Pliszka A., Burzyńska H.:** *Mikrobiologia żywności*. PZWL, Warszawa, 1983.
3. **Bykowski P.J., Kołodziej K., Hillary J.:** *Zasady dobrej praktyki produkcyjnej w przemyśle rybnym*. FAPA, Olsztyn, 2000.
4. **Dzwola W., Ziajka S.:** *Dokumentowanie systemu HACCP w przemyśle spożywczym*. Studio 108, Olsztyn, 2000.
5. **Dzwola W., Ziajka S.:** *Podstawy zapewniania bezpieczeństwa żywności w systemie HACCP*. Studio 108, Olsztyn, 2001.
6. **Dzwola W., Ziajka S., Kroll J.:** *Dobra praktyka produkcyjna GMP w produkcji żywności*. Studio 108, Olsztyn, 1999.
7. **Kołożyn-Krajewska D.:** *Higiena produkcji żywności*. SGGW, Warszawa, 2001.
8. **Kosek-Paszkowska K., Morzyk K.:** *System HACCAP a laboratorium mikrobiologiczne*. Laboratorium nr 6/2006.
9. **Kosek-Paszkowska K., Morzyk K.:** *System HACCAP Prawdy i Mity*. Laboratorium nr 3/2007.
10. **Kowal K.:** *Mikrobiologia Techniczna*. WPL, Łódź, 2000.
11. Rocznik Statystyczny Gospodarki Morskiej, 2007, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa-Szczecin.
12. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 stycznia 2003r. (Załącznik 6)
13. **Sikorski Z. E.:** *Ryby i bezkręgowce morskie pozyskiwanie, właściwości i przetwarzanie*. WNT, Warszawa, 2004.
14. Sektorowy Program Operacyjny, Rybołówstwo i Przetwórstwo Ryb 2004-2006, Agencja Restrukturyzacji i Modernizacji Rolnictwa, Warszawa 2003, <http://www.wrota.podkarpackie.pl/pl/fue/po/ryby> (dostęp 15.04.2008).
15. **Zaleski S.I.:** *Mikrobiologia żywności pochodzenia morskiego*. WM, Gdańsk 1978
16. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 19 listopada 2002 r. Dz. U. Nr 203 Poz. 1718 w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

Technologiczne aspekty przetwórstwa ryb z określeniem punktów krytycznych i identyfikacją zanieczyszczeń mikrobiologicznych (ryb, urządzeń i produktów)

Streszczenie

Ogromna większość produktów przemysłu rybnego to ryby mrożone (93,8 tysięcy ton w 2006) i wędzone (64,3 tysięcy ton w 2006). Rybne w puszkach to również ważna część przemysłu rybnego wraz z konserwami rybnymi (39,6 tysięcy ton w 2006) [11]. Ryby, które zwykle sprzedawane są w puszkach to śledzie, szproty i makrele. Pomimo faktu, że ryby w puszkach, marynaty i ryby mrożone wymagają zaawansowanego przetwarzania i specjalnych linii technologicznych, istnieje 350 zakładów (w tym około 95% prywatnych) które przetwarzają ryby. Połowa z nich położona jest w paśmie nadmorskim. Po wstąpieniu do Unii, większość z tych zakładów stanęła przed koniecznością adaptacji procesu produkcyjnego do wymagań sanitarnych UE.

Konsument oczekuje od ryb i produktów rybnych wysokiej jakości pod względem wrażeń organoleptycznych. Aby spełnić te wymagania zakłady przetwórstwa ryb powinny wprowadzać procedury Dobrej Praktyki Produkcyjnej (GMP), Dobrej Praktyki Higieny (GHP) oraz system Analizy Zagrożenia i Krytycznych Punktów Kontrolnych (HACCP). Praktyki GMP/GHP składają się z różnych procedur, takich jak: mycie i dezynfekcja, higiena personelu, badania wody, przechowywanie, ochrona przeciw szkodnikom itd. Podstawowa dokumentacja systemu HACCAP składa się z: opisu produktu, wprowadzonego systemu, schematu blokowego procesu produkcji, arkusza oceny ryzyka z priorytetyzacją ryzyka i metodami zapobiegania, arkuszem wyznaczającym Krytyczne Punkty Kontrolne, arkuszem monitoring i arkuszem mechanizmów naprawczych dla każdego CCP i w końcu arkusz pętli sterowania jakością dla każdego CCP.

Przeprowadzono analizę ilościową i jakościową zanieczyszczeń mikrobiologicznych surowców, półproduktów oraz gotowych produktów z linii produkcyjnej śledzia parowanego w oleju i na tej podstawie wyznaczono punkty kontroli zanieczyszczeń mikrobiologicznych. Badania przeprowadzono w 2007 roku w dwóch cyklach: tj. 15 lutego i 17 maja. Skontrolowano także czystość mikrobiologiczną materiału na wszystkich etapach tej produkcji. Kryterium oceny była liczba form vegetatywnych i przetrwalnych bakterii oraz grzybów. Badanie taksonomiczne bakterii wykonano przy użyciu testów API firmy bio Merieux (API 50CHB, ID 32STAPH, ID 32GN). Identyfikację grzybów pleśniowych na podstawie cech makro- i mikroskopowych, a drożdży przy użyciu testu ID 32C.

Badania wykazały, że dominującą mikroflorę bakteryjną stanowiły bakterie z rodzajów *Staphylococcus* oraz *Bacillus*, a grzybową – *Rhizopus*. Najwyższe skażenie mikrobiologiczne wykazywał surowiec. Skażenie mikrobiologiczne gotowego produktu kształtowało się poniżej dopuszczalnych norm i nie stanowiło zagrożenia zdrowotnego dla konsumenta. Punktami krytycznymi skażeń mikrobiologicznych w monitorowanym zakładzie były: przyjęcie surowca i zamykanie puszek.

Evaluation of the Simultaneous Removal of Organic Matter, Nitrogen and Suspended Solids in a SSHF Constructed Wetland in Capinha, Portugal

*Mirosława Arendacz, Hanna Obarska-Pempkowiak
Gdańsk University of Technology*

*Antonio Albuquerque
University of Beira Interior, Covilha, Portugal*

*Maria Correia, Miguel Borges
Agua do Zere e Coa SA, Guarda, Portugal*

1. Introduction

Comparing with other countries there is still a lack of experience in applied constructed wetlands for wastewater treatment in Portugal. Among all Mediterranean countries only France and Italy established the guidelines on Constructed Wetlands (CWs). In most of those countries as well as in Portugal there are no specific regulations and design criteria of CWs for the treatment of wastewater [1]. Most of the CWs applied in Mediterranean countries were designed basing on northern countries experience; therefore there is a great need to establish regulations suitable for warm climate conditions. Additionally, the extending popularity of CW systems and a need to make more researches is forced by the *Urban Wastewater Treatment Directive* (91/271/EEC) and *Water Framework Directive* (2000/60/EEC), which set the goals to achieve certain standards of discharge water in Europe by the 2015 year.

The advantages of CWs application in Portugal are unquestionable: low energy and maintenance requirements, low cost and appropriateness for domestic wastewater treatment for small and rural communities. Moreover, the land availability and temperature are not the limiting factors. As almost 25% of

the population of central Portugal lives in small and rural agglomerations CWs seem to be very attractive solution. The majority of constructed wetlands in Portugal are designed as surface horizontal flow systems for secondary treatment of municipal and domestic sewage [2, 3]. There is very little data on the treatment efficiency of CWs in Portugal so far, however it had been reported that they show good performance in terms of BOD₅, TSS and lower effectiveness for total P and N removal. High capacity to remove low concentration of organic substances was also observed [2]. Data obtained on the treatment efficiency of CWs in Mediterranean countries also proved good potential of CWs to organic removal (COD, BOD₅, and TSS) as well as to ammonia removal, which enabled meeting discharge criteria set by governments [1]. The survey conducted for CWs in Spain reported that the loadings applied for horizontal flow systems were in range of 0.8÷20.3 g BOD₅/m²day and 3÷17 g TSS/m²day [4]. Data obtained in Spain showed that the average load applied to horizontal flow constructed wetlands is higher than ones cited in the literature and proved that those systems perform very well in terms of organic matter removal comparing to the other European countries [4]. This conclusion could also apply to Portugal due to similar climate conditions, close localization and similar regulations and criteria taken into account for sizing. However, more accurate data must be provided in order to approve it and to establish the most guidelines criteria.

The objective of the paper was to evaluate the performance of the subsurface horizontal flow (SSHF) submerged constructed wetland in Capinha, located in the central Portugal, mostly in terms of organic matter (COD), nitrogen forms (total N, ammonia and nitrate) and suspended solids (TSS). The aim of the work was also to study the effect of loads on the removal of above pollutants.

2. Material and Methods

The constructed wetlands system of Capinha

The Wastewater Treatment Plant (WWTP) of Capinha (central Portugal) is designed for pe of 800. Preliminary treatment includes sand traps, the measurements of flow and Imhoff tank. As secondary treatment facilities two beds of constructed wetland with horizontal subsurface flow were built. Each CW is 50 m long and 15.5 m wide, filled with gravel (bottom layer) and sand (top layer). Total depth of the bed is 1.0 m, whereas submerged depth is 0.65 m. The bottom of each CW was covered with an impermeable material. The CW was planted with common reed (*Phragmites australis*). In order to allow variable water flow an adjustable outlet tube was installed. At the time of monitoring the WWTP of Capinha had been in operation for a period of 3 years.

Operating conditions of the constructed wetland of Capinha for an affective area are presented in Table 1.

Table 1. Operating conditions of the CW of Capinha

Tabela 1. Warunki pracy obiektu hydrofitowego w Capinha

Parameters	Range of values
Flow rate m ³ /day	40-90
Hydraulic loading cm/day	6.5-14.6
Hydraulic retention time day	4.5-10.0
BOD ₅ mg O ₂ /l	210-350
COD mg O ₂ /l	300-500
Organic loading g COD/m ² d	38.8-43.7

Experimental procedure

All the measurements were carried out for a period of 4 months, which included spring period (May and June) and summer period (July and August). Samples of the sewage were taken once a week and averaged before the analyses. During each measurement four samples were taken: raw influent sample (1), influent of the CW (2) and effluent of the CW 1 (3) and CW 2 (4). However, this paper will only analyze data from the influent to the CWs and the effluent from the CW 1. Only data for the CW 1 will be presented in this paper as the representative ones. The flow rate was measured at the inflow to the CW and at the outflow of the CW.

Approximately 1.5 L of sample was taken at each point. DO, pH and temperature of wastewater (T) were done on – site. The samples were stored at 4°C in the dark and transported to the laboratory to do remaining analyses. Most of the parameters were performed immediately: COD_t (total COD), COD_s (soluble COD), ammonia, nitrate, TSS (total suspended solids) and VSS (volatile suspended solids).

The analyses of DO, pH values and temperature were carried out directly after sampling using WTW Multi 340i.

The COD_t and COD_s (after sample filtration) were analyzed with the cuvette tests and the spectrometer (CADAS 50) of the Dr. Lange Company. The following tests were used: LCK 314 (15 - 150 mg/L), LCK 514 (100 - 2000 mg/L) and LCK 014 (1,000 – 10,000 mg/L). These tests use the oxidation with potassium dichromate, following DIN 38049-4.

The samples for COD_s analysis were filtered with glass fibre pre-filters (Chromafil GF/PET-45/25, Macherey-Nagel) with a pore size of 45µm.

The ammonia, nitrate, TSS and VSS were determined according to the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [5]. Filter

paper (MN GF-3, Macherey-Nagel) were dried at 100°C and buried at 550°C in a muffle furnace for 15 minutes for solid tests.

Removal efficiency was calculated as difference of concentration in influent (C_{infl}) and effluent (C_{eff}) to the system divided by concentration in influent and multiplied by 100 per cent.

Mass removal rate was calculated on the basis of following equation:

$$\text{Mass removal rate} = [(C_{infl} * Q_{infl}) - (C_{eff} * Q_{eff})] / A \text{ [g/m}^2\text{day]}$$

A – effective area of the single bed

Q_{infl} , Q_{eff} – influent and effluent wastewater flow respectively [$\text{m}^3\text{/day}$]

C_{infl} , C_{eff} – concentration of pollutants in the influent and effluent [mg/L]

2. Results and Discussion

Operating conditions and removal efficiencies

The quality and the quantity of sewage at the inlet and characteristics of the effluent from the CW are presented in the Table 2 and Table 3. Two of the assays were not taken into account due to incomplete data, 14 assays were analyzed.

The results for the analyzed parameters describing the quality and the quantity of the sewage incoming to the system show that the influent was stable in time. In most cases standard deviations of the average values do not exceed 30% which indicate stabilized flow in time both in quality and quantity terms. Only data obtained for N-NO₃ indicate a strong changeability in time.

Different results were obtained for the sewage coming from the system. Standard deviations of the average values describing the quality of the sewage were quite high, especially for all analysed forms of nitrogen, which indicates unstable effluent quality.

The results obtained for all analysed pollutants during the monitoring period allow dividing it into two stages: first one – spring (May and June) and the second – summer (July and August). In the first period both the values for the concentration of COD in the influent and the effluent from the CW were higher than in the second period. The average total COD concentration in the first period in the influent was 493.5 mg O₂/L and in the effluent: 205.3 mg O₂/L. The average efficiency removal from that period was 57.8%.

In the second period the average influent COD was equal to 353.8 mg O₂/L, both the COD removal and the removal efficiency improved, reaching respectively: 108 mg O₂/L and 69.4%. The results for soluble COD followed that tendency.

Table 2. Quantity and quality of sewage at the inlet to CW
Tabela 2. Ilość i jakość ścieków wpływających do obiektu hydrofitowego

Date	Flow* [m ³ /d]	COD t [mg O ₂ /L]	COD s [mg O ₂ /L]	N-NO ₃ [mg/L]	N total [mg/L]	TSS [mg/L]	VSS [mg/L]	pH	T [°C]	DO [mg/L]
12.05	78.3	395.0	172.0	1.4	31.2	140.0	90.0	7.0	21.2	1.6
26.05	75.2	503.0	282.0	1.1	25.8	155.0	35.0	7.3	21.5	1.3
02.06	70.2	498.0	287.0	0.7	27.7	118.0	80.0	7.3	20.9	0.4
16.06	70.1	475.0	304.0	0.2	21.6	128.0	78.0	7.1	21.4	2.5
23.06	76.4	488.0	233.0	0.6	25.8	120.0	105.0	6.8	21.5	0.7
30.06	71.4	602.0	392.0	1.4	32.2	133.0	93.0	7.0	22.1	0.6
07.07	65.3	302.0	114.0	1.3	24.4	100.0	65.0	7.2	21.5	1.3
14.07	70.6	352.0	197.0	1.2	35.6	115.0	85.0	7.3	21.6	1.7
21.07	72.5	395.0	201.0	2.2	33.6	102.0	85.0	7.6	22.1	1.3
28.07	66.3	356.0	224.0	3.2	39.6	125.0	85.0	7.8	21.8	1.3
04.08	68.1	324.0	201.0	1.4	41.6	95.0	65.0	7.4	21.1	1.2
11.08	64.8	384.0	212.0	2.2	32.1	125.0	85.0	7.9	22.0	1.1
18.08	60.3	328.0	212.0	3.4	25.5	105.0	80.0	7.5	22.1	1.3
25.08	68.3	389.0	215.0	2.2	36.6	100.0	60.0	7.5	22.3	0.9
average	69.8±4.9	413.6±86.4	231.9±66.9	1.6±0.9	31.0±6.0	119.0±17.3	78.0±17.1	7.3±0.3	21.7±0.4	1.2±0.5

* measured for two beds

Table 3. Quantity and quality of sewage at the outlet**Tabela 3.** Ilość i jakość ścieków wypływających

Date	Flow* [m ³ /d]	COD t [mg O ₂ /L]	COD s [mg O ₂ /L]	N-NO ₃ [mg/L]	N total [mg/L]	TSS [mg/L]	VSS [mg/L]	pH	T [°C]	DO [mg/L]
12.05	52.1	208.0	96.0	0.6	14.1	85.0	45.0	6.8	20.8	0.1
26.05	43.2	199.0	101.0	0.7	18.3	50.0	20.0	7.4	23.6	1.1
02.06	48.3	148.0	65.0	1.0	20.3	50.0	35.0	7.0	21.5	0.6
16.06	48.6	238.0	114.0	0.1	3.4	74.0	28.0	6.8	21.6	2.8
23.06	44.6	217.0	108.0	0.6	19.3	60.0	40.0	6.7	21.1	1.0
30.06	51.3	222.0	103.0	0.3	5.3	45.0	20.0	6.8	21.6	2.6
07.07	40.2	102.0	55.0	0.7	5.2	35.0	20.0	6.8	22.3	2.3
14.07	40.9	95.0	64.0	0.3	8.1	40.0	30.0	6.8	22.5	2.2
21.07	50.6	102.0	54.0	0.7	2.2	55.0	30.0	6.7	23.4	1.3
28.07	39.3	88.0	32.0	0.3	3.6	60.0	40.0	6.9	23.6	2.1
04.08	38.1	77.0	54.0	0.2	4.5	30.0	15.0	6.7	23.1	2.5
11.08	36.5	133.0	95.0	0.2	2.6	45.0	20.0	6.7	23.4	1.6
18.08	38.6	142.0	102.0	0.5	5.3	55.0	25.0	6.6	23.5	2.1
25.08	40.1	124.0	75.0	0.2	4.6	40.0	15.0	6.8	23.8	1.9
average	43.7±5.4	149.7±56.1	79.9±25.8	0.5±0.3	8.3±6.6	52.0±14.9	27.0±9.7	6.8±0.2	22.6±1.1	1.7±0.8

Values exceeding the standards in Urban Wastewater Directive (27/91/EEC)

* measured for two beds

Table 4. Removal efficiency of pollutants in the CW

Tabela 4. Efektywność usuwania zanieczyszczeń na obiekcie hydrofitowym

Date	Removal efficiency [%]						
	COD t	COD s	N-NH ₄	N-NO ₃	N total	TSS	VSS
12.05	47.3	44.4	54.8	53.7	54.8	39.3	50.0
26.05	60.4	64.2	20.6	37.5	29.1	67.7	42.9
02.06	70.3	77.2	18.5	0.0	26.7	57.4	56.3
16.06	49.9	62.5	94.1	31.3	84.3	42.2	64.5
23.06	55.5	53.6	27.6	11.1	25.2	50.0	61.9
30.06	63.1	73.7	85.2	75.0	83.5	66.0	78.4
07.07	66.2	52.1	84.5	47.2	78.7	65.0	69.2
14.07	72.9	67.4	82.4	79.0	77.2	65.2	64.7
21.07	74.2	73.0	95.8	69.2	93.5	46.1	64.7
28.07	75.2	85.7	96.3	92.1	90.9	52.0	52.9
04.08	76.2	73.1	91.3	83.1	89.2	68.4	76.9
11.08	65.4	55.1	91.5	90.5	91.9	64.0	76.5
18.08	56.7	51.9	78.0	86.6	79.2	47.6	68.8
25.08	68.1	65.0	88.5	89.3	87.4	60.0	75.0
Average	64.4±9.3	64.2±7.4	72.1±29.0	65.0±60.4	70.8±25.6	56.5±10.5	64.5±10.8

The average N-NO₃ concentration in the influent was 1.6 mg/L and was unstable in time, especially in the first period. The average efficiency removal for the first period was 35% whereas in the second 80%.

Similar tendency in terms of total nitrogen removal efficiency and overall concentration in the effluent, was observed. The average N concentration in the first period was 13.5 mg/L, whereas in the second 4.5 mg/L; removal efficiency from the first period was 50.6% and it improved significantly in the second (86%).

In the first period of analyses the average concentration of TSS in the influent was a bit higher than in the second period (starting from July) and was 132.2 and 108.4 mg/L respectively. In spite of the differences in those two periods the average removal efficiency did not show this tendency and was similar for both with the overall of 56.5%. The VSS concentration in the effluent of the CW was quite stable in time with the average of 27.3 mg/L; the average removal efficiency was 64.5%.

Comparing removal efficiencies of COD, TSS and nitrogen removal in Capinha system with similar data for horizontal flow systems in Spain, it can be concluded that CW in Capinha performed differently [4]. Although the COD

removal was in the range reported for systems in Spain (50.0-95.0%) it was still quite low with the average of 64.4%. Furthermore, TSS removal in CWs from Spain was in range from 70.0 to 95.0%, whereas in Capinha the average removal efficiency was 65.5%. However, Capinha system performed very well in term of nitrogen removal. In comparison with other systems, i.e. Spanish where the average efficiencies for nitrogen removal (N_{tot} , $N\text{-NH}_4$, $N\text{-NO}_3$) are not higher than 50.0%, the results obtained in Capinha were very high with the average above 60% for all forms of nitrogen.

DO concentration both in the influent and effluent was unstable in time (high standard deviation - Table 2 and 3). The average DO concentration in the influent was 1.22 mg/L while the average DO concentration in the effluent from the system was 1.72 mg/L. An increase indicated that the oxygen concentration was not a limiting factor for nitrification. Higher DO values in the effluent comparing to the influent could be due to higher plants activity and their lower oxygen demand; DO values from the effluent do not respond to the values inside of the bed, which were not measured. Moreover, the values of DO incoming to the system by diffusion and plant transport were not estimated during the monitoring period.

In terms of pH value changes (Table 3) the systematic increase in the influent (with the average of 7.33) was observed. Comparing that with ammonia and nitrate changes in the influent which showed the same tendency, it can be concluded that during that period system was receiving some additional loading. However, it did not have an influence on the overall work of the system. The pH value in the effluent remained on the stable level, with the average of 6.82. The decline of the pH value in the influent may indicate the presence of nitrification process during which H^+ ions are realised and alkalinity is consumed.

According to the *Urban Wastewater Treatment Directive* (91/271/EEC) the system showed good results in case of nitrogen removal. Minimal efficiency required to fulfil the total nitrogen requirements was 51.5% and the results obtained were around 70%. Nitrate concentration in the effluent was low and the efficiency removal was good, however it should be noticed that the initial nitrate loading to the system after the Imhoff tank was also considerably low. Ammonia results for the effluent concentration and efficiency removal were also very good in spite of the considerably high concentration entering the system.

In terms of COD removal the average effluent concentration was a bit higher than the one recommended by the *Urban Wastewater Directive* (271/91/EEC), which is 125.0 [mg/L]. The average concentration in the effluent was 149.7 mg/L whereas the removal efficiency was 64.4%. Although the removal efficiency recommended by the Directive is 75%, the minimal efficiency required to achieve the goal of 125 mg/L COD is near 70%. It is important to notice that there was a significant difference in the values from the first period of investigation (May and June) and the second (July and August)

and that the initial values of COD entering the system were considerably high, especially in the first period of monitoring and two times exceeded the highest value of 500 mg/L from the design criteria.

Although in the first period most of the values exceeded the require concentration with the average of 205.3 mg/L (table 3) and the removal efficiency of 57.8%, the second period showed much better results of the average concentration of 108.0 mg/L and the removal efficiency of 69.4%.

The expected value for COD removal reported in German Guideline "DWA A-262" from 2005 is 85% which is even higher than the value from the Urban Wastewater Directive (75%). Efficiency around 85% should easily enable a COD effluent concentration below 150 mg/L (comparing to required 125 mg/L by the Urban Wastewater Directive). This concentration value can be reached only if the inlet COD concentration does not exceed 1000 mg/L, which in the Capinha system was on the average level of 413.6 mg/L [10].

The values obtained from the horizontal CW in Italy showed much better results in terms of COD and TSS removal [12]. It is worth to compare the data from that system with the Capinha system because of the similar climate conditions, however HRT in the system in Italy was slightly shorter (6 days) comparing to the average in Capinha of 7.1 d and was receiving much stronger sewage with the average COD concentration of 1100 mg/L and TSS concentration of 150 mg/L, which could account for higher removal efficiencies. The average removal efficiency thought was very high and for COD reached 93% and for TSS – 81%.

The overall TSS concentration in the effluent was higher than the one recommended by the Directive. The average TSS concentration in the effluent was 51.7 mg/L with the 35 mg/L required by the Directive. The average efficiency removal was 56.5% with the 90% required by the Directive, however to achieve the concentration goal of 35 mg/L 70.5% removal efficiency is enough. Worldwide experience for TSS removal in the subsurface wetland system reports the values in the range of 50 to 95% with the best results (80% - 90%) for the influent TSS concentration not higher than 300 mg/L [6]. Taking into account than the average TSS concentration in the influent to the system was 118.6 mg/L, it could be concluded that the system could have reached much better removal efficiency than it did.

Mass removal of organic matter, nitrogen and suspended solids

Mass loadings in relation to the removal rate of selected pollutants are presented in the Figure 1÷4.

In all analyzed cases there is a strong dependency between the mass loading and the removal rate; however only with respond to N-NO₃ the relation is linear.

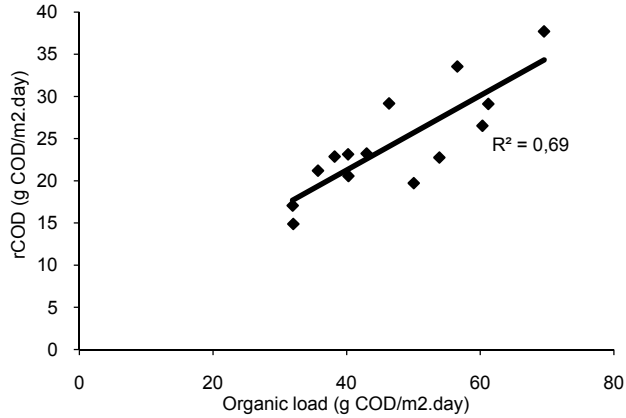


Fig. 1. COD mass loading vs. removal rate

Rys. 1. Zależność obciążenia ChZT od efektywności usuwania

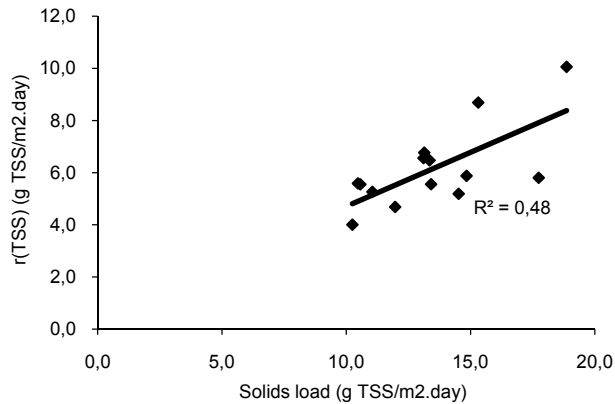


Fig. 2. TSS mass loading vs. removal rate

Rys. 2. Zależność obciążenia zawiesiną ogólną od efektywności usuwania

Similar correlation of COD removal rate and mass loading was reported for several systems in Germany, however the dependency was much stronger and linear [13]. Along with the higher COD mass loading the amount of organic matter removed increased. The range of COD mass loading was from 2 to 22 g COD/m²day with the average of 6 g COD/m²day comparing to 47.1 in Capinha.

According to studies on mass reduction with correlation to organic loading it was reported that higher organic loading rate favors heterotrophic

microorganisms and consequently increases the COD mass removal rate. It had been demonstrated previously in several studies that microbial degradation is the major mechanism responsible for organic carbon removal (i.e. COD). Moreover, at higher organic loading more bacterial substrates is supplied which results in higher heterotrophic production rates [8].

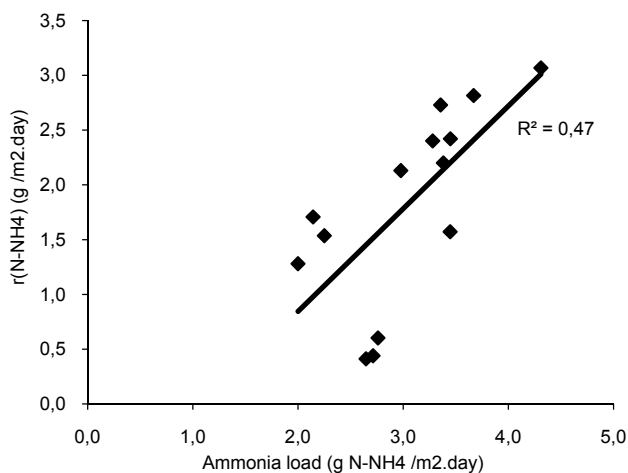


Fig. 3. N-NH₄ mass loading vs. N-NH₄ removal rate

Rys. 3. Zależność obciążenia N-NH₄ od efektywności usuwania

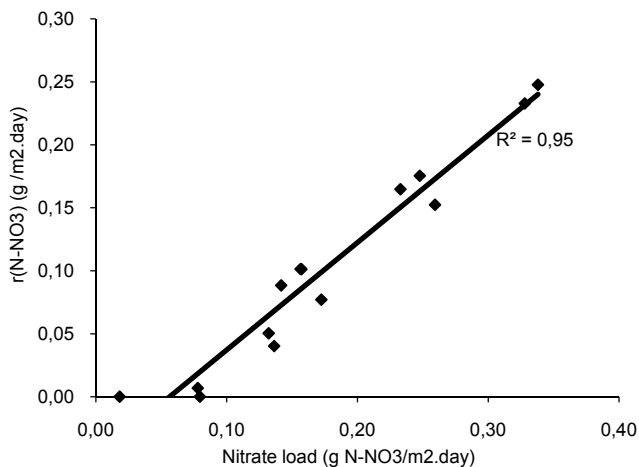


Fig. 4. N-NO₃ mass loading vs. N-NO₃ removal rate

Rys. 4. Zależność obciążenia N-NO₃ od efektywności usuwania

Comparison of mass loadings, removal rates and removal efficiencies between the system in Capinha and other reporter in the literature is presented in the Table 5.

The organic removal rates and organic loading rates varied significantly in the first (May and June) and second (July and August) period of monitoring (Figure 5).

During all the assays of the first period organic loading was higher than in the second with the average value of 58.6 g COD/m²day whereas in the second was 38.5 g COD/m²day. The difference can be partly explained by the different quality of the raw sewage in favour of the second period (lower concentration and organic loading).

Table 5. Comparison between mass loadings, removal rates and removal efficiencies in Capinha and systems reported in the literature

Tabela 5. Porównanie obciążenia, ilości usuwanych zanieczyszczeń i efektywności usuwania zanieczyszczeń w Capinhii i innych systemach z literatury

Pollutant	System	Mass loading [g/m ² day]	Removal rate [g/m ² day]	Removal efficiency %
TSS	New Zealand [9]	8.5	-	78
	Poland [6]	5.2-7.4	-	89
	Czech Republic [7]	5.4	4.2	-
	Portugal – Capinha	13.5	6.1	56.5
COD	Poland [6]	-	8.5	-
	Czech Republic [7]	-	15.0	-
	Portugal – Capinha	47.1	24.4	64.4
Ntot	Worldwide [14]	mean 1.8	mean 0.7	40-55
	Poland [6]	-	2-6	-
	Germany [15]	0.7-1.7	0.15-0.7	-
	Tanzania [16]	17.8	8.6-8.9	48-50
	Portugal – Capinha	3.5	2.0	70.8
N-NH ₄ (nitrification rate)	Worldwide [14]	mean 1.1	mean 0.4	50
	Germany [15]	1.1-1.6	0.5-0.6	-
	Tanzania [16]	10.9	3.0	27-28
	Portugal – Capinha	3.0	1.8	72

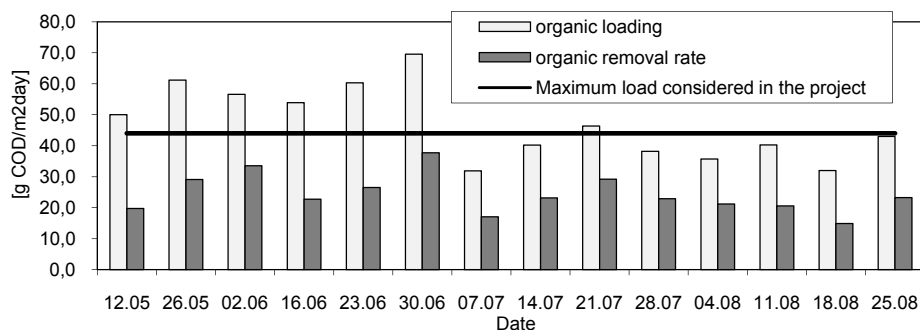


Fig. 5. Mass loading of COD and removal rate in time

Rys. 5. Obciążenie ChZT i efektywność usuwania w czasie

The greatest cause could be an increase in the work efficiency of the Imhoff tank in the second period. In May and June the average COD removal efficiency in the Imhoff tank was 25.4% whereas in July and August it was 36.9%. Such difference could be due to re-suspension of the bottom sludge in the spring period of monitoring. However, it is important to notice that in the first analyzed period the loading values were exceeded in comparison to the design criteria; therefore the system was more likely to fail to deal with that amount of COD in the influent.

The organic removal rate was higher in the first period with the average of 28.2 g COD/m²day in comparison to 21.5 g COD/m²day in the second which was mostly due to much higher organic loading in the first period. However, better removal rates in the first period proved that the removal capability of the system can be high (probably even higher) and that the system did not reach the maximum of its capability. Such occurrence could be explained by problems in exploitation of the CW, shown by clogging, probable existence of the dead zones inside of the bed and short – circuiting. That could lead to not enough growth of the biofilm where the main removal processes take place. It also seems that the effective area for organic matter uptake may be not enough to reach the desirable removal efficiencies.

However, according to Kowalik [6] one stage constructed wetland (as Capinha system) is able to remove about 15.0 g COD/m²day and from 2.0 to 6.0 g N/m²day. The average COD removal rate for Capinha was 24.2 g COD/m²day whereas the average total nitrogen removal rate was 2.1 g COD/m²day. Therefore the values for COD correspond to those from Kowalik quite well whereas low values for nitrogen was due to low nitrogen loading to the system (3.5 g COD/m²day). According to worldwide experience reported by Vymazal [7], the average COD removal rate in horizontal flow constructed wetlands is 8.5 g COD/m²day, which is much lower than the rate in the Capinha system.

The COD loading was $47.1 \text{ g/m}^2\text{day}$ whereas the value recommended in the literature is less than $15.0 \text{ g/m}^2\text{day}$ [3] or less than $16.0 \text{ g/m}^2\text{day}$ [10]. The TSS loading was $13.5 \text{ g/m}^2\text{day}$ whereas the one recommended in the literature is $5.4 \text{ g/m}^2\text{day}$ [7], also the concentration of TSS according to the literature should not exceed the value of 100 mg/L [10] while the average TSS concentration in the influent was 118.6 mg/L .

The study of different organic loading $20, 27, 40 \text{ g COD/m}^2\text{day}$ but for vertical flow constructed wetlands showed that only the system with the loading of $20 \text{ g COD/m}^2\text{day}$ met the required effluent standards and removal efficiencies the whole year round [11]. Also in case of Capinha the first period with higher organic loading (average of $58.6 \text{ g COD/m}^2\text{day}$) did not perform well in terms of COD and TSS removal.

The case study from New Zealand [9] presents the results for TSS removal for different mass loading, however the values are lower than the one from the Capinha system (the average loading is $13.5 \text{ gTSS/m}^2\text{day}$. For the most close mass loading ($8.5 \text{ g TSS/m}^2\text{day}$) the removal efficiency was 78% and the concentration in the effluent was 33 mg/L and remained at the same level no matter the mass loading. Also the other data presented in the literature [6] for the TSS loading between 5.22 and $7.37 \text{ g TSS/m}^2\text{day}$ shows much better results with the average removal of 89%. According to Vymazal [7] the average TSS removal rate in horizontal flow constructed wetlands all over the world, for the loading of $5.4 \text{ g TSS/m}^2\text{day}$, is $4.2 \text{ g TSS/m}^2\text{day}$. The average TSS removal rate in Capinha was $6.1 \text{ g TSS/m}^2\text{day}$.

The ammonia concentration and a mass loading in the influent was increasing in time, however it did not correspond with the effluent concentration which from the 6th assay was very stable. Comparing values for ammonia and DO variation (Table 3), the correspondence of DO concentration in the influent to the ammonia consumption can be found, especially noticeable during on the 16th of June when DO content increased sharply reaching the highest value. The ammonia value in the effluent decreased at that time sharply as well and reached one of the lowest concentration values (1.1 mg/L) and one of the highest removal efficiency. Starting from the 7th assay DO content was more stable (above 1.0 mg/L) likewise the ammonia content in the effluent which from the 6th assay was very stable and low (between 1.2 and 5.2 mg/L). Taking into account the concentration value of the ammonia in the influent, it also can be noticed that the overall concentration in the effluent depends more on the DO concentration in the influent than on the initial concentration of in the influent.

Ammonia loading during the analyzed time did not show any significant differences between the first and the second period, however a slightly higher loading was observed in the second period with the average of $3.2 \text{ g N-NH}_4\text{/m}^2\text{day}$ whilst in the first it was $2.8 \text{ g N-NH}_4\text{/m}^2\text{day}$ (Figure 6).

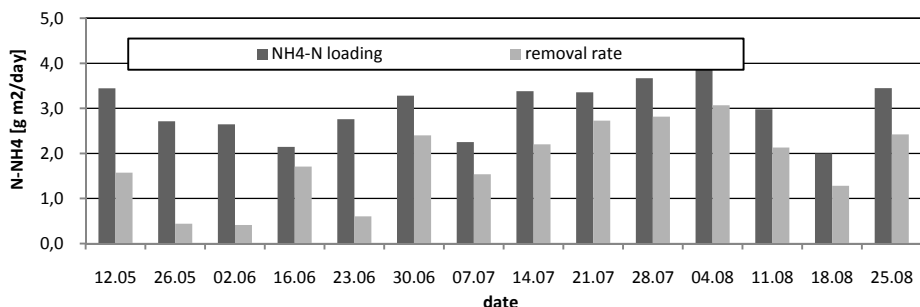


Fig. 6. Mass loading of N-NH₄ and removal rate in the period of investigation

Rys. 6. Obciążenie N-NH₄ i efektywność usuwania w czasie

However, the N-NH₄ removal rate in both periods varied significantly in favour of the second one. During May and June the rate was very unstable with the average value of 1.2 g N-NH₄/m²day and the average removal efficiency of 43.8%. In July and August N-NH₄ removal rate stabilized and reached high values with the average of 2.3 g N-NH₄/m²day and the removal efficiency of 89.1% which showed that the system worked very well in terms of ammonia removal in the summer period. Higher and more stabilized values in that period could be partly explained by slightly higher temperature of the sewage, which was 23.6°C in comparison to 22.6°C in the first one. Higher temperature increases kinetics rate, however in that case the temperature rise was not so significant. Temperature could also be one of the factors affecting organic removal rate. Although the kinetic ratio could be quicker, an organic loading seems to be more important factor. As it was lower in the second period, in spite of the higher temperature, the removal rate was also lower comparing to the first period.

Temperature factor is not enough to explain such low N-NH₄ removal rates in the first period. There is also no reason to assume that the plant uptake was responsible for a significant ammonia removal (between 5 to 10% according to [7]). Another important point to notice can be the differences of pH values between the first and the second analyzed period with the average of 7.09 and 7.51 respectively. As it is known that the optimum pH values for the nitrification process is around 7.6, therefore higher values in the second period could partly explain much better N-NH₄ removal rate.

The most important factor taken into account in case of N-NH₄ removal rate and carbon removal is oxygen concentration. Oxygen is necessary for the aerobic COD degradation, which is quicker and more effective than anaerobic one and does not produce toxic compounds. The oxygen concentration higher than 0.5 mg/L is essential for the nitrification process, therefore its lack may lead to the lower N-NH₄ removal rate and even to its inhibition. The average

DO concentration in the influent was 1.22 mg/L, however in the first period of analyses oxygen content was unstable reaching in few assays low values (near 0.5 mg/L) which could partly explain unstable N-NH₄ removal rates in that period. An important point to notice is that oxygen provided to the system was consumed both by the nitrification bacteria and the heterotrophic ones, decomposing carbon compounds. Therefore they must compete with each other about the oxygen available in the environment and heterotrophic bacteria overtake nitrification ones in the oxygen consumption which the data from Capinha system can confirm [7]. In the first period of monitoring (May and June) when the N-NH₄ removal rate was unstable and rather low, organic loading as well as organic removal rate were high. This occurrence could be partly explained by the fact that due to the higher organic loading there was a higher oxygen demand to remove both carbon and nitrogen compounds. Apparently available oxygen was only enough to remove a great deal of COD and was not enough to fully oxygenate ammonia present in the bed. Moreover, during the second period (July and August) when DO concentration in the influent was almost at the same level but the average organic loading was much lower (as well as organic removal rate), the nitrification rate was stable and satisfactory high.

However, the average N-NH₄ removal rate in both periods was 1.8 g N-NH₄/m²day, which is much higher than the one reported by Vymazal [7] basing on worldwide experience, which is 0.36 g N-NH₄/m²day.

There is a significant similarity between the ammonia and nitrate changes. Similar to ammonia, nitrate concentration and mass loading in the influent also increased with the time reaching the highest values at the end of monitoring (Fig. 7). However, the effluent concentration did not respond to those high values and stayed on the same level over the monitored period with the average concentration of 0.45 mg/L and the average removal efficiency of 59%.

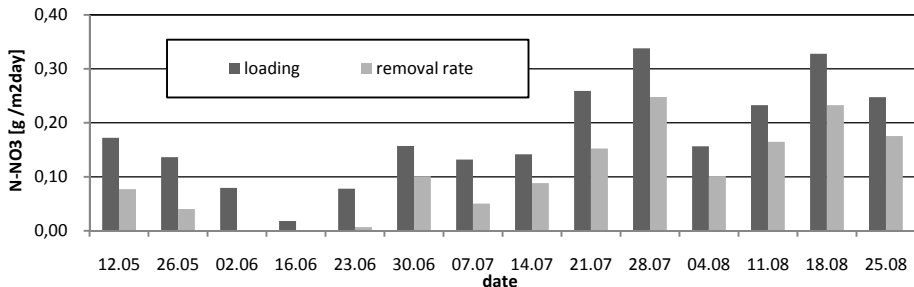


Fig. 7. Mass loading of N-NO₃ and removal rate in the period of investigation

Rys. 7. Obciążenie N-NO₃ i efektywność usuwania w czasie

5. Conclusions

In order to evaluate the performance of the Capinha Constructed Wetland, the analyses of biochemical and physical parameters of the sewage and of the system during 4 months period were performed and the following conclusions were drawn from this study.

- 1) In terms of chemical oxygen demand (COD) and (TSS) removal the average effluent concentration was higher than the one recommended by the Urban Wastewater Directive (271/91/EEC), which could be explained by the clogging of the system. The system showed lower removal efficiencies but higher removal rates than the ones observed in other international studies
- 2) System showed good results in terms of nitrogen removal (total N, N-NO₃, N-NH₄) of the average removal efficiency of 70% which is much higher than that reported for the systems for similar climate conditions (average of 40-50%).
- 3) Good correlation between mass removal rates and mass loading was observed for all measured contaminants. In case of N-NO₃ removal the correlation was linear
- 4) High discrepancy between system performance in May – June and July – August was observed. Both mass removal rates and removal efficiencies were much higher in the second period, especially in case of nitrogen removal (total N, N-NO₃, and N-NH₄).

Acknowledgement

Financial support was provided by the University of Beira Interior in Portugal.

References

1. **Asuman Korkusuz E., Diamodopoulos E.:** *A closer look to the constructed wetland application in the Mediterranean Basin.* 10th IWA International Conference on Wetland Systems for Water pollution Control, Sept. 23÷29, 2006, Lisbon, Portugal, p.79÷89.
2. **Neves Dias V., Canseiro C., Gomes A. R., Correia B., Bicho C.:** *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Portugal: a global review.* 10th IWA International Conference on Wetland Systems for Water pollution Control, Sept. 23÷29, 2006, Lisbon, Portugal, p.91÷101.
3. **Silva. Lopes Pereira N. M.; Braga. Miranda J. P.:** *Inventory of Constructed Wetlands in the Centre Region of Portugal*”, 10th IWA International Conference on Wetland Systems for Water pollution Control, Sept. 23÷29, 2006, Lisbon, Portugal, p.105÷115.

4. **Puigagut J., Villasenor J., Salas J. J., Becares E., Garcia J.** “*Subsurface – flow constructed wetlands in Spain for the sanitation of small communities: A comparative study*”, *Ecological Engineering* 30 (2007), p.312÷319.
5. **APHA-AWWA-WPCF** *Standard methods for the examination of water and wastewater*; 19th edition, American Public Health Association, Washington, DC, USA 1995.
6. **Kowalik P., Mierzejewski M., Obarska-Pempkowiak H., Toczyłowska I.:** *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment from Small Communities*. The University of Technology, Gdansk 1995.
7. **Vymazal J.:** *Types of Constructed Wetlands*. 1st International seminar on the use of aquatic macrophytes for wastewater treatment in constructed wetlands, Lisboa 2003.
8. **Wendong T., Ken J. Hall, Sheldon J.B. Duff:** *Microbial biomass and heterotrophic production of surface flow mesocosm wetlands treating wood waste leachate: Responses to hydraulic and organic loading and relations with mass reduction* *Ecological Engineering* 31 (2007), p. 132÷139.
9. **Tanner Ch.C., Clayton J. S., Upsdell M. P.:** *Effect of loading rate and planting on treatment of dairy farm wastewater in constructed wetlands. Removal of oxygen demand, suspended solids and faecal coliforms*. *Water Res.* 29 (1):17÷26, 1995.
10. **Rustige H.:** *Planted Soil Filters for Wastewater Treatment According to New German Guideline DWA A-262*. International Meeting on Phytodepuration, Jul. 2005, Lorca, Murcia, Spain.
11. **Langergraber G., Prandtstetten C., Pressl A., Rohrhofer R., Haberl R.:** *Removal efficiency of subsurface vertical flow constructed wetlands for different organic loadings*. 10th IWA International Conference on Wetland Systems for Water pollution Control, Sept. 23÷29, 2006, Lisbon, Portugal, p.587÷597.
12. **Pucci B., Conte G., Martinuzzi N., Giovanelli L., Masi F.:** *Design and Performance of a Horizontal Flow Constructed Wetland for Treatment of Dairy and Agricultural Wastewater in the Chianti Countryside*. Italy.
13. **Tuszyńska A., Obarska-Pempkowiak H.:** *Dependence between quality and removal effectiveness of organic matter in hybrid constructed wetlands*, *Polish Journal of Environmental Studies*, Białystok, p. 16÷26.
14. **Vymazal J.:** *Removal of nutrients in various types of constructed wetlands*. *Science of the Total Environment* 380 (2007), p. 48÷65.
15. **Kusch P., Wiesner A., Kappelmeyer U., Weisbrodt E., Kastner M., Stottmeiser U.:** *Annual cycle of nitrogen removal by a pilot-scale subsurface horizontal flow in a constructed wetland under moderate climate*. *Water Research* 37 (2003), p. 4236÷4242.

Usuwanie substancji organicznej, związków azotu oraz zawiesiny w obiekcie hydrofitowym typu SSHF w miejscowości Capinha w Portugalii

Streszczenie

Wiejskie miejscowości w Portugalii, w porównaniu do miast, prezentują niski poziom infrastruktury do oczyszczania ścieków. Z tego względu szczególnie istotne jest zastosowanie rozwiązań technicznie i ekonomicznie uzasadnionych, takich jak systemy hydrofitowe. Obiekty te umożliwiają osiągnięcie jakości oczyszczonych ścieków zgodnych z Ramową Dyrektywą Wodną – 2000/60/EEC a także z Dyrektywą - 91/271/EEC. Wśród krajów basenu Morza Śródziemnego jedynie Francja i Włochy posiadają wytyczne do projektowania systemów hydrofitowych. Duża część takich systemów projektowana była według doświadczeń krajów o umiarkowanym klimacie. Z tego względu w dalszym ciągu istnieje potrzeba sformułowania wytycznych dla krajów ciepłego klimatu. W literaturze jest brak dostatecznych informacji odnośnie zachowania i efektywności systemów hydrofitowych w Portugalii. Z opublikowanych dotychczas danych wynika, że systemy te osiągały wysokie efektywności usuwania substancji organicznej, natomiast niższe w odniesieniu do związków biogenych. Celem pracy była ocena funkcjonowania systemu hydrofitowego z podpowierzchniowym przepływem wody (SSHF) usytuowanego w miejscowości Capinha w Portugalii, głównie pod względem usuwania substancji organicznej oraz związków azotu. Podczas czteromiesięcznego monitoringu obiekt wykazał nieregularność w usuwaniu zawiesiny ogólnej oraz substancji organicznej, wyrażonej w formie ChZT. Efektywności usuwania były mniejsze w porównaniu do wyników publikowanych wcześniej ale ładunek usuwanych zanieczyszczeń z powierzchni jednostkowej był zbliżony. Średnie stężenie substancji organicznej wyrażonej w formie ChZT na odpływie a także średnie stężenie zawiesiny ogólnych przekroczyło wartości podane w Ramowej Dyrektywie Wodnej. Przekroczenie wartości może wyjaśniać zjawisko kolmatacji, które miało miejsce na analizowanym obiekcie. Zaobserwowano także proporcjonalną zależność szybkości usuwanych zanieczyszczeń do ładunku zanieczyszczeń dopływających do systemu. Szybkość usuwania zanieczyszczeń organicznych z powierzchni wynosiła 28 g ChZT/m²·d, chociaż powierzchnia efektywna wydaje się zbyt mała by osiągnąć zadowalającą efektywność usuwania zanieczyszczeń organicznych. W odniesieniu do usuwania azotu (Nog, N-NO₃, N-NH₄), uzyskano wysoką efektywność wynoszącą 70% oraz średnią szybkość procesu nityfikacji na poziomie 1,8 g N-NH₄/m²·d. Są to wartości znacznie wyższe niż wartość prezentowane w międzynarodowych publikacjach (średnie wartości wynoszą odpowiednio: efektywność – 40÷50% i szybkość procesu nityfikacji – 0,4 g N-NH₄/m²·d). Zaobserwowano również różnice w funkcjonowaniu systemu między okresem wiosennym (kwiecień, maj) a letnim (czerwiec, lipiec), co wynika przede wszystkim ze znacznych różnic między średnią temperaturą powietrza. Zarówno szybkość usuwania zanieczyszczeń, jak i efektywność usuwania były wyższe w okresie letnim, głównie w odniesieniu do związków azotu.

Transport of Ions in Quartz Sand

*Zygmunt Sadowski, Agata Brzozowska, Izabela Polowczyk
Wrocław University of Technology*

1. Introduction

Contamination of environment with heavy metals is widely increasing due to their industrial applications development. Cr is used as daily basis in i.e. the metallurgic, tanning, and plating industries [1]. Cr (III), which is more environmentally stable, is considered to be less mobile than more toxic Cr (VI) [2]. Decreased mobility of Cr (III) is contributed to strong adsorption onto negatively charged surfaces and the ability to form complex molecules with organics as well as formation of oxides and hydroxides and other insoluble minerals in soils [3]. Concentration of lead in environment has increased during last sixty years mainly because its use in antiknock additives in petroleum. In the environment the ionic forms of lead have been found to be most persistent [4]. Nickel is of concern in many parts of the world. The concentration of nickel in soils is very high, especially near metal refineries and in dry sludges [5]. Deposits naturally existing in environment are very complex. Therefore studies on simple systems are so important. Results presented below were received from one-dimensional studies. However concentration and pH changes were measured only along the main axis of the tested deposit and only overall metal concentrations were measured. This allowed for observing main differences in movement of metals under investigated conditions and their susceptibility to changes of these conditions.

2. Materials and methods

2.1. Equipment

All experiments were conducted in a horizontal PVC tube, ID = 103 [mm], filled up with quartz sand, with both sides closed and connected to the feed container (20 L) of deionized water. Deionized water flow was applied

to the experiments in order to accelerate movement of ions through the investigated medium. Eight sampling apertures were bored, ID = 100 [mm] along the tube axis, and closed with rubber stoppers. The distances between apertures were 100 [mm], and distances between aperture and the tube ends were 150 [mm]. Additional two apertures were bored on tubes end caps, one on each. Tube was equipped with two nozzles placed on end caps, which enabled water flow through the sand during experiments. Water inlet was placed below the tube axis while water outlet was placed above. This enabled flow of solutions of metals to be kept along the tube axis, preventing its gravity flow, and accumulation in the bottom part of investigated media. The aperture on water in-let side was used for introduction of metals solutions.

2.2. Preparation of quartz sand deposit

Sieved quartz sand was used as an inert medium. Diameters of sand particles were not smaller than 250 [nm](size fraction of -600 +250mm) and sand bulk density (d) was equal to 1.63 [g/cm³]. It was impossible to carry out experiments with sand deposit containing particles of diameters less than 250 [nm]. During experiments fine particles were carried with the water flowing through and accumulated at the end of the tube making sand deposit non-homogenous and rendering difficult to keep water flow constant during experiments. Before each experiment sand was washed with 0.1 M H₂SO₄ and then with water until its pH achieved 6.5÷7.5. Then sand was placed into the tube and washed overnight with deionized water. Additional preparations were required in experiments with modified sand deposits. Ion attachment efficiencies in quartz surface modified with cationic (Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) and anionic (Sodium dodecyl sulfate, SDS) surfactants were investigated and compared to these for non-modified deposits. Sand used for tests with cationic surfactant, after washing in 0.1 M H₂SO₄ and water, was washed several times in 10⁻⁴ M CTAB solution and then left in freshly prepared solution for several hours in order to saturate its surface with CTAB. Choice of concentration of surfactant was based on its Critical Micelle Concentration (CMC): 361 [mg/l] [6, 7]. Concentrations less than this enabled quartz surface to be modified with surfactants particles, not micelles. After washing sand was loaded to the tube and washed overnight with deionized water to remove an excess of surfactant. Due to negatively charged quartz surface under investigated conditions (pH = 6.5÷7.5) anionic surfactant could not have been adsorbed. Therefore, anionic surfactant was continuously introduced into the testing tube during experiments. Sand washed with 0.1 M H₂SO₄ and then with water until its pH = 6.5÷7.5 was placed into the tube and then washed with 10⁻⁴ M SDS solution. Choice of surfactants concentration was based on its Critical Micelle Concentration (CMC): 2100 [mg/l] [6, 7], and was kept on the same

level as of CTAB solution concentration. SDS solution flow performed a double function: (i) modified conditions in sand deposit and (ii) accelerated movement of ions (function of deionized water in other experiments).

2.3. Preparation of feed solutions

Concentrations and volumes of ion's solutions concentrations introduced to the investigated sand deposit were established based on results of additional tests carried out before main experiments (determination of isotherms of adsorption for each metal tested). The main criteria were: quartz sand sorption capacity for each metal in constant temperature, volume of samples possible to be achieved during tests, minimum sample volume (20 [ml]) and minimum ion's concentration levels required for ICP analysis (0.01 [mg/l] for Cr^{3+} and Ni^{2+} , and 0.03 [mg/l] for Pb^{2+}) [8]. Solutions were prepared with salts: Cr^{3+} : Chromium (III) potassium sulfate 12-hydrate (BDH Laboratory Supplies, Poole, BH 15 1TD, England, Lot K 19803554 417, Prod 2775845), Pb^{2+} : Lead (II) acetate 3-hydrate (BDH Laboratory Supplies, Poole, BH 15 1TD, England, R: 47-33-48/22, S: 53-44) and Ni^{2+} : Nickel chloride 6-hydrate, extra pure (Riedel de Haen, Sigma – Aldrich Laborchemikalien GmbH, EG nr.: 237-743-0, CAS nr.: 7791-20-0). 15 [ml] of each metal solution was introduced to the tube during the experiment. Concentrations tested: Cr^{3+} and Ni^{2+} solutions: 10000 [mg/l], Pb^{2+} solution: 100000 [mg/l].

2.4. Sample analysis

Samples were drawn from the central part of investigated deposit using 10 [ml] syringes and needles (Length: 51 [mm], ID: 0.51 [mm]). pH of the samples was measured directly after sampling. Ion's concentrations were measured after dilution (5 [ml] of sample from the deposit was diluted to 50 [ml] with deionized water), digestion (30 [ml] of solution was digested with 3 [ml] HCl and 1 [ml] HNO_3) and 12 – hour heating in 70 °C [3]. pH of samples were measured with Jenway 3320 apparatus, equipped with double junction pH / reference electrode (VWR pH Electrode, Art No./VWRI: 662 – 1761, Batch No.: 46 – 04) calibrated daily with pH = 4 and pH = 7 buffers. Concentrations of ions in prepared samples dilutions were measured using ICP spectroscopy, apparatus Varian Vista.

2.5. Experiments

All experiments were carried out under following assumptions: quartz sand deposition tested contains particles of diameter exceeding 250 [μm], which is homogenous in each point, testing tube is fully packed with deposition inside, pH of the deposit is neutral (pH = 6.5÷7.5), residue of metals in washed sand

does not exceed the limit of detection of analytical method used, water / anionic surfactant flow is constant and is carried through the whole deposit's cross section area, solutions of metals are moving along testing tube's axis while the time of solutions introduction into the sand deposit is very short.

First two series of experiments were carried out with non-modified sand deposit, at different water flow rates: $0.5\div 0.6$ [ml/s] and $1.0\div 1.1$ [ml/s]. This enabled to determine the influence of water flow rate on ion's movement. Following experiments were carried out with modified quartz sand surface and water flow rate $0.5\div 0.6$ [ml/s]. In this part influence of presence of surfactants on ion's movement was investigated. During each experiment two main parameters were measured: pH and concentration of metals. pH was measured along testing tube, in each sampling point. Samples were drawn 20, 30, 40, 60 and 80 [min] after introduction of ion's solution into the sand deposit. Information about pH distribution along the deposit and its changes in time gave a picture of solution behavior under investigated conditions and was helpful in a final interpretation of the ion's concentrations analysis results. Ion's concentrations changes were measured in separate experiments, in two sampling points: 30 and 40 [cm] from solutions injection point, 15, 35, 45 and 70 [min] after ion's solution introduction. These experiments enabled to establish the rate of movement of metals in quartz sand deposit under investigated conditions.

3. Results and discussion

3.1. Cr³⁺ migration

During the migration of Cr³⁺ ion's solution influence of both: water flow rate and surface modification on movement of ions were investigated. The most significant differences in transport of metal were noticed in deposit modified with CTAB. For the same water flow rate, in the presence of cationic surfactant adsorption of ions was greater than in presence of anionic surfactant and in not modified deposit. The lowest chromium residues in sand were found in the deposit modified with SDS. Molecules of anionic surfactant, that were not adsorbed on deposits surface under investigated conditions (quartz sand surface is negatively charged in $\text{pH} > 3$), were probably binding with metal ions and moved together. These complexes have different affinity to the quartz sand surface than chromium ions. Therefore, in the presence of SDS, solution of Cr³⁺ was washed out from the testing tube in the shortest time. Changes in water flow rate did not influence chromium adsorption on sand surface significantly. Front of the solution was moving faster through the deposit and within 45 minutes was found $70\div 80$ [cm] from the solution introduction point while for the water flow rate $0,54$ [cm], after the same time period, front was found

50 [cm] from the samples introduction point. These values base on pH distribution measurements. Initial pH of the chromium solution injected into the testing tube was pH = 3.2. The lowest pH was found in the solutions with the highest metal ions concentrations.

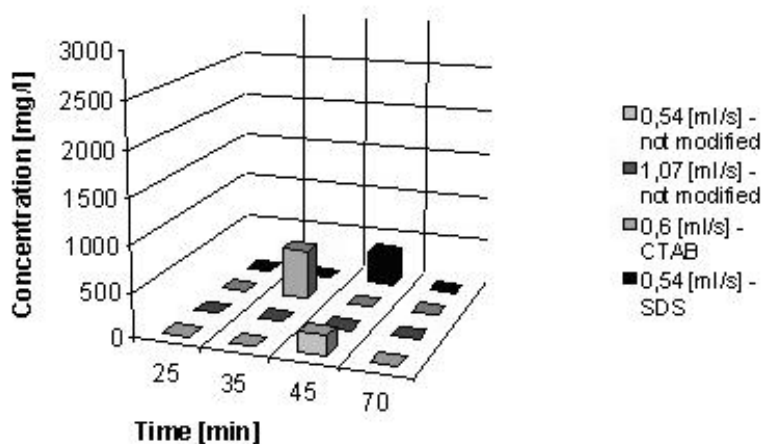


Fig. 1. Changes of Cr^{3+} concentrations in deposit solution 40 [cm] from solution introducing point

Rys. 1. Zmiany stężenia Cr^{3+} w roztworze w złożu 40 cm od punktu w wprowadzenia

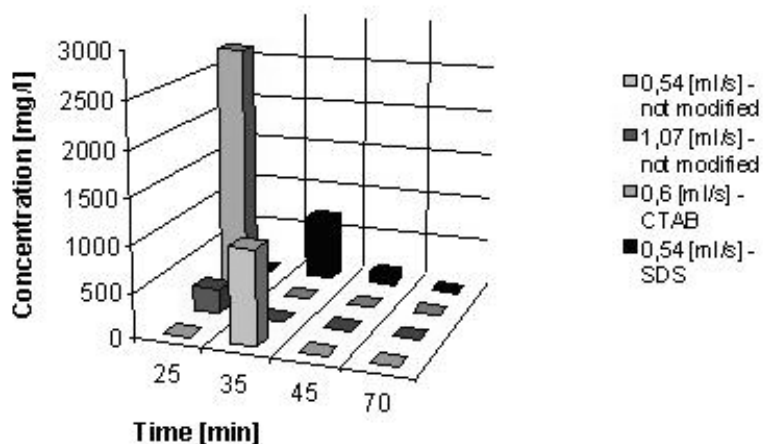


Fig. 2. Changes of Cr^{3+} concentrations in deposit solution 30 [cm] from solution introducing point

Rys. 2. Zmiany stężenia Cr^{3+} w roztworze w złożu 30 cm od punktu w wprowadzenia

3.2. Ni²⁺ migration

During the migration of Ni²⁺ ion's solution influence of both: water flow rate and surface modification on movement of ions were investigated. The most significant differences in transport of metals were noticed in deposit modified with CTAB. Similarly to the chromium solution migration, for the same water flow rate, in the presence of cationic surfactant adsorption of ions was greater than in presence of anionic surfactant and in not modified deposit. The lowest nickel residues in sand were found in the deposit modified with SDS. In the presence of SDS solution of Ni²⁺ ions was washed out from the testing tube in the shortest time (60 [min]). In comparison to the chromium solution migration through the deposit modified with CTAB nickel solution front was more width, but was moving slower. Main part of Ni²⁺ solution was still present in the deposit after 70 [min] while after that time chromium solution was nearly completely washed out (constant, neutral pH values along the testing tube). Changes in water flow rate did not influence nickel adsorption on sand surface significantly. Front of the solution was moving faster through the deposit for the flow rate 1.03 [ml/s] and after 30 [min] was found 60 [cm] from the solution introduction point while for the flow rate two times lower, after the same time period, front was found 30 [cm] from the samples introduction point. These values base on pH distribution measurements. Initial pH of the nickel solution injected into the testing tube was pH = 4.3. The lowest pH was found in the solutions with the highest metal ions concentrations.

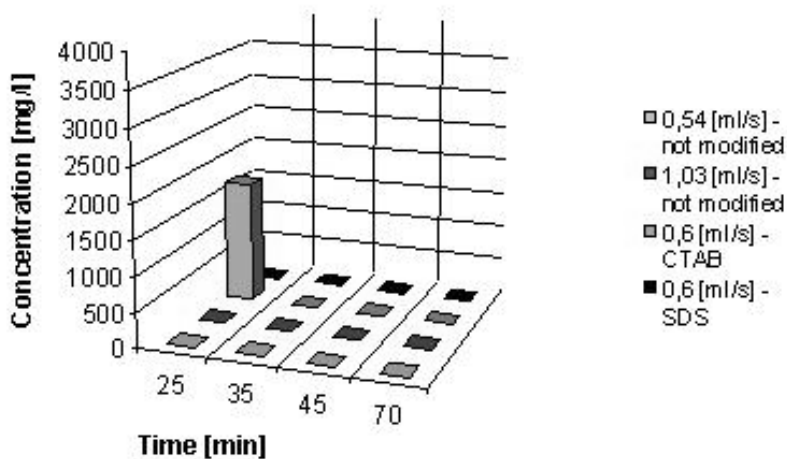


Fig. 3. Changes of Ni²⁺ concentrations in deposit solution 30 [cm] from solution introducing point

Rys. 3. Zmiany stężenia Ni²⁺ w roztworze w złożu 30 cm od punktu w wprowadzenia

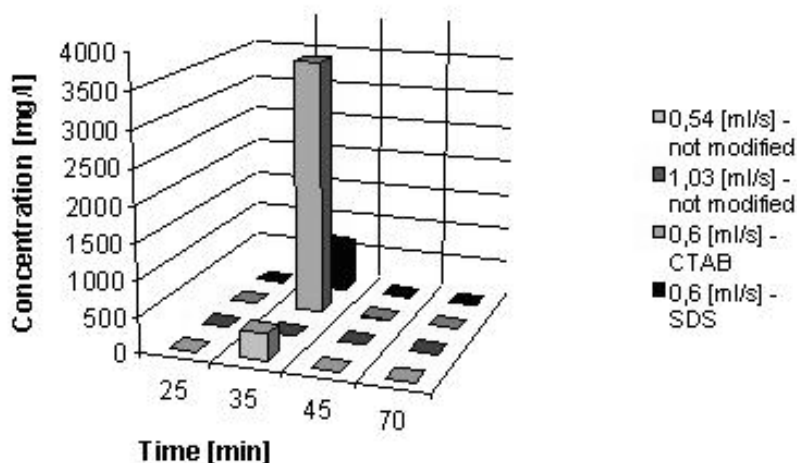


Fig. 4. Changes of Ni²⁺ concentrations in deposit solution 40 [cm] from solution introducing point

Rys. 4. Zmiany stężenia Ni²⁺ w roztworze w złożu 40 cm od punktu w wprowadzenia

3.3. Pb²⁺ migration

During the migration of Pb²⁺ ion's solution influence of both: water flow rate and surface modification on movement of ions were investigated. The most significant differences in transport of metals were noticed in deposit modified with CTAB. For the same water flow rate, in the presence of cationic surfactant adsorption of ions was greater than in presence of anionic surfactant and in not modified deposit. The lowest lead residues in sand were found in the deposit modified with SDS. Solution of lead ions was washed out from the deposit modified with SDS in the shortest time (60 [min]). Similar time period was needed to washed out solution during tests with not modified deposit and water flow rate 1,08 [ml/s]. Front of the solution moved through deposit modified with CTAB was compact and, alike chromium and nickel, metal adsorption on sand surface was the highest under this conditions. Changes in water flow rate did not significantly influence lead adsorption on sand surface but had an influence on shape of front solution: under higher flow rate conditions front was width. The same influence had the presence of anionic surfactant. Shapes of the solution fronts and times of solutions flows through the testing tube were establish using pH distributions in sand deposit under investigated conditions.

Initial pH of the lead solution injected into the testing tube was pH = 5.7. The lowest pH was found in the solutions with the highest metal ions concentrations but differences between samples pH were smaller than for samples containing ions Cr³⁺ and Ni²⁺, due to higher initial pH.

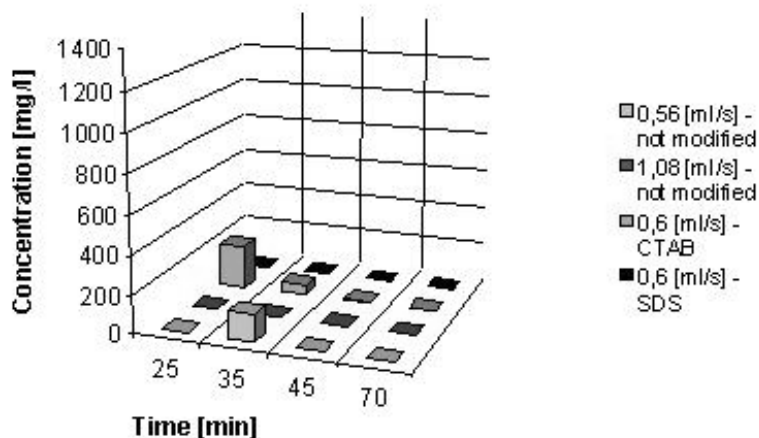


Fig. 5. Changes of Pb²⁺ concentrations in deposit solution 30 [cm] from solution introducing point

Rys. 5. Zmiany stężenia Pb²⁺ w roztworze w złożu 30 cm od punktu w wprowadzenia

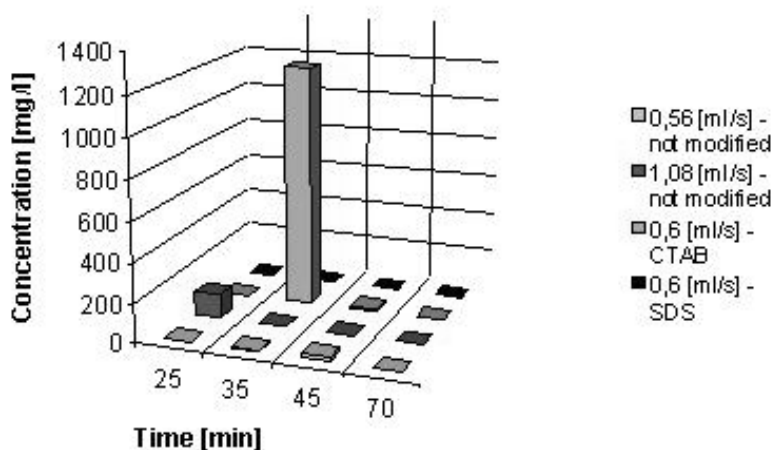


Fig. 6. Changes of Pb²⁺ concentrations in deposit solution 40 [cm] from solution introducing point

Rys. 6. Zmiany stężenia Pb²⁺ w roztworze w złożu 40 cm od punktu w wprowadzenia

The shape and the width of the front of the solution in investigated deposit provide useful information about the affinity of metals to the surface. Width front suggest that the rate of adsorption – desorption reactions is lower than the rate of solution movement and therefore, that the affinity of metal to the deposit surface is high. It should be noticed that desorption reactions are

usually slower than adsorption reactions probably because of sorbat transformations (i.e. conversion from an adsorbed species to a surface precipitates), and due to large activation energies of desorption reactions [9]. According to the results received, in non-modified deposit, breadth of the front of chromium solution was the greatest. These results are compliant with results described by Bartlett and Kimble, who suggested that at low pH Cr(III) is well adsorbed on the negatively charged surfaces, despite that higher pH values usually promote adsorption, while at high values (pH greater than 5.5) chromium precipitate as base or oxide [10]. During these experiments susceptibility of chromium to changes of the conditions in sand deposit was found to be the greatest and susceptibility of lead - the lowest.

4. Conclusions

Cationic surfactants as CTAB are strongly adsorbed to soil minerals (quartz), which are generally negatively charged, and therefore are unsuitable for most remediation systems based on subsurface flushing through contaminated zones [7]. Presence of CTAB in investigated quartz sand deposit resulted in increase of adsorption of metal ions on the deposit surface. Presence of SDS increased mobility of metals more than increase of water flow rate, and significantly decreased adsorption of ions on sand surface. Anionic surfactants are widely used in oil recovery applications, especially due to their low tendency to adsorb, stability at high temperature and pressure and low costs [11]. This study suggests that these surfactants can be also useful in removal of metal contamination. We have determined that mobility of investigated ions in quartz sand increase in order: Ni (II) > Cr (III) > Pb (II) and is enhanced by the presence of anionic surfactant and increasing water flow rate

5. Acknowledgements

ALcontrol Laboratories, United Kingdom, supported this research by rendering its laboratories and analytical facilities accessible. We thank Dr. Kirit Wadhia for supervision on behalf of ALcontrol Laboratories and helpful discussions, as well as all Ecotoxicology Laboratory staff for great every day support during the realization of this project. The authors acknowledge the support of MNiSzW under research grant No: PBZ-KBN-111/T09/2004.

References

1. **Nriagu, J. O., Nieboer E.:** *Chromium in natural and in human environments*. John Wiley and Sons, New York 1988.
2. **Patterson, R. R., Fendorf S., Fendorf M.:** *Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide*. Environ. Sci. Technol. 31: 2039-2044. 1997.

3. **Fendorf, S. E., Zasoski R.J.:** Chromium (III) oxidation by δ - MnO_2 : I. Characterization, Environ. Sci. Technol., 26: 79÷85. 1992
4. **Hill J.S.:** Speciation of trace metals in the environment. Chemical Society Reviews, Vol. 26, 439÷457. 1997.
5. **Stawn G.D., Sparks L.D.:** Effect of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and deposition in soil, Soil Sci. Soc. Am. J., 64, 144÷156. 2000.
6. **Becher, P.:** in *Nonionic Surfactants*. M. J. Schick (Editor) Surfactant Science Series Vol.1, Marcel Dekker, New York, NY 1967.
7. **Pannell D.K, Abriola M.L.:** Surfactant – Enhanced Aquifer Remediation: Fundamental processes and Practical Applications, Elsevier, NY 1998.
8. Alcontrol Laboratories: *Analytical procedures Manual: Controlled Copy No.: 2*; Environmental Instruments; High-level Metal Routine.
9. **McBride M.M.:** *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford University Press. NY 1994.
10. **Bartlett, R.J. Kimble M.J.:** Behavior of chromium in soils: I. Trivalent forms. J. Environ. 5: 379÷383. 1976.
11. **Lake, L.:** *Enhanced Oil Recovery*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ 1989.

Transport jonów metali przez piasek kwarcowy

Streszczenie

Migracja jonów metali przez porowatym ośrodku, utworzony z ziaren mineralnych, ma istotne znaczenie w takich procesach jak ługowanie i biolugowanie oraz w szeregu procesach biogeochemicznych. Transport toksycznych metali w stanowi poważny problem w ochronie środowiska naturalnego i powinien być dokładnie zbadany. W pracy przedstawiono wyniki badań migracji jonów Ni(II), Cr(III) i Pb(II) przez porowaty ośrodek utworzony przez piasek kwarcowy. Doświadczenia zostały przeprowadzone z wykorzystaniem poziomo usytuowanej rury, wypełnionej piaskiem kwarcowym. Powierzchnia ziaren kwarcu była modyfikowana przez działanie kationowego (CTAB) i anionowego surfaktantu. Efektywność migracji jonów przez porowaty ośrodek mineralny była kontrolowana przez analizę profilu stężeń kationu w złożu. Adsorpcja kationowego surfaktantu sprzyja adsorpcji jonów do ziaren kwarcu. Odwrotnie, obecność anionowego surfaktantu sprzyja migracji jonów.

Obecność CTAB w badanym złożu kwarcowym powodowała wzrost adsorpcji adsorpcji jonów metali na powierzchni złoża. Obecność SDS spowodowała wzrost mobilności metali bardziej niż wzrost prędkości przepływu wody i znacząco zmniejszyła adsorpcję jonów na powierzchni piasku. Anionowe surfaktanty są szeroko stosowane do odzysku oleju, przede wszystkim dzięki ich małej tendencji do adsorbowania, stabilności w wysokiej temperaturze i ciśnieniu i niskich kosztach [11]. Badania sugerują, że te surfaktanty mogą być użyteczne w usuwaniu metali. Mobilność badanych metali w piasku kwarcowym wzrasta w kolejności: Ni (II) > Cr (III) > Pb (II) i wpływa na nią obecność anionowych surfaktantów i wzrost przepływu wody.

Vitality and Healthiness of Seeds of Cereal Plants Treated with Plant Extracts

*Bronisława Sas-Piotrowska, Wojciech Piotrowski
Koszalin University of Technology*

1. Introduction

Development of the modern management systems in agriculture is strongly connected with a progress in plant protection methods. Owing to a short-term and effective action of a plant protection chemical they are appreciated in conventional and integrated agriculture. On the other hand they have many defects i.e. high prices of pesticides and cost of their application, the possibility of a resistance developing in target organisms, accumulation of their residues in a plant material and environment, negative effect on beneficial organisms as well as general ecological equilibrium disturbance.

The above mentioned circumstances influence the development of the management systems compatible with requirements of protection of environment and nature. The such system may be the organic agriculture based on sustainable farming. That system can ensure a good fertility and sanitary state of a soil as well as high biological quality of agricultural products and raw materials. Implementing of the system is one of 9 agricultural and environmental packages included in Program of Development of Rural Areas 2007-2013 supported by European Fund for Agricultural Development of Rural Areas (Dz.U.2008, no 34 pos.200; www.doradcaprow.pl/prow/).

The plant protection in organic agriculture is based mainly on preventive measures in the field of crop production and particularly on:

- biodiversity through a right crop rotation, cultivation of mixed crops and intercropping as well as cultivation of plant varieties adjusted to a local environment in order to use of allelopathy phenomenon and giving protection of useful organisms and their refuges;

- rational use of organic manure, strengthening the soil phytosanitary potential and reducing survival rate of pests;
- accurate crop cultivation reducing a weed density being a source of hosts for many pests.

The intervention methods, undertaken only in extremity are based on non-processed mineral and biological chemicals. In Poland there have been registered for organic agriculture 29 plant protection formulations, where the following substances are used: biohumus, chitozan, granulosis virus - CpGV, fungi *Coniothyrium minitans* and *Pythium oligandrum*, extracts from garlic, dried herbs and garlic, grapefruit, extract mixture from garlic and grapefruit, from tissues of *Quercus falcata*, *Opuntia lindheimeri*, *Rhus aromatica*, *Rhizoporia mangle*, oil from oranges, paraffin oil, copper generally in a form of copper oxidchloride, sulfur and compositions of soap, magnesium sulphate and micronutrients (www.ior.poznan.pl/index.php?strona=19).

From the researches on protection of organic crops carried out in 14 European countries under 6-th Framework Program results the evidence of a low efficiency of plant protection methods in control of some pests in these crops. So, in 9 European countries a need to develop the research in this field is pointed out (Kowalska 2006).

The aim of these researches, being a continuation of the earlier ones presented by Sas-Piotrowska et al. (2004) is a search of natural active substances occurring in herb plants most of which produce allelopathic, biocidal or biostatic compounds (Achremowicz, Cież 1992), as well as their use in plant protection.

2. Material and methods

In the *in vivo* carried out experiments the activity of water plant extracts used as a seed dressing on viability and healthiness of three cereal species: *Triticum aestivum* L., *Secale cereale* L., *Triticosecale* Wittm. was evaluated.

The material used in investigations was as follows:

- Water extracts (maceration, infusion) made from different morphological parts of 20 plant species: 1. *Levisticum officinale* L (root); 2. *Coriandrum sativum* L (fruit); 3. *Pinus sylvestris* L. (sprout); 4. *Satureja hortensis* L. (green parts); 5. *Lavandula vera* L. (flower); 6. *Linum usitatissimum* L. (seed); 7. *Quercus robur* L. (bark); 8. *Arctium lappa* L. (root); 9. *Calendula officinalis* L. (flower); 10. *Juglans regia* L. (leaf); 11. *Salix alba* L and *S.purpurea* L. (bark); 12. *Origanum majorana* L. (green parts); 13. *Archangelica officinalis* Hoffm. (root); 14. *Ribes nigrum* L. (leaf); 15. *Camellia sinensis* L. (leaf); 16. *Artemisia absinthium* L. (green parts); 17. *Ver-*

bascum thapsiforme L. (flower); 18. *Hyssopus officinalis* L. (green parts); 19. *Juniperus communis* L. (fruit); 20. *Carum carvi* L. (fruit). The numbering given for the species is the same as on the diagrams. The dried plant material was derived from Zakład Zielarski „Kawon-Hurt”.

Water extracts were prepared as follows:

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

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

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

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

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

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

The results obtained were statistically elaborated with a method of a single variance analysis (P=95%), separately for each cultivated plant, an evaluation criterion and a feature to be observed. The response of the grain plants on the extract tested were compared using the method of linear correlation and of variability coefficients (V%). The significance of correlation coefficients at P=95% were designed with a mark “*” and at P=99% with two marks “**”.

3. Research results

The extracts made from individual plant species and prepared according to different procedures significantly differentiated a germination viability and capacity as well as seeds healthiness of *T. aestivum*, *S. cereale* and *Triticosecale*.

Germination viability

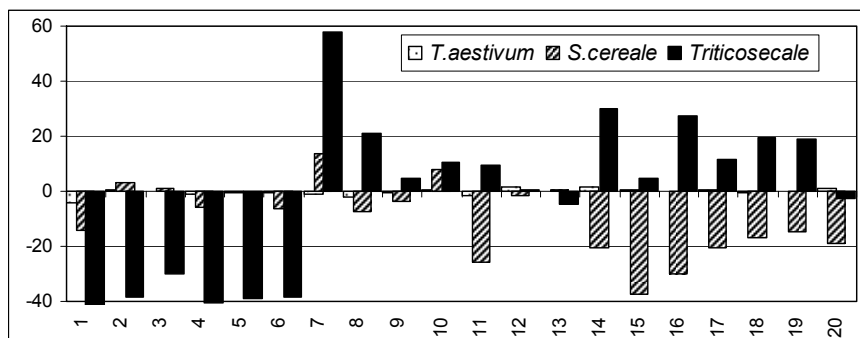
Percent of normally germinated seeds expressed as a deviation from a control amounted: -0.3% (range -8.0% to +2.0%) for *T. aestivum*; -9.9% (range -44.2 to +14.7%) for *S. cereale*; -1.2% (range -46.8 to +69.7%) for *Triticosecale*.

Regardless of a mode of an extract preparation the germination viability was negatively influenced (Fig.1A): ***T. AESTIVUM*** – by 5 extracts (range -4.2 to -0.06%); the germination viability was significantly most strongly inhibited by an extract from a roots of ***L. officinale*** (-4.2%); ***S. CEREALE*** – by 7 extracts (range -37.3 to -0.2%). Significantly most strongly influenced extracts from green parts of ***A. absinthium*** (-30.1%), bark of ***S. alba*** and ***S. purpurea*** (-25.7%), leaves of ***R. nigrum*** and flowers of ***V. thapsiforme*** (-20.7%); **TRITICOSECALE** – by 4 extracts (range -40.6 to -2.5%). The germination viability was significantly most strongly inhibited by extracts from roots of ***L. officinale*** (-45.1%), green parts of ***S. hortensis*** (-40.6%), flowers of ***L. vera*** (38.9%), fruits of ***C. sativum*** (-38.7%), seeds of ***L. usitatissimum*** (-38.4%) and sprouts of ***P. sylvestris*** (-30.0%).

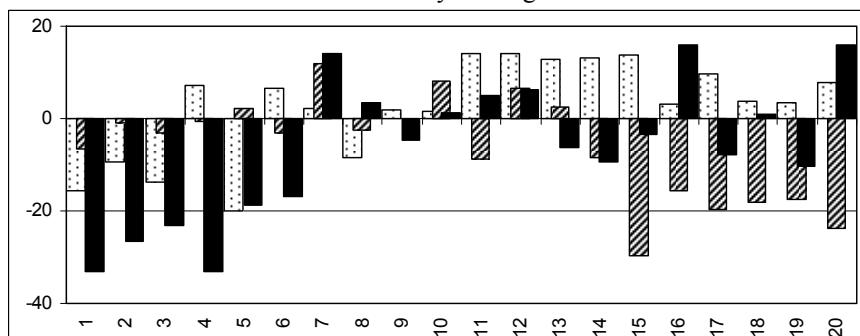
The germination viability of grain plants tested was inhibited in a different degree by an extract from a roots of ***L. officinale***, green parts of ***S. hortensis***, flowers of ***L. vera*** and seeds of ***L. usitatissimum***, and stimulated by an extracts from leaves of ***J. regia***.

The germination viability of seeds was stimulated by:

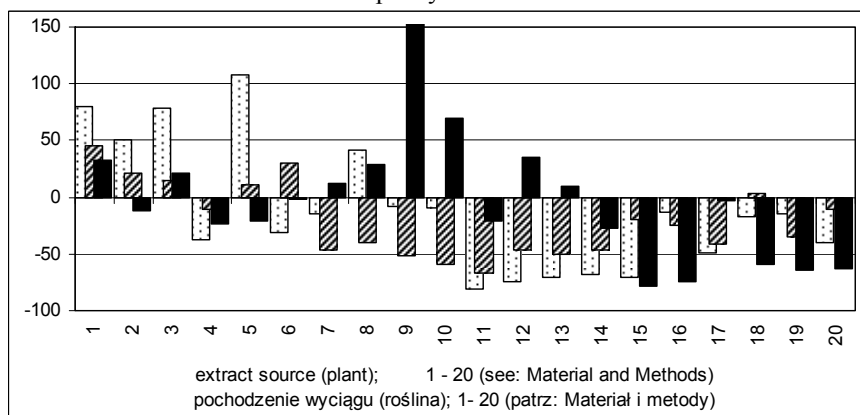
- ***T. AESTIVUM*** - by 50% of plants extracts tested. Their activity was however under a limit of an error of a control variant. Among those most favourably influenced the germination extracts from green parts of ***O. majorana*** (1.5%) and leaves of ***R. nigrum*** (1.4%);
- ***S. CEREALE*** - was significantly most strongly stimulated by an extracts from bark of ***Q. robur*** (13.5%);
- **TRITICOSECALE** - was significantly most strongly stimulated by an extracts from bark of ***Q. robur*** (57.7%), leaves of ***R. nigrum*** (30.3%), green parts of ***A. absinthium*** (27.2%), roots of ***A. lappa*** (21.0%) as well extracts by green parts of ***H. officinalis*** and fruits of ***J. communis*** (ok.19.0%).



A. Germination viability – energia kiełkowania



B. Germination capacity – zdolność kiełkowania



C. Infected seeds – porażenie nasion

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

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

Regardless of an extract source (plant), the germination viability of seeds of *T. aestivum* was inhibited by maceration (-0.8%), when the activity of the infusion was under an error of a control variant. A germination of *S. cereale* was inhibited by an maceration (-13.5%), as well as by infusion (-6.3%). In a case of *Triticosecale* an average activity of maceration and infusions was under an error of a control variant.

Significant was also an interaction between source × preparation mode of the extracts, however the conformity of response of investigated cereal plants on the extracts used was non significant (wheat × rye $r=0.119$; wheat × triticale $r=0.189$; rye × triticale $r=-0.145$; critical value of correlation coefficient r for number of observations $N=20$ and significance level $P=95\%$ amount to 0.443). It indicates that a interaction significance resulted from an extent of reaction of cereal plants on used extracts as well as from its direction.

So, the germination viability of seeds was significantly most strongly inhibited (Fig. 2): **T. AESTIVUM** – by macerations from roots of *L. officinale* (-8.5%) and bark of *S. alba* and *S. purpurea* (-3.2%). The negative impact of remaining 10 macerations and 7 infusions was under a limit of a control error; **S. CEREALE** – by maceration from bark of *S. alba* and *S. purpurea* (-44.2%), infusion from green parts of *A. absinthium* (-39.0) and maceration and infusion from leaves of *C. sinensis* (-35.5%; -39.9%). Moreover significantly negatively influenced the germination viability 7 macerations and 3 infusions made from other plants; **TRITICOSECALE** – by macerations and infusions from roots of *L. officinale* (-46.8; -43.4%), fruits of *C. sativum* (-44.0; -33.3%), green parts of *S. hortensis* (-42.9; -38.4%) and from seeds of *L. usitatissimum* (-42.9; -33.9%). Aside from that, a negative impact was shown by 5 macerations and 4 infusions made from other plants.

The germination viability of seeds was stimulated:

- **T. AESTIVUM** - by 8 macerations i 13 infusions, especially by infusion from green parts of *A. absinthium* and maceration from leaves of *R. nigrum*. Their activity was between the limits of a control error.
- **S. CEREALE** – significantly favourably influenced by maceration and infusion from a bark of *Q. robur* (12.4; 14.7%). Positively, but non significantly influenced the germination 2 maceration and 6 infusion from another plants, especially from leaves of *J. regia* and sprouts of *P. sylvestris* (+11.2%);
- **TRITICOSECALE** – was significantly stimulated by a macerations and infusions from bark of *Q. robur* (69.7; 45.6%), leaves of *R. nigrum* (32.8; 27.7%) and macerations from roots of *A. lappa* (36.1%), green parts of *H. officinalis* (35.6%) and green parts of *A. absinthium* (30.5%).

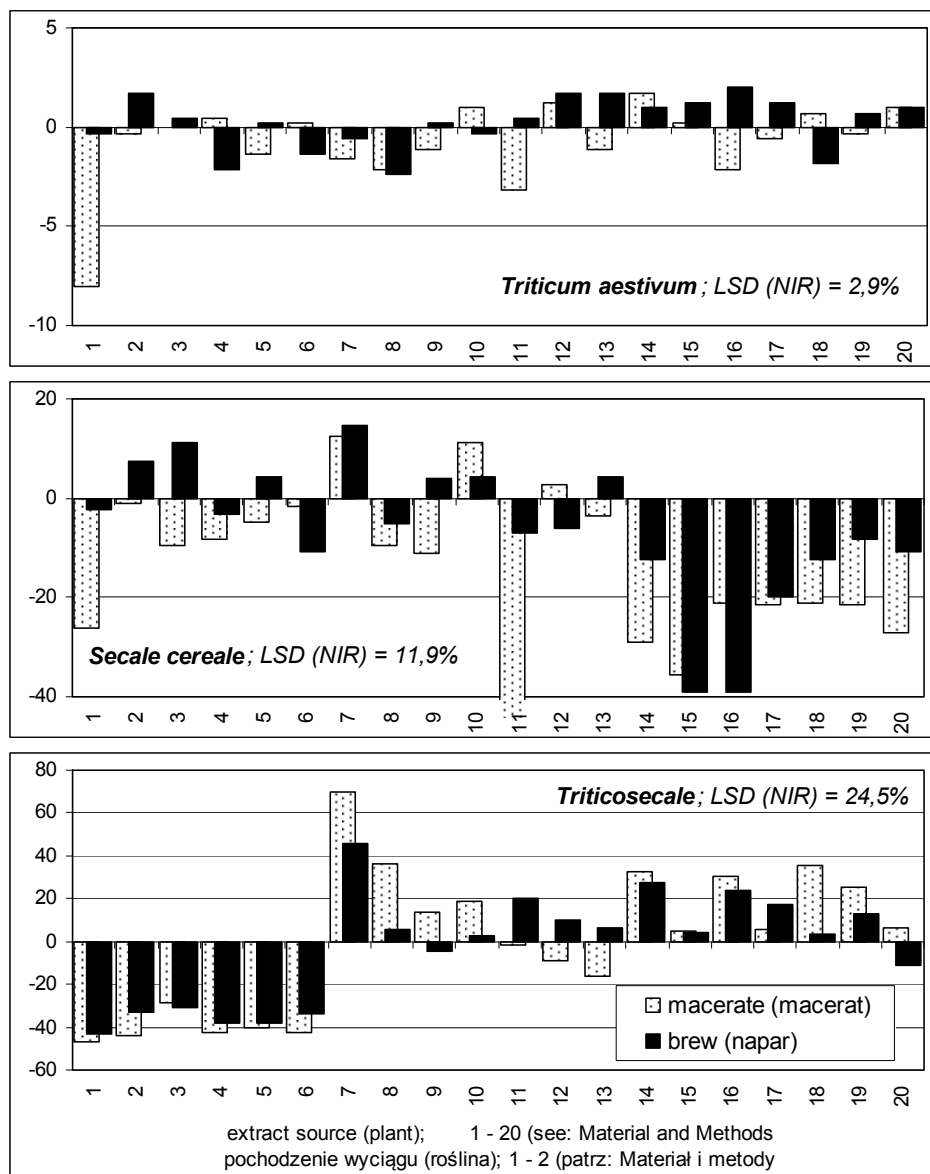


Fig. 2. Seeds vitality depending on a source and a preparation mode of the extracts (I time; number of normally germinated seeds – deviation from control in %)

Rys. 2. Żywotność nasion w zależności od pochodzenia i sposobu przygotowania wyciągów (I termin; liczba nasion normalnie kiełkujących – odchylenie od kontroli w %)

The impact of used extracts on germination viability and capacity of grain seeds was reciprocally positively correlated. Values of correlation coefficients amounted 0.496* for *T. aestivum*; 0.864** for *S. cereale* 0.798** for *Triticosecale*. Also a variability (V%) of grain plant reaction on the investigated extracts was slight and oscillated from 1.85% for *T. aestivum* to 16.6% for *S. cereale* and 29.85% in case *Triticosecale*.

Germination capacity

In a case of germination capacity a percent of normally germinated seeds expressed as a deviation from a control amounted: 2.4% (range from -24.5 to +15.3%) for *T. aestivum*; -6.4% (range from -33.0 to +12.7%) for *S. cereale*; -6.5% (range from -42.4 to +21.8%) for *Triticosecale*.

Regardless of a mode of an extract preparation, the germination viability of grain plants was significantly most strongly inhibited by (Fig.1B): **T. AESTIVUM** – 5 extracts (range from -19.9 to -8.3%), it was: extracts from flowers of *L. vera* (-19.9%), roots of *L. officinale* (-15.6%), sprouts of *P. sylvestris* (-13.7%), fruits of *C. sativum* (-9.4%) and roots of *A. lappa* (-8.3%); **S. CEREALE** – 8 extracts (range from -29.7 to -0.5%), it was extracts from leaves of *C. sinensis* (-29.7%), fruits *C. carvi* (-23.7%), flowers *V. thapsiforme* (-19.8%), green parts of *H. officinalis* (-18.2%), fruits of *J. communis* (-17.3%) and green parts of *A. absinthium* (-15.6%); **TRITICOSECALE** – 6 extracts (range from -33.2 to -16.8%). Germination of seeds was inhibited by extracts from green parts of *S. hortensis* (-33.2%), roots of *L. officinale* (-33.0%), fruits of *C. sativum* (-26.5%), sprouts of *P. sylvestris* (-23.1%), flowers of *L. vera* (-18.6%) and seeds of *L. usitatissimum* (-16.8%).

A significantly stimulating effect on germination capacity showed however:

- **T. AESTIVUM** – 9 extracts (range from +1.5 to +14.1%), especially extracts from bark of *S. alba* and *S. purpurea* and green parts of *O. majorana* (+14.1%), leaves of *C. sinensis* (+13.78%), leaves of *R. nigrum* (+13.2%), roots of *A. officinalis* (+12.8%);
- **S. CEREALE** – extracts from bark of *Q. robur* (+11.9%) and leaves of *J. regia* (+8.1%);
- **TRITICOSECALE** – extracts from fruits of *C. carvi* (+16.1%), green parts of *A. absinthium* (+15.9%) and bark *Q. robur* (+14.0%).

Regardless of an extract source (plant), the germination capacity of seeds of *S. cereale* and *Triticosecale* was inhibited by both kinds of water extracts, when an infusion had a stimulating effect. A germination of *T. aestivum* seeds was significantly stimulated by maceration.

The analysis carried out revealed that beside of a proved interaction between a source of an extract and preparation mode, a significantly consistent reaction was observed only between *T. aestivum* a *Triticosecale* ($r=0.429^{**}$). The impact of extracts on germination capacity of *T. aestivum* \times *S. cereale* and *S. cereale* \times *Triticosecale* was different, both in respect of intensity and a direction of response.

So, most significantly the germination capacity was reduced by (Fig.3): **T. AESTIVUM** – macerations and infusions from roots of *L. officinale* (-19.5; -11.4%) and flowers of *L. vera* (-15.5; -24.5%) as well as infusions from sprouts of *P. sylvestris* (-20.4%) fruits of *C. sativum* (-14.7%); **S. CEREALE** – macerations and infusions from leaves of *C. sinensis* (-26.5; -33.0%), fruits of *C. carvi* (-29.6; -17.9%), flowers of *V. thapsiforme* (-16.5; -23.0%), green parts of *H. officinalis* (-21.6; -14.8%), green parts of *A. absinthium* (-18.6; -12.7%) and macerations from fruits of *J. communis* (-25.8%) and bark of *S. alba* and *S. purpurea* L (-20.2%); **TRITICOSECALE** – macerations and infusions from green parts of *S. hortensis* (-30.6; -35.9%), roots of *L. officinale* (-42.4; 23.7%), fruits of *C. sativum* (-27.8; -25.3%), sprouts of *P. sylvestris* (22.1; -24.1%), flowers of *L. vera* (-15.2; -22.1%), seeds of *L. usitatissimum* (-18.0; -15.6%) and maceration from fruits of *J. communis* (-20.0%) and infusion from leaves of *C. sinensis* (-19.6%).

Most favourably influenced the germination capacity of seeds of:

- **T. AESTIVUM** – macerations and infusions from bark of *S. alba* and *S. purpurea* L (+13.8; +14.4%), leaves of *C. sinensis* (+14.1; +13.2%), macerations from leaves of *R. nigrum* (+14.7%) and flowers of *V. thapsiforme* (+13.5%) and infusion from green parts of *O. majorana* (+15.3%);
- **S. CEREALE** – maceration and infusion from bark of *Q. robur* (+11.0; +12.7%) and maceration from leaves of *J. regia* (+11.3%);
- **TRITICOSECALE** – macerations from fruits of *C. carvi* (+21.8%), bark of *Q. robur* (+19.3%) and green parts of *A. absinthium* (+17.7).

Healthiness

The influence of infusions upon healthiness of cereal seeds was more differentiated than that on germination viability and capacity. The variability coefficients (V%) amounted 66.8% (wheat); 44.1% (rye) and 104.7% (triticale). Furthermore their impact on a number of infected seeds and on a germination viability and capacity (number of normally germinated seeds) was different. The correlation coefficients amounted respectively -0.860** and -0.999** for *T. aestivum*; -0.081 and -0.130 for *S. cereale*; -0.005 and -0.061 for *Triticosecale*.

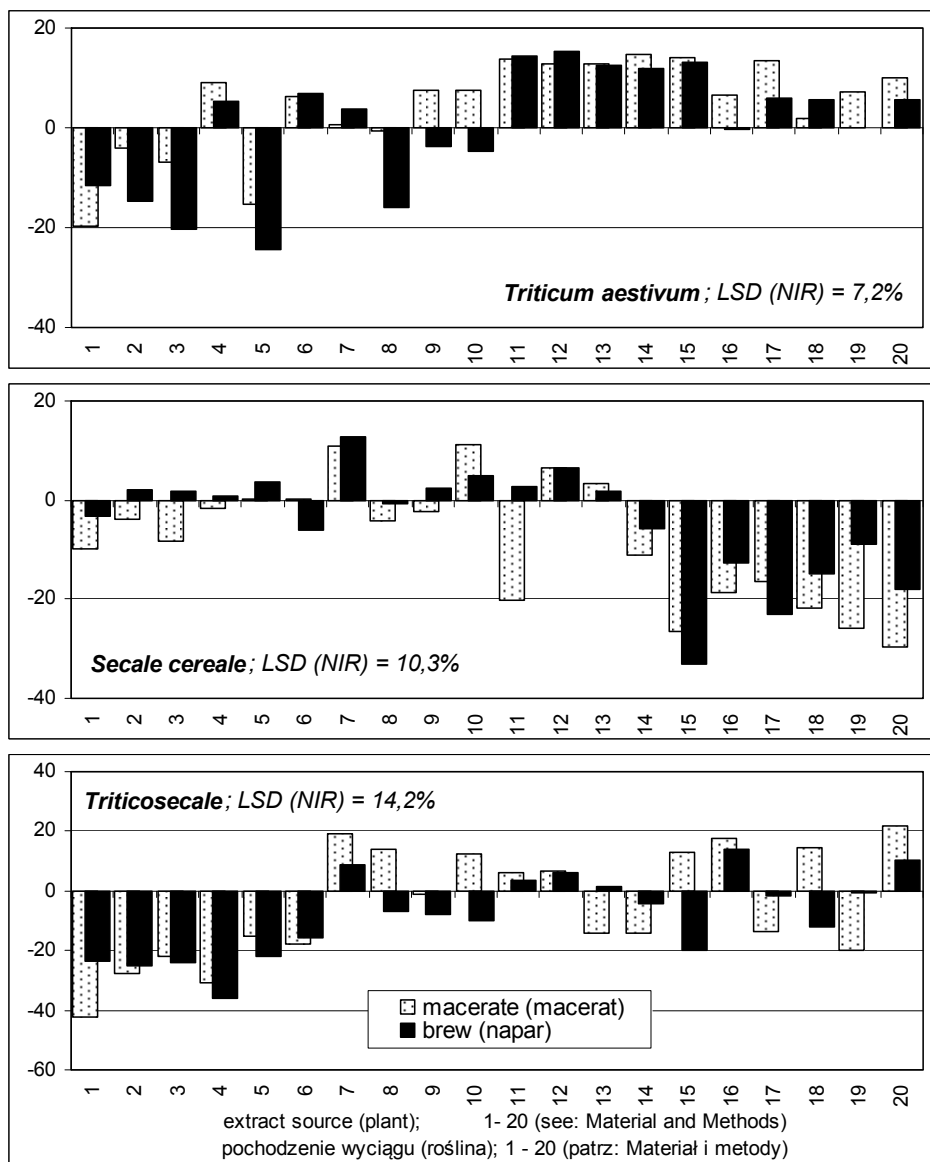


Fig. 3. A seeds vitality depending on a source and a preparation mode of the extracts (II time; a number of normally germinated seeds – deviation from control in %)

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

In a case of healthiness a percent of infected seeds expressed as a deviation from a control amounted in average: -11.9% (range from -80.8 to +107.7%) for *T. aestivum*; -21.1% (range from -66.7 to +45.0%) for *S. cereale*; -4.6% (range from -78.5 to +155.1%) for *Triticosecale*.

Regardless of a preparation mode an increase of a number of infected seeds was significantly caused by (fig.1C): **T. AESTIVUM** – 5 extracts. It was extracts from flowers of *L. vera* (+107.7%), roots of *L. officinale* (+80.1%), sprouts of *P. sylvestris* (+78.5%), fruits of *C. sativum* (+50.9%) and roots *A. lappa* (+41.0%); **S. CEREALE** – 2 extracts: extract from roots of *L. officinale* (+45.8%) and from seeds of *L. usitatissimum* (+30.6%); **TRITICOSECALE** – 5 extracts, made from flowers of *C. officinalis* (+155.1%), leaves of *J. regia* (+69.2%), green parts of *O. majorana* (+34.7%), roots of *L. officinale* (+32.3%) and from roots of *A. lappa* (+28.7%). The number of infected seeds of three cereal plants was increased in a small or greater degree by extracts from roots of *L. officinale* and sprouts of *P. sylvestris*.

The number of infected seeds was reduced however most strongly by:

- **T. AESTIVUM** – extracts from 7 plant species. It was extracts from roots of *S. alba* and *S. purpurea* (-80.8%), green parts of *O. majorana* (-73.9%), roots of *A. officinalis*, leaves of *C. sinensis* (-70.1%) and leaves of *R. nigrum* (-68.6%), flowers of *V. thapsiforme* (-48.7), fruits of *C. carvi* (-39.5%) and seeds of *L. usitatissimum* (-31.0%);
- **S. CEREALE** – extracts from 8 extracts, especially from bark of *S. alba* and *S. purpurea* (-66.7%), leaves of *J. regia* -59.7%), flowers of *C. officinalis* (-51.4%), roots of *A. officinalis* (-50.0%), bark of *Q. robur*, green parts of *O. majorana* and leaves of *R. nigrum* (-45.8%) ;
- **TRITICOSECALE** – 5 extracts, namely from leaves of *C. sinensis* (-78.6%), green parts of *A. absinthium* (-74.9%), fruits of *J. communis* and *C. carvi* (-64.3% and -63.1% respectively), green parts of *H. officinalis* (-59.5%).

In a case of *S. cereale* both a maceration (-15.8%) and an infusion (-26.6%) (regardless of a source) reduced significantly a number of infested seeds, while an infection of seeds of *T. aestivum* was reduced only by maceration (-23.7%).

It was proved also a diverse influence of the extracts upon a healthiness of seeds of cereal plants depending on a source and preparation mode of the extracts. The significantly consistent response was observed only in a case of *T. aestivum* and *S. cereale* ($r=0.512^*$).

It was accompanied by that fact (fig.4) that significantly negatively on healthiness of seeds influenced: **T. AESTIVUM** – 3 macerations and 5 infusions, especially macerations and infusions from flowers of **L. vera** (+85.4; +129.9%), roots of **L. officinale** (+103.8; +56.3%), sprouts of **P. sylvestris** (+36.4; +120.7%) and infusions from fruits of **C. sativum** (+80.8%) and roots of **A. lappa** (+77.8%); **S. CEREALE** – macerations from two plant species, namely from roots of **L. officinale** (+72.2%) and flowers of **L. vera** (+38.9%); **TRITICOSECALE** – 2 macerations and 5 infusions. It was: maceration and infusion from flowers of **C. officinalis** (+226.7; +83.5%), maceration from roots of **L. officinale** (+50.1%) as well as infusions from leaves of **J. regia** (+147.9%), sprouts of **P. sylvestris**, green parts of **O. majorana** (+52.5%) and roots of **A. lappa** (+47.8%).

Similarly a number of infected seeds were reduced by:

- **T. AESTIVUM** - 8 macerations and 5 infusions: especially from macerations and infusions from bark of **S. alba** and **S. purpurea** (-81.6; -80.1%), green parts of **O. majorana** (-69.3; -78.5%), roots of **A. officinalis** (-73.9; -66.3%), leaves of **C. sinensis** (-70.9; 69.3%), leaves of **R. nigrum** (-72.4; -64.7%) and macerations from flowers of **V. thapsiforme** (-67.8%) and fruits of **C. carvi** (-52.5%);
- **S. CEREALE** – 9 macerations and 9 infusions. Most favorably influenced the healthiness of seeds macerations and infusions from bark of **S. alba** and **S. purpurea** (-61.1; -72.2%), leaves of **J. regia** (-69.4; -50.0%), flowers of **C. officinalis** (-4.4; -58.3%), roots of **A. officinalis** (-55.6; -44.4%), bark of **Q. robur** (-47.2; -44.4%), green parts of **O. majorana** (-44.4; -47.2%) and infusion from flowers of **V. thapsiforme** (-52.8);
- **TRITICOSECALE** – 5 macerations and 7 infusions, especially from leaves of **C. sinensis** (-71.4; 85.7%), green parts of **A. absinthium** (-73.8; -76.2%), fruits of **J. communis** (-54.7; -73.8%), fruits of **C. carvi** (-64.3; -61.9%), green parts of **H. officinalis** (-52.3; -66.6%) and infusion from leaves of **R. nigrum** (-54.7%).

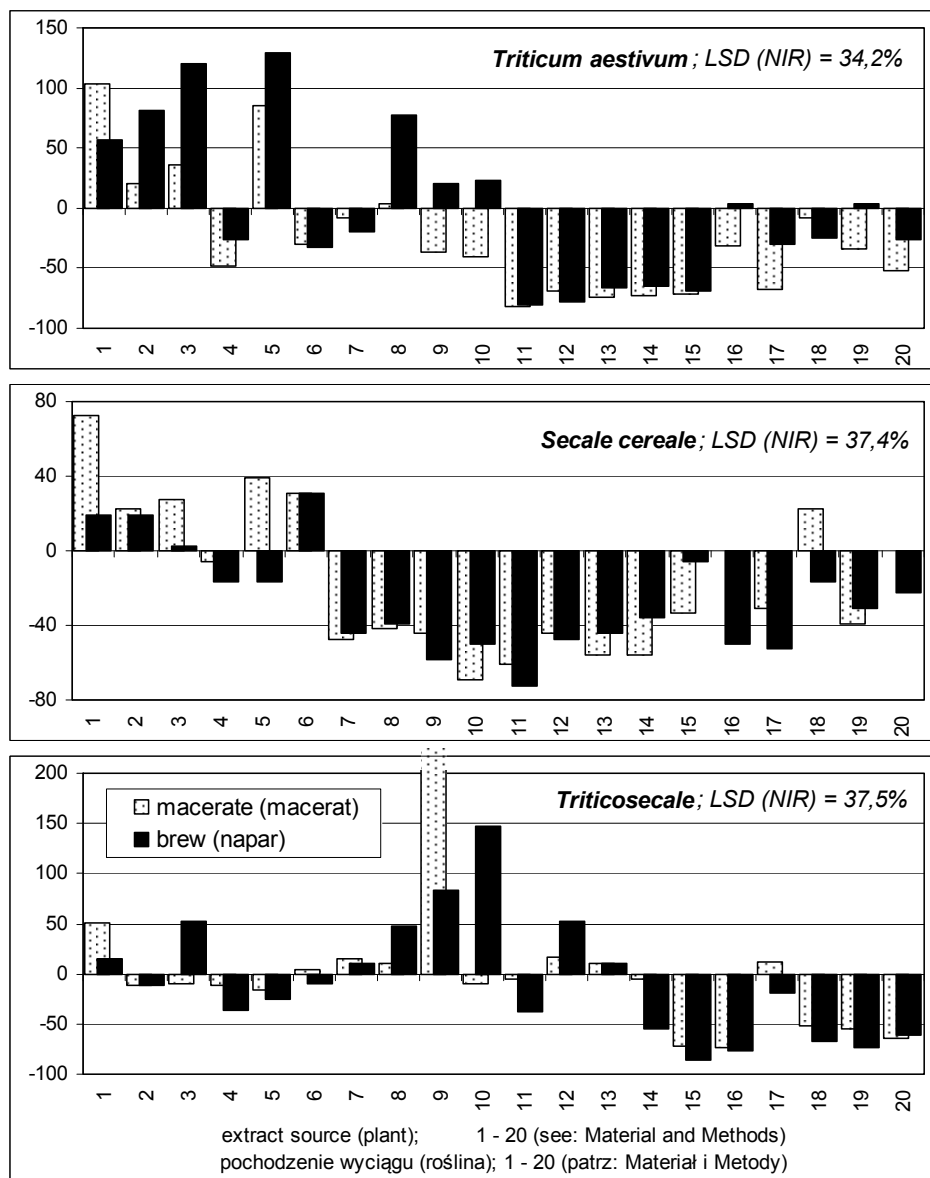


Fig. 4. A seeds healthiness depending on a source and a preparation mode of the extracts (number of infested seeds – deviation from control in %)

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

4. Discussion

The subject literature contains many contributions on the use of bioactive substances contained in herbal plants in management of insect pests (Achremowicz, Cież 1992, Kmitowa et al. 1997, Banaszak, Jagusz 1999, Dankowska, Robak 2006, Pisarek 2006, Górski, Piątek 2008, Tomczyk et al. 2008). The contributions on use of these substances to control of plant pathogens are not so numerous. Moreover, they are focused mainly on *in vitro* researches and carried out on a small number of herbal plants and plant pathogens.

The functioning and activity of the bioactive substances differ depending on their origin i.e. species of herbal plant, a preparation mode as well as on a protected crop and the plant pathogen. In a case of seed dressing formulations made from plant extracts there is essential not only a healthiness of seeds and sprouts but also their vitality i.e. – the germination viability and capacity.

Stompór-Chrzan (2002) has revealed that a dried fruits of *Coriandrum sativum* and green parts of *Satureja hortensis* given to a substratum stimulated as regard to a control the seed germination of *Cucumis sativus*. It was on a level of 83.3% and 79.2 %. The plant healthiness was also higher. The similar results were obtained by the same author (2003) by seed dressing of *Pisum sativum* with extracts from leaves of *Ribes nigrum* and from bark of *Aesculus hippocastanum*. These extracts stimulated seed germination and reduced fungal root rot infection.

The extracts made from some plants may however restrict the vitality of treated seeds. For instance Panasiewicz et al. (2007) have proved that seeds of *Avena sativa*, *Triticale* and *Secale cereale* treated with Vitavax 200 FS and *Triticale* and *Zea mays* treated with Bioczys BR did not meet a minimal germination capacity. In turn the seed germination capacity of *Daucus carota* was restricted by 0.1 % solution of oils from basil and thyme (Dorna et al. 2008).

The similar different effect of some extracts on vitality of cereal seeds were observed in our earlier researches. For instance the seed longevity of Akt variety of *Avena sativa* was stimulated by extracts from *Melissa officinalis* and *Satureja hortensis* and inhibited by extracts from *Urtica dioica* and *Lavandula vera*. The seed longevity of Bajka variety was stimulated however by extracts from *Taraxacum officinale* and *Matricaria chamomilla*, and inhibited by extracts from *Melissa officinalis* and *Levisticum officinale* (Sas-Piotrowska et al. 2005).

However a vitality of seeds of *Triticum aestivum* was stimulated by infusions from *Aesculus hippocastanum*, *Saponaria officinalis*, *Allium sativum* and *Mentha piperita*, of *Secale cereale* – by infusions from *Crataegus oxyantha* and *Zea mays* and macerations from *Taraxacum officinale* and *Frangula alnus* and of *Triticosecale* – by infusions from *Zea mays*, *Melissa officinalis* and *Frangula alnus* (Sas-Piotrowska et al. 2004). Negatively on a vitality and heal-

thiness of seeds of investigated cereal plants influenced macerations from *Sambucus nigra* and *Rosa canina*.

In the presented own researches there was observed that: a germination viability and capacity of *Triticum aestivum* was stimulated by extracts from leaves of *Ribes nigrum* and green parts of *Origanum majorana*; of *Secale cereale* – by extracts from bark of *Quercus robur* and leaves of *Juglans regia* and of *Triticosecale* – by extracts from bark of *Quercus robur* and green parts of *Artemisia absinthium*. A vitality of cereal plants was also stimulated by macerations: from a bark of *Salix alba* and *S.purpurea*, and sprouts of *Pinus sylvestris*. Germination vitality of *T.aestivum* was reduced by macerations and infusions from roots of *Levisticum officinale*; *S.cereale* – maceration from bark of *Salix alba* and *S.purpurea*; *Triticosecale* – macerations and infusions from green parts of *Satureja hortensis*, roots of *Levisticum officinale*, fruits of *Coriandrum sativum*, sprouts of *Pinus sylvestris*, flowers of *Lavandula vera* and seeds of *Linum usitatissimum*.

Piotrowski et al. (1995) assessing *in vitro* the bioactivity of 106 plant extracts in relation to 5 fungi species have revealed that their fungistatic activity depended on a extract source and a fungus species being tested. None of the tested extracts had restricted in 100 % the spores germination although the modifications of infection hyphae were visible.

On the other hand Stompor-Chrzan (2003) found that from among 22 plant extracts about 33 % revealed *in vitro* fungistatic properties in relation to *Alternaria alternata*. There were first of all the extracts from *Satureja hortensis*, *Levisticum officinale*, *Archangelica officinalis*, *Coriandrum sativum*, *Ribes nigrum*, *Populus tremula* and *Pinus sylvestris*. Masny et al. (2006) observed however that from among 16 plant extracts germination of conidia spores of *Venturia inequalis* was hampered by extracts from *Rubus sp.*, *Lavandula vera*, *Ribes nigrum*, *Artemisia absinthium* and *Hypericum perforatum*.

Also in the own researches it was proved that the healthiness of the seeds of different cereal species or their cultivars treated with the extracts from different herbal plants may be diverse. The seed infection of Akt variety of *Avena sativa* L. was most strongly reduced by infusions from *Mentha piperita* and *Melissa officinalis* as well by macerations from *Mentha piperita* and *Levisticum officinale* while for Bajka variety those were infusions from *Lavandula vera* and *Coriandrum sativum* as well as macerations from *Satureja hortensis* and *Linum usitatissimum* (Sas-Piotrowska et al. 2005). However the seed infection of Akt variety was stimulated by infusions from *Artemisia vulgaris* and *Crataegus oxyacantha* and macerations from *Urtica dioica* and *Rosa canina*,

and of Bajka variety by infusions from *Rosa canina* and *Matricaria chamomilla* as well as macerations from *Urtica dioica* and *Artemisia vulgaris*.

A healthiness of seeds another plants of wheat was improved in general by the same extracts which influenced positively on vitality of the seeds. There were in a case of *T. aestivum* infusions from *Aesculus hippocastanum* and *Saponaria officinalis*, maceration from *Betula verrucosa*; of *S. cereale* – maceration from *Taraxacum officinale*, infusion from *Crataegus oxyacantha* and *Frangula alnus*; and of *Triticosecale* – macerations from *Taraxacum officinale*, *Inula helenium* and *Crataegus oxyacantha* (Sas-Piotrowska et al. 2004).

Regardless of a preparation mode an increase of a number of infected seeds of *T. aestivum* was caused by extracts from fruits of *Rosa canina* and from flowers of *Sambucus nigra*. In a case of *S. cereale* it was extracts from roots of *Saponaria officinalis* and from fruits of *Rosa canina*, and of *Triticosecale* – from roots of *Saponaria officinalis* and from leaves of *Urtica dioica*.

Kaczmarek-Cichosz and Sas-Piotrowska (2008) had proved however that seed infection of *Hordeum vulgare* was most strongly restricted by extracts from roots of *Arctium lappa*, seeds of *Linum usitatissimum*, green parts of *Hysopus officinalis* and *Origanum majorana*.

In the presented researches a number of infested seeds of *T. aestivum* was increased by extracts from a bark of *Salix alba* and *S. purpurea*; green parts of *Origanum majorana*, leaves of *Camellia sinensis* and leaves of *Ribes nigrum*; *S. cereale* – extracts from a bark of *Salix alba* and *S. purpurea*, leaves of *Juglans regia*; bark of *Quercus robur* and parts of *Origanum majorana*; *Triticosecale* – extracts from leaves of *Camellia sinensis*, green parts of *Artemisia absinthium* and leaves of *Ribes nigrum*.

Significantly negatively healthiness of seeds influenced: *T. aestivum* – macerations and infusions from flowers of *Lavandula vera*, roots of *Levisticum officinale*, sprouts of *Pinus sylvestris*; *S. cereale* – macerations from roots of *Levisticum officinale*; *Triticosecale* – maceration and infusion from flowers of *Calendula officinalis*, as well as infusions from leaves of *Juglans regia* and sprouts of *Pinus sylvestris*.

As it results from literature and from experiments carried out the effect of plant extracts is differentiated and depends on abiotic and biotic environmental factors; their preparation is very laborious, the assessment is not always reliable and their bioactivity is often insufficient. All this is a cause of still very restricted use of the bioformulations based on plant extracts in plant protection practice, what was earlier reported by Orlikowski et al.(2002).

5. Conclusions

1. A vitality and a healthiness of the seeds depended both from a species of a cereal plant and from an extract source (plant species) and the way of its preparation.
2. A germination viability and capacity of *T.aestivum* was stimulated by extracts from leaves of *Ribes nigrum* and green parts of *Origanum majorana*; of *S. cereale* – by extracts from bark of *Quercus robur* and leaves of *Juglans regia* and of *Triticosecale* – by extracts from bark of *Quercus robur* and green parts of *Artemisia absinthium*. A vitality of cereal plants was also stimulated by macerations: from a bark of *Salix alba* and *S.purpurea*, and sprouts of *Pinus sylvestris*.
3. A number of infested seeds and emerging cereal plants were improved in general by the same extracts which influenced positively on vitality of the seeds. There were in a case of *T. aestivum* extracts from a bark of *Salix alba* and *S.purpurea*; green parts of *Origanum majorana*, leaves of *Camellia sinensis* and leaves of *Ribes nigrum*; *S.cereale* – extracts from a bark of *Salix alba* and *S.purpurea*, leaves of *Juglans regia*; bark of *Quercus robur* and parts of *Origanum majorana*; *Triticosecale* – extracts from leaves of *Camellia sinensis*, green parts of *Artemisia absinthium* and leaves of *Ribes nigrum*.

References

1. **Achremowicz J.A., Cież W.:** *Ekstrakty roślinne jako naturalne pestycydy do zwalczania mszyc*. Materiały XXXII Sesji Nauk. IOR, II, 242-248. 1992.
2. **Banaszak H., Jagusz M.:** *Nematocydowe właściwości Sincocinu Al – nowego wyciągu roślinnego*. Progress in Plant Protection, 39 (1), 154-159. 1999.
3. **Dankowska E., Robak M.:** *Wpływ naparów roślinnych na żerowanie pomrowika malego *Deroceras laeve* (Müll)*. Progress in Plant Protection, 46 (2), 338-341. 2006.
4. **Dorna H., Górski R., Szopińska D., Tylkowska K.:** *Zdrowotność nasion marchwi traktowanych naturalnymi olejkami eterycznymi*. Materiały XLVIII Sesji Nauk. IOR, Streszczenia, 71. 2008.
5. **Górski R., Piątek H.:** *Skuteczność działania naturalnych olejków eterycznych w zwalczaniu przędziorka chmielowca (*Tetranychus urticae* Koch) występującego na fasoli karłowej*. Materiały XLVIII Sesji Nauk. IOR, Streszczenia, 365. 2008.
6. **Karczmarek-Cichosz R., Sas-Piotrowska B.:** *Zaprawy biologiczne a reakcja na nie roślin zbożowych*. Materiały XLVIII Sesji Nauk. IOR, Streszczenia, 240-241. 2008.
7. **Kmitowa KJ., Augustyniak A., Bajan C.:** *A response of entomopathogenic fungi to plant extracts*. Pol. Ecol. Stud., 23, 3-4, 171-185. 1997.

8. **Kowalska J.:** *Metody ochrony roślin przed szkodnikami stosowane w wybranych uprawach ekologicznych w Europie.* W monografii PIMR w Poznaniu nt. Wybrane zagadnienia ekologiczne we współczesnym rolnictwie, tom 3, 35-43. 2006.
9. **Masny S., Mikiciński A., Berczyński S.:** *Efektywność ekstraktów roślinnych w ograniczaniu kiełkowania zarodników konoidalnych grzyba *Venturia inaequalis* (Cooke) G.Wint.* Progress in Plant Protection, 46 (2), 645-649. 2006.
10. **Orlikowski L.B., Skrzypczak C., Wojdyła A., Jaworska-Marosz A.:** *Wyciągi roślinne i mikroorganizmy w ochronie roślin przed chorobami.* Zeszyty Naukowe AR Kraków, s. Sesje Naukowe 82, 19-32. 2002.
11. **Panasiewicz K., Koziara W., Sulewska H., Skrzypczak W.:** *Wpływ biologicznych i chemicznych zapraw nasiennych na parametry wigorowe ziarna zbóż.* Progress in Plant Protection, 47 (2), 235-238. 2007.
12. **Pisarek M.:** *Oddziaływanie wodnych wyciągów i naparów z korzeni wybranych roślin zielarskich na żerowanie ślimaków nagich z rodzaju *Arion*.* Progress in Plant Protection, 46 (2), 334-337. 2006.
13. **Piotrowski W., Sas-Piotrowska B., Wyrostkiewicz K., Czajkowski P.:** *Wpływ wyciągów roślinnych na kiełkowanie zarodników niektórych gatunków grzybów patogenicznych dla roślin.* Zeszyty Naukowe ATR 190 - Rolnictwo (36), 139-145. 1995.
14. **Sas-Piotrowska B., Piotrowski W., Kaczmarek-Cichosz R.:** *Plant Extracts and their Influence on Some Properties of Seeds of Cultivated Plants – Grain Plants.* Annual Set The Environment Protection, 6, 77-89. 2004.
15. **Sas-Piotrowska B., Piotrowski W., Kaczmarek-Cichosz R.:** *Longevity and healthiness of oat (*Avena sativa* L.) seeds treated with plant extracts.* Journal of Plant Protection Research, 45, 3, 181-193. 2005.
16. **Stompor-Chrzan E.:** *Wzrost i zdrowotność siewek ogórka na podłożu z wermikompostami i surowcami zielarskimi.* Zeszyty Naukowe AR w Krakowie, 387, 111-113. 2002.
17. **Stompor-Chrzan E.:** *Zróźnicowanie oddziaływania ekstraktów roślinnych na wzrost grzybni *Alternaria alternate* (Fr.) Keissler.* Progress In Plant Protection, 43 (2), 947-950. 2003.
18. **Stompor-Chrzan E.:** *Ekstrakty i proszki roślinne jako naturalne zaprawy stosowane w ochronie grochu (*Pisum sativum* L.) przed zgorzelą siewek.* Folia Horticulturae 1, Supplement, 550-552. 2003.
19. **Tomczyk A., Kropczyńska D., Ptak A.:** *Wykorzystanie ekstraktów z liści kasztanowców do badań nad akceptacją roślin przez szrotówka kasztanowcowiaczka.* Materiały XLVIII Sesji Nauk. IOR, Streszczenia, 294. 2008.
20. www.doradcaprow.pl/prow/
21. www.ior.poznan.pl/index.php?strona=19

Żywotność i zdrowotność nasion roślin zbożowych traktowanych wyciągami roślinnymi

Streszczenie

Celem prezentowanych doświadczeń było określenie wpływu wyciągów roślinnych na żywotność i zdrowotność nasion *Triticum aestivum* L., *Secale cereale* L., *Triticosecale* Wittm. Wyciągi wodne (maceraty i napary) sporządzano z różnych części morfologicznych 20 gatunków roślin: *Levisticum officinale* L., *Coriandrum sativum* L., *Pinus sylvestris* L., *Satureja hortensis* L., *Lavandula vera* L., *Linum usitatissimum* L., *Quercus robur* L., *Arctium lappa* L., *Calendula officinalis* L., *Juglans regia* L., *Salix alba* L. i *S.purpurea* L., *Origanum majorana* L., *Archangelica officinalis* Hoffm., *Ribes nigrum* L., *Camellia sinensis* L., *Artemisia absinthium* L., *Verbascum thapsiforme* L., *Hyssopus officinalis* L., *Juniperus communis* L., *Carum carvi* L. W doświadczeniu założonym wg wymogów PN-94R-6595 określano energię i zdolność kiełkowania nasion oraz ich zdrowotność (porażenie przez grzyby i bakterie).

Wyniki badań opracowano statystycznie za pomocą analizy wariancji i korelacji liniowej. Wykazano, że w zależności od pochodzenia (rośliny) i sposobu przygotowania wyciągi różniły się istotnie między sobą oddziaływaniem na energię i zdolność kiełkowania oraz zdrowotność nasion *Triticum aestivum*, *Secale cereale*, *Triticosecale*.

Energię kiełkowania nasion poszczególnych roślin zbożowych stymulowały: **T. aestivum** – napar z ziela *A. absinthium* i macerat z liści *R. nigrum*; **S. cereale** – macerat i napar z kory *Q. robur* a także wyciągi z liści *J. regia* i pędów *P. sylvestris*; **Triticosecale** – maceraty i napary z kory *Q. robur*, liści *R. nigrum* oraz maceraty z korzeni *A. lappa*, ziela *H. officinalis* i *A. absinthium*.

Na zdolność kiełkowania wpływały najkorzystniej: **T. aestivum** – maceraty i napary z kory *S. alba* i *S. purpurea* L., liści *C. sinensis*, maceraty z liści *R. nigrum* i kwiatów *V. thapsiforme* oraz napar z ziela *O. majorana*; **S. cereale** – macerat i napar z kory *Q. robur* i macerat z liści *J. regia*; **Triticosecale** – macerat z owoców *C. carvi*, kory *Q. robur* i ziela *A. absinthium*.

Mikrobiologiczne skażenie nasion ograniczały natomiast: **T. aestivum** – maceraty i napary z kory *S. alba* i *S. purpurea*, ziela *O. majorana*, korzeni *A. officinalis*, liści *C. sinensis* i *R. nigrum* oraz macerat z kwiatów *V. thapsiforme* i owoców *C. carvi*; **S. cereale** – maceraty i napary z kory *S. alba* i *S. purpurea*, liści *J. regia*, kwiatów *C. officinalis*, korzeni *A. officinalis*, kory *Q. robur*, ziela *O. majorana* oraz napar z kwiatów *V. thapsiforme*; **Triticosecale** – maceraty i napary z liści *C. sinensis*, ziela *A. absinthium*, owoców *J. communis* i *C. carvi*, ziela *H. officinalis* oraz napar z liści *R. nigrum*.

Mercury Partitioning Between Solid and Suspended Phases in the Southern Baltic Sea¹

Jacek Beldowski

Institute of Oceanology, Polish Academy of Sciences, Sopot

Magdalena Beldowska

University of Gdańsk

1. Introduction

Mercury is a highly toxic metal. It can and does damage cellular membranes, inhibit enzymes, and damage DNA and RNA helices. It is readily bioaccumulated, and organomercurials at least are biomagnified in food chains (Boening, 2000). In the aquatic environment mercury, being highly reactive, is readily associated with both organic and mineral particulate matter (Laurier et al., 2003), and majority of mercury transport in the coastal zone is believed to be through suspended matter (Forstner and Wittmann, 1981; Cossa and Gobeil, 2000).

The dynamics of mercury speciation in the course of its transport from sources to offshore depositional areas in the southern Baltic leads to partial remobilization of mercury to the water column, as described in Beldowski and Pempkowiak (2006).

Some information about such processes and the mercury fate in the Baltic Sea may be derived from an examination of vertical profiles of total mercury concentration – both as particulate and dissolved in the water column. To this end stratified water column are best suited, since stratification hinders suspended matter settling.

¹ The study was carried out as part of the statutory activities of the Institute of Oceanology, Sopot, grant No. II.2.06.

The Baltic Sea is characterized by the existence of permanent halocline at the depth of about 60-70 m, separating upper, brackish water from lower, more saline waters. The isolation of the two mentioned water masses in the presence of the suspended matter flux originating from eutrofication lead to oxygen depletion in waters below halocline, which can alter the trace metal cycles (Pempkowiak et al. 1998).

Previous studies report higher concentrations of dissolved mercury in water below halocline, which was attributed to mineralization of suspended matter at the halocline, whereas total mercury concentrations peaked at the halocline (Pempkowiak et al. 1998; Mason et al. 1994; Cossa et al., 1992, 1996). This suggests the importance of halocline in mercury remobilization, and the need to assess the influence of such factors as mercury source and actual magnitude of salinity gradient on the partitioning between suspended and dissolved forms of this metal.

2. Experimental

The study area is the southern Baltic, which is influenced by river runoff and urban activities. Conditions in the water column of the study area are both oxic and reducing and are expected to influence mercury speciation (Beldowski and Pempkowiak, 2003).

Water and suspended matter samples were collected in several areas of the southern Baltic. Samples have been collected during the cruises of r/v "Oceania", ORP "Heveliusz" and ORP "Arctowski" in the years 2004-2005. Samples S1 and S4 were collected in August, samples S2 and S5 in September, and sample S3 in April. The main study area was the Gdańsk Basin, but single profile was also collected for comparison in the open Baltic Sea, close to the Slupsk Sill. Fig. 1 presents the location of the sampling stations.

Salinity and temperature measurements were recorded by CTD probes on a routine basis at each station, and displayed within this article in practical salinity units (PSU). Water samples were collected by means of whole PTFE pump with PFA hose and Teflon coated GO-FLO bathometer. Samples were transferred to acid cleaned borosilicate tubes, teflon capped and immediately oxidized by the addition of BrCl solution according to Bloom and Crecelius (1983). Samples were then placed at 4 C and stored until analysis. Suspended matter samples were collected by means of filtration on ignited glass fibre Whatman filters of the pore size of 0,45 µm, transferred to double sealed polyethylene bags and frozen until the analysis.

Water samples were pre-reduced with 0,2% of NH₂OH addition and reduced to elemental mercury by SnCl₂ solution according to Bloom and Crecelius procedure (1988). Suspended matter samples have been digested in HCl:HNO₃ mixture (1:9) in teflon vessels at 90 C for 3h according to Laurier et al. (2003).

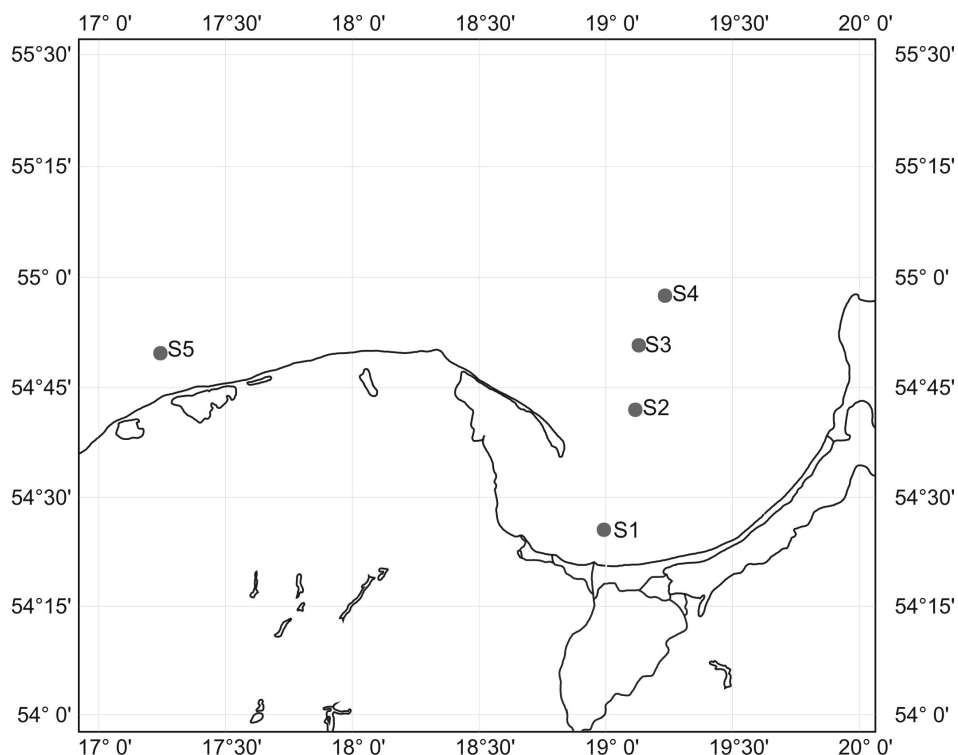


Fig. 1. Location of sampling stations

Rys. 1. Lokalizacja stacji pomiarowych

All samples have been analysed by means of either AFS (Tekran 2600) or AAS (Gardis 3a).

Quality control procedures for water samples included blanks and water spiked with mercury nitrate in the range of 0,5-100 ng/l, and produced adequate precision (1% RSD) and recovery (98-99%).

Because no suspended matter reference material was available, sediments with certified amount of mercury were utilized as a quality control. The analyses of the reference material QTMO56MS (from the QUASIMEME programme) demonstrated both the satisfactory accuracy (recovery 90–95%) and the precision of the determination (RSD equal to 10% of the mean).

3. Results and discussion

3.1. Hydrological conditions

The Baltic Sea is known from the stratification of its waters. The seasonal thermocline develops in early spring and erodes in autumn, separating mixed eufotic layer from deeper water and inhibiting the biogeochemical cycles of elements (Voipo, 1981). Permanent stratification exist in the deeper water, and results from the salinity gradient. The halocline exists at approximately 70 m, and disappears only periodically, due to events of saline water inflows from the North Sea (Voipo, 1981).

Salinity and temperature gradients recorded at the sampling stations are presented in figure 2. Temporal and spatial separation of the samples has resulted in quite different situation.

Station located closest to Vistula mouth, S1, presents mixed water column, with only gradual decrease of temperature towards the bottom. Station S2, visited in September, presents a well developed seasonal thermocline at 35m, and a permanent halocline at 62m, while nearby S3, measured in April, exhibits no seasonal thermocline, with the halocline located slightly deeper, at 70 m. S4, located further in-basin and measured in August is quite similar to S2, with thermocline at 20 and Halocline at 60m. External station S5, located in the vicinity of Slupsk Sill Area, is characterized with a presence of thermocline at 16m, but the halocline does not exist, probably due to bottom current existent in the area (Beszczyńska-Moller, 2002).

Suspended matter concentration was characterized by large interseasonal variation. In spring (S3), in the surface layer it reached up to 23 mg/g, falling rapidly in the uppermost 5 meters and rising again from the halocline towards the bottom. In autumn suspended matter content in the water varied from roughly 0,3 mg/g in midwater to approximately 3 mg/g in the vicinity of the Vistula mouth S1. Except of the S1, most profiles were characteristically U shaped, with elevated concentrations in the topmost and lowest layers (Fig 2.).

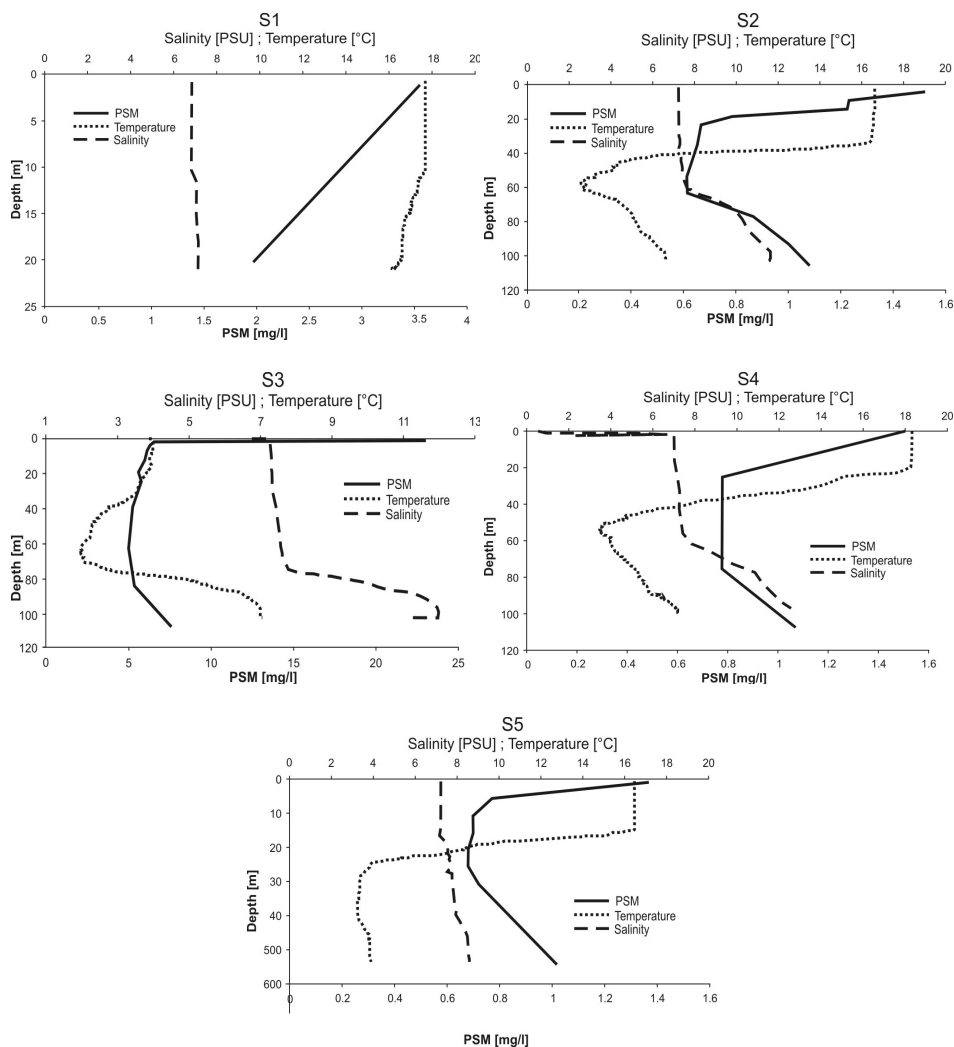


Fig. 2. Salinity [PSU], Temperature [°C] and particulate suspended matter (PSM) concentration [mg/l] depth profiles at the sampling stations

Rys. 2. Zasolenie [PSU], temperatura [°C] i stężenie materii zawieszanej – PSM [mg/l] w profilach pionowych na stacjach pomiarowych

3.2 Dissolved and particulate mercury partitioning

Dissolved and particulate mercury concentrations in the water profiles are presented on the figure 3.

Dissolved mercury concentration in the water column varied from 2 at S1 station to over 60 ng/l in samples S2 and S3 close to the bottom. These values are well in range reported by other authors for other areas in the Baltic (Pohl and Hennings 2005; Helcom 2004), but higher than those reported by Pempkowiak et al. (1998) for southern Baltic. The differences may arise from the fact of sampling in different season. Mercury concentration in the water column are a subject of large interseasonal variation (Laurier et al. 2003). This is caused mainly by varying river discharge and atmospheric mercury concentration variation (Schroeder and Munthe, 1998, Jackson, 1998).

The profile of mercury concentration close to Vistula mouth (S1) suggests the separation of the suspended matter in the course of transport from the river mouth – and association of mercury with larger particles with higher sinking speed. Decreasing dissolved mercury concentration suggests scavenging of this metal from the surface waters by sinking particles. Similar phenomenon can be also observed at other stations – S4, and upper layer of S5 station. Due to its affinity to particulate matter mercury is long recognized as a scavenged element (Forstner and Wittmann, 1981).

Other processes which seem to influence observed profiles are bioaccumulation and organic matter decomposition. Bioaccumulation is especially pronounced at S3 profile, sampled in the time of spring algae bloom. Resulting particulate mercury concentrations – max 648 ng/g (per gram of suspended matter dw.) are above of those recorded in natural suspended matter – max 470 ng/g (Laurier et al., 2003), but close to that found in the plankton (up to 1400 ng, Helcom 1987; Aubreu et al., 2000).

Decomposition of organic matter might be accompanied by the release of particulate-bound mercury into water column (Jackson, 1998), however, in the abundance of particulate organic matter it can be partially readsorbed on the particles (Laurier et al., 2003). The release can be observed below a halocline at the S3 and S5 stations. This might result from the planktonic origin of suspended matter and fast decomposition which it undergoes. Profile at S5 station suggest an existence of a phytoplankton bloom near the thermocline, which are known to happen in the area due to nutrient regeneration. Organic matter decomposition at the halocline releases mercury, which seems to be affected by the resorption suspended matter despite its abundance (Fig. 2, Fig. 3). This can be probably explained by the existence of relatively fast bottom currents in the area (Beszczyńska-Moller, 2002), which could suggest, that part of suspended matter origins due to resuspension, and dissolved mercury resorbed on particles might be balanced by mercury liberated from the porewaters.

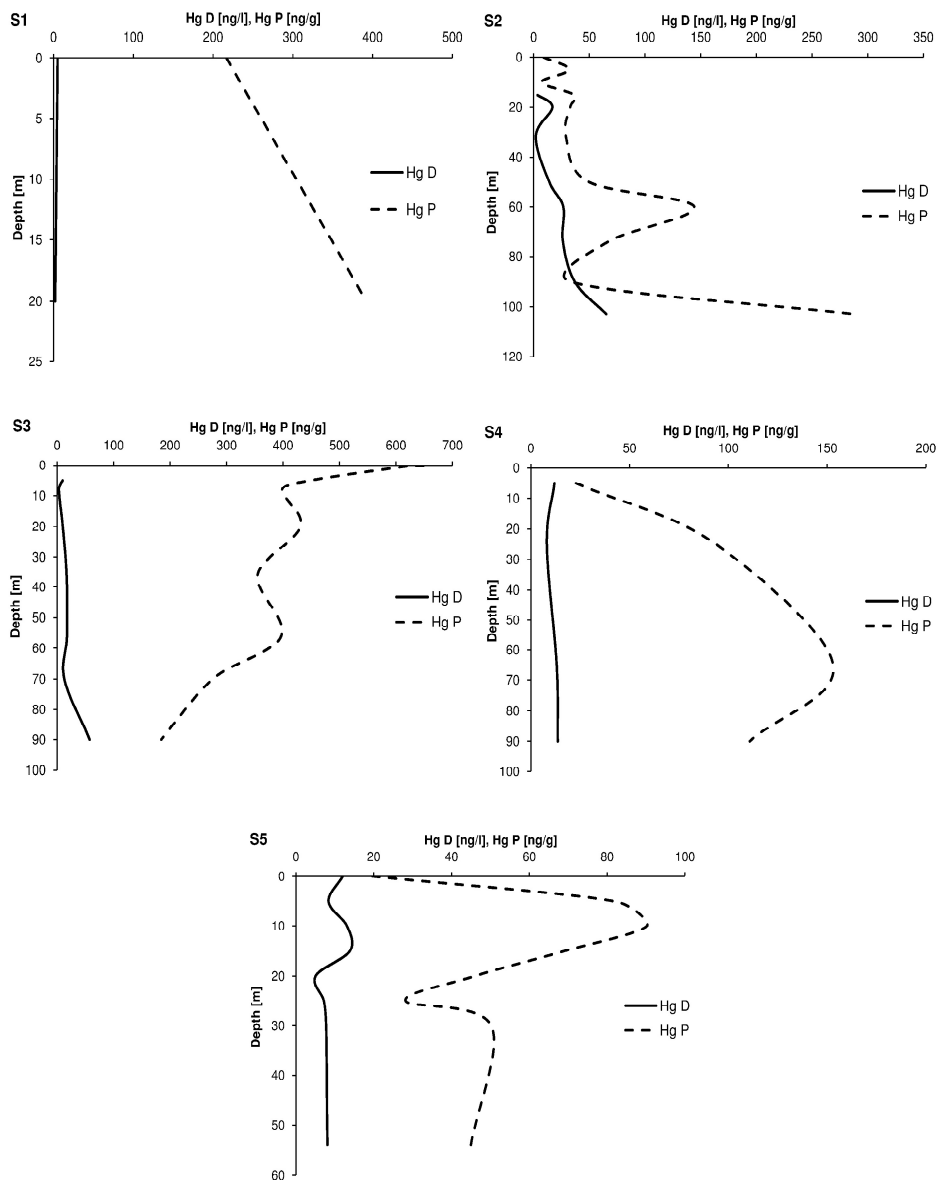


Fig. 3. Dissolved (HgD [ng/l]) and particulate (HgP [ng/g PSM]) mercury concentrations depth profiles at the sampling stations

Rys. 3. Profile pionowe stężeń rozpuszczonej (HgD [ng/l]) i zawieszonej (HgP [ng/g PSM]) rtęci na stacjach pomiarowych

Partitioning coefficients have been calculated according to formula (1).

$$K_D = \frac{\text{HgP}[\text{ng/g}]}{\text{HgD}[\text{ng/l}]} \quad (1)$$

Log K_D values vary in range from close to 0 to approximately 2.5 (Fig. 4), which differs from global average [2.2-3.5] (Allisson and Alisson, 2005), and is probably caused by specific conditions in the Baltic Sea.

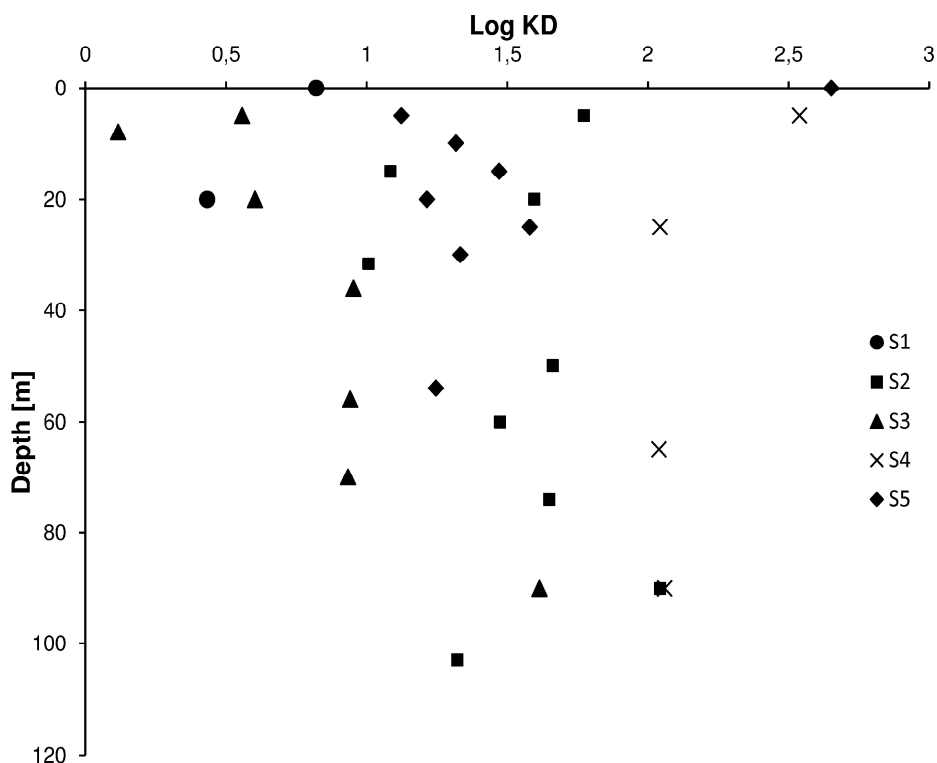


Fig. 4. Partitioning coefficient log K_D depth profiles at the sampling stations
Rys. 4. Profile pionowe współczynników podziału log K_D rtęci na stacjach pomiarowych

Log K_D seem to depend from several factors, one of them definitely being the season of sampling, and thus biological activity. A steady, decreasing log K_D profile can be observed only in spring profile (S3). Other samples show significant peak of K_D at halo- and thermocline, suggesting the occurrence of

resorption at this point, or some sort of accumulation of mercury rich suspended matter before deposition, and following mercury release in deep, anoxic waters. As a matter of fact, both processes are known to occur in the coastal zone (Laurier et al. 2003; Barghiani and Ristori, 1995), however the latter has been suggested to be dominant in southern Baltic (Pempkowiak et al., 1998).

4. Conclusions

Both dissolved and particulate mercury levels are no doubt connected to input variability, and vicinity to mercury source. This is demonstrated by higher mercury levels close to the Vistula mouth, as well as elevated concentrations in spring, which follows enhanced water discharge by rivers and elevated atmospheric mercury concentrations due to winter heating. However, part of the particulate mercury seasonal variability is caused by biotic factors, namely plankton abundance and mercury accumulation therein.

The partitioning of mercury is a function of organic matter decomposition and particulate matter settling rate, possibly influenced by the oxic conditions below the halocline and sediment/water interaction. Longer residence times of mercury in density anomalies area results in increase of particulate mercury content in SPM, regardless of SPM concentration in the water column.

References

1. **Allison J.D., Allison T.L.:** *Partition Coefficients for Metals in Surface Water, Soil, and Waste*. U.S. Environmental Protection Agency, Athens, GA. Publication No. EPA/600/R-05/074, 2005
2. **Aubreau S.N., Pereira E., Vale C., Duarte A.C.:** *Accumulation of mercury in Sea Bass from a contaminated lagoon (Ria de Aveiro, Portugal)*. Mar. Poll.Bull., 40, 293-297, 2000.
3. **Barighigiani C., Ristori T.:** *Preliminary results on the role of rivers in total Hg concentrations in marine sediments and benthic organisms of coastal area of Italy*. Water Air Soil Poll., 80, 1017-1020, 1995.
4. **Beldowski J., Pempkowiak J.:** *Horizontal and vertical variabilities of mercury concentration and speciation in sediments of the Gdansk Basin, Southern Baltic Sea*. Chemosphere, 52, 645-654, 2003.
5. **Beldowski J., Pempkowiak J.:** *Mercury concentration and speciation changes along source/sink transport pathway (Southern Baltic)*. Est. Coast Shelf. Sci., in press, 2006.
6. **Beszczynska-Moller A.:** *Dynamika wód wlewowych w Bałtyku Południowym*. Ph D. Institute of Oceanology PAS, 168 pp, 2002.

7. **Bloom N.S., Crecelius E.A.:** *Determination of mercury in seawater at subnanogram per liter levels.* Mar Chem 14, 49-59, 1983.
8. **Boening D.W.:** *Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review.* Chemosphere, 40, 1335-1351, 2000.
9. **Cossa D., Coquery M., Gobeil C., and Martin J. M.:** *Mercury fluxes at the ocean margins. In Global and Regional Mercury cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances.* (eds. W. Baeyens, R. Edbinghaus, and O. Vasiliev), Kluwer, Dordrech, pp. 229-247, 1996.
10. **Cossa D., Gobeil C.:** *Mercury Speciation in the Lower St. Lawrence Estuary.* Can. J. Fish. Aquat. Sci., 57, 138-147, 2000.
11. **Cossa D., Michel P., Noel J., Auger D.:** *Vertical profile of total mercury in relation to arsenic, cadmium and copper distributions at the eastern North Atlantic ICES reference station (46 N; 6 W).* Oceanol. Acta, 15, 603-608, 1992.
12. **Forstner U., Wittmann G.:** *Metal pollution in the aquatic environment.* Springer, Berlin, 1981.
13. HELCOM, *Progress Reports on Cadmium, Mercury, Copper and Zinc.* BSEP 24, 71-100, 1987.
14. HELCOM, *The Fourth Baltic Sea Pollution Load Compilation (PLC-4).* Balt. Sea Environ. Proc. No. 93, 2004.
15. **Jackson T.A.:** *Mercury in aquatic ecosystem.* In: Langston, J., Bebianno, M.J. (Eds.), *Metal metabolism in Aquatic Environment.* Chapman & Hall, London, pp. 178-249, 1998.
16. **Laurier F.J.G., Cossa D., Gonzalez J.L., Breviere E., Sarazin G.:** *Mercury transformations and exchanges in a high turbidity estuary: the role of organic matter and amorphous oxyhydroxides.* Geochim. Cosmochim. Acta, 67, 3329-3345, 2003.
17. **Mason R.P., Fitzgerald W.F., Morel F.M.M.:** *The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences.* Geochim. Cosmochim. Acta 58, 3191-3198, 1994.
18. **Pempkowiak J., Cossa D., Sikora A., Sanjuan J.:** *Mercury in water and sediments of the southern Baltic Sea.* Sci. Tot. Environ., 213, 185-192, 1998.
19. **Pohl C., Hennings U.:** *The coupling of long-term trace metal trends to seasonal diffusive trace metal fluxes at the oxic-anoxic interface in the Gotland Basin; (57;19,20`N; 20;03,00E) Baltic Sea.* J. Mar. Sys. 56, 207-225, 2005.
20. **Schroeder W.H., Munthe J.:** *Atmospheric Mercury – an Overview.* Atmospheric Environment 29, 809-822, 1998.
21. **Voipo A.:** *The Baltic Sea.* Elsevier Sci., New York, 1981.

Współczynniki podziału rtęci między fazę rozpuszczoną a cząsteczkową w Bałtyku Południowym

Streszczenie

Rtęć dostarczana do środowiska trafia do morza, gdzie, na skutek swojego powinowactwa do materii zawieszanej jest usuwana z kolumny wody i ulega depozycji do osadów dennych. Ze względu na gradienty gęstości występujące w Morzu Bałtyckim, rtęć związana z zawiesiną może zatrzymywać się na halo klinie lub termoklinie, gdzie na skutek dekompozycji materii organicznej może zostać uwolniona do środowiska.

Wyznaczono współczynniki podziału rtęci między fazę zawieszoną a rozpuszczoną w kolumnie wody w rejonie Ujścia Wisły, Zatoki Gdańskiej, Głębi Gdańskiej i otwartego Bałtyku Południowego. Zarówno stężenie rtęci zawieszanej jak i rozpuszczonej było powiązane z sezonem pobierania prób jak i bliskością do źródeł rtęci. Najwyższe stężenia odnotowano w ujściu Wisły, a także w próbach z obszaru Zatoki Gdańskiej pobieranych wiosną. Było to prawdopodobnie wywołane zwiększonym spływem rzeczny oraz podwyższonym, na skutek okresu grzewczego, stężeniem rtęci atmosferycznej.

Zmienność sezonowa została odnotowana także pod względem współczynników podziału. Zwiększony udział cząsteczkowej frakcji rtęci zauważono w próbach wiosennych, co zostało przypisane głównie bioakumulacji rtęci przez fitoplankton.

Równowaga między rozpuszczoną a cząsteczkową formą rtęci zmieniała się w profilu pionowym w kolumnie wody. Współczynnik podziału między frakcję rozpuszczoną a cząsteczkową wydaje się być funkcją dekompozycji materii organicznej i prędkości opadania zawiesiny. Dłuższy czas rezydencji zawiesiny w obszarach anomalii gęstościowych (halo- i termokliny) związany jest z dekompozycją zawartej w zawieszinie materii organicznej i uwalnianiem rtęci do wody. Jednakże równoległy proces resorpcji prowadzi do kształtowania się specyficznej równowagi w obszarze klin jesienia, co skutkuje wyższymi niż w kolumnie wody stężeniami rtęci w zawieszinie, zaś proces przechodzenia rtęci do fazy rozpuszczonej dominuje w głębszych warstwach wody, co najprawdopodobniej jest skutkiem warunków redukcyjnych panujących poniżej halokliny.

Dystrybucja rtęci jest funkcją rozkładu materii organicznej i prędkości sedymentacji cząstek stałych, prawdopodobnie również wpływ mają warunki tlenowe poniżej halokliny oraz interakcja między wodą i osadem. Dłuższy czas przebywania rtęci w obszarach anomalii gęstościowych powoduje wzrost zawartości rtęci cząsteczkowej w materii zawieszanej, niezależnie od stężenia materii zawieszanej w kolumnie wody.

Relation Between Areas of Maize Tillage for Grain and Infection-pressure Zones of Potato Tillage with PVY and PLRV in Poland¹

*Leszek Styszko, Diana Fijałkowska
Koszalin University of Technology*

*Adam Majewski
Koppert Polska Ltd., Duchnice-Ożarów Mazowiecki*

1. Introduction

The climate warming in Poland caused, that in years 1990-2007 area of maize tillage for grain started to grow with decreasing acreage of potato tillage, also in northern Poland (table 1). This region has been recognised earlier as unfavourable (III) for maize tillage for grain. Maize is the plant which has very wide possibility of usage: as fodder, for consumption and for energetic purposes (biogas and bioethanol). The region of Pomerania is variable when considering climate conditions. Western Pomerania has better conditions for maize tillage, than Middle and Eastern Pomerania. The least favourable conditions for maize tillage are in northern and central part of Pomorskie province. When comparing the maps of maize tillage regions in Poland (Fig. 1) it seems that they may be negatively correlated with infection-pressure-zones of potato tillage with potato leaf roll virus (PLRV) (Fig. 2) and potato virus Y (PVY) (Fig. 3). Those zones were established earlier on the base of accumulated sum of positive temperatures in the period 1.01-30.04 for PLRV and 1.01-10.07 for PVY in the years 1948-1962 (Gabriel 1965). Analysis of those zones leads to conclusion, that macroregion Pomerania cannot be uniformly included in region III of maize tillage, as it is done in many publications (**Dubas 1999, Sulewska 1997**).

¹ Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2005-2007 jako projekt badawczy

Table 1. Area of potato and maize tillage in Poland in the years 1990-2007 according to Central Statistical Office

Tabela 1. Powierzchnia uprawy ziemniaków i kukurydzy w Polsce w latach 1990-2007 według GUS

Year	Potatoes, thousands of ha	Maize, thousands of ha	In this directions of maize usage:			
			Grain		Silage	
			Acreage, thou. ha	percent	Acreage, thou. ha	percent
1990	1835	384	59	15.4	325	84.6
1995	1522	181	48	26.5	133	73.5
1996	1342	223	69	30.9	154	69.1
1997	1306	225	77	34.2	148	65.8
1998	1295	230	85	37.0	145	63.0
1999	1268	250	104	41.6	146	58.4
2000	1251	314	152	48.4	162	51.6
2001	1194	404	224	55.4	180	44.6
2002	803	515	319	61.9	196	38.1
2003	766	595	356	59.8	239	40.2
2004	713	702	412	58.7	290	41.3
2005	588	665	339	50.9	326	49.0
2006	597	659	310	47.0	349	53.0
2007	570	629	262	41.7	367	58.3



Fig. 1. Regions of maize tillage in Poland (Dubas 1999); region I – the best climate conditions for maize tillage, region III – the worst

Rys. 1. Rejony uprawy kukurydzy w Polsce (Dubas 1999); rejon I – najlepsze warunki klimatyczne do uprawy kukurydzy, rejon III – najgorsze

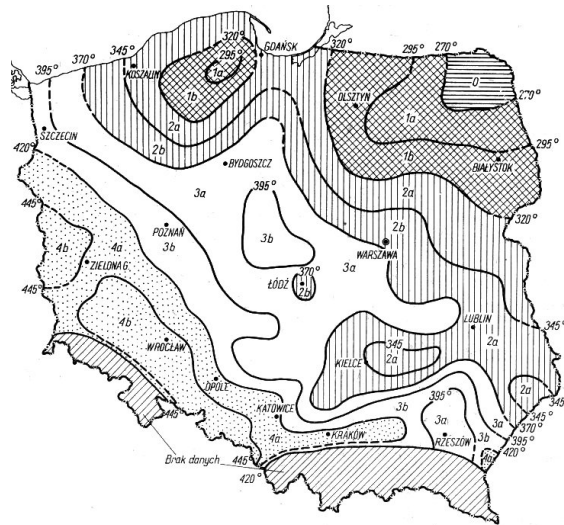


Fig. 2. PVY infection-pressure-zones in Poland (Gabriel 1965); zone 1a – the worst conditions for virus Y of potato (PVY), and zone 4b – the best

Rys. 2. Strefy zagrożenia PVY w Polsce (Gabriel 1965); strefa 1a – warunki najgorsze do szerzenia się wirusa Y ziemniaka (PVY), a strefa 4b – najlepsze.

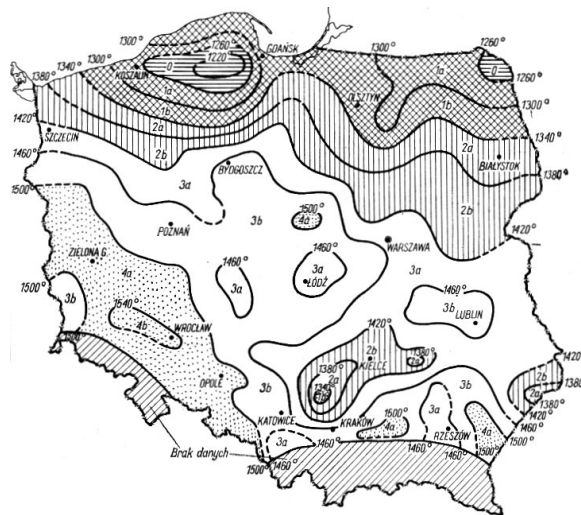


Fig. 3. PLRV infection-pressure-zones (Gabriel 1965); zone 1a – the worst conditions for leaf coil virus of potato (PLRV) spreading, and zone 4b – the best

Rys. 3. Strefy zagrożenia PLRV w Polsce (Gabriel 1965); strefa 1a – warunki najgorsze do szerzenia się wirusa liściozwoju ziemniaka (PLRV), a strefa 4b – najlepsze

The aim of the research was to determine relationship between regions of maize tillage for grain and infection-pressure-zones of leaf roll and potato Y viruses of potato tillage in Poland. Determination of this relationship may be useful when selecting areas for maize tillage for energetic purposes in northern Poland.

2. Materials and methods

In the years 2001-2005 one factor cornfield experiments in two repetitions in 15 localities with 12 varieties of maize (Table 2 and 3) were established. The size of plot for crop was 1000 m². Each year in the area of maize tillage four experimental points were established. Separate localities were described with numerical values corresponding to region of tillage and infection-pressure-zone of potato viruses. Soil conditions in years and in localities as well as technology of maize tillage for grain were similar. Crop of grain, dry mass content, excess of water for evaporation and costs of energy carriers used for drying grain to 15% of water content were assessed in the experiments. Results of the experiments were statistically analysed determining structure of variational components as well as correlation coefficients between the crop and regions of maize tillage and infection-pressure-zones of potato leaf roll and potato Y viruses.

Table 2. Location of experimental points with maize

Tabela 2. Lokalizacja punktów doświadczalnych z kukurydzą

No	Locality	Years of experiment	Region of maize tillage	Infection-pressure-zone of PVY	Infection-pressure-zone of PLRV	County
1	Dretyń	2002-5	3	1a	1b	bytowski
2	Janowice	2004-5	3	1a	1b	łęborski
3	Lenarty	2002-5	3	1a	1a	olecki
4	Złocieniec	2002-5	3	1b	2a	drawski
5	Wolinia	2001-3	3	1a	1b	słupski
6	Gliszcz	2002-3	2	3a	3a	bydgoski
7	Kurzycko	2002-5	2	4a	4b	gryfiński
8	Mieszkowice	2001-5	2	4a	4b	gryfiński
9	Piaski	2002-3	2	4a	4a	grodziski
10	Pałędzie	2004-5	2	4a	4a	poznański
11	Witosław	2004-5	2	3a	3a	nakielski
12	Cieleśnica	2002-5	1	3a	2a	białski
13	Gniechowice	2002-5	1	4b	4b	wrocławski
14	Głogówek	2002-5	1	4a	4b	prudnicki
15	Głuchów	2002-5	1	3a	3a	łańcucki

Table 3. Characteristics of tested maize varieties

Tabela 3. Charakterystyka badanych odmian kukurydzy

No	Variety	FAO earliness class	Earliness group	Years of experiments
1	LG 32.26	250	mid early	2001-5
2	LG 22.75	260	mid early	2001-5
3	LG 22.65	240	mid early	2001-5
4	LG 22.44	240	mid early	2001-5
5	LG 22.22	250	mid early	2001-5
6	LG 32.15	220	early	2001-5
7	LG 22.43	240	mid early	2001-5
8	Banquise	220	early	2001-5
9	LG 21.95	220	early	2004-5
10	LG 32.12	210	early	2004-5
11	LG 32.25	250	mid early	2004-5
12	LG 32.32	250	mid early	2004-5

3. Results

Syntheses of results made for 8 varieties of maize included years 2002-2005 (a), and for 12 varieties years 2004-2005 (b). Above mentioned years were characterized by diverse course of weather in the period of vegetation; the most favourable conditions for maize harvesting were in the year 2002, and the least favourable – in 2004. Regions of tillage had the strongest influence on the crop of grain and the content of dry mass among studied factors. Years of tillage, connected with the course of weather in the period of vegetation had slightly less strong influence, variety had weaker influence and the weakest influence had localities in regions of tillage. Effects of tillage regions, years and varieties in each analysis were highly significant. Significant effect of interaction was proved only for co-operation of varieties with regions of tillage at crop of grain.

Crop of maize dry grain from region III of tillage was 2.01 and 1.74 t ha⁻¹ that is 22.0-20.6% lower than from region I in both analyses, and gathered grain contained 5.7-6.9% less dry mass (Table 4). So grain of maize from region III of tillage contained more water which should be removed during drying. This caused, that costs of drying grain coming from the region III of tillage in the relation to region I were 22.4-26.4 zloty·t⁻¹, that is 39.0-43.1% higher.

Analyses of correlations between crop of maize grain, dry mass content and costs of energy carriers used for drying grain and regions of maize tillage in Poland and infection-pressure-zones of PVY and PLRV showed extremely

significant negative dependence (Table 5). This is connected with the fact that the smallest infection-pressure by potato viruses takes place in the coolest regions (infection-pressure-zone I), and those conditions are the least favourable for maize tillage (regions of maize tillage III and IV).

Table 4. Influence of regions of maize tillage on grain crop, content of dry mass and costs of energy carriers used for drying grain to 15% of water content in a and b analyses

Tabela 4. Wpływ rejonów uprawy kukurydzy na plon ziarna, zawartość suchej masy oraz koszt nośników energii zużytych do wysuszenia ziarna do wilgotności 15% w analizach a i b

Maize tillage region	Crop of grain with 15% of water content, t ha ⁻¹		Percentage of dry mass in grain, %		Costs of energy carriers for drying 1 ton of grain to 15% of water content, złt ⁻¹	
	a	b	a	b	a	b
III	7.12	6.72	64.4	62.3	79.8	87.7
II	8.23	8.29	68.7	68.1	62.8	65.4
I	9.13	8.46	70.1	69.2	57.4	61.3
NIR _{0,05}	0.92 ***	1.09 **	2.3 ***	3.2 **	8.9 ***	12.5 **

Significance with *F* Fisher-Snedecor test at: * $\alpha=0.05$; ** $\alpha=0.01$ and *** $\alpha=0.001$

Table 5. Correlation coefficients between regions of maize tillage and PVY and PLRV infection-pressure-zones at grain crop, dry mass content in grain and costs of energy carriers used for drying grain to 15% of water content

Tabela 5. Współczynniki korelacji pomiędzy rejonami uprawy kukurydzy a strefami zagrożenia PVY i PLRV przy plonie ziarna, zawartości suchej masy w ziarnie oraz koszcie nośników energii zużytych do wysuszenia ziarna do wilgotności 15%

Analysed feature	Correlation coefficients between		
	regions of maize tillage	infection-pressure-zones	
		PVY	PLRV
Crop of grain with 15% of water content	-0.415***	0.388***	0.351***
Dry mass content in grain	-0.472***	0.461***	0.406***
costs of energy carriers used for drying grain to 15% of water content calculated to 1 t of wet grain	0.472 ***	-0.461 ***	-0.406 ***

Significance with *F* Fisher-Snedecor test at: * $\alpha=0.05$; ** $\alpha=0.01$ and *** $\alpha=0.001$

4. Discussion

Traditionally in Poland, maize has been grown for silage from whole plants. Importance of such tillage decreased after 1990, but this direction of maize usage is rebuilding again. The interest in maize tillage for grain has grew up after 2000, with insignificant break down of tillage in years 2005-2006. The interest in maize tillage for grain in Poland again has been growing up since 2007, due to its very high price and perspective of its usage for energetic purposes (**Michalski 2007**, **Sulewska 2007**). Presented experiments showed that the maps of threat zones of potato viruses (PVY and PLRV) may be helpful when choosing regions for maize tillage in northern Poland. Yet it is always necessary to take into consideration, that in similar soil conditions, grain of maize from region III of tillage will contain more water and will have to be more intensely be dried. This will enlarge costs of grain drying (**Styszko and in. 2007**). Maize tillage for energetic purposes (production of biogas from silage and bioethanol from wet grain) no longer requires grain drying. That is why maize tillage for wet grain in the area of Pomerania in the zone II of Y and potato leaf coil viruses threat is substantially well-founded. This thesis is also confirmed by experiments conducted by **Majewski** (2007) in the years 2001-2005.

5. Conclusion

Highly significant correlations were reached for the crop of maize grain, dry mass content in it and for costs of the energy carriers used for grain drying among regions of maize tillage and infection-pressure-zones of viruses Y and potato leaf roll in Poland. Crop of maize dry grain from region III of tillage was 21% lower than from region I. Gathered grain contained 5.7-6.9% of dry mass less and its drying was 22.4-26.4 zloty·t⁻¹ more expensive that is 39.0-43.1% higher in comparison to region I. Maize tillage for energetic purposes (biogas and bioethanol) does not require grain drying which makes possible maize tillage in Pomerania in infection-pressure-zone II of PVY and PLRV. Infection-pressure-zones of potato leaf roll and Y viruses seem to be good practical indicators for allocating regions of maize tillage for grain in northern regions of Poland.

References

1. **Dubas A.:** *Kukurydza*. [W:] Szczegółowa uprawa roślin. T. 1. Praca zbior. pod red. Z. Jasińskiej i A. Koteckiego. AR Wrocław, 263-289, 1999.
2. **Gabriel W.:** *Rejony degeneracji ziemniaków w Polsce*. IUNG Warszawa-Puławy, 21 ss., 1965.
3. **Majewski A.:** *Wpływ wybranych czynników przyrodniczych i agrotechnicznych na plon i wartość pokarmową kukurydzy pastewnej na Pomorzu*. UP Wrocław Wydział Rolniczy, praca dokt., 190s., 2007.

4. **Michalski T.:** *Kukurydza - doskonały surowiec do produkcji biopaliw.* [W:] *Kukurydza nowe możliwości. Poradnik producentów*, Agroservis, Warszawa, 3-9, 2007.
5. **Styszko L., Majewski A., Fijałkowska D., Sztyma M.:** *The Influence of Cultivation Region and Variety of Maize on Demand for Energy Carriers for Grain Drying.* *Rocznik Ochrona Środowiska Tom 9, Koszalin.* 31-45, 2007.
6. **Sulewska H.:** *Wymagania środowiskowe kukurydzy i możliwości jej uprawy w Polsce.* [W:] *Technologia produkcji kukurydzy.* Pod red. nauk. prof. dr hab. Andrzeja Dubasa, Wyd. „Wieś Jutra” Warszawa, s.16-23, 2004.

Związek pomiędzy rejonami uprawy kukurydzy na ziarno a strefami zagrożenia upraw ziemniaka PVY i PLRV w Polsce

Streszczenie

Ocieplający się klimat w Polsce spowodował, że w latach 1990-2007 zaczęła wzrastać powierzchnia uprawy kukurydzy na ziarno przy malejącym areale uprawy ziemniaka, w tym także na północy Polski (tab.1). Rejon ten wcześniej był uznany za niesprzyjający (III) do uprawy kukurydzy na ziarno. Kukurydza jest rośliną o bardzo szerokiej możliwości użytkowania: na paszę, cele konsumpcyjne oraz energetyczne (biogaz i bioetanol). Rejon Pomorza jest zróżnicowany pod względem klimatycznym. Pomorze Zachodnie ma lepsze warunki do uprawy kukurydzy, niż Pomorze Środkowe oraz Wschodnie.

Porównując mapy rejonów uprawy kukurydzy w Polsce (rys.1.) wydaje się, że mogą być one ujemnie skorelowane ze strefami zagrożenia upraw ziemniaka wirusem liściozwoju ziemniaka (PLRV) (rys. 2) i wirusem Y ziemniaka (PVY) (rys. 3).

Celem badań było określenie relacji pomiędzy rejonami uprawy kukurydzy na ziarno a strefami zagrożenia wirusami liściozwoju i Y ziemniaka w Polsce. W latach 2001-2005 założono doświadczenia polowe jednoczynnikowe łanowe w dwóch powtórzeniach w 15 miejscowościach z 12 odmianami kukurydzy.

Analiza wyników wykazała wysoce istotne korelacje dla plonu ziarna kukurydzy, zawartości w nim suchej masy oraz dla kosztów nośników energii zużytych na suszenia ziarna pomiędzy rejonami uprawy kukurydzy a strefami zagrożenia wirusami Y i liściozwoju ziemniaka w Polsce. Plon ziarna suchego kukurydzy z rejonu III jej uprawy był niższy o 21% niż z rejonu I. Zebrane ziarno zawierało mniej suchej masy o 5,7-6,9%, a koszty jego suszenia były o 22,4-26,4 zł·t⁻¹ tj. o 39,0-43,1% w porównaniu do rejonu I. Przy uprawie kukurydzy na cele energetyczne (biogaz i bioetanol) suszenie ziarna nie jest warunkiem koniecznym.

Strefy zagrożenia upraw ziemniaka wirusami Y i liściozwoju ziemniaka okazały się dobrymi praktycznymi wskaźnikami wydzielenia rejonów uprawy kukurydzy na ziarno obszarze północnej Polski.

The Natural and Anthropogenic Processes Responsible for the Presence of Methoxyphenols in Ecosystems and Human Surrounding

Jaromir Michalowicz
University of Łódź

1. Introduction

Phenols form one of the largest group of compounds present in the environment. These substances are characterized by strong noxious activity, they are also mutagenic and carcinogenic. Due to their toxicity, the persistence to degradation and accumulation in the environment including living organisms they present a real danger for humans and ecosystems.

Guaiacol and syringol belong to a group of methoxyphenols. These compounds commonly exist in the environment [1] and in trace concentrations are contained in edibles and drinking water [2]. The presence of methoxyphenols in the environment is related to transformation processes that proceed in the result of microbes activity [3]. The most important group of microbes that are responsible for formation of methoxyphenols including guaiacol and syringol are fungi. These organisms are capable to biodegrade natural polymers contained in organic matter and wood what results in formation of low molecular weight compounds of phenolic structures [4]. Another group is bacteria that may form 2-methoxyphenol from vanillic and ferulic acids abundantly present in terrestrial environments.

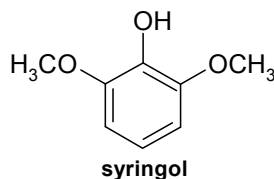
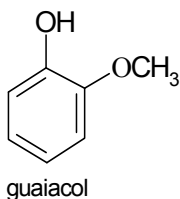
The excessive release of methoxyphenols and their chlorinated derivatives to the environment is related with human activity. The processes including combustion of wood and plant wastes lead to formation of methoxyphenols and their methylated derivatives [5]. Methoxyphenols are also used in chemical and pharmaceutical industries. 2-methoxyphenol and

2,6-dimethoxyphenol are used as components and precursors of azo dyes, pesticides and medicines of antiseptic properties [6]. Moreover, these compounds are used in production of vanillin [7]. The most important source of chlorinated methoxyphenols introduced into surface waters are sewages produced in wood pulp bleaching process. The performed investigations have revealed high concentrations of chloroguaiacols and chlorosyringols contained in these effluents [8] that polluted aqueous ecosystems and thus changed their ecological balance. Chlorinated methoxyphenols penetrate water organisms and bioaccumulate in their tissues even in the concentrations exceeding 1000-fold of amounts of these compounds present in water [9].

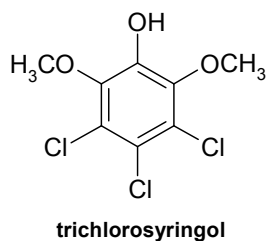
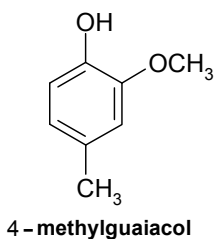
Methoxyphenols and particularly their chlorinated derivatives exert strong toxic capacities. In human and animals these compounds may disturb function of reproductive system, cause strong skin irritation and even death [10]. Besides, the investigations revealed that discussed compounds are mutagenic [11], genotoxic and inhibit synthesis of DNA, RNA and proteins.

2. Structure

Guaiacol and syringol belong to a group of methoxyphenols. Guaiacol is 2-methoxyphenol and it is also termed as 1-hydroxy-2-methoxybenzene and 2-methyl-catechol. Syringol is 2,6-dimethoxyphenol.



Chlorinated and methylated derivatives of these compounds are formed in the results of substitution of hydrogen atoms with methyl residue and chlorines atoms in aromatic ring.



Guaiacol forms white or slightly yellow crystalline mass or colourless to yellowish liquid. It is characterized by slightly phenolic, sweet odour and their melting and boiling points are 25°C and 204°C respectively. It is poorly soluble in water – 18.7 g/L and much soluble better in organic solvents like ether or alcohol. Chloroguaiacols are almost water-insoluble, 4,5-dichloroguaiacol and tetrachloroguaiacol may be dissolved only in the amounts of 78 mg and 4.7 mg in one litre of water respectively.

3. Natural sources

Methoxyphenols are formed in the result of numerous processes leaded by microorganisms; they are also the natural components of some biopolymers present in plants and terrestrial environment. 2-methoxyphenol and 2,6-dimethoxyphenol are contained in lignin, that with cellulose and hemicellulose is a biological matrix of plants' tissues. High concentrations of methoxyphenols are contained in resins, bark and wood of pine, spruce and willow and some species of grasses. The species like *Phanerochaete crassa*, *Pleurotus eryngii* and *Phlebia sp.* can degrade complex structures of lignin to low molecular weight compounds including methoxyphenols. Pyrolysis, a combustion of wood derived from oak, willow and birch leads to emission of syringol, 4-methylsyringol, 4-allylsyringol and propylsyringol to the atmosphere [12, 13]. Methoxyphenols were also determined in oils from flowers of pandanus (*Pandanus odoratissimus*), dogwood (*Cornus controversa*) and *Plantago asiatica*.

Fungi participate in transformation of ferulic acid (phenolic acid abundantly present in soil) to guaiacol. This process is mainly leaded by yeasts like *Rhodotorula rubra* and *Sporotrichum thermophile* [14]. These microbes transform trans-ferulic acid to 4-vinyguaiacol in a carboxylation process. Next, 4-vinylguaiacol is transformed to vanillic acid that is finally converted to guaiacol during decarboxylation (Fig 1.).

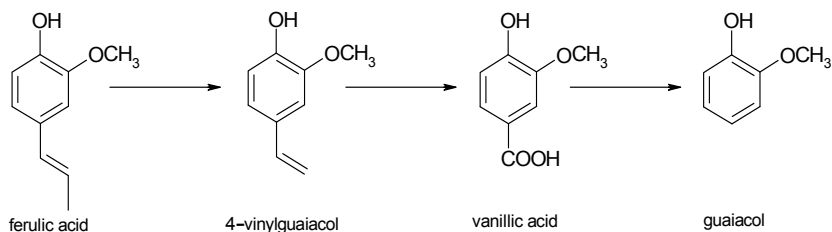


Fig. 1. Transformation of (trans-)ferulic acid by *Sporotrichum thermophile* [14]

Rys. 1. Transformacja kwasu (trans-)ferulowego przez *Sporotrichum thermophile* [14]

The important effect on formation of methoxyphenols in the environment is related with fungi that belong to *Basidiomycetes* and *Ascomycetes*. These species are capable to form chlorinated derivatives of methoxyphenols like 4,6-dichloroguaiacol and 4,5,6-trichloroguaiacol from other aromatic structures and inorganic chlorine present in soil [3].

Degradation of humic substances (the main organic component of soil) leads to formation of phenolic derivatives including syringol alcohol. Guaiacol is also present in faeces of animals that consume high quantities of plant material. Moreover, guaiacols and syringols are produced in the result of O-methylation of catechols under the influence of O-methyltransferase (EC 2.1.1.6) (Fig. 2).

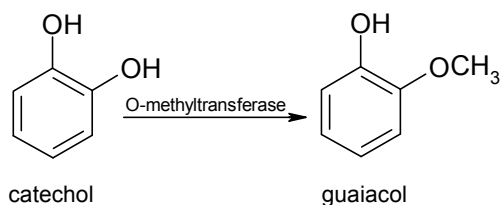


Fig. 2. O-methylation of catechol

Rys. 2. Proces O-metylacji katecholu

3.1. Lignin

After cellulose lignin is the most abundant natural polymer being the main aromatic chemical compound of vegetal tissue [15]. Its content in wood is of 18 – 40 % what depends on the species of the plant [16]. The structure of lignin is very complex and contains both aliphatic and aromatic fragments including phenolic and methoxy-phenolic groups (Fig. 3). The recent investigations revealed that there is some consistency in the structure of discussing biopolymer. Regularity of the lignin is related with three precursors like p-cumaric alcohol, coniferyl alcohol and sinapic alcohol that are responsible for formation of its structure. These alcohols may be converted by laccase (EC. 1.10.3.2.), multicoppers blue oxidase [17] and other oxidases to radical forms by elimination of hydrogen atoms in their hydroxyl residues. As radicals reveal high reactivity they react themselves to form dimmers and finally complex structures that represent lignin.

The structure formed in the results of these reactions is characterized by repeated fragments like guaiacol, syringol and p-hydroxyphenolic residues [4]. Lignin may be degraded under the influence both of natural (microorganisms) and anthropogenic factors. The investigations on the chemical stability of lignin that is related to the kinds of bounds that cement its structure let predict the

formation of specified compounds during degradation of this biopolymer. It was evidenced that the bound of β -O-4 is the weakest and thus is the most susceptible for disruption. Therefore, during degradation of lignin mainly methoxyphenols including guaiacol are released to the environment. These suggestions were confirmed by Japanese scientists which analyzed the products of lignin decomposition in a temperature of 270°C.

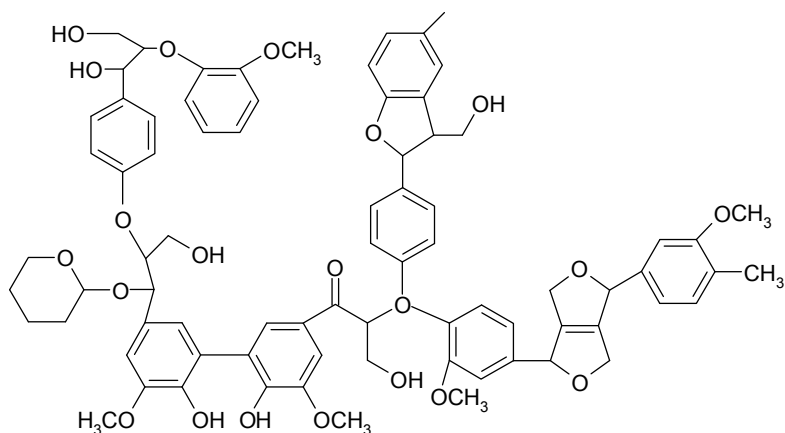


Fig. 3. The fragment of lignin structure

Rys. 3. Fragment struktury ligniny

3.1.1. Pyrolysis of lignin

Pyrolysis is the thermo-chemical process of decomposition of high molecular weight organic biopolymers like lignin contained in plant matter. Natural processes like fires of forests or other plant communities are responsible for thermal degradation of biopolymer and releasing of different substances to the environment. However, plant matter combustion has very important industrial significance as high amounts of solid biomass and wastes may be readily converted into liquid products like crude bio-oils or slurry of charcoal oil. Conventional pyrolysis may be also termed slow pyrolysis. Fast pyrolysis is a high-temperature process in which biomass is rapidly heated in the absence of oxygen. In the result of thermal wood biomass conversion numerous of low molecular weight aromatic compounds are released to the environment including 2-methoxyphenol (guaiacol), alkylguaiacol, 4-methylguaiacol, 4-vinylguaiacol, 1-propylguaiacol, 2,6-dimethoxyphenol (syringol), 2,3-dimethoxyphenol, 2,5-dimethoxyphenol, vanillin, phenol and catechol [5]. Also pyrolysis of grass material derived from four species of *Lolium* and

eleventh species of *Festuca* genera led to formation of different methoxyphenols like phenol, guaiacol, 4-methylguaiacol, 4-ethylguaiacol, 4-vinylguaiacol, syringol, 4-methylsyringol, 4-ethylsyringol and vanillin [18]. As it was noticed burning of non-wooden biomass more often leads to formation of some methylated and alkylated methoxyphenols. The mechanism of pyrolysis is related with free radical reactions. First step is related with elimination of hydrogen atoms in hydroxyl residues in lignin precursors and then the impact of formed free radicals on lignin fragments and formation of dimers (Fig. 4) [16].

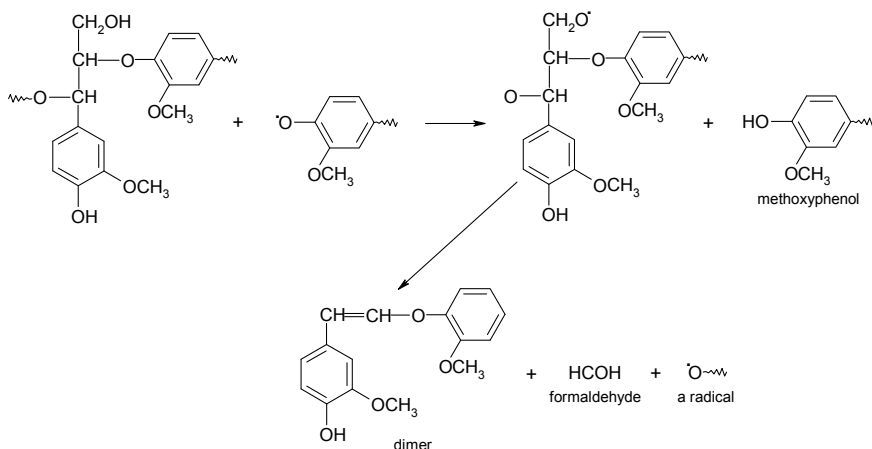


Fig. 4. Radical mechanism of lignin pyrolysis [16]

Rys. 4. Mechanizm rodnikowy pirolizy ligniny [16]

The amount of free radicals formed in these reactions depends on several factors like reaction time, temperature, the presence of catalysts and kind of plant material. High concentrations of methoxyphenols and dimethoxyphenols are released during high temperature and short time of pyrolysis.

3.2. Humic substances

The transformations of organic compounds derived from organic matter like lignin, pectin, proteins, carbohydrates and tannins leads to formation of high molecular weight structures like humic acids. This process is named as humification and formed substances are usually termed as humus. Humic substances constitute the mixture of different chemical compounds, which structures has not been yet completely described. In the structure of humus we may find methoxy and hydroxyl residues substituted to benzene ring derived

from lignin and also hydroxybenzoic acids, aromatic aldehydes, ketones and other aromatic derivatives (Fig. 5).

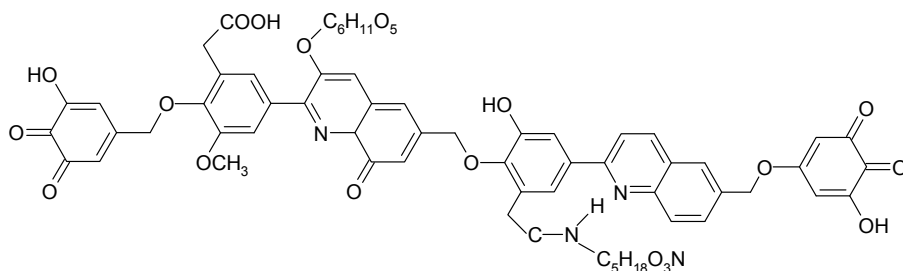


Fig. 5. The fragment of humic acid structure

Rys. 5. Fragment struktury kwasu humusowego

Not long ago, it was considered that humic substances are not noxious for people. These substances were eliminated in a process of purification of raw water to drinking purposes due to esthetical regards. However, the investigations have revealed that they are the cause of undesired smell of water and are also the precursors of trihalomethanes and chlorophenols that reveal toxicity and carcinogenicity. It is worth noting that humic substances actively accumulate xenobiotics including pesticides and their transformation products and also chlorinated compounds derived from sewages produced by cellulose-paper plants [19]. It was observed that about 60% of chloroguaiacols and 90% of chlorocatechols introduced into ecosystems are accumulated in deposits [20].

So that, during decomposition of humus, for example in the result of resuspension of sediments present in lakes or rivers the accumulated xenobiotics like phenols, catechols, methoxyphenols and their chlorinated derivatives may be released in considerable amounts to aqueous environment.

4. Anthropogenic sources

4.1. Application in industry

Guaiacol and syringol and their derivatives are commonly used in chemical, pharmaceutical and food industries. Investigations carried out by Italian scientists showed antibacterial properties of 2-methoxyphenol. They observed that guaiacol dissolved in water revealed toxic influence towards *Pseudomonas savastanoi* [21]. Potassium sulphoguaiacol is usually used in syrups. In organism it is degraded to guaiacol, which during inhalation irritates mucous membrane causing expectorant reflex. Guaiacol stimulates organism to production of increased amount of mucus, which decreases its density and

viscosity. Sulphoguaiacol is used in permanent catarrh of respiratory tract, bronchi inflammation, pertussis and asthma [22].

Glycerol ether of guaiacol may be also used as an assist medicine in hypercholesterolemia treatment. The experiments performed on rats confirmed that discussing compound increases solubility of cholesterol in blood and thus prevents its deposition in blood-vessels. 2-methoxyphenol is used in cosmetic industry in fragrances. 4-vinylguaiacol possesses a spicy clove-like aroma and is an appreciable flavour constituent in beers, wine and soy sauces. It is also used in fragrance and perfume industry [23]. Guaiacol may be also used to industrial production of some chemical compounds like vanillin.

Vanillin is the major component of natural vanilla which is one the mostly widely used and important flavouring materials worldwide. The source of vanillin are beans and pods of the tropical *Vanilla* orchid (*Vanilla planifolia*), however, its receiving in natural manner is very expensive. That is why vanillin is mainly synthesised on industrial scale from guaiacol with 80% efficiency [7].

Allylation of guaiacol is commercially important reaction which gives products such as eugenol and o-eugenol used in perfumes, flavourings and essential oils, and also in medicine (local antiseptic and analgesic) [6]. Another compound that is obtained from 2-methoxyphenol is 4-allylguaiacol intensively used in pharmacy and stomatology. This compound reveals antioxidative and fungicidal activities.

Syringol also exhibits antioxidative, bactericidal and fungicidal properties. Fume that contains 2,6-dimethoxyphenol is used in smoking of meat, pork-butcher's products and cheeses. Syringol has been employed in production of some anaesthetic drugs like 2,6-dimethoxyphenyl-morpholinopropionic chloride. This compound is used as anaesthetic in rabbits, dogs cats and other animals. Syringol may be also used as inhibitor of the formation of some toxic substances. The experiments conducted on rats showed strong correlation between the content of syringol and N-nitrosomorpholine (NMOR) in organism [24], which is a heterocyclic compound characterized by carcinogenic properties. The investigations evidenced that supplementation of rats with 2,6-dimethoxyphenol may decrease NMOR concentration in blood and stomach even up to 89%.

Nowadays, almost half amount of pigments used in chemical industry is represented by azo-dyes. These substances in dependence on their structure are characterized by yellow, orange, red, blue or green colour. 2-methoxyphenol and 2,6-dimethoxyphenol are used as the substrates to synthesis of these compounds. The reactions of formation of azo-dyes are based on conjugation of methoxyphenols with di-azo-salts in alkaline conditions to produce eight different colour pigments [25].

4.2. Wood pulp bleaching

Production of paper from wood requires elimination of hemicelluloses, as only cellulose and wood pulp is used in this process. The wood is decorticated, crumbled and pounded. Then, obtained pulp is exposed to sodium hydroxide and sodium sulphide what results in formation of water-soluble sulphonic-lignin acids. These compounds are very persistent to biodegradation as they are decomposed in surface waters only in the amounts of 4 -15 % after 30 days and of 30 – 70% after 20 weeks respectively [26]. The obtained brown-yellow cellulose is contaminated with other compounds that have to be eliminated in a process of bleaching (chlorination). The compounds usually used in this process are sodium hypochlorite and chloride dioxide that are inexpensive, however they are responsible for releasing of high concentrations of chlorine and chlorinated aromatic compounds to the environment like chloroguaiacols, chlorosyringols and chlorinated phenols. These compounds are formed in the result of chlorination of low molecular weight aromatic compounds derived from lignin and also pesticides like fungicides, bactericides and insecticides accumulated in processed wood. It was evaluated that 10 to 100 g of chlorinate guaiacols like tetrachloroguaiacol, 3,4,5,-trichloroguaiacol, 4,5,6-trichloro-guaiacol 4,5-dichloroguaiacol, 4,6-dichloroguaiacol, 3-chlorosyringol and trichlorosyringol are discharged per ton of bleached kraft pulp with the spent bleach liquor into recipient waters [8].

These compounds constitute a real danger for aqueous ecosystems as they are very toxic and are characterized by mutagenic and carcinogenic properties. That is why, in recent years chlorinated oxidants are more and more frequently replaced by hydrogen peroxide to decrease concentrations of chlorinated aromatics formed in describing process [9].

High concentrations (1 - 100 µg/L) of chlorinated guaiacols and syringols were noted in effluents produced during wood pulp bleaching in a paper production process [19].

5. Occurrence in the environment

Guaiacols and syringols are present in all of the components of natural environment. The appearance of these compounds was noted in surface waters non-exposed to anthropogenic contamination. Guaiacol, syringol and their chlorinated derivatives were determined in the drainage of the Dzierżazna river (Central Poland), the range of the concentrations of these substances was of 0.0011 to 1.300 µg/L for individual compound [27]. High concentration of guaiacol exceeding 23 µg/L was noted in non-polluted surface waters of the Piasecznica River and water of reservoirs of Blue Springs Reserve near

Tomaszów Mazowiecki in Poland (data not published). The concentrations of chlorinated methoxyphenols in sea waters are very low. The water of Baltic Sea contained concentrations of tetrachloroguaiacol of 1 to 5 ng/L [28]. Discussing compounds are present in industrial and municipal sewages and rivers exposed to human activity. The analysis of raw and purified sewages derived from Łódź town and the Ner River (Central Poland) revealed the presence of chloroguaiacols and chlorosyringols in the concentrations of some micrograms per litre of water. Moreover, it was evidenced that chlorinated methoxyphenols may be also formed in the result of biological purification of raw sewages [29]. The natural sources and human activity is also responsible for presence of chlorinated methoxyphenols in soil environment. The analysis performed in Tucholski Landscape Park (North-West Poland) revealed the presence of chlorinated guaiacols and syringols in a few forest and agricultural soils in concentrations up to 2 µg/kg of individual compound [1]. Atmospheric concentrations of chlorinated methoxyphenols in areas exposed to low industrial emissions are not considerable and amount of 0.020 to 0.068 ng/m³ for individual substance (Georgetown, USA) [30]. The different situation showed the investigations of polluted air of New Delhi (India). In this case relatively high concentrations (23.34 – 36.95 ng/m³) of determined syringol derivatives were correlated with intensive gaseous emission of coal-based power plants, industrial plants and domestic sources [31].

6. Biodegradation

Microorganisms perform an important role in degradation of natural compounds and xenobiotics including methoxyphenols and their derivatives. They are capable to degrade complex structures to simple organic and inorganic compounds and thus gain carbon and energy. The essential role in these transformations is played by enzymes that expression is the result of adaptation of prokaryotic and eukaryotic organisms to degradation (consumption) of organic substances.

6.1. Prokaryote

The very important enzymes produced by microbes are oxidases that participate in oxidation of phenols and phenol-related compounds with atmospheric oxygen. The species of bacteria that use these enzymes in degradation of 2,6-dimethoxyphenol are *Marinomonas mediterrane*, *Streptomyces antibioticus* and *Alteromonas sp.* [32]. The other bacteria - *Bacillus subtilis* and *Streptomyces cyaneus* transform guaiacol and syringol, and the efficiency of degradation process is enhanced with addition of Cu, Mn and Mg ions [33]. The investigations made on *Bacillus halodurans* revealed that this

the second carbon atoms (intradiole cleavage) and 2,3-dioxygenase (EC 1.13.1.2.), which degrades aromatic structure between the second and the third carbon atoms (extradiole cleavage). The first process leads to formation of maleiloacetate and the second to production of muconolactone. These products are further degraded to inorganic compounds in a mineralization reaction (Fig 7.).

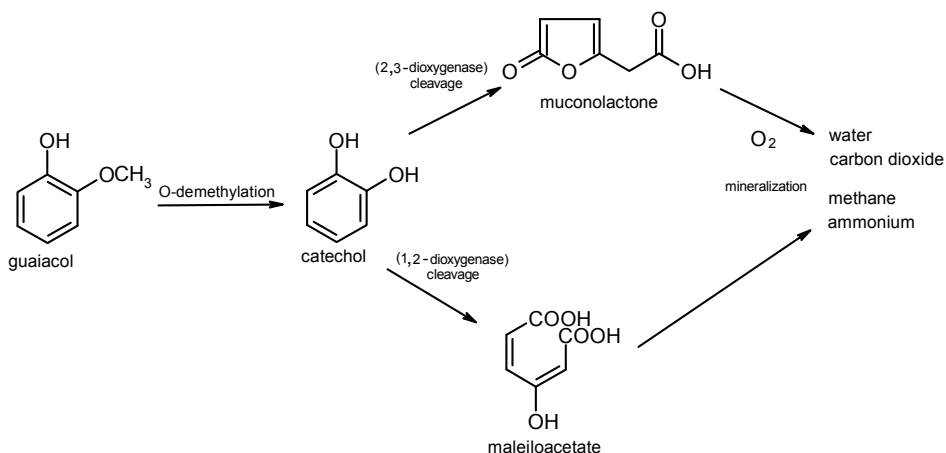


Fig. 7. Biodegradation and mineralization of guaiacol [38]

Rys. 7. Biodegradacja i mineralizacja gwajakolu [38]

Chloroguaiacols and chlorosyringols are also O-methylated to veratroles. These transformations are led by bacteria like *Arthrobacter* that metabolize chloro-, dichloro- and trichloroguaiacols and also tetrachloroguaiacol to respective veratroles (Fig. 8.) [39]. High concentrations of 4,5,6-trichloroguaiacol may be also degraded by *Bacillus subtilis* [35].

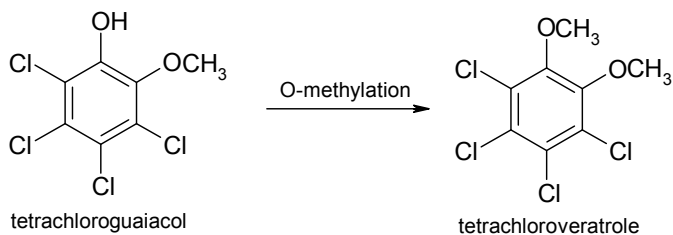


Fig. 8. O-methylation of tetrachloroguaiacol by *Arthrobacter sp.* [37]

Rys. 8. Proces O-metylacji tetrachlorogwajakolu przez *Arthrobacter sp.* [37]

6.2. Eukaryote

Eukaryotic organisms have also the ability to degrade methoxyphenols and their chlorinated derivatives. Fungi that belong to *Basidiomycetes* and *Ascomycetes* are capable to degrade lignin, mainly at the participation of laccase activity. The products that are formed in these reactions belong to low molecular weight aromatic compounds including methoxyphenols that are further incorporated into humic substances. 2-methoxyphenol and 2,6-dimethoxyphenol are degraded by the following species of fungi - *Gaeumannomyces graminis*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes pubescens*, *Chaetomium thermophilum*, *Pleurotus sajarcaju*, *Trametes trogii* and *Pleurotus ostreatus* POXC, POXA2 [40, 41]. Furthermore, syringol is biotransformed by fungi like *Botrytis cinerea* and *Pleurotus ostreatus* POXA1 [42]. Degradation of guaiacol and syringol was also observed in *Chaetomium thermophilum*. This organism usually exists in compost and decomposed organic matter. It metabolizes different substances in the temperatures of 50 to 60°C and in the range of pH values of 6.0 to 7.0. In the reaction, the elimination of hydrogen atoms from hydroxyl residues was observed what led to formation of radicals. As produced radicals revealed high reactivity they bound each other to form dimers, trimers and tetramers, that were incorporated into humic substances [43]. *Trametes sp.* converts 2,6-dimethoxyphenol to catechol that is then cleaved to form maleiloacetate used in tricarboxylic acids cycle [44]. Numerous yeasts are able to degrade aromatic compounds including guaiacol, even in low temperatures - not exceeding 10°C. The examples are: *Cryptococcus sp.*, *Rhodosporidium sp.*, *Rhodotorula sp.*, *Mastigobasidium sp.* and *Sporobolomyces sp.* [45].

O-methylation process was also observed in eukaryotic organisms like lower crustaceans. The exposition of *Daphnia magna* to 3,4,5-trichloroguaiacol in a period of 3 weeks led to conversion of this compound to 3,4,5-trichloroveratrole [46].

7. Environmental and occupational exposure

Guaiacol is present in bacon, butter, soy, tomatoes, maize, leaves of tea, cocoa beans, sesame, and honey. This compound was also determined in water and apple juice in which is formed during biotransformation processes led by bacteria *Alicyclobacillus acidoterrestris* [47]. 2-methoxyphenol is also produced in turned chocolate milk by bacteria *Rahnella aguatilis* [2]. Guaiacol is also found in beverages like rum, whisky and beer. In beer its derivative 4-vinylguaiacol is formed during enzymatic decarboxylation or thermal decomposition of ferulic acid. This process is performed by yeasts and some species of bacteria.

4-vinylguaiacol is characterized by strong smell that negatively affect on organoleptic properties of beer. A man is able to identify the change of taste caused by this compound in a concentration of 200 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. The presence of guaiacol in wine is related to the activity of bacteria *Bacillus subtilis* and actinomycetes like *Streptomyces sp. A3*, *Streptomyces sp. A5* and *Streptomyces sp. A13* [48].

The presence of 2-methoxyphenol is also undesirable as it negatively changes taste and smell of beverage. It is considered that this compound is found in 2-7% of all of wines. The formation of guaiacol starts in wooden cork in which a development of many species of microbes proceeds [49]. The microorganisms present in cork degrade vanillic acid in a anaerobic decarboxylation processes by the use of vanillin O-demethylase (EC 1.2.3.12) to form 2-methoxyphenol with efficiency of 50% that may be further degraded to catechol. 2-methoxyphenol may be also produced in edibles by *Nocardia sp* [50], *Bacillus megaterium* and *Paecilomyces variotti* [51].

The presence of some of discussing compounds like tetrachloroguaiacol and trichlorosyringol in the concentrations of 0,01 to 0,241 $\mu\text{g}/\text{L}$ were noted in drinking water of Łódź, Warsaw and Wrocław in Poland [52]. The determined compounds were mainly formed from natural methoxyphenols present in surface (river) waters in the result of disinfection (chlorination) process.

The fume formed in the result of tobacco combustion contains relatively high concentrations of methoxyphenols including guaiacol and syringol. The smoke formed during combustion of wood is often used in smoking meat and cheeses. Unfortunately, this process negatively affects chemical composition (pollution) of processed food. This finding was confirmed by Spanish scientists that determined 320 new compounds including guaiacol and syringol in cheese that was smoked in fumes derived from pine needles [53]. The similar observation was performed during analysis of smoked herring fillets that contained considerable concentrations of toxic phenolic compounds like phenol, methylphenols, guaiacol, 4-methylguaiacol, 4-ethylguaiacol, syringol and eugenol [54].

Methoxyphenols comprise 20 -30 % of the carbon particulate weight in smoke from wood stoves and fireplaces in the inhaled fraction and are responsible for increased respiratory symptoms and diminished pulmonary function in children. The inhalation of wood smoke elevates 10 to 30-fold concentrations of these compounds including guaiacol, 4-methylguaiacol, 4-ethylguaiacol, syringol, 4-methylsyringol, eugenol and vanillin in urine [55].

Workers employed in production of vanillin, eugenol and azo-dyes are often heavily exposed to methoxyphenols activity. Another group is plant coke workers exposed to wood smoke that contains aromatic hydrocarbons and phenols. In the investigation performed by Bieniek the presence mainly of 2-methoxyphenol and also 2-methoxy-4-methylphenol and 2,6-dimethoxyphenol in urine of employees was observed. The analysed compounds were determined

in considerable concentrations of 1.22 to 4.83 µg/ml of urine [56]. Moreover, workers employed at agricultural wastes combustion may be exposed to considerable concentrations of phenolic compounds like phenol, cresols, guaiacol, 4-methylguaiacol, 4-ethylguaiacol, 4-vinylguaiacol, syringol, 4-methylsyringol, 4-ethylsyringol, 4-allylsyringol and vanillin [57].

8. Noxious influence

Most of phenols are characterized by noxious activity. The scientists consider that two mechanisms are involved in this process, first is related to formation of free radicals and reactive oxygen species and the second is linked with the impact of phenoxy radicals on biochemical processes that occur in the cell [58]. The results of investigations have revealed that above mentioned properties are typical for phenol, chlorophenols, nitrophenols and also chloroguaiacols and chlorosyringols.

8.1. Acute toxicity

Guaiacol, syringol and their chlorinated derivatives reveal considerable toxicity towards human and animals. It is considered that guaiacol provokes similar undesirable changes in living organisms like phenol. 2-methoxyphenol easily penetrates skin and epithelium leading to their irritation and inflammation. The serious consequence is also related with contact of guaiacol solution with eyes. Guaiacol is bioaccumulated in blood, kidneys and respiratory tract. When swallowed in a dose not exceeding 2 grams it irritates epithelium of stomach, causes burning pain in oesophagus, provokes vomiting and bloody diarrhoea [10]. Administration of a dose above 2 grams leads to fast decrease of body temperature and weakness. The above mentioned dose may also lead to collapse, pause in heart action and paralysis of central motorial centre. In some cases intoxication with guaiacol may result in disturbance of respiratory processes and thus death of the organism. Clinical data describes death of nine years old child after administration of 5 ml of concentrated 2-methoxyphenol. Guaiacol may disrupt function of immune system as it strongly binds to human immunoglobulin (HIgG) by a hydrophobic interaction. This interaction causes alterations of protein's secondary structure leading to conformational changes of HIgG (59). Moreover guaiacol strongly interacts with human serum albumin (HSA) inducing conformational changes of this protein and disturbance in microenvironment of HAS [60]. The investigations leaded on rabbits showed irritation and redness of skin after 24 hours treatment with guaiacol. Low value of LD₅₀ = 3,74 mg of guaiacol per kg of body weight for rabbit after oral administration indicates on high toxicity of this compound. Lethal dose of 2-methoxyphenol for mice was evaluated for 400 mg/kg of body weight [10]. Guaiacol provokes hemolysis in cows and damage of epithelium

and paralysis of heart muscle in mice. The experiments performed on rats revealed that guaiacol may penetrate and damage embryos of these animals and finally leads to their death. In adult rats it decreases the amount of leucocytes in blood and in a dose of 50 mg causes death of the exposed animals. The experiments performed on 1044 species of fungi isolated from soil confirmed considerable toxic properties of guaiacol. This compound caused inhibition of growth of 33% of investigated species and essential decrease of growth of 22% species [61]. In other investigation guaiacol caused inhibition of growth of 88 species of fungi revealing higher toxicity than phenol and catechol [62].

The toxic effect on organisms is also exerted by chlorinated methoxyphenols. These compounds are present in considerable concentrations in surface waters that are receivers of sewages produced by cellulose-paper plants. The performed analysis revealed toxic impact of 3-chloroguaiacol, 3,4-dichloroguaiacol, 3,4,5-trichloroguaiacol, tetrachloroguaiacol and 3-chlorosyringol on the activity of algae *Selenastrum capricornutum* [63]. The presence of these compounds in aqueous medium led to inhibition of growth of investigated species that was raised with increasing number of chlorine atoms substituted in methoxyphenol. The investigations confirmed that tetrachloroguaiacol (TeCG) is one of the most toxic phenols what is related to high number of chlorine atoms and also its persistence to degradation in the environment. Lethal dose of tetrachloroguaiacol for fish is established for 70 to 119 µg/L of water [64]. Tetrachloroguaiacol due to its high hydrophobicity may intensively bioaccumulate in nutritive chain. The content of TeCG in fish tissue is about 1000-fold higher in comparison to its amount in surface water. In physiological pH, tetrachloroguaiacol appears in blood mainly in ionized form (95%) and it is excreted by kidneys and liver. This process leads to accumulation of discussing substance in these organs where its concentration exceeds 10-fold of the amount of TeCG present in blood plasma. Considerably concentration of tetrachloroguaiacol in organs leads to their damage. Moreover, the presence of tetrachloroguaiacol in blood is responsible for accumulation of other xenobiotics by inhibition of organic anion transport even at a dose of 5 µM of TeCG and thus intensification of toxicity exerted by other organic compounds on fish organism [9]. Tetrachloroguaiacol also increases oxygen consumption up to 130% after exposure of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) to 96 h-LC₅₀ of TeCG. The study showed that toxicity of tetrachloroguaiacol is similar to that exerted by pentachlorophenol [65]. Chlorinated methoxyphenols may also provoke disruptions in reproductive organs of fish, especially in a spawning-time. These findings were confirmed in investigations performed on fish living in river polluted with sewages derived from cellulose-paper plant. The females of the species of *Flexipenis vittatus* living in the water of the polluted river demonstrated changes in the features of morphology of anal fins characteristic to male individuals.

8.2. Genotoxicity and mutagenicity

Methoxyphenols also reveal negative impact on genetic structures. Guaiacol inhibits synthesis of proteins. The investigations performed on rats' hepatocytes showed strong (80%) inhibition of ribonucleic acid after application of water solution of 5 mM of guaiacol. In HeLa cells similar concentration of 2-methoxyphenol caused considerable (50 – 60%) inhibition of RNA synthesis. In another experiment guaiacol inhibited synthesis of deoxyribonucleic acid in embryo cells of hamster. In human lymphocytes guaiacol induced sister-chromatid exchanges (SCEs) and also chromosome aberration [66]. In another experiment 2-methoxyphenol provoked sister chromatid exchanges in Syrian hamster embryo cells and its activity was higher than evaluated for 4-methylphenol [11]. Guaiacol is also one of the main compounds formed during tobacco combustion and it is supposed to be responsible for lung cancer development.

Methoxyphenols provoke mutagenesis in aqueous biota. These results were obtained in investigations performed on organisms living in the Baikal Lake (Russia). There were found damages in genetic material of fish and seals living in the areas polluted with effluents derived from cellulose-paper plant [65]. Strong mutagenic activity of chlorinated methoxyphenols was also observed in a bacterial test with *Salmonella typhimurium*.

9. Conclusions

1. Methoxyphenols are wide-spread aromatic substances present in surface waters, soil and atmospheric environment.
2. Those compounds are formed in numerous natural processes, mainly in the result of decomposition of humic substances present in soil and degradation of lignin which is the main component of plant cells' wall.
3. The anthropogenic pollution of the environment with methoxyphenols results from the usage of these substances in industry. Furthermore, the exceeding emission of methoxyphenols to ecosystems is linked to wood and plant wastes combustion (formation of guaiacol, syringol and methyl-methoxyphenols) and also paper and cellulose production (formation of chlorinated guaiacols and syringols).
4. Guaiacol and syringol, and in particularly chlorinated methoxyphenols due to their presence in edibles and drinking water and also exerting considerable toxicity may present the real danger for health of living organisms including human. The threat may be mainly related with chronic exposition of living organisms to low or moderate amounts of these compounds.

References

1. **Michalowicz J., Duda W.:** *Occurrence of chlorophenols, chlorocatechols, chlorinated methoxyphenols and monoterpenes in soils of the drainage of the River Brda in the North West of the Tucholski Landscape Park.* Polish J. Soil. Sci. 37, 114, 2004.
2. **Jensen N., Varelis P., Whitefield F.:** *Formation of Guaiacol in Chocolate Milk by the Psychotropic Bacterium Rahnella Aquatilis.* Lett. Appl. Microbiol. 33, 339, 2001.
3. **Swarts M., Verhagen F., Field J., Wijnberg J.:** *Trichlorinated Phenols from Hypopholoma Elongatum.* Phytochem. 49, 203, 1998.
4. **Wershaw R., Rutherford D., Leenheer L., Kennedy K., Cox L., Koci L.:** *Biogeochemical Processes that Produce Dissolved Organic Matter Wheat Straw.* U.S. Geological Survey, Reston: Virgi, 2003.
5. **Demibras A.:** *The Influence of Temperature on the Yields of Compounds Existing in Bio-Oils Obtained From Biomass Samples via Pyrolysis.* Fuel. Process. Technol. 88, 581, 2007.
6. **Kumbar S., Shanbhag G., Halligudi S.:** *Synthesis of Monoallyl Guaiacol via Allylation Using Hy Zeolite.* J. Mol. Cat. A: Chem. 244, 278, 2006.
7. **Walton N., Mayer M., Narbad A.:** *Vanillin.* Phytochem. 63, 505, 2003.
8. **Palm H., Paasivirta J., Lammir R.:** *Behaviour of Chlorinated Phenolic Compounds in Bleach-Plant Treatment-System and Archipelago Area.* Chemosphere. 31, 2839, 1995.
9. **Oikari A., Walden R., Pritchard K.:** *Inhibition of Renal Xenobiotic Excretion by Tetrachloroguaiacol: Mechanism and Possible Consequences.* Environ. Toxicol. Chem. 14, 669, 1995.
10. **Clayton G., Clayton F.:** *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, 3rd Ed.;* John Wiley Sons Publishing: New York, 1981.
11. **Miyachi T., Tsutsui T.:** *Ability of 13 Chemical Agents Used in Dental Practice to Induce Sister-Chromatid Exchanges in Syrian Hamster Embryo Cells.* Odontol. 93, 24, 2005.
12. **Murwanashyaka J., Pakdel H., Roy Ch.:** *Separation of Syringol from Birch Wood-Derived Vacuum Pyrolysis Oil.* Separation Purification Technol. 24, 155, 2001.
13. **Schauer J., Kleeman M., Cass G., Simoneit B.:** *Measurement of Emissions from Air Pollutions Sources.* Environ. Sci. Technol. 35, 1716, 2001.
14. **Topakas E., Kalogeris E., Kekos D., Marcis B., Christakopoulos P.:** *Bioconversion of Ferulic Acid into Vanillic Acid by the Thermophilic Fungus Sporotrichum Thermophile.* Food Sci. Technol. 36, 561, 2003.
15. **Agache C., Popa V.:** *Ab in Vitro Studies of Lignin Model Compounds I. Conformational Preferences of the Phenolic Hydroxyl and Methoxy Group in Guaiacol.* Monatshefte Chem. 37, 55, 2006.
16. **Amen-Chen C., Pakdel H., Roh Ch.:** *Production of Monomeric Phenols by Thermochemical Conversion of Biomass: A Review.* Biores. Technol. 79, 277, 2001.
17. **Miyazaki K.:** *A Hyperthermophilic Laccase from Thermus Thermophilus Hb 27.* Electrophiles. 9, 415, 2005.
18. **Fahmi R., Bridgwater A., Tham S., Donnison I., Morris P., Yates N.:** *Prediction of Klason Lignin and Lignin Thermal Degradation Products by Py-Gc/Ms in a Collection of Lolium and Festuca Grasses.* J. Anal. Appl. Pyrolysis. 80,16, 2007.

19. **Capasso R., Evidente A., Schivo L., Orru G., Marcialis M., Cristinzio G.:** *Antibacterial Polyphenols from Olive Oil Mill Waste Waters.* J. Appl. Bacteriol. 79, 393, 1995.
20. **Podlewski J., Chwalibogowska-Podlowska A.:** *Medicines of the Present Therapy, 3rd Ed.*; Split Trading: Warsaw, 1996 (In Polish).
21. **Mathew S., Abraham T., Sudheesh S.:** *Rapid Conversion of Ferulic Acid to 4-Vinyl Guaiacol and Vanillin Metabolites by Debaryomyces Hansenii.* J. Mol. Cat. Enzymatic. 44, 48, 2007.
22. **Virk M., Issenberg P.:** *Effects of Phenol and 2,6-Dimethoxyphenol (Syringol) In Vivo Formation of N-Nitromorpholine in Rats.* Carcinogen. 7, 867, 1986.
23. **Martins M., Ferreira I., Santos I., Queiroz M., Lima N.:** *Biodegradation of Bioaccessible Textile Azo Dyes by Phanerochaete Chrysosporium.* J. Biotechnol. 89, 91, 2001.
24. **Dojlido J.:** *Chemistry of Surface Waters.* Economy and Environment Publishing, Białystok, 1995 (In Polish).
25. **Michalowicz J., Bukowska B., Duda W.:** *Phenolic Compounds in Rivers Exposed and Non-Exposed to Anthropogenic Pollution.* Chemosphere. 71, 735, 2007.
26. **Grimvall A., Johnson S., Karlsson S., Sarenhed R., Boren H.:** *Organic Halogens in Unpolluted Waters and Waters and Large Bodies of Water Receiving Bleach Plant Effluents.* Taapi J. 7, 197, 1991.
27. **Michalowicz J., Ozadowicz R., Duda W.:** *The Analysis of Chlorophenols, Chlorocatechols, Chlorinated Methoxyphenols and Monoterpenes in Sewages of Group Purification Plant in Łódź and in the Ner River in Years of 1999-2000.* Wat. Air Soil Pollut. 2005.
28. **McConnell L., Bildlemant T.:** *Collection of Two-Ring Aromatic Hydrocarbons, Chlorinated Phenols, Guaiacols, and Benzenes from Ambient Air Using Polyurethane Foam 'tenax-Gc Cartridges.* Chemosphere. 37, 885, 1998.
29. **Sharma D., Sawant A., Uma R., David R.:** *Preliminary Chemical Characterization of Particle-Phase Organic Compounds in New Delhi, India.* Atmospheric Environ. 37, 4317, 2003.
30. **Solano F., Lucas-Elio P., Lopez-Serrano D., Fernandez E., Sanchez-Amat A.:** *Dimethoxyphenol Oxidase Activity of Different Microbial Blue Multicopper Proteins.* Microbiol. Lett. 204, 175, 2001.
31. **Arias M., Arenas M., Rodriguez J., Soliveri J., Ball A., Hernandez K.:** *Kraft Pulp Biobleaching and Mediated Oxidation of a Nonphenolic Substrate by Laccase From Streptomyces Cyaneus Cect 3335.* Appl. Environ. Microbiol. 69, 1953, 2003.
32. **Ruijsenaars H., Hartmans S.:** *A Cloned Bacillus Halodurans Multicopper Oxidase Exhibiting Alkaline Laccase Activity.* Appl. Microbiol. Biotechnol. 65, 177, 2004.
33. **Andretta C., Rosa R., Tondo., Gaylarde C., Henriquez J.:** *Identification and Molecular Characterization of Bacillus Subtilis Is13 Strain Involved in the Biodegradation of 4,5,6-Trichloroguaiacol.* Chemosphere. 55, 631, 2004.
34. **Gonzalez B., Acevedo C., Brezny R., Joyce T.:** *Metabolism of Chlorinated Guaiacols by a Guaiacol Degrading Acinetobacter Junii Strain.* Appl. Environ. Microbiol. 59, 3424, 1993.

35. **Hagblom M., Berman M., Frazer A., Young L.:** *Anaerobic O-Demethylation of Chlorinated Guaiacols by Acetobacterium Woodii and Eubacterium Limosum.* Biodegrad. 4, 107, 1993.
36. **Brencic A., Eberhard A., Winans S.:** *Signal Quenching, Detoxification and Mineralization of Vir Gene-Inducing Phenolics by the Virh2 Protein of Agrobacterium Tumefaciens.* Mol. Microbiol. 51, 1103, 2004.
37. **Neilson A., Allard A., Hynning P., Remberger M., Landner L.:** *Bacterial Methylation of Chlorinated Phenols and Guaiacols: Formation of Veratroles from Guaiacols and High-Molecular-Weight Chlorinated Lignin.* Appl. Environ. Microbiol. 45, 774, 1983.
38. **Galhaup C., Goller S., Peterbauer C., Strauss J., Haltrich D.:** *Characterisation of the Major Laccase Isoenzyme from Trametes Pubescens and Regulation of its Synthesis by Metal Ions.* Microbiol. 148, 2159, 2002.
39. **Solden D., O'callaghan J., Dobson A.:** *Molecular Cloning of a Laccase Isozyme Gene from Pleurotus Sajor-Caju and Expression in the Heterologous Pichia Pastoris Host.* Microbiol. 148, 4003, 2002.
40. **Palmeri G., Giardina P., Bianco C., Scaloni A., Capasso A., Sannia G.:** *A Novel White Laccase from Pleurotus Ostreatus.* J. Biol. Chem. 272, 31301, 1997.
41. **Chefetz B., Chen Y., Hadar Y.:** *Purification and Characterization of Laccase from Chaetomium Thermophilum and its Role in Humification.* Appl. Environ. Microbiol. 64, 3175, 1998.
42. **Martins M., Lima N., Silvestre A., Queiroz M.:** *Comparative Studies of Fungal Degradation of Single or Mixed Bioaccessible Reactive Azo Dyes.* Chemosphere. 52, 967, 2003.
43. **Bergauer P., Fonteyne P., Nolard N., Schinner F., Margesin R.:** *Biodegradation of Phenol and Phenol-Related Compounds by Psychrophilic and Cold-Tolerant Alpine Yeasts.* Chemosphere. 59, 909, 2005.
44. **Araki H., Tatarazako N., Kishi K., Kuroda K.:** *Evaluation of Bioaccumulation Potential of 3,4,5-Trichloroguaiacol in Zooplankton (Daphnia Magna) by Pyrolysis-Gc/Ms in the Presence of Tetramethylammonium Hydroxide.* J. Analyt. Appl. Pyrol. 55, 69, 2000.
45. **Bahceci K., Acar J.:** *Determination of Guaiacol Produced by Alicyclobacillus Acidoterrestis in Apple Juice by Using HPLC and Spectrophotometric Methods, and Mathematical Modeling of Guaiacol Production.* Eur. Food Res. Technol. 225, 873, 2007.
46. **Alvarez-Rodriguez M., Belloch C., Vila M., Uruburu F., Larriba G., Coque J.:** *Degradation of Vanillic Acid and Production of Guaiacol by Microorganisms Isolated from Cork Samples.* Microbiol. Lett. 220, 49, 2003.
47. **Ezquerro O., Garido-Lopez A., Tena M.:** *Determination of 2,4,6-Trichloro-Anisole and Guaiacol in Cork Stoppers by Pressurized Fluid Extraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry.* J. Chromat. A. 1102, 18, 2006.
48. **Dhar A., Lee K-S., Rosazza J.:** *Nocardia Sp. Vanillic Acid Decarboxylase. Enzyme.* Microbial Technol. 41, 271, 2007.
49. **Li T., Rosazza J.:** *Biocatalytic Synthesis of Vanillin.* Appl. Environ. Microbiol. 66, 684, 2000.

50. **Michalowicz J.:** *Occurrence of Chlorophenols, Chlorocatechols and Chlorinated Methoxyphenols in Drinking Water of The Biggest Cities of Poland.* Polish. J. Environ. Stud 2005.
51. **Guillen M., Ibartogtia M., Sopelana P., Palencia G., Fresno M.:** *Components Detected by Means of Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry in the Headspace of Artisan Fresh Goat Cheese Smoked by Traditional Methods.* Amer. Dairy Sci. Assoc. 87, 284, 2004.
52. **Serot T., Baron R., Knockaert C., Vallet J.:** *Effect of Smoking Processes on the Courses of 10 Major Phenolic Compounds in Smoked Fillets of Herring (Cuplea Harengus).* Food Chem. 85, 111, 2004.
53. **Dills R., Zhu X., Kalman D.:** *Measurement of Urinary Methoxyphenols and Their Use For Biological Monitoring of Wood Smoke Exposure.* Environ. Res. Section A. 85, 145, 2001.
54. **Bieniek G.:** *Simultaneous Determination of 2-Methoxyphenol, 2-Methoxy-4-Methyphenol, 2,6-Dimethoxyphenol and 4'-Hydroxy-3'-Methoxyacetophenone in Urine by Capillary Gas Chromatography.* J. Chromat. B. 795, 389, 2003.
55. **Yanik J., Kornmayer Ch., Saglam M., Yuskel M.:** *Fast Pyrolysis of Agricultural Wastes. Characterization of Pyrolysis Products.* Fuel. Process. Technol. 88, 942, 2007.
56. **Michalowicz J., Duda W.:** *Phenols – The Sources and Toxicity.* Polish. J. Environ. Stud. 2007.
57. **Wenying H., Xiaojun Y., Pengjun L., Zhenxia G., Zhide H.:** *Molecular Modeling and Spectroscopic Studies on the Binding of Guaiacol Tom Human Immunoglobulin.* Sci. China B: Chem. 49, 550, 2006.
58. **He W., Li Y., Si H., Gong Y., Sheng F., Yao X., Hu Z.:** *Molecular Modeling and Spectroscopic Studies on the Binding of Guaiacol to Human Serum Albumin.* J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 182, 158, 2006.
59. **Rahouti M., Steiman R., Seigle-Murandi F., Christov L.:** *Growth of 1044 Strains and Species of Fungi on 7 Phenolic Lignin Model Compounds.* Chemosphere. 38, 2549, 1999.
60. **Guiraud P., Steiman R., Seigle-Murandi F., Benoit-Guyod J.:** *Comparison of the Toxicity of Various Lignin-Related Phenolic Compounds Toward Selected Fungi Perfeci and Fungi Imperfecti.* Ecotoxicol. Environ. Safety. 32, 29, 1995.
61. **Kuivasniemi K., Eloranta V., Knuutinen J.:** *Acute Toxicity of Some Chlorinated Phenolic Compounds to Selenastrum Capricornutum and Phytoplankton.* Archiv. Environ. Contam. Toxicol. 14, 43, 1985.
62. **Oikari A.:** *Acute Lethal Toxicity of Some Reference Chemicals to Freshwater Fishes of Scandinavia.* Bull. Environ. Contam. Toxicol. 39, 23, 1987.
63. **Brodeur J., Dixon G., Mckinley S.:** *Inhibition of Oxygen Consumption by Pentachlorophenol and Tetrachloroguaiacol in Rainbow Trout (Oncorhynchus Mykiss).* Aquat. Toxicol. 54, 143, 2001.
64. **Jansson T., Curvall H., Hedin A., Enzel C.:** *In Vitro Studies of Biological Effects of Cigarette Smoke Condensate. Induction of Sister-Chromatid Exchanges in Human Lymphocytes by Weakly Acids Semivolatle Constituents.* Mut. Res. 169, 129, 1986.

65. Lindstrom-Seppa P., Huuskonen S., Kotelevtsev S., Mikkelson P., Raanen T., Stepanova L., Hanninen O.: *Toxicity and Mutagenicity of Waste Waters from Baikalsk Pulp and Paper Mill: Evaluation of Pollutant Contamination in the Lake Baikal*. Marine Environ. Res. 46, 273, 1998.

Naturalne i antropogeniczne procesy odpowiedzialne za występowanie metoksyfenoli w ekosystemach i bezpośrednim otoczeniu człowieka

Streszczenie

Gwajakol i syringol należą do grupy metoksyfenoli. Gwajakol pod względem chemicznym jest 2-metoksyfenolem, a syringol 2,6-dimetoksyfenolem. Powszechność występowania metoksyfenoli w środowisku wiąże się z procesami degradacji biopolimerów, tj.: ligniny obecnej w tkankach roślin oraz substancji humusowych przy udziale bakterii oraz grzybów.

Mikroorganizmy i grzyby wyższe zdolne są także do wytworzenia gwajakolu, syringolu oraz chlorowanych metoksyfenoli z niskocząsteczkowych związków o charakterze naturalnym, np.: kwasu ferulowego lub wanilinowego.

W ostatnim kilkudziesięcioleciu, nadmierne przedostawanie się metoksyfenoli i ich pochodnych do środowiska związane jest głównie z aktywnością przemysłową oraz spalania drewna i odpadów. Przykładem może być proces produkcji papieru i celulozy, prowadzący do wytworzenia silnie toksycznych chlorowanych pochodnych metoksyfenoli. Syringol i gwajakol stosowane są także w przemyśle jako składniki oraz związki prekursorowe w produkcji barwinków azowych, pestycydów oraz związków o działaniu przeciwbakteryjnym. Na skalę przemysłową metoksyfenole wykorzystywane są do produkcji waniliny oraz środków antyseptycznych, np.: eugenolu.

Metoksyfenole występują zarówno w glebie, wodach powierzchniowych oraz powietrzu atmosferycznym. Środowiskowe narażenie ludzi na omawiane związki związane jest z konsumpcją wody pitnej oraz żywności, a w szczególności wędzonych serów, wędlin oraz mięsa ryb. Narażenie zawodowe, dotyczy głównie osób zatrudnionych przy produkcji koksu oraz pracowników spalarni odpadów przemysłowych i rolniczych.

Liczne drobnoustroje zarówno prokariotyczne i eukariotyczne zdolne są do transformacji metoksyfenoli, z wytworzeniem silnie toksycznych katecholi oraz weratrolu.

Związki z omawianej grupy wykazują działanie toksyczne. Toksyczność gwajakolu porównywalna jest z toksycznością fenolu. Gwajakol, chlorogwajakole oraz chlorowane syringole hamują syntezę DNA oraz RNA, związki te wykazują ponadto działanie mutagenne.

Geometrical Capacity of the VHRS Images Collected with Significant Off Nadir Angle

*Wiesław Wolniewicz
Koszalin University of Technology*

1. Introduction

All the systems of satellite imaging of the very high resolution (VHRS) have an option of deflecting the optical system from vertical line in all directions by substantial deflection angles. This capacity greatly facilitates the planning of imaging interesting areas in a given traces of satellite. It involves, however, an increase of the angle of camera deflection what results in deteriorated image resolution and increased influence of de-leveling, thus making the process of elaboration even more difficult. For this reason, one uses for mapping the images obtained with the minor angle of camera deflection, which does not transgress $15^{\circ} - 20^{\circ}$. This paper analyzes the effects of greater deflection and presents the results of geometrical adjustment for Ikonos images off nadir 43° . The results obtained are very promising and encourage to broader application of such images.

2. Specifics Of Geometry Of The Very High Resolution Satellite Images (VHRS)

We tend to perceive geometry of satellite cameras as the kind of the well-known geometry of the aerial photo-grammetrical cameras. However, we should bear in mind substantial differences between them that result in an opportunity for completely different and new approach to geometry of satellite images, especially the ones of the very high resolution.

1. Satellite scanners, especially the ones of the very high resolution, can be characterized by a very small angle of view. It results, first of all, from the very big focal length of optical system (for instance, in Ikonos system, the

telescope has its focal distance of 10 meters, with the angle of view 0.95° , which for the QuickBird system is respectively 2.10°).

2. Internal geometry is very well defined (the camera is calibrated), and the parameters of calibration are stable in time (stability of space conditions).
3. Elements of external orientation of the images are measured on an ongoing basis, with great frequency and accuracy. Location, with accuracy of meters, is measured with a use of GPS, and the elements of angle orientation are measured with accuracy of arc seconds by inertial system (INS). Systematic error of inertial system (drift) is adjusted by the star tracker.
4. Imaging is produced on an ongoing basis, and we deal with the dynamic recording here.

All the above-mentioned results in an option for localization (geo-reference) of the objects subject to imaging only on the basis of the satellite data (so without the points of ground control) with accuracy of several to dozens of meters.

Analysis of residual errors of such image shows its definitely systematic and linear character (distortion vectors have more or less the same length and direction). This systematic results from very strong correlation of elements of external orientation: longitudinal deflection of optical system correlates with positional error in direction of flight, while the transverse deflection correlates with the positional error in lateral direction. Influence of the positional error in direction of length (Z) as well as rotation (κ) is minimal and negligible. In the case of long strips of imaging (more than 50 km), it may be recommended to have an additional parameter describing the drift (alteration) of elements in both directions. Such character of satellite images distortion results from the very narrow angle of view of the camera. Moreover, it causes that the geometry of image is in its first approximation close to parallel projection. In result of the above-mentioned relations between the elements of orientation, it is difficult (practically impossible) to determine precisely, which element is responsible for a given distortion.

The above-mentioned observations prove that classical approach to image geometry and its calibration does not work in the case of satellite images.

The said correlation in influence of the elements of the satellite image orientation and effective – systematic – distribution of residual distortions lead to very important observation from the point of view of practice: in order to ensure correlation of residual errors of such character, i.e. two components of displacement: longitudinal and transverse, it is enough to have a single ground control point on the image. It has been proved in practice; also the results

obtained in research of VHRS images conducted by the Institute of Photogrammetry and Cartography from the Warsaw University of Technology have proved the same.

Mathematical model that describes adequately and effectively geometry of the VHRS images of the said specifics is the RPC (Rational Polynomial Coefficient) model. This model has become very popular, and it has become the basic model used for description of the VHRS images geometry. It may also be universal for other images of the very narrow angle of view and of known parameters of external orientation elements. This model defines relations between image coordinates (x_i , y_i) in the focal system and ground coordinates (X , Y , Z) by polynomial coefficients:

$$\begin{aligned}x_i &= \frac{a_1 + a_2X + a_3Y + a_4Z}{b_1 + b_2X + b_3Y + b_4Z} \\y_i &= \frac{c_1 + c_2X + c_3Y + c_4Z}{d_1 + d_2X + d_3Y + d_4Z}\end{aligned}\quad (1)$$

The model presented is based on the polynomial of the 1st degree. Higher degrees of polynomial may describe additional distortions (optical distortion, refraction, etc.). In the case of VHRS images it is enough to have the polynomial of the 1st degree. Coefficients a_i , b_i , c_i , d_i do not have simple geometrical interpretation, hence RPC model is said to be the non-parametrical one. Distributors of VHRS images define (calculate) these coefficients on the basis of the measured orientation parameters and known elements of the camera internal orientation. These coefficients are enclosed to the supplied images, thus enabling for their further elaboration, like ortho-rectification.

2.1 Influence of the camera deflection upon spatial resolution and imaging efficiency

Angle of view of the camera optical system is fixed. Also, the angles of view of individual pixels of CCD line are fixed. Deflection of the optical system from nadir position results in a change of trace of these angles on the ground area, so they change the dimensions of the ground pixels as well as the width of the imaging area. It has been illustrated on Figure 1.

Deflection angle for the optical system of the very high resolution satellite systems (VHRS) may be very substantial, while the value of the angle of view of the optical system is rather small (some 1°).

This means that in the event of greater deflection of the optical system, the spatial resolution capacity is greatly deteriorated (so the ground size of

pixels increases), and also the width of the area subject to images enhances. However, within the imaged scene, due to very narrow angle of view of the optical system, the sizes of pixels – in the first approximation – remain stable and unchanged (provided we neglect the influence of de-leveling).

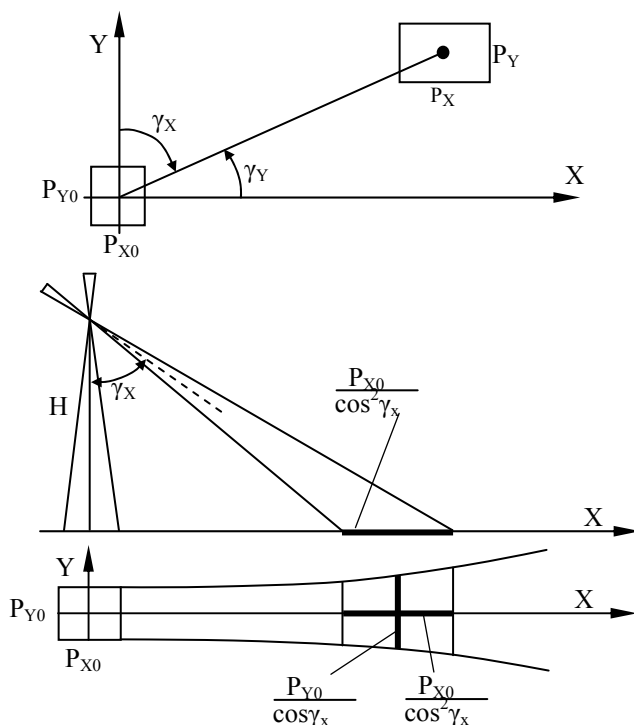


Fig. 1. Influence of the angle of optical system deflection upon the land size of pixel of image and on the width of the imaged strip

Rys. 1. Wpływ kąta wychylenia system optycznego na rozmiar obszaru obejmowanego przez piksel obrazu oraz szerokość fotografowanego pasa

From simple geometrical relations, pursuant to figure 1, one can define the relations between the ground size of pixel in nadir location of camera axis, and its size in the event the camera is deflected.

$$P_X = \frac{P_{X0}}{\cos^2 \gamma_X \cos \gamma_Y} \quad (2)$$

$$P_Y = \frac{P_{Y0}}{\cos\gamma_X \cos^2\gamma_Y} \quad (3)$$

where:

- P_X – size of the ground pixel in X direction (i.e. crosswise trajectory track),
- P_Y – size of the ground pixel in Y direction (i.e. along trajectory track),
- P_{X0}, P_{Y0} – sizes of the ground pixel in the nadir location of optical system, respectively in direction of X and Y,
- γ_X – deflection of the optical system towards X,
- γ_Y – deflection of the optical system towards Y.

Respectively, the width of the imaged area will be:

$$L_X = \frac{L_{X0}}{\cos^2\gamma_X} \quad (4)$$

where:

- L_X – width of the imaged area with the optical system deflected crosswise by angle γ_X ,
- L_{X0} – width of the imaged area with the nadir location of optical system.

The following table illustrates the influence of the deflection angle of optical system upon the size of ground pixel and upon the width of the imaging area, respectively in the systems Ikonos and QuickBird. Figure 2 illustrates the ground size of pixel in relation to the angle of deflection of the optical system.

One should note that the deflection of optical system, despite accompanying deterioration of its spatial resolution capacity, has big importance: increasing the angle of deflection we increase at the same time the width of zone potentially available for imaging. This means that as a result the duration of revisiting is shortened, so the duration of time when a given area may be imaged, and it also enables more flexible programming of the imaged areas, taking into consideration the zones free from clouds during a given run of the satellite. It is directly connected with the imaging efficiency. The width of zone available for imaging – assuming that the acceptable angle of camera deflection is given – depends on the trajectory: the higher the trajectory, the wider the zone is. Wider zone means shortened time of revisiting, thus increasing the chance for imaging a given area within specified period of time. Table 1 presents how this parameter is different for both system, in favor of Ikonos system due to its considerably higher trajectory. Moreover, higher trajectory results in the fact that during the current run of the satellite, with

a given maximum angle of camera deflection, the specified area of interest remains within its range for longer period of time. So, in such time it is possible to cover given area with several strips of images with minor overlapped imaging, or to cover it with stereoscope imaging. In practice, it is very important for efficiency of imaging of larger areas. More fundamental analysis shows that in such cases efficiency of imaging depends rather on the height of trajectory than on the width of a single strip of imaging.

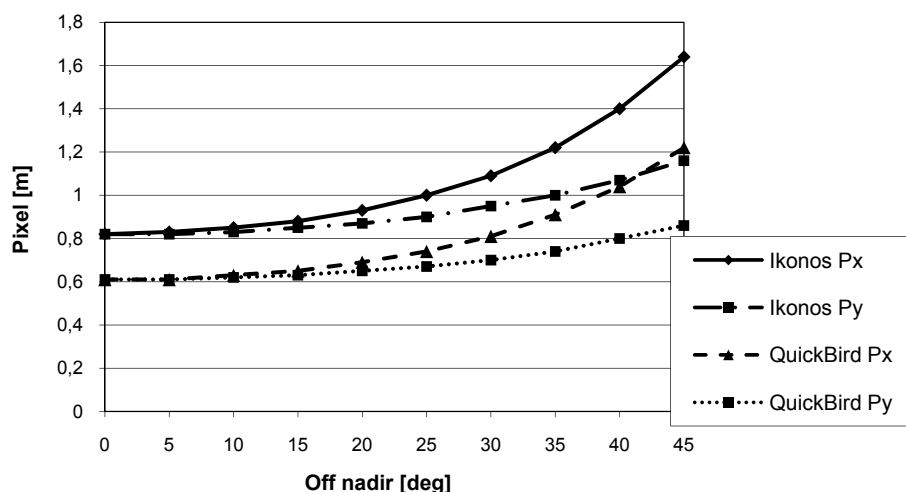


Fig. 2. Terrain size of pixel in function of the camera deflection angle for the systems IKONOS and QuickBird

Rys. 2. Obszar obejmowany przez piksel w funkcji kąta wychylenia kamery dla systemów IKONOS and QuickBird

2.2 Influence of the type of relief on geometry of the VHRS images

Before the very high resolution images have come into existence, with cartographic use of satellite images of medium resolution (for instance: Landsat, SPOT, IRS, and others), the problem of influence of de-leveling upon their geometry was not important. It was due to the following factors:

- Imaging with the vertical orientation of camera what greatly eliminated an influence of de-leveling;
- Relatively low resolution capacity and adequately reduced need for adjustment of errors caused by de-leveling;
- Images of medium resolution have been used mainly for interpretation applications, illustrated by topographical maps, where the problem of cartometry of these products is unimportant.

This situation has rapidly changed ever since the VHRS images emerged. These images enable for manufacture of cartographic products of the very high measurement values, reflecting the medium scales (equivalent of scale 1:10 000, and even higher). On the other hand, optical systems of VHRS may be deflected with considerably larger angles in all directions, what greatly increases flexibility of imaging process and frequency of revisiting, but what also strengthens an influence of de-leveling upon the images obtained. The above-mentioned circumstances cause that de-leveling of terrain constitutes the very primary cause of image distortion what has to be taken into consideration.

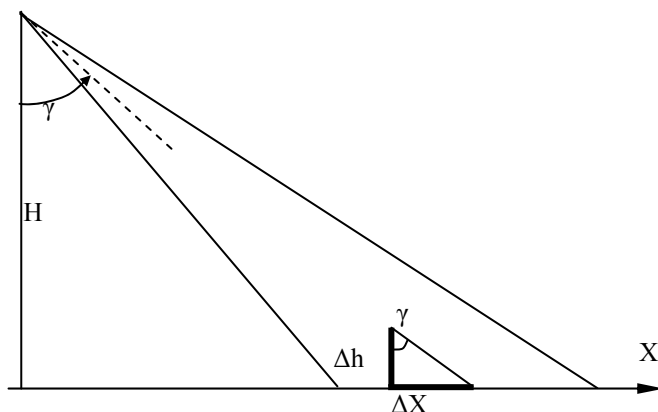


Fig. 3. Influence of de-leveling upon positioning on the image

Rys. 3. Wpływ deniwelacji na pozycjonowanie obrazu

Influence of de-leveling upon image is illustrated in Figure 3. If we skip the Earth curvature, the points of image are radially moved in direction from nadir point by:

$$\Delta X = \Delta h \operatorname{tg} \gamma \quad (5)$$

where:

ΔX – value of radial move caused by de-leveling;

Δh – value of de-leveling in relation to adopted reference level;

γ – deflection of optical system from vertical line.

The problem of influence of the ground relief is extremely painful in the case of generation of ortho-photo-maps – the most popular product obtained from the VHRS images. The digital terrain model (DTM) is needed for ortho-rectification of images. The above mentioned analyses and conclusions resulting

from Figure 4 enable for prognosis of expected accuracy of ortho-rectification of image of known optical system deflection, realized on the basis of DTM of known height accuracy, or vice-versa – to define necessary accuracy of DTM and maximum deflection angle for obtaining the desired ortho-rectification accuracy.

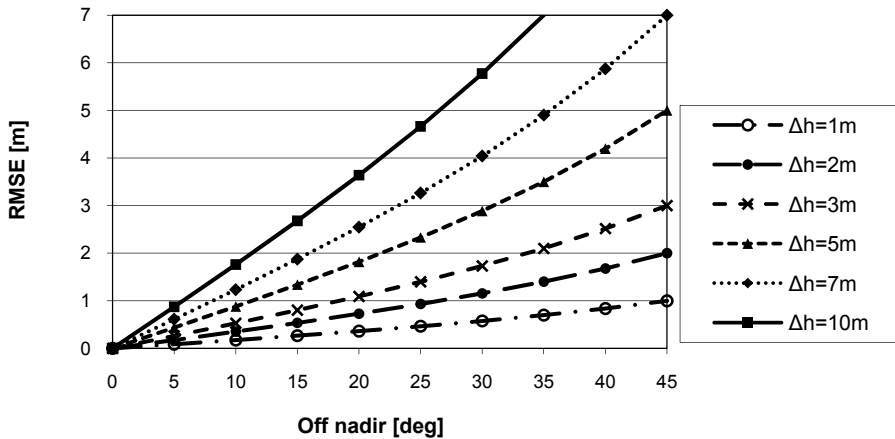


Fig. 4. Quantitative influence of de-leveling in function of the optical system deflection angle

Rys. 4. Ilościowy wpływ deniwelacji w funkcji kąta wychylenia systemu optycznego

For example, if we accept the ortho-rectification error caused by DTM errors to be $m_H=1,5$ m, then:

- with deflection of $\gamma=10^\circ$, the mean DTM error must be $m_H < 8$ m,
- with deflection of $\gamma=15^\circ$, the mean DTM error must be $m_H < 6$ m,
- with deflection of $\gamma=20^\circ$, the mean DTM error must be $m_H < 4$ m,
- with deflection of $\gamma=25^\circ$, the mean DTM error must be $m_H < 3$ m,
- with deflection of $\gamma=30^\circ$, the mean DTM error must be $m_H < 2.5$ m,
- with deflection of $\gamma=40^\circ$, the mean DTM error must be $m_H < 1.5$ m.

Assuming the above-mentioned ortho-rectification accuracy, we may evaluate suitability of available DTM for ortho-rectification of the VHRS images. So:

- DTM DTED Level 2, covering the entire area of Poland, of height accuracy in open flat and corrugated areas being $m_H=3$ m, is sufficient for ortho-rectification of images of deflection angle up to $\gamma=25^\circ$,

- DTM obtained from SRTM radar interferometry data, which covers almost an entire globe, and which is available in Internet in GRID structure GRID of eye 3" x 3" (some 90 m x 90 m), of height accuracy some $m_H = 5$ m, is sufficient for ortho-rectification of images of deflection angle up to $\gamma = 15^\circ$,
- DTM of height accuracy $m_H = 1$ m, covering the selected areas of Poland, is sufficient for ortho-rectification of images of any deflection of optical system.

In the event of lesser expectations as to the ortho-rectification accuracy, the requirements for precision of DTM are also weaker, and the acceptable angles of camera deflection are greater, and vice-versa – for manufacture of more precise products, these parameters are respectively more demanding.

3. Experiment

The scenes recorded by the systems IKONOS for different time slots and angle deflections were used for the survey. For flat area (Warsaw) the deflection from axis in relation to nadir point are 10.5 degrees one sine and 43 degrees to another (SCOR provided a test image acquired over Warsaw, Poland). Precise characteristics of the imaging used have been presented in Table 1.

Table 1. Characteristics of imaging used

Tabela 1. Charakterystyka użytego obrazowania

IKONOS data		
Date of acquisition	29-04-2003	12-01-2005
Time of acquisition	09:55	10:25
Off nadir angle [°]	10.59	43.07
Type of data	PAN	PAN
Place of acquisition	EUSI	SCOR
Radiometric resolution	11 bit	11 bit
Field resolution [m]	0.85x0.84	1.48x1.09
Scene size [km]	21x11	17x21



Fig. 5a. Warsaw from IKONOS with off nadir 10.5 degree
Rys. 5a. Warszawa z IKONS'a, kąt wychylenia 10,5 stopni



Fig. 5b. Warsaw from IKONOS with off nadir 43 degree
Rys. 5b. Warszawa z IKONS'a, kąt wychylenia 43 stopnie

In order to perform the process of ortho-rectification, we presumed a photogrammetry matrix with the use of a GPS system. For determining coordinates of these points a TRIMBLE 4700 satellite dual-frequency receiver with Micro-centere antenna was used. The survey was done with a use of the fastatic method with an accuracy 0.1 m in the terrain for the values of x, y and z. During the survey, the terrain points were documented with photographs, on which the terrain situation and survey position were visible. They were used together with photographic sketches for pointing out the characteristic points on images

The process of determining coordinates future points to be used for correlation and for controlling mapping quality of the achieved points constituted a very important element. In each case we tried to ensure that the accuracy of GCP identification on the imagery was definitely below one pixel.

Thanks to using GPS receiver for collections the GCP points, all coordinates are of exactly the same accuracy of measurement, which considerably affects the result of adjustment. For ortho-rectification we used one types of DTM: Digital Terrain Elevation DATA-Level 2 like accuracy type of grid 1x2" and height accuracy 1-2 meters for this area.

3.1. Processing

Ortho-rectification process was conducted using commercially available software: PCI Geomatica 9 including a module Ortho-Engine. This software enables the use of several methods of geometrical adjustment. In the framework of tests two methods were used:

Rational polynomial coefficient (RPC) method is the 3D model describing the relation's land-image in form of polynomial quotient. "Firmware information" of mathematical relations in form of RPC coefficients is transferred within the image ordered. Terms of polynomial have no simple physical or geometrical interpretation connected with the parameters of camera of the image distortion factors; therefore it is called the "non-parametrical" model. These models take into account DEM height values for imaging terrain, and to a great extent they are free from the common disadvantages of polynomial coefficient transformations.

The parametrical model (PM) describes actual relations between the land and its image, therefore the terms of this model have a precise geometrical interpretation. The basis for construction of the precise model for satellite imaging is the condition of co-linearity. In this point, however, it may be applied not to the entire image, but only to a single line. Parametrical models are less susceptible to photo-points distribution and possible errors in data. In the framework of research we used PCI software, taking into consideration the

approach of Touitn on parametrical relations for VHR type images. In the framework of survey conducted we presumed that the orthophotomap generated would be created in the “1992” Projection Gauss-Kruger; Spheroid: GRS80; Datum ETRS89 system, hence all auxiliary data for this process, namely GCP and DEM, had been previously transformed for this system. We also presumed that for accurate analysis of orthophotomaps created, only the VHRS images in panchromatic range were used.

3.2. Results and analysis

We required orthophotomaps for IKONOS images with a use of the parametrical method (PM) (with use of a camera model) and the Rational Polynomial Coefficient (RPC) method, based upon PCI software. Uniform distribution of adjustment points for both methods was presumed. Figures 6-7 present a specification of required accuracy of generated orthophoto-process. Each figure presents the achieved accuracy of ortho-rectification for a given sensor and type of terrain depending on a number of GCP points. Achieved accuracy was checked on controlling points, which did not take part in the process of ortho-rectification. In the framework of each scene we checked upon the accuracy achieved on controlling points (ICP) in number of some 10-20.

Table 2. Comparison of RMS and maximum errors over 15 ICPs of parametric model and RPC computation with 10 GCPs

Tabela 2. Porównanie RMS i błędów maksymalnych dla 15 punktów kontrolnych modelu parametrycznego i obliczeń RCP z dziesięcioma GCP

Off nadir	RMS (m)		Maximum (m)	
	X	Y	X	Y
43 deg	2.06	1.94	2.77	2.92
10.5 deg	1.09	1.02	2.00	2.11

Table 3. Comparison of RMS and maximum errors over 15 ICPs of parametric model and RPC computation with 10 GCPs

Tabela 2. Porównanie RMS i błędów maksymalnych dla 15 punktów kontrolnych modelu parametrycznego i obliczeń RCP z dziesięcioma GCP

Off nadir	RMS (m)		Maximum (m)	
	X	Y	X	Y
43 deg	1.86	1.64	2.77	3.02
10.5 deg	1.11	1.09	1.80	1.99

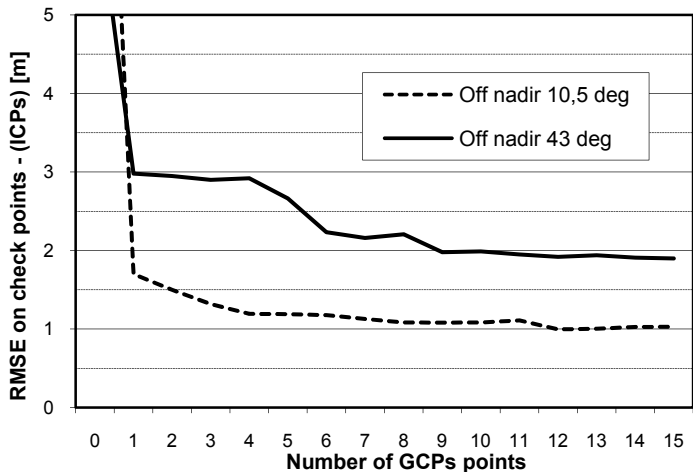


Fig. 6. Accuracy of IKONOS for RPC approach
 Rys. 6. Dokładność IKONOS'a dla metody RPC

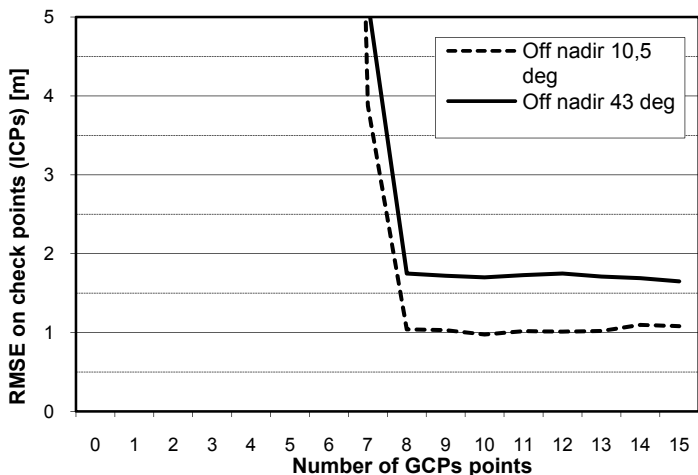


Fig. 7. Accuracy of IKONOS for parametric approach
 Rys. 7. Dokładność IKONOS'a dla metody parametrycznej

1. For flat areas (Figure 6), with a use of DEM of accuracy 1-2 meter (Z) and with a use of altimetrical points from GPS survey for IKONOS, method RPC achieved accuracy for image with 10 deg (RMS) of 1.2 meter - with 3 GCP. For the data with 43 deg. we achieve for the same condition RMS like 3 m for GCP used.

2. In case of correction with parametric methods for the same conditions, image with 10 deg gives accuracy (RMS) of 1 meter, but with a 43 deg we can obtain RMS nearly 1.8 meter with 8 GCP (Figure 7).

4. Conclusions

1. VHRS imaging of large deflection angle of camera has practical meaning in:
 - Increasing the space of the imaged zone;
 - Increasing imaging efficiency, in particular for larger areas;
 - Strengthening the chances for obtaining the image within the scheduled period of time.
2. In the case of imaging with the large camera deflection angle, one should consider deterioration of radiometric quality of images, caused by greater influence of the atmosphere (imaging is effected by „thicker” layer of atmosphere than in the case of vertical imaging).
3. Even with the substantial deflection of camera it is still possible to obtain a cartometric product (ortho-photo-map) of geometrical accuracy corresponding with the resolution (pixel dimensions), and with the moderate number of photo-points, and DTM of parameters available for majority of the European states.
4. Obtained practical results confirm earlier theoretical analyses.
5. Obtained results encourage for broader use of VHRS images of large angle of camera deflection. Such images may be used for many different purposes, for instance in agriculture, where the date of obtaining the image may be of critical importance. The results obtained meet the requirements of EU in the field of generation of ortho-photo-maps as the geometrical base for the system LPIS – IACS.
6. The images of large deflection angle have different characteristics as far as the interpretation is concerned what may constitute an advantage for some applications, for instance: the „perspective” view of the city with high buildings and visible building facades may constitute an additional trump for urban and land development experts.
7. Evaluating usefulness of the VHRS images for map applications, one should be aware of two limitations: geometrical accuracy and their contents. The second aspect is far more critical. On the basis of such images, one can produce ortho-photo-maps of parameters corresponding to the scale 1:5 000. However, these images cannot fully meet the requirements for creation of maps with the contents corresponding to traditional topographic map of scale 1:10 000. It follows from the studies performed by the author that the contents of VHRS images correspond to the contents of traditional aerial photographs in scale 1:25 000 – 1:40 000.

References

1. **Wolniewicz, W.:** *Assessment of VHRS Images*. Eurimage Meeting, Rome, 2004.
2. **Wolniewicz, W.:** *Assessment of Geometric Accuracy of VHR Satellite Images*. on CD-ROM, XX Congress ISPRS, Istanbul, 2004.
3. **Wolniewicz, W.:** *Podstawy Fotogrametrii Satelitarnej Część I i II*. artykuł recenzowany, Przegląd Geodezyjny nr 3 i 4, 2006.
4. **Wolniewicz W.:** *Ocena przydatności obrazów satelitarnych o bardzo dużej rozdzielczości do tworzenia Baz Danych Topograficznych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Prace Naukowe, Zeszyt 41, 2007.

Potencjał pomiarowy obrazów VHRS o dużym kącie wychylenia kamery

Wstęp

Wszystkie systemy obrazowania satelitarnego o bardzo dużej rozdzielczości (VHRS) mają możliwość wychylania układu optycznego od linii pionu we wszystkich kierunkach o znaczne kąty. To znakomicie ułatwia planowanie obrazowania interesujących obszarów w danym przejściu satelity. Jednak wraz ze wzrostem kąta wychylenia kamery pogarsza się zdolność rozdzielcza obrazu i rośnie wpływ deniwelacji, co utrudnia proces opracowania. Z tego powodu, dla celów mapowania, wykorzystuje się obrazy pozyskane przy niewielkim kącie wychylenia kamery, nie przekraczającym 15° – 20° .

W artykule przeanalizowano ilościowe skutki większego wychylenia i zaprezentowano wyniki korekcji geometrycznej obrazu IKONOS o wychyleniu 43° . Uzyskane wyniki zachęcają do szerszego stosowania takich obrazów. Mogą one zostać użyte dla wielu innych celów, na przykład w rolnictwie, gdzie data uzyskiwania obrazu może mieć krytycznego znaczenia. Uzyskane wyniki spełniają wymagania UE w dziedzinie tworzenia orto-foto-map jako geometryczna podstawa dla systemów LPIS - IACS.

Obrazy uzyskane pod dużym kątem wychylenia mają inną charakterystykę jeśli chodzi o interpretację co może być zaletą dla niektórych zastosowań, na przykład „perspektywiczny” widok miasta z wysokimi budynkami i widoczne fasady budynków może być dodatkowym atutem dla ekspertów zagospodarowania miasta.

Oceniając przydatność obrazów VHRS do tworzenia map, należy być świadomym dwóch ograniczeń: geometrycznej dokładności i ich zawartości. Drugi aspekt jest o wiele bardziej krytyczny. Na podstawie takich obrazów, można tworzyć orto-foto-mapy o parametrach odpowiadających skali 1:5 000. Jednakże te obrazy nie mogą spełnić wymagań do tworzenia map odpowiadających tradycyjnej mapie topograficznej w skali 1:10 000. Wynika to z badań wykonanych przez autora – zawartość obrazów VHRS odpowiada zawartości tradycyjnych zdjęć lotniczych w skali 1:25 000 - 1:40 000.

Contents of Biogenic Components in Surface Waters of Small Catchments in the Zielonka Forest

*Daniel Liberacki, Czesław Szafrąński
Poznań University of Life Sciences*

Introduction

Quality of surface waters is at present one of the most essential issues in studies on environmental protection. Increasing water demand, observed in recent years, leads to the necessity to protect its resources, not only in terms of quantity, but also quality (Szafrąński 2007). Dynamics of translocation of different mineral and organic compounds and their different chemical forms is dependent on many factors, the major ones being catchment management, soil type, mineral fertilization and precipitation (Ilnicki 2002, Szpakowska and Karlik 2002). In recent years considerable changes have been implemented in farming methods applied in agriculture, characterized by reduced application of mineral fertilizers and chemical plant protection agents. However, it needs to be stressed that water transport of chemical compounds depends on many factors (soil properties, topography, weather conditions and cultivation measures) and may be a very long process, lasting from several to over a dozen years (Ryszkowski 1992). Thus the basic action aiming at the improvement of water quality is to reduce the inflow of biogenic elements, such as: nitrogen, phosphorus and potassium (Błażejewska et al. 2003). The aim of the study was to assess contents of biogenic components in surface waters of small catchments located in the Zielonka Forest.

Method

The object of the study consisted of two lowland watercourses: the Hutka watercourse to the Huta Pusta section line, and the Potaszka watercourse

Environment of 11 February 2004 (the official Gazette "Dziennik Ustaw" of 2004, no. 32, item 284) on the classification used in the presentation of surface and underground water purity state, monitoring methods and methods to interpret results and present purity state of these waters.

Results

Analyzed catchments of investigated watercourses are located in the central part of the Wielkopolska region, approx. 20 km north-east of Poznań, in the Zielonka Forest, at a distance of approx. 7 km from each other. The catchment of the Hutka watercourse, with an area of 0.52 km², is forested in 89%, the other 11% being covered by swamps and wasteland (Fig. 2). The predominant sites are fresh mixed coniferous forest (BMŚw), fresh coniferous forest (Bśw) and alder carr forest (Ol).

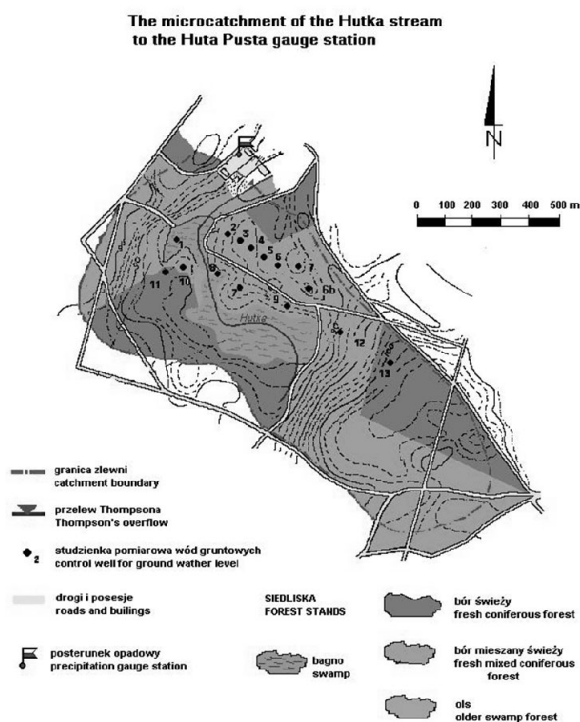


Fig. 2. The catchment of the Hutka watercourse

Rys. 2. Zlewnia ciekru Hutka

The catchment of the Potaszka watercourse is over two times bigger, with an area of 1.33 km². Here forest cover only 14.7 % catchment area, arable land (GO) occupies approx. 75%, while grassland (UZ) constitutes 10.3% (Fig. 3). Landscape in both catchments is characterized by a large number of interior depressions, filled partly with rainwater or peatbogs, with poorly developed natural drainage. Discussed catchments are also characterized by a similar size of their watercourses. The watercourses do not exceed 1 km in length, the mean width is approx. 0.5 m, while mean depth ranges from 0.2 to 0.3 m. Podzol soils, formed from sands, predominate in the area of both analyzed catchments. In land depressions, where the ground water table is located immediately below the ground surface, mucky soils are found.

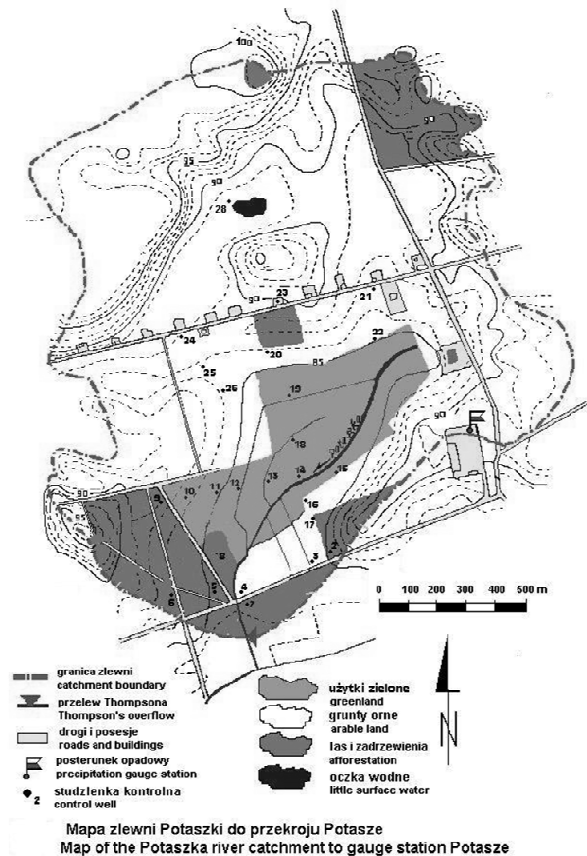


Fig. 3. The catchment of the Potaszka watercourse

Rys. 3. Zlewnia ciek Potaszka

The weather conditions in analyzed hydrological years 2003÷2005 were evaluated on the basis of annual and half-year total precipitation levels and mean annual air temperatures measured at the rain gauging stations in view of multiannual data for the period 1970÷2005, recorded at the Arboretum Zielonka station (Fig. 4.).

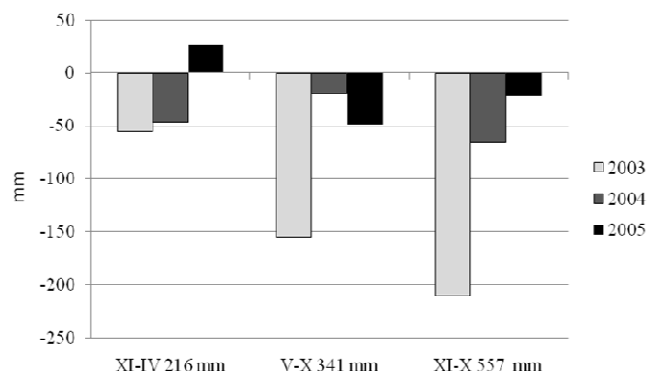


Fig. 4. Half-year and annual deviations of precipitation totals in hydrological years 2003÷2005 from mean half-year and annual precipitation totals in the multiannual period of 1970÷2005

Rys. 4. Półroczne i roczne odchylenia sum opadów atmosferycznych w latach hydrologicznych 2003-2005 od średnich półrocznych i rocznych sum opadów w wieloleciu 1970÷2005

The first year of the study, i.e. 2003, was very dry, with precipitation total of 347 mm, lower than the multiannual mean by as much as 210 mm. Mean air temperature in that year was 8.6°C. In both half-years of the analyzed year precipitation totals were by 55 mm and 155 mm, respectively. The next year of the study, 2004, was dry in terms of the precipitation level. Precipitation total was 492 mm and it was by 65 mm lower than the multiannual mean. Mean air temperature was 9.1°C and it was by 0.6°C higher than the mean. The winter half-year was characterized by precipitation total lower than the mean by 21%, while the summer half-year was similar to the multiannual mean. In turn, the hydrological year of 2005 was an average year. Precipitation total was lower than the multiannual mean by 22 mm, at a temperature higher than the mean by 0.3°C. In the winter half-year precipitation total was higher by 27 mm, while in the summer half-year it was lower by 49 mm than the mean value. In both half-years mean air temperatures were similar to the multiannual means.

When assessing the quality of surface waters in analyzed catchments, it is necessary to focus on content of biogenic components, which constitute the

main source of pollution for these waters. Water in the Hutka and Potaszka watercourses in the three analyzed years of the study, in terms of their contents of different nitrogen chemical forms, was classified as quality class I (very good quality) (Tab. 1.).

Table 1. Concentrations of biogenic compounds in water of Hutka and Potaszka watercourses

Tabela 1. Stężenia biogenów w wodach cieku Hutka i Potaszka

Parametry <i>Parameters</i>		Zlewnia Potaszka <i>Catchment Potaszka</i>			Zlewnia Hutka <i>Catchment Hutka</i>		
	rok	2003	2004	2005	2003	2004	2005
Azot azotanowy Nitrate nitrogen (mg N-NO ₃ /dm ³)	min	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2
	śr	0.5	0.6	0.4	0.45	0.48	0.4
	max	0.95	0.8	0.9	0.9	0.6	0.8
Azot azotynowy Nitrite nitrogen (mg N-NO ₂ /dm ³)	min	0	0	0	0.01	0	0
	śr	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
	max	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Azot amonowy Ammoniacal nitrogen (mg N-NH ₄ /dm ³)	min	0.02	0.02	0.02	0.05	0.02	0.03
	śr	0.06	0.08	0.05	0.22	0.21	0.21
	max	0.08	0.12	0.07	0.37	0.27	0.35
Fosforany Phosphates (mg PO ₄ /dm ³)	min	0.05	0.1	0.1	0.3	0.4	0.2
	śr	0.11	0.12	0.18	0.78	0.7	0.5
	max	0.15	0.18	0.22	1.4	0.8	0.7
Potas Potassium (mg K/dm ³)	min	1.0	0.9	0.8	0.8	0.6	0.8
	śr	1.2	1.1	1.3	1.0	1.2	1.0
	max	1.6	1.3	1.6	1.2	1.4	1.4

Due to high mean concentrations of phosphates in the Hutka watercourse, ranging in the period of the study from 0.5 mg PO₄·dm⁻³ (2005) to 0.78 mg PO₄·dm⁻³ (2003), exceeding two times the standard for quality class III (0.4 mg PO₄·dm⁻³), waters in that watercourse were found in class IV – unsatisfactory quality. An exception in this respect concerned phosphate concentration in the very dry summer half-year of 2003 (186 mm), where in May and June at a monthly precipitation totals of only 10 and 30 mm and very low means of monthly flow of 0.16 and 0.09 dm³·s⁻¹, phosphate concentration reached the maximum value of 1.4 PO₄·dm⁻³. Such a high phosphate concentration in those months qualifies waters of the Hutka watercourse in 2003 to the worst class V – water of poor quality. An increase in phosphate concentration in the watercourse, especially in summer and autumn months, at the simultaneous decrease in the content of soluble oxygen, could have resulted

from the release of soluble phosphorus compounds from bottom deposits under anaerobic conditions (Fig. 5).

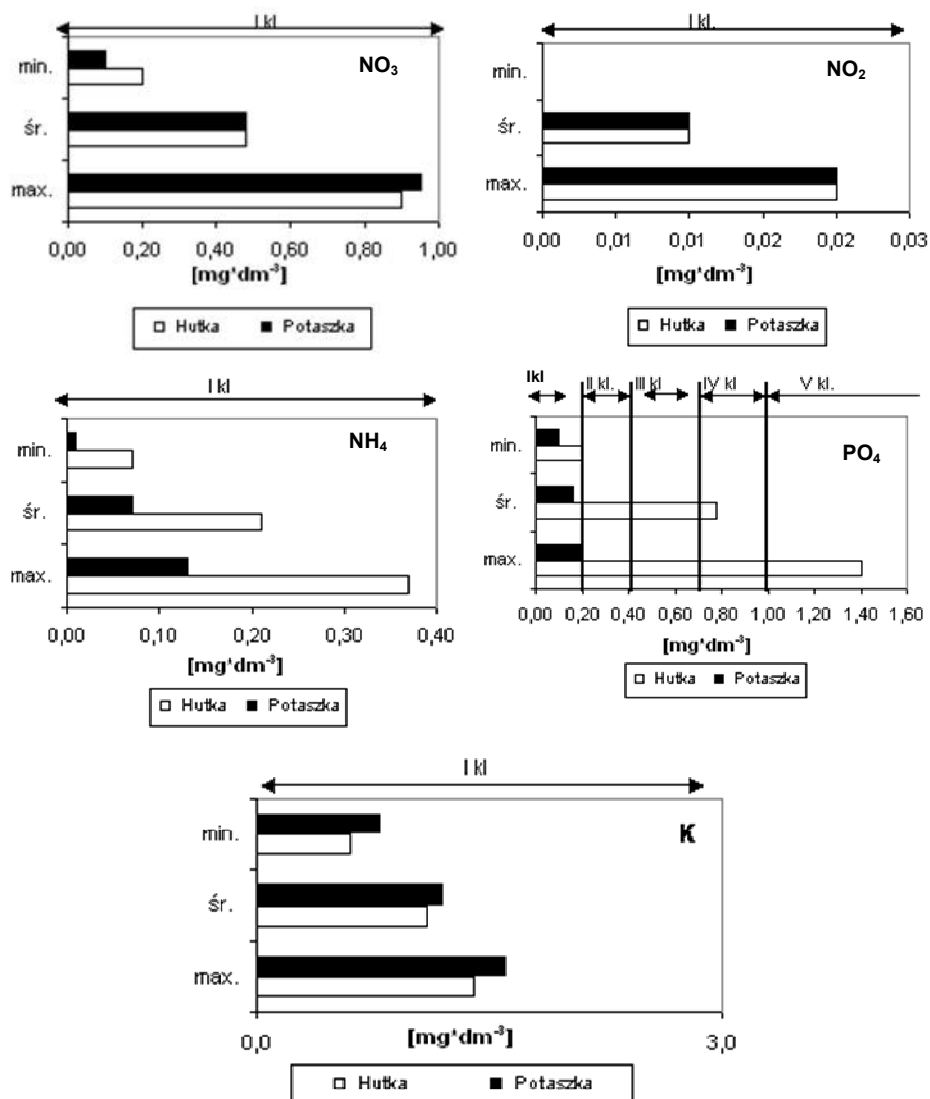


Fig. 5. Minimum, mean and maximum recorded concentrations of biogenic compounds in waters of Hutka and Potaszka watercourses in the years 2003÷2005

Rys. 5. Minimalne, średnie i maksymalne wartości zmierzonych stężeń substancji biogennych w wodach cieków Hutka i Potaszka w latach 2003÷2005

Conducted investigations showed that water in the field and forest ponds had similar quality parameters to waters in the analyzed watercourses. In the field pond found in the Potaszka catchment mean concentrations of nitrate, nitrite and ammonia nitrogen in the analyzed years classified water in the pond to water quality class I (Tab. 2, Fig. 6.).

Table 2. Concentrations of biogenic compounds in water of the field pond (Potaszka) and the forest pond (Hutka)

Tabela 2. Stężenia biogenów w wodach śródpolnego (Potaszka) i śródleśnego (Hutka) oczka wodnego

Parametry Parameters	rok	Zlewnia Potaszka Catchment Potaszka			Zlewnia Hutka Catchment Hutka		
		2003	2004	2005	2003	2004	2005
Azot azotanowy Nitrate nitrogen (mg N-NO ₃ /dm ³)	min	0.3	0.2	0.2	0.2	0.4	0.3
	śr	0.6	0.8	0.5	0.5	0.3	0.5
	max	0.7	1.0	0.9	0.73	0.6	1.2
Azot azotynowy Nitrite nitrogen (mg N-NO ₂ /dm ³)	min	0	0	0	0.01	0.01	0.01
	śr	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01
	max	0.04	0.02	0.02	0.08	0.03	0.02
Azot amonowy Ammoniacal nitrogen (mg N-NH ₄ /dm ³)	min	0.1	0.04	0.15	0.1	0.08	0.05
	śr	0.25	0.2	0.2	0.8	0.5	0.7
	max	0.3	0.22	0.24	1.12	1.0	0.85
Fosforany Phosphates (mg PO ₄ /dm ³)	min	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3
	śr	0.25	0.2	0.18	0.6	0.4	0.5
	max	0.5	0.4	0.35	0.85	0.56	0.7
Potas Potassium (mg K/dm ³)	min	15.3	9.8	12	1.4	1.2	0.6
	śr	19.6	16.3	15	2.1	1.4	0.8
	max	29.2	23	18.4	2.5	1.6	1.2

Slightly higher mean phosphate concentrations of 0.2÷0.25 mg PO₄·dm⁻³ resulted in a deterioration of water quality, classifying those waters to class II. However, maximum phosphate concentrations, ranging from 0.35 mg PO₄·dm⁻³ (2005) to 0.5 mg PO₄·dm⁻³ (2003), result in the water of the analyzed pond being classified to quality class III. In the water of that pond very high mean potassium concentrations were also recorded, amounting in the years of the study to as much as 18.71 mg K·dm⁻³ (quality class IV). Their maximum values were recorded also in 2003, reaching 29.2 mg K·dm⁻³, which classified water in the pond to the worst class V – poor water quality.

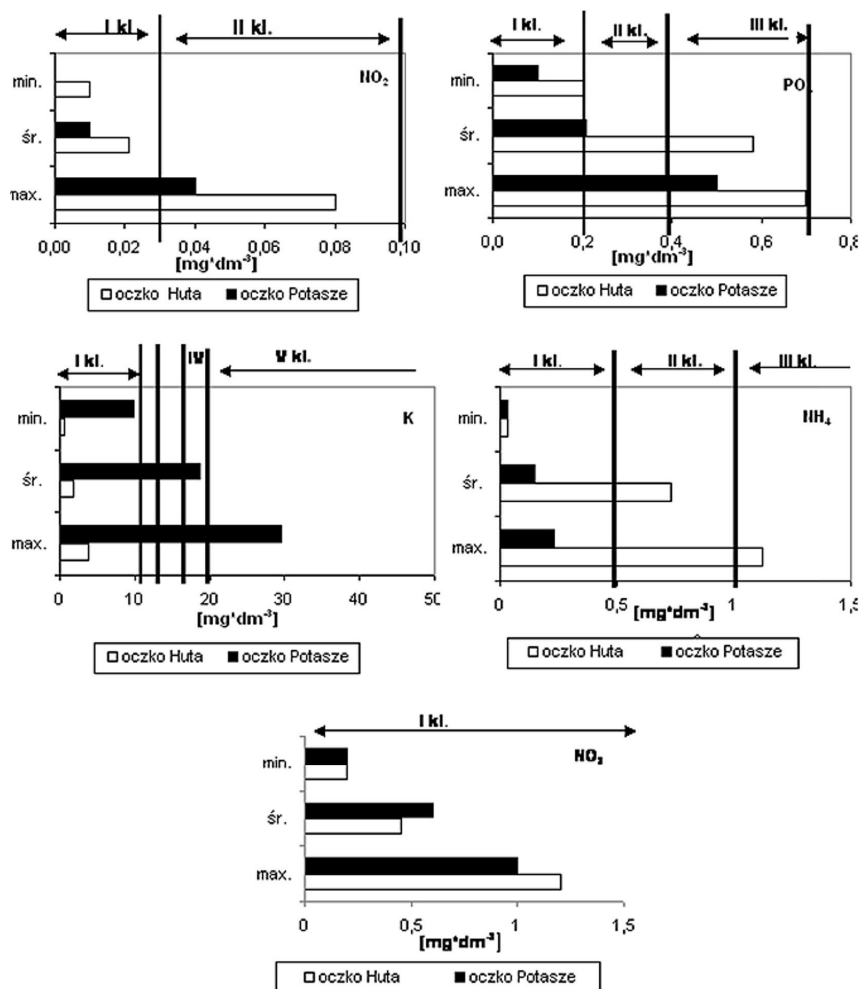


Fig. 6. Minimum, mean and maximum recorded concentrations of biogenic compounds in ponds

Rys. 6. Minimalne, średnie i maksymalne wartości zmierzonych stężeń substancji biogennych w oczkach wodnych

When analyzing quality of water in the forest pond located in the Hutka catchment, it needs to be stressed that mean concentrations of nitrate and nitrite nitrogen classify water in the pond to quality class I. In turn, mean values of ammonia nitrogen of $0.73 \text{ mg NH}_4\cdot\text{dm}^{-3}$ result in a situation when analyzed water in terms of its quality was found to be of class II; however, the maximum

value of $1.12 \text{ mg NH}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$ recorded in 2003 reduced quality class of these waters to class III. The situation is even worse when phosphate concentrations are evaluated. High values of their mean concentrations in the period of the study, ranging from 0.4 to $0.6 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$, classified analyzed water to class III – water of satisfactory quality.

The year of 2003 was an exception in this respect, as maximum values of phosphate concentrations exceeded the boundary of water quality class III ($0.7 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$) and amounted to $1.12 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$, which classified water in the forest pond to class IV.

When comparing mean concentrations of biogenic substances in waters of the watercourses and in the ponds it may be observed that there are significant differences between concentrations of ammonia nitrogen and phosphates. In the Potaszka watercourse and in the field pond concentrations of different nitrogen forms corresponded to quality class I. In turn, phosphate concentration in the pond was two times higher than in the watercourse and corresponded to quality class III. A especially large difference was found for potassium concentration. Here an almost 18-fold difference was recorded between concentrations of this compound in the watercourse and in the pond, which resulted in the water of the latter belonging to class V – water of poor quality. In the Hutka watercourse and in the forest pond the concentrations of nitrate and nitrite nitrogen as well as that of potassium corresponded to class I. In turn, maximum ammonia nitrogen concentration was 3 times higher in the pond than in the watercourse and classified its water to quality class III. The evaluation of surface waters in terms of phosphate content gave the worst results. Water both in the Hutka watercourse and in the pond contained large amounts of phosphates, classifying water in the watercourse to class IV – water of unsatisfactory quality, while water in the pond – to the worst class V – water of poor quality.

Conclusions

1. Water quality at both catchments: Potaszka catchment of forestation 15% and intense agricultural use as well as at the Hutka catchment of forestation 89% was mainly dependent on biogenic components content (N, P, K). These components were the main pollutants of water in these watercourses as well as in the mid-forest pond.
2. Analyses showed that contents of biogenic components in surface waters of investigated catchments significantly affected the evaluation of quality of these waters. Water quality in the Hutka and Potaszka watercourses in the tree years of the study (2003÷2005), in terms of their contents of different chemical nitrogen forms, corresponded to class I of very good quality.

3. A high phosphate concentration in the Hutka watercourse, amounting to $0.78 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$, resulted in the classification of water in this watercourse to quality class IV, and in 2003 even to class V. An increase in phosphate concentration in the watercourse, especially in the summer and autumn months, at the simultaneous decrease in soluble oxygen content, could have resulted from the release of soluble phosphorus compounds from bottom deposits under anaerobic conditions.
4. When evaluating water quality in the field pond located in the catchment of the Potaszka watercourse it may be stated that mean concentrations of nitrate and nitrite nitrogen classify analyzed waters to class I – waters of very good quality. Due to the maximum phosphate concentration of $0.5 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$ water has to be classified to class III – water of satisfactory quality. In turn, very high potassium concentrations classified water in the analyzed pond to class IV and in 2003 even to class V – the worst quality class.
5. In the Hutka watercourse and in the forest pond located in this catchment concentrations of nitrate and nitrite nitrogen as well as potassium corresponded to class I. In turn, a high concentration of phosphorus compounds ($1.4 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$) resulted in a situation when water in the Hutka watercourse was classified to class V – water of poor quality, while in the forest pond ($0.85 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$) to class IV – water of unsatisfactory quality.

References

1. **Ilnicki P.:** *Przyczyny, źródła i przebieg eutrofizacji wód powierzchniowych*. Przegląd Komunalny, nr 2, 35-45, 2002.
2. **Murat-Błażejewska S., Kujawa J., Sojka M.:** *Wpływ lasów i użytków zielonych na ochronę wód powierzchniowych przed eutrofizacją*. Zeszt. Nauk. AR Kraków, 44, 337-345, 2003.
3. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód (Dz. U. z 2004, Nr 32, poz. 284).
4. **Ryszkowski L.:** *Rolnictwo a zanieczyszczenia obszarowe środowiska*. Postępy Nauk Rolniczych, 4: 3-14, 1992.
5. **Szafański Cz.:** *Zasoby wodne Polski i ich ochrona*. W monografii, *Zasoby przyrodnicze szansą zrównoważonego rozwoju*. s. 67-75. Wyd. AR Poznań, 2007.
6. **Szpakowska B., Karlik B.:** *Wpływ struktury zlewni rolniczej na występowanie składników chemicznych w wodach*. Roczn. AR Pozn. CCCXLII, Melior. Inż. Środ. 23, 467-475, Poznań 2002.
7. Wykaz norm z zakresu analityki wody i ścieków. Instytut gospodarki przestrzennej i Komunalnej – Zespół Normalizacji, Warszawa, 1993.

Zawartość składników biogenych w wodach powierzchniowych w małych zlewniach na terenie Puszczy Zielonka

Streszczenie

Jakość wód powierzchniowych jest obecnie jednym z najbardziej istotnych zagadnień w badaniach nad ochroną środowiska. Wzrastające zapotrzebowanie na wodę, obserwowane w ostatnich latach, zmusza do ochrony jej zasobów, nie tylko pod względem ilości, ale również jakości. Dynamika przemieszczenia różnych minerałów i związków organicznych oraz ich różnych form chemicznych jest uzależniona od wielu czynników, głównie od: zarządzania zlewnią, typem gleby, nawożenia mineralnego i opadów. W ostatnich latach znaczne zmiany zostały wprowadzone w metodach uprawy stosowanych w rolnictwie, polegające na redukcji stosowania nawozów mineralnych i chemicznych środków ochrony roślin. Jednakże należy podkreślić, że transport wodny związków chemicznych zależy od wielu czynników (własności gleby, topografii, warunków pogodowych i sposobu uprawy) i może być bardzo długim procesem, trwając od kilku do kilkunastu lat. Podstawową metodą mającą na celu poprawę jakości wody jest zmniejszenie wprowadzania pierwiastków biogenych, takich jak: azot, fosfor i potas.

Celem pracy jest ocena zawartości składników biogenych w wodach powierzchniowych w małych zlewniach zlokalizowanych na terenie Puszczy Zielonka. Przedmiotem badań były dwa ciekii nizinne: ciek Hutka do przekroju Huta Pusta oraz ciek Potaszka do przekroju Potasze. Zlewnia ciekii Hutka jest zalesiona w 89%, natomiast zalesienie zlewni ciekii Potaszka wynosi zaledwie 15%.

Badania i obserwacje polowe były prowadzone w latach hydrologicznych 2003÷2005. Składały się one zarówno ze standardowych pomiarów hydrometeorologicznych dotyczących rejestracji poziomów wody w ciekach, codziennej rejestracji opadów, jak z miesięcznej analizy jakości wody w ciekach Hutka i Potaszka oraz w śródpolnym i śródleśnym oczku wodnym. Analizy laboratoryjne próbek wody obejmowały 20 wskaźników i składników charakteryzujących fizyczne, chemiczne i tlenowe warunki a także zawartość substancji biogenych. Analiza wody została wykonana zgodnie z wytycznymi zawartymi w „Wykazie norm z zakresu analityki wody i ścieków”.

Badania i obserwacje terenowe prowadzone w latach hydrologicznych 2003÷2005 wykazały, że jakość wód w omawianych ciekach pod względem zawartości różnych form chemicznych azotu odpowiadała I - klasie bardzo dobrej jakości. Natomiast pod względem zawartości fosforanów oraz potasu wody powierzchniowe należy zakwalifikować do IV klasy – niezadowolającej jakości, a w roku 2003 do najgorszej V klasy – wód złej jakości.

Analysis of Rescue Measures in Selected Industrial Plants Using Toxic Chemical Compounds in Poznań

*Tomasz Michalak, Jerzy Orłowski, Edyta Pędzieszczyk-Michalak,
Karol Marcinkowski
University of Medical Sciences in Poznań*

Introduction

The broad development of chemistry has been one of the crucial elements of the socio-economic development in the recent decades. It has contributed to an increased life expectancy and improved health condition of people to a large and unprecedented extent.

However, it has also been realised that economic development poses substantial threats. Both on the global and local level, chemical substances can seriously and often irreversibly damage human health and natural environment. It has been demonstrated very clearly by huge chemical disasters, for example the Flixborough 30-tonne cyclohexan leakage and subsequent explosion in 1974, the Seveso dioxin release in 1976, the Bhopal methyl isocyanate release in 1984, the pollution of Rhine River after a fire in a chemical warehouse in Basilea in 1986 and the Chernobyl nuclear reactor disaster [1,3].

In Poznań the source of chemical threats to the inhabitants and environment are the plants using dangerous substances and road or rail transportation of dangerous commodities. A serious failure at a high- or increased-risk plant and during road or rail transportation of dangerous commodities may pose a threat to a very large group of people and to the environment (Table 1).

In the recent years, there have been instances of mass chemical human poisoning in the city and municipal district of Poznań, for example: chlorine poisoning of 25 people in an office building in Poznań, carbon monoxide poisoning of 29 women at a nursery centre in Puszczykowo Zaborze,

inhalational poisoning with an unknown substance of 21 people in Adam Wodziczko School Complex in Mosina in 2004 (200 pupils and teachers were evacuated altogether), lethal poisoning (probably with hydrogen sulphide and methane) of 2 men and hospitalization of another 4 in Piotrkówek near Szamotuły. These accidents have made the authorities and medical and rescue services aware of the threat to the people and environment posed by any release of dangerous chemical substances.

Table 1. Plants of a high and increased risk of a serious industrial failure in Wielkopolska [9]

Tabela 1. Zakłady o dużym i zwiększonym ryzyku wystąpienia poważnej awarii przemysłowej w Wielkopolsce [9]

No.	Name of the plant	Address of the plant	Type of dangerous substance	Amount of dangerous substance (in tonnes)	County	Type of plant
1.	Progas Eurogaz Kłodawa Sp. z o.o.	ul. Solna 1 Kłodawa	liquified gas propane butane	286.4	Koło County	PHR
2.	Dynea sp. z o.o.	ul. Fabryczna 4 Trzemeszno	phenol formaldehyde	116 162	Gniezno County	PHR
3.	Gaspol S.A. Warszawa, Pleszew Western Region	ul. Komunalnych 1 Pleszew	liquified gas propane butane	990	Pleszew County	PHR
4.	Naftobazy Sp. z o.o. Fuel Base No. 4 in Rejowiec Poznański	Rejowiec Poznański	products of petroleum distillation	93,000	Wągrowiec County	PHR
5.	Naftobazy Sp. z o.o. Fuel Base No. 8 in Jastrowie	ul. Polna 1 Jastrowie	products of petroleum distillation	46,000	Złotów County	PHR
6.	Zakłady Chemiczne "Luboń" S.A.	ul. R. Maya 1 Luboń	hydrofluorid acid	40	Poznań County	PHR
7.	Statoil Gaz Sp. z o.o.	ul. Północna 52 Kościan	liquified gas propane butane	290	Kościan County	PHR
8.	Polski Gaz Sp. z o.o. Chojęcin-Szum Branch	Chojęcin Szum 8d Kępno	liquified gas propane butane	280	Kępno County	PHR
9.	PKN Orlen S.A. Warehouse Base No. 74	ul. Węglowa 1 Ostrów Wielkopolski	products of petroleum distillation	42,700	Ostrów County	PHR
10.	British Petroleum Gas Poland Sp. z o.o.	ul. Rabowicka 4/5 Swarzędz	liquified gas propane butane	2,917	Poznań County	PHR
11.	Krotgaz Liquified Gas Distribution Plant in Krotoszyn (Plant No. 2)	ul. Sadowa 2 Krotoszyn	liquified gas propane butane	188.6	Krotoszyn County	PIR
12.	Centrum Paliw i Rozpuszczalników Sp. z o.o.	Słomowo 1 Września	products of petroleum distillation	2,820	Września County	PIR

Table 1. cont.

Tabela 1. cd.

No.	Name of the plant	Address of the plant	Type of dangerous substance	Amount of dangerous substance (in tonnes)	County	Type of plant
13.	Gospodarstwo Hodowlano – Produkcyjne Dublet Plus	Smolina 9 Brudzew	propane	89	Turek County	PIR
14.	Polish Oil and Gas Company PGNiG S.A. in Warsaw Nitrogen Removal Plant in Odolanów	ul. Krotoszyńska Odolanów	natural gas	64	Ostrów County	PIR
15.	Kompania Piwowarska S.A.	ul. Szwajcarska 11 Poznań	ammonia	50	Poznań County	PIR
16.	Wyborowa S.A.	ul. Komandoria 5 Poznań	ethanol	16,590	Poznań County	PIR
17.	Linde Gaz Polska Sp. z o.o.	ul. Przemysłowa 17 Kościan	acetylene	20	Kościan County	PIR
18.	PKN Orlen S.A. Warehouse Base No. 71	ul. Przemysłowa Międzychód	products of petroleum distillation	3,700	Międzychód County	PIR
19.	Zespół Elektrociepłowni Pątnów, Adamów, Konin S.A. Pątnów Plant	ul. Kazimierska 45 Konin	fuel oil	7,588	Konin County	PIR
20.	Huta Aluminium Konin S.A.	ul. Hutnicza 1 Konin	toxic substances	173	Konin County	PIR
21.	Zespół Elektrociepłowni Poznańskich S.A.	ul. Gdyńska 54 Poznań	fuel and diesel oil	10,800	Poznań County	PIR
22.	PKN Orlen S.A. Warehouse Base No. 72	ul. Nowy Dwór Konin	fuel oil	3,050	Konin County	PIR
23.	Holding Metalplast sp. z o.o.	ul. Łukowska 7/9 Oborniki	pentane	17	Oborniki County	PIR
24.	Przedsiębiorstwo Przemysłu Fermentacyjnego „Akwawit” S.A.	ul. Święciechowska 2, 64-100 Leszno	ethanol	13,600	Leszno County	PIR
25.	Zespół Elektrociepłowni Pątnów, Adamów, Konin S.A. Adamów Plant	ul. Przemysłowa 1 62-700 Turek	sulphuric acid	74.4	Turek County	PIR

PHR – plant of a high risk of a serious industrial failure,

PIR – plant of an increased risk of a serious industrial failure.

Aim of the study

The aim of the study was to analyse rescue measures in case of a chemical failure in selected industrial plants using toxic chemical compounds in the city and municipal district of Poznań. The following research tasks were carried out within the study:

- analysis of current legal solutions in providing medical assistance in case of chemical accidents and disasters,
- assessment of chemical threats in Poznań,
- analysis of the potential for providing medical assistance within the medical rescue system in Poznań,
- presentation of the concept of chemical security within the rescue medicine system.

Materials and method

The study was based on an analysis of three chemical failure simulations in the city and municipal district of Poznań in selected industrial plants that use toxic industrial agents. The following plants were selected for the study: Kompania Piwowarska S.A. (use of ammonia), Aquanet S.A. (use of chlorine) and Zakłady Chemiczne “Luboń” S.A. (use of hydrogen fluoride).

The study was conducted in the above-mentioned industrial plants, health care and National Fire Service units in Wielkopolska and Poznań.

The basic research method was a diagnostic survey using the following research tools [4]:

- examination of documentation,
- observation of medical rescue actions,
- questionnaires (a study of the functioning of the Internal Disease and Toxicology Ward of Franciszek Raszeja Hospital in Poznań),
- simulation drills (using PHAST MICRO and ALOHA computer programs),
- application drills (model organizational solutions to medical rescue actions),
- practical drills (verification of the proposed concept).

Discussion of the results

On the basis of available data analysis on Zakłady Chemiczne “Luboń” S.A. it was concluded that the plant’s localization, surrounding buildings and access roads would create a threat in case of a failure. As a result, the plant Zakłady Chemiczne “Luboń” S.A. was assigned to a category of high-risk chemical facilities.

A PHAST MICRO computer simulation of a failure scenario was run to assess the potential effects of a 50-kg hydrogen fluoride release in the plant in Luboń. The program calculated the size of the danger zones for such a release and with a westerly wind of 3m/s to be the following:

- mortal danger zone (concentration of hydrogen fluoride 50 ppm) – 1.62 km,
- health danger zone (concentration of hydrogen fluoride 30 ppm) – 2.7 km.

Once a month there are regular theoretical and practical chemical emergency trainings for the plant's internal rescue teams. Additionally, on-site trainings with external rescue teams are also organized, with the most recent one held with the National Fire Service, emergency ambulance service and police in 2005. After the analysis of the internal contingency (operational-rescue) plan for Zakłady Chemiczne "Luboń" S.A. it was stated that the document in question is in accordance with the Environmental Protection Law of April 27, 2001 and the Ministry of Economy order of August 16, 2001.

The ALOHA computer program was used to predict the size of mortal and health danger zones in case of a 100-kg chlorine release in Aquanet S.A. at the Water Treatment Plant Station in ul. Wiśniowa 13 in Poznań. The program calculated the size of the danger zones for such a chlorine release and with a westerly wind of 3m/s to be the following:

- mortal danger zone (concentration of chlorine 20 ppm) – 0.165 km,
- health danger zone (concentration of chlorine 10 ppm) – 0.235 km,
- minor and reversible health effect zone (concentration of chlorine 1 ppm) – 0.779 km.

On the basis of the analysis of available data and conclusions from plant's internal rescue team trainings it was stated that first-aid procedures and basic rescue regulations had been established for chemical rescue team members in Aquanet S.A., ul. Wiśniowa 13 in Poznań. Additional procedures were established for alerting the staff, management and proper rescue teams, evacuation and alerting the population about potential contamination in case of a chlorine release.

In order to evaluate the established solutions and further improve the staff's preparedness in case of a chemical emergency, there are regular trainings conducted by masters from Water Production Department. Additionally, every 2 years there are simulation trainings with external rescue services to drill particular emergency scenarios. The trainings provide an opportunity to evaluate the preparedness of the staff, management and chemical rescue team.

Based on the analysis of the available data, a conclusion can be drawn that Aquanet S.A., ul. Wiśniowa 13 in Poznań does not create any serious threat in the event of a chemical failure.

On the basis of the available data on Kompania Piwowarska Lech Browary Wielkopolski S.A., ul. Szwajcarska 11 in Poznań, it was concluded that the plant's localization, surrounding buildings and access roads would not create a serious threat in the event of a failure. As a result, Kompania Piwowarska Lech Browary Wielkopolski S.A. was assigned to a category of increased-risk chemical facilities.

The ALOHA computer program was used to predict the size of mortal and health danger zones in case of a 5-tonne ammonia release from the plant. The program calculated the size of the danger zones for such an ammonia release and with a westerly wind of 5m/s to be the following:

- mortal danger zone (concentration of ammonia 5034 ppm) – 0.36 km,
- health danger zone (concentration of ammonia 300 ppm) – 1.3 km,
- minor and reversible health effect zone (concentration of ammonia 25 ppm) – 3.3 km.

Twice a year there are regular theoretical and practical chemical emergency trainings for the plant's internal rescue teams. Additionally, on-site trainings with external rescue teams are also organized, with the most recent one held with the National Fire Service, emergency ambulance service and police in 2004. It is our conviction that the internal rescue team trainings held with external rescue teams should be organized regularly every 3 years. There is a sufficient number of hospital beds where patients in need of medical assistance can be transported. We are of the opinion that the organization of the ZOZ Nowe Miasto Hospital Emergency Ward should be accomplished soon due to its location in the vicinity of Kompania Piwowarska Lech Browary Wielkopolski S.A. After the analysis of the internal contingency (operational-rescue) plan for Kompania Piwowarska Lech Browary Wielkopolski S.A. it was stated that the document in question is in accordance with the Environmental Protection Law of April 27, 2001 and the Ministry of Economy order of August 16, 2001.

On the basis of the data analysis it was concluded that the number of regular staff and rescue team trainings at plants using toxic industrial substances was insufficient to reduce any significant effects of a serious chemical failure. It is our suggestion that such trainings should be organized at least once a month internally, and twice a year with participation of external rescue services [4].

During medical rescue operation the disaster area should be divided into three zones: A, B and C. Zone A is the contaminated, unconditionally dangerous (hot) area, where rescuers have to wear chemical resistant gasproof clothing for full skin, eyes and respiratory tract protection. Zone B is the dirty, relatively dangerous (warm) area, where rescuers have to use only respiratory tract protection equipment. Zone C is the clean, safe (cold) area where no protection is needed [3,6].

On the basis of the analysis of the chemical failure simulations, universal standards of medical assistance in the event of chemical contamination have been presented. First medical aid should be based on three major measures:

- evacuation of the victims out of the contaminated zone,
- removal of the toxic substance from skin and clothing to prevent further local injuries and absorption,
- symptomatic treatment, sustaining the vital functions of the organism.

Only then do specialized measures, specific to a given poisoning, follow:

- causal treatment (appropriate antidotes),
- measures to enhance the elimination of the poison from the organism [4,6].

The medical staff participating in the decontamination of the injured should be equipped with personal protection clothing. In this way the staff will be able to give aid in the B zone if there is a need to save human lives or if there is a sudden change in situation at the disaster site which poses a threat to the rescuers' lives.

An immediate evacuation from the danger zone and the removal of the contaminated clothing can be one of the crucial elements of a life-saving operation. The decision to decontaminate those injured in a chemical disaster should be based on the type of the chemical substance in question and on the evaluation of how severe the condition of the injured is.

In chemical disasters the injured should be divided into groups according to the general principles in disaster medicine. It is important for the segregation to be a continuous process carried out at regular intervals. This is because both the condition of the injured and means of treatment and transportation may change [4].

According to the type of injury and the presence of symptoms caused by a chemical factor, the injured can be divided into the following groups and evacuated in the following order [2,6]:

1. Those in need of immediate transportation and treatment (red colour);
2. Those in need of less immediate transportation (yellow colour);
3. Those in need of the least immediate transportation (green colour);
4. Those in need of palliative treatment – transportation according to the recommendation (black colour).

Special consideration is due to the division of those exposed to irritant gases. A principle should be adopted for those with mechanical injuries and exposed to irritant gases not be assigned the green evacuation colour.

Special consideration is also due to assign injured children to a particular group, as they are more sensitive to toxic substances and should have priority in receiving medical assistance [2].

The speed of the evacuation from the contaminated zone and appropriate measures taken in the very first minutes can be crucial to the victim toll. That being so, rescue procedures should be limited to the most basic actions:

- intubation and cricothyrotomy,
- staunching the bleeding (ligation),
- gaining access to the vein and liquid transfusion,
- cleansing the wounds,
- analgesia if needed,
- ensuring normothermia.

Oxygen or assisted breath use is advisable as early as during first aid.

In some cases of poisoning (for example, with cyanides or organophosphorus compounds) and when immediate transportation of the injured to a hospital is impossible, it may be advisable to apply specific antidote treatment and specialist medical equipment [2,6].

The treatment and course of action in a multiprofile hospital are supervised by a clinical toxicologist who has extensive specialist assistance at his/her disposal. The most important task of the local authorities in the event of a sudden threat of mass chemical contamination is to notify the rescue teams about the potential number of people working or living in the contaminated area, distribution of public institutions, available plans of buildings and access roads, which will facilitate the organization of a rescue operation [5].

Decontamination, or the removal of the toxic substance from people and equipment, takes place in the zone adjacent to the red one. Both the victims and rescuers leaving the chemical disaster area undergo decontamination. In this zone a preliminary division of patients into groups can take place, especially if there are many seriously injured and resuscitation procedures are necessary.

A medical point is organized in the support area to further divide patients into groups. Injury severity is estimated and the order of assistance and transportation to specialized units is established [3,4,6].

Those who do not directly participate in the rescue operation, but who influence its course, for example local authority representatives, stay in close vicinity of the support zone without interfering with the evacuation of the victims. There should be a communication point in the vicinity to notify nearby hospitals to prepare for the admission of the injured and to contact with the nearest toxicological centre. The clinical toxicologist decides about the need to administer specific antidotes and apply a decontamination type depending on the toxic substance involved [5,7].

The concept of organizing rescue and providing medical assistance within medical and chemical rescue service in Poznań in case of chemical contamination coincides in many respects with the one proposed by the National Fire Service [4].

The following conclusions can be formulated on the basis of the results:

1. The legal solutions in the current National Medical Rescue Law do not specify chemical rescue objectives within the rescue medicine system and should be amended.

These issues are specified in the Environment Protection Law of 27 April 2001, which however does not clearly specify medical rescue team procedures in case of chemical failures and disasters at on the district, voivodship and national level.

2. The analysis of data on chemical threats to the people and environment in Poznań has demonstrated that the plants using dangerous substances and road or rail transportation of dangerous commodities, lacking any monitoring system of dangerous commodity transport in both transit and local traffic, are the sources of potential threat.
3. The examination of medical assistance potential in the medical rescue system in Poznań so far contributes to the positive evaluation of the emergency notification centre and hospital emergency wards.
4. In order to improve medical assistance within medical and chemical rescue service in case of chemical contamination, the following five chemical-medical areas in Wielkopolska should be outlined: Poznań, Piła, Leszno, Kalisz and Konin area.
5. A Regional Clinical Toxicology Centre should be organized in Poznań. The centre should comprise:
 - Poisoning Treatment Centre,
 - Toxicological Information Centre,
 - Chemical-Toxicological Analytical Laboratory.

There should be an antidote bank in the Regional Clinical Toxicology Centre, which would enable an immediate intervention in case of any mass chemical threat. A toxicological information line should be opened in the Regional Toxicological Centre in Poznań to improve medical assistance. This would ensure an immediate access to a database containing information on dangerous chemical substances. Computer programs would first analyse the clinical symptoms introduced and then they would present possible chemical poisoning causes and propose further procedural options.

6. In compliance with the new National Medical Rescue Law, dispatchers in the Emergency Notification Centre in Poznań should be trained to identify and react to chemical threats.

7. One of the most important chemical safety aspects is the preparation of measures and preventive programmes to minimize the risk of mass poisoning and to improve the efficiency of any rescue operation.

References

1. **Chomiczewski K., Gall W., Grzybowski J.:** *Epidemiologia działań wojennych i katastrof (Warfare and Disaster Epidemiology)*. Bielsko-Biała: α –medica Press 2001.
2. **Kołaciński Z.:** *Toksykologia kliniczna (Clinical Toxicology)*. in: Kowalczyk M., Rump S., Kołaciński Z.: *Medycyna katastrof chemicznych (Chemical Disaster Medicine)*. Warszawa, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 2004.
3. **Konieczny J.:** *Zarządzanie w sytuacjach kryzysowych, wypadkach i katastrofach [Critical, Emergency and Disaster Situation Management]*. Poznań, Garmond, Warszawa, Text, 2001.
4. **Michalak T.:** *Bezpieczeństwo chemiczne w medycynie ratunkowej. Analiza doświadczeń w kontekście wypracowania procedur świadczenia pomocy medycznej w Poznaniu [Chemical Safety in Rescue Medicine. Experimental Analysis for the Development of Medical Assistance Procedures in Poznań]*. PhD dissertation, Karol Marcinkowski University of Medical Sciences in Poznań, 2007.
5. **Pach J., Targosz D.:** *Zadania regionalnych Ośrodków Toksykologii Klinicznej w Polsce w wypadkach katastrof medycznych [Polish Regional Clinical Toxicology Centres' Tasks in the Event of Medical Disasters]*. Materiały z sympozjum "Ratownictwo Medyczne", Kraków 4-5.12.1997.
6. **Rump S., Kowalczyk M.:** *Organizacja działania personelu medycznego w ognisku katastrofy chemicznej" [Organisation of the Medical Staff at the Medical Disaster Centre]*. in: Kowalczyk M., Rump S., Kołaciński Z.: *Medycyna katastrof chemicznych [Chemical Disaster Medicine]*. Warszawa, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 2004.
7. **Seńczuk W.:** *Toksykologia [Toxicology]*. Warszawa, PZWL, 1990, 2005.
8. **Żurek J. (ed.):** *Świadomość zagrożeń i możliwości przygotowania się na wypadek wystąpienia awarii na szczeblu lokalnym. Procedura reagowania na awarie technologiczne" [Threat Awareness and Preparedness in the Event of a Local Failure. Measures To Be Taken During Technological Failures]*. Instytut Ochrony Środowiska, Biblioteka nadzwyczajnych zagrożeń; Zeszyt 2, APELL. Warszawa: Regionalny Ośrodek Koordynacyjny EKG ONZ ds. szkolenia i ćwiczeń w zakresie awarii przemysłowych, 1999. (http://www.mos.gov.pl/2materialy_informacyjne/raporty_opracowania/apell/poczatek-3-L.htm),
9. *Wojewódzki Katalog Zagrożeń [Voivodship Catalogue of Threats]*. Poznań: Wielkopolska Komenda Wojewódzka Państwowej Straży Pożarnej, 2004.

Analiza postępowania ratowniczego w wybranych zakładach stosujących toksyczne związki chemiczne w Poznaniu

Streszczenie

Szeroki rozwój chemii stanowi jeden z kluczowych elementów rozwoju gospodarczego-społecznego, przyczynił się do zwiększenia długości życia ludzi i polepszenia stanu ich zdrowia, ale jednocześnie niesie ze sobą także poważne zagrożenia wystąpienia awarii. Celem przeprowadzonej pracy była analiza postępowania ratowniczego na wypadek awarii chemicznej w wybranych zakładach stosujących toksyczne związki chemiczne w Poznaniu i powiecie poznańskim. Podstawą przeprowadzenia badania była analiza trzech symulacji awarii chemicznych w wytypowanych zakładach przemysłowych: Kompania Piwowarska S.A., posiadająca na swoim terenie amoniak, Aquanet S.A., stosujący chlor oraz Zakłady Chemiczne „Luboń” S.A., gdzie zmagazynowano fluorowodór. W pracy przedstawiono: analizę aktualnych rozwiązań prawnych w zakresie świadczenia pomocy medycznej w wypadkach i katastrofach chemicznych, ocenę zagrożeń chemicznych w Poznaniu, analizę możliwości świadczenia pomocy medycznej w systemie ratownictwa medycznego w Poznaniu, koncepcję bezpieczeństwa chemicznego w systemie medycyny ratunkowej.

Przeprowadzona analiza materiału dotyczącego zagrożeń chemicznych dla ludzi i środowiska w Poznaniu wykazała, że takimi zagrożeniami są zakłady stosujące substancje niebezpieczne oraz transport drogowy i kolejowy towarów niebezpiecznych pozbawiony systemu pełnego monitoringu przewozu towarów niebezpiecznych (zarówno w ruchu tranzytowym jak i lokalnym).

Na podstawie przeprowadzonych badań dotyczących możliwości świadczenia pomocy medycznej w systemie ratownictwa medycznego w Poznaniu, pozytywnie należy ocenić dotychczasowe funkcjonowanie centrum powiadamiania ratunkowego oraz szpitalnych oddziałów ratunkowych.

Dla usprawnienia świadczenia pomocy medycznej w przypadku skażenia chemicznego w ramach ratownictwa medycznego i chemicznego należy w Wielkopolsce wyznaczyć pięć obszarów chemiczno-medycznych: poznański, pilski, leszczyński, kaliski, koniński.

Zgodnie z nową Ustawą o Państwowym Ratownictwie Medycznym w zorganizowanym Centrum Powiadamiania Ratunkowego w Poznaniu należy przygotować dyspozytorów w zakresie rozpoznawania i reagowania na zagrożenia chemiczne.

Jednym z najważniejszych elementów bezpieczeństwa chemicznego jest opracowanie działań i programów profilaktycznych minimalizujących ryzyko wystąpienia masowych zatruc, a także umożliwiających przeprowadzenie sprawnej i szybkiej akcji ratunkowej.

Metody ługowania zanieczyszczeń z odpadów mineralnych w aspekcie możliwości ich zastosowania w budownictwie hydrotechnicznym

*Czesława Rosik-Dulewska, Urszula Karwaczyńska
Uniwersytet Opolski*

1. Wstęp

Grupę odpadów mineralnych stanowią m.in. popioły lotne i żużle z elektrowni spalających węgiel kamienny i brunatny. Obecnie jeszcze około 40% popiołów lotnych jest gromadzona na składowiskach. Lokowanie popiołów na nie izolowanych od podłoża składowiskach powoduje wymywanie do gleb i wód gruntowych rozpuszczalnych substancji chemicznych w nich zawartych. Dlatego też ważne jest prowadzenie badań nad wymywalnością składników rozpuszczalnych z popiołów i ich rozprzestrzenianiem się w środowisku.

Aby ograniczyć powierzchniowe składowanie popiołów, wciąż poszukuje się nowych możliwości gospodarczego ich wykorzystania, co wymaga dobrej i poprzedzonej badaniami znajomości ich składu fizykochemicznego, właściwości i podatności na dalszą przeróbkę wg różnych technologii oraz zachowań w zetknięciu z różnymi czynnikami zewnętrznymi. Wykorzystywanie UPS do wytwarzania betonów, wyrobów i materiałów budowlanych wymaga przeprowadzenia badań promieniotwórczości i zawartości metali ciężkich ze względu na konieczność ochrony zdrowia ludzi.

W ostatnich latach w coraz szerszym zakresie stosuje się odpady energetyczne jako składnik spoiw mieszanych przydatnych do wykonywania ulepszonego podłoża zwłaszcza przy stosowaniu cementów z dodatkami UPS w budownictwie hydrotechnicznym, budowie uszczelnień oraz do podsadzki, wypełniania zrobów i profilaktyki przeciwpożarowej w podziemiach kopalń. Wpływ lokowania popiołów w wyrobiskach górniczych jest oceniany na podstawie opinii hydrogeologicznej w rejonie lokowania oraz testów wymywalności podstawowych składników zanieczyszczeń z odpadów.

Celem prezentowanych badań było poznanie dynamiki procesów ługowania składników rozpuszczalnych z popiołów lotnych z węgla kamiennego oraz określenie wpływu wymywanych substancji na środowisko wodne.

Pełną ocenę wpływu na środowisko sporządzono wykorzystując obowiązujące regulacje prawne (w tym Prawa Geologicznego i Górniczego, Ustawy o odpadach oraz wykonawczych aktów prawnych do niej).

2. Właściwości fizyko-chemiczne popiołów lotnych

Właściwości popiołów lotnych uzależnione są od rodzaju spalanego węgla, parametrów technologicznych procesu spalania oraz rodzaju ich transportu i składowania.

Skład chemiczny odpadów paleniskowych zależy od rodzaju spalanego węgla, zawartych w nim części niepalnych oraz parametrów technicznych urządzeń elektrowni (kotły, odpylacze, instalacje odsiarczania spalin).

Do podstawowych właściwości odpadów paleniskowych, mających wpływ na środowisko należy zaliczyć: skład granulometryczny, strukturę uziarnienia, porowatość, wilgotność, gęstość, właściwości filtracyjne, promieniotwórczość, skład chemiczny oraz rozpuszczalność w wodzie.

Skład granulometryczny popiołów zależy głównie od rodzaju węgla i typu kotłów, w których jest spalany oraz od miejsca pobrania próby. Popioły charakteryzują się drobnym uziarnieniem o przewadze cząstek pyłowych (0,05÷0,002 mm), co stanowi 60÷90% ich ogólnej masy. Frakcja żwirowa (25÷2 mm) stanowi 0÷2%, piaskowa (2÷0,05 mm) – 5÷40%, a ilowa (2÷1 μm) – 2÷12% ogólnej masy popiołu [2,3].

Od udziału frakcji pyłowej i ilowej zależne są właściwości filtracyjne i pyłące. Struktura popiołów zależy od rodzaju węgla i temperatury spalania. We frakcjach żwirowych i piaskowych przeważają okruchy i zlepionce o nieregularnej budowie, a we frakcjach pyłowych i ilowych regularne, obtoczone ziarna. Ze względu na właściwości pyłące popiołów należy zwrócić uwagę na tzw. mikrosfery (ziarna kuliste puste wewnątrz, o średnicy 20÷300 μm), których mała gęstość objętościowa (0,45÷0,6 g/cm³) powoduje, że podczas hydraulicznego składowania wypływają one na powierzchnię wody, wysychają i porywane zostają przez wiatr [2]. Mikrosfery stanowią 1÷3% ogólnej masy odpadów paleniskowych [3].

Popiół lotny wykazuje dużą porowatość, która w zależności od jego uziarnienia i sposobu składowania waha się w granicach 45÷65% [2,3].

Wilgotność popiołów uzależniona jest przede wszystkim od porowatości i osiąga wartość 1÷5% dla suchych odpadów, a ok. 50÷80% w przypadku całkowitego wypełnienia porów wodą. Popioły o wilgotności powyżej 18÷25% nie wykazują właściwości pyłących [2,5].

Gęstość popiołów zależy od gatunku spalanego węgla i wynosi $1,9 \div 2,4 \text{ g/cm}^3$. Jest ona mniejsza niż gęstość gruntów piaszczystych i pylastych ($2,60 \div 2,75 \text{ g/cm}^3$). Gęstość objętościowa zależy od: gęstości, porowatości, wilgotności odpadów i zmienia się w bardzo szerokim zakresie np. dla popiołów usypanych w stanie suchym wynosi $0,8 \div 1,0 \text{ g/cm}^3$, a przy pełnym nasyceniu wodą $1,5 \div 1,7 \text{ g/cm}^3$ [2].

Od właściwości filtracyjnych popiołów zależy w dużej mierze wpływ składowisk na wody gruntowe. Określane są one za pomocą współczynnika filtracji (k), prędkości filtracji (v) i współczynnika odsączalności grawitacyjnej (μ) [2]. Współczynnik filtracji w przypadku mokrych składowisk popiołów wynosi średnio $10^{-7} \div 10^{-5} \text{ m/s}$ [6]. Popiół jest materiałem trudno odsączalnym ($\mu=0,002 \div 0,08$) np. w porównaniu z gruntami naturalnymi np. dla gliny $\mu=0,01 \div 0,05$; dla piasków drobnych $\mu=0,15 \div 0,20$ [2].

Zgodnie z zarządzeniem Prezesa Państwowej Agencji Atomistyki z dn. 19.05.1989r. popioły zalicza się do odpadów zawierających substancje promieniotwórcze, lecz nie będących odpadami promieniotwórczymi [7]. Zgodnie z zaleceniami Głównego Instytutu Górnictwa odpady, w których stężenia naturalnych izotopów promieniotwórczych nie przekraczają wartości 350 Bq/kg dla Ra-226 i 230 Bq/kg dla Ra-228 mogą być składowane na powierzchni oraz wykorzystywane do robót inżynierskich. Materiały odpadowe, w których sumaryczne stężenie izotopu radu nie przekracza 10 Bq/kg mogą być stosowane do podsadzki metodą mokrą oraz wypełniania starych zrobów w kopalniach [7].

Dla określenia promieniotwórczości materiałów odpadowych w tym popiołów lotnych wykorzystywanych w budownictwie mieszkaniowym stosuje się „Instrukcje nr 234 ITB” [8].

Podstawowymi składnikami popiołów są tlenki: krzemu, glinu i żelaza. W znacznie mniejszych ilościach występują tlenki: wapnia, magnezu, sodu, potasu i inne [2,10]. Biorąc za podstawę skład chemiczny popiołów lotnych, w przeliczeniu na: SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , SO_3 , przeprowadzono w Polsce ich klasyfikację na krzemianowe, glinowe i wapienne [11].

Przemysł cementowy wykorzystuje głównie krzemianowe popioły lotne, a więc popioły ze spalania węgla kamiennego. Właściwościami decydującymi o ich zastosowaniu są: aktywność pucolanowa (zdolność wiązania w środowisku wodnym przez składniki popiołu lotnego wodorotlenku wapnia, prowadząca do wytworzenia faz o właściwościach hydraulicznych), drobne uziarnienie popiołu i ich kulisty kształt.

W zależności od rodzaju stosowanej metody odsiarczania spalin używany popiół charakteryzuje różna zawartość produktów odsiarczania oraz nieprzereagowanego sorbentu.

Badając rozpuszczalność krajowych popiołów lotnych w wodzie stwierdzono, że w zależności od rodzaju popiołu rozpuszczeniu może ulec od 0,5% (popioły glinowe) do 10% i więcej ich masy (popioły wapniowe) [11,12].

Badania przeprowadzone przez naukowców z Uniwersytetu Michigan (intensywne wytrząsanie 100 g popiołu w 1l wody destylowanej w sposób ciągły w czasie 24 h) wykazały, że ilość rozpuszczonej substancji stałej waha się w granicach 1,0÷1,7% [3,12].

W warunkach naturalnych, przy jednorazowym kontakcie popiołu z wodą przechodzi do niej niewiele substancji rozpuszczalnych zawartych w odpadach (20÷30%). Stanowi to zaledwie 0,5÷1% suchej masy popiołów. Jedynie w wyniku wielokrotnego kontaktu wody z popiołami (w obiegach zamkniętych) następuje większe ich wyługowanie (30÷50% części rozpuszczalnych) – 1÷1,5% suchej masy odpadów [2].

Generalnie obserwuje się, że wraz ze wzrostem krotności przemywania popiołów wodą maleje ilość wymywanych z nich związków [2,12].

Głównymi substancjami rozpuszczającymi się w wodzie są wodorotlenki i siarczany wapnia, magnezu, potasu i sodu. Stanowią one ponad 98% ilości wszystkich składników ulegających wyługowaniu z popiołów. Uzyskane w badaniach laboratoryjnych wyciągi wodne z popiołów charakteryzują się zwiększoną alkalicznością i twardością oraz zwiększoną zawartością jonów SO_4^{2-} . Wody te są pozbawione zanieczyszczeń organicznych ($\text{BZT}_5=0$) oraz substancji biogenych – azotanów i fosforanów [2].

Pierwiastki śladowe występują w popiołach w znikomej ilości i stanowią 0,1÷0,3% ogólnej masy odpadów paleniskowych [2].

Pierwiastki śladowe są trudno wymywane, a ich zawartość w wyciągu wodnym jest często na granicy wykrywalności i tylko w sporadycznych przypadkach przekracza granice dopuszczalne dla wód pitnych i powierzchniowych [2,12]. Z mikroelementów najłatwiej rozpuszczają się bor i kadm. Minimalna rozpuszczalność metali ciężkich spowodowana jest silnie zasadowym odczynem wyciągów wodnych z popiołów ($\text{pH}=9,0\div 12,0$). Wyjątek stanowi chrom, którego rozpuszczalność zwiększa się wraz ze wzrostem odczynu zasadowego [2,3].

3. Sposoby składowania popiołów

Popioły składowane są dwoma podstawowymi metodami: na sucho lub na mokro wraz z jego modyfikacją czyli technologią emulgatu.

W przypadku składowania na sucho rozładunek transportowanych odpadów odbywa się mechanicznie (spycharkami, zgniatarkami). Suche składowiska budowane są warstwami o grubości 3÷6 m [2].

W naszym kraju najczęściej stosuje się składowanie popiołów metodą mokrą. Odpady transportowane są hydraulicznie (rurociągami) w postaci mieszaniny popiołu i wody (pulpy) w stosunku 1:5 ÷ 1:20, a najczęściej 1:10. Pulpa wylewana jest do zbiorników składowiska, zwanych kwaterami. Mokre składowiska budowane są etapami (po 3÷5m wysokości), a ich docelowa wysokość wynosi ok. 30 m [2,3]. Woda nadosadowa nie powinna być odprowadzana do odbiorników (rzek, strumieni) – ale zwracana do ponownego wykorzystania w wytwarzaniu pulpy – obieg zamknięty [3].

W dziedzinie składowania popiołów na szczególną uwagę zasługuje składowanie metodą tzw. emulgatu. Inaczej jest ona zwana technologią suspensji tiksotropowej, gdyż wykorzystuje zjawisko tiksotropii. W tym celu popiół jest intensywnie mieszany z wodą w stosunku wagowym 1:1 do 3:1, dając gęstą pulpę – emulgat. Emulgat transportowany na składowiska szybko tężeje i twardnieje bez wydzielania wody nadosadowej. Wiązanie następuje w ciągu 4÷6 h po składowaniu i kończy się w 72÷120 h. Stężony emulgat charakteryzuje się niską wodoprzepuszczalnością ($k=10^{-6}\div 10^{-10}$ m/s) i znaczną wytrzymałością na ściskanie ($3\div 10$ kg/cm²) [2,3,12]. Technologia ta została po raz pierwszy wdrożona do praktyki przemysłowej w energetyce polskiej w Elektrowni Łagisa, 1983r i stanowi oryginalne rozwiązanie techniczne [10,13].

Optymalnym rozwiązaniem jest wykorzystanie technologii suspensji tiksotropowej (emulgatu wytwarzanego na bazie kopalnianych wód słonych) w lokowaniu popiołów w wyrobiskach górniczych. Tężejący emulgat może związać nawet do 90% słonej wody i rozpuszczonych w niej soli. Pozostała ewentualnie woda nadosadowa może być powtórnie zastosowana do wytwarzania następnych porcji emulgatu.

Najpoważniejszym problemem z punktu ochrony środowiska, związanym ze składowaniem popiołów jest wymywanie z nich soli i pierwiastków śladowych poprzez przesączającą się wodę i wprowadzenie wraz z filtratem substancji rozpuszczalnych do wód powierzchniowych i podziemnych.

Zredukowanie wpływu filtratu można osiągnąć poprzez zastosowanie odpowiednich sztucznych materiałów uszczelniających (m.in. geomembrany o różnej gęstości) lub wykorzystanie naturalnych gruntów nieprzepuszczalnych albo stosując uszczelnienie podwójne mineralno-sztuczne [3,14].

W przypadku składowania na sucho źródłem filtratu jest przesączająca się przez odpady woda opadowa. Popioły charakteryzują się dużą pojemnością wodną i właściwościami pucolanowymi (wiązanie materiału w obecności wody i aktywatorów chemicznych – jony Ca⁺², Na⁺) co sprawia, że wpływ filtratu pojawia się bardzo późno. Po zakończeniu eksploatacji składowiska wykonuje się rekultywację techniczną i biologiczną, co pozwala na zredukowanie przesączających się odcieków [3].

W przypadku składowania popiołów na mokro, przy zastosowaniu zamkniętego obiegu wodnego źródłem zanieczyszczeń wód podziemnych jest głównie woda nadosadowa infiltrująca poprzez odpady w kierunku warstwy wodonośnej [2,3]. Do zanieczyszczeń wód nadosadowych należą głównie: substancje rozpuszczone ($1000\div 2500\text{ mg/dm}^3$), siarczany ($500\div 1000\text{ mg/dm}^3$), związki żelaza ($2\div 4\text{ mg/dm}^3$), chlorki oraz zwiększony odczyn pH [2].

Składowanie popiołów technologią emulgatu jest stosunkowo nową metodą, jednak cechy emulgatu i sposoby zabezpieczania jego składowiska pozwalają sądzić, że jeżeli wystąpi tu przesączanie wód, to po bardzo długim czasie i będzie połączony ze znikomym wydatkiem filtratu i o prawdopodobnie niskiej koncentracji substancji rozpuszczonych [3].

4. Gospodarcze wykorzystanie popiołów

Popiół lotny wprowadzany do cementów zmienia w pewnym stopniu jego właściwości. Czas wiązania cementu popiołowego znacznie się wydłuża w porównaniu z cementem portlandzkim, zwłaszcza w niskich temperaturach.

Drugą charakterystyczną cechą cementów zawierających popiół lotny jest stosunkowo wolne narastanie wytrzymałości w początkowej fazie dojrzewania. Jednak po dłuższym okresie, wartości wytrzymałościowe obu cementów zbliżają się do siebie, a ostatecznie wytrzymałość na ściskanie jest wyższa w przypadku cementu zawierającego popiół lotny od cementu portlandzkiego. Oba cementy są w tej samej klasie wytrzymałościowej. Powolne dojrzewanie cementu popiołowego jest też zaletą. Jest to cecha pożądana w przypadku betonowania obiektów o dużych powierzchniach, które przy szybkim twardnieniu mają tendencję do spękania, przez co obniża się ich wytrzymałość.

Do bardzo ważnych cech cementów zawierających popiół lotny należy zaliczyć podwyższoną odporność betonów wykonanych z udziałem cementów popiołowych na korozyjne oddziaływanie środowisk chemicznych, ich wysoką wodoszczelność i ograniczony skurcz. Betony z cementu popiołowego mają niższą porowatość, co również korzystnie wpływa na ich wytrzymałość. Wysoka odporność cementów popiołowych na agresję chemiczną potwierdzają wyniki badań trwałości zapraw cementowych przechowywanych w roztworze siarczanu sodu. Destrukcja stwardniałego zaczynu cementowego, w przypadku agresji siarczanowej, następuje w wyniku ekspansji spowodowanej powstaniem gipsu i ettringitu. Ograniczenie zawartości tych związków i wielkości ich kryształów w zaczynie cementowym poprzez wprowadzenie substancji, które wiążą tworzące je jony w związki nie powodujące pęcznienia, skutecznie zmniejsza wielkość ekspansji. Rolę czynnika hamującego tę ekspansję mogą odegrać popioły lotne [4, 9].

Zastosowanie popiołów lotnych do produkcji betonu powoduje obniżenie zapotrzebowania na wodę i poprawia urabialność mieszanki. Pozytywny wpływ na urabialność mieszanki poprzez zastosowanie popiołów lotnych spowodowany jest kulistym kształtem cząstek, jednak inkluzja popiołów lotnych w mieszance ma fizyczny wpływ na modyfikowanie flokulacji cementu, z wynikającym stąd obniżeniem zapotrzebowania na wodę. Zmieniona dyspersja cząstek cementu wpływa na mikrostrukturę zaczynu, przede wszystkim na rozkład i wymiar porów. Zmniejsza się średni wymiar porów, w wyniku czego przepuszczalność zaczynu, a tym samym betonu obniża się. Podwyższenie wytrzymałości betonu dzięki zastosowaniu popiołów lotnych jest nie tylko wynikiem ich pucolanowości, ale również zdolności małych cząstek popiołu do wpasowywania się między cząstki cementu [4, 9].

Rozpoczęte przed kilku laty lokowanie popiołów elektrownianych w podziemnych wyrobiskach górniczych jest jedną z bardziej efektywnych metod ich zagospodarowania. W latach 1987÷1991 nastąpił ponad trzykrotny wzrost zagospodarowania popiołów lotnych i żużli w wyrobiskach górniczych [10,13÷17,20].

Główna idea lokowania popiołów w podziemnych wyrobiskach eksploatacyjnych stała się inspiracją do przeprowadzenia badań, których wyniki zaprezentowano w niniejszej pracy.

Do najbardziej rozpowszechnionych metod lokowania materiałów w wyrobiskach pogórnich należą metody hydrotransportu. Odpady przed gospodarczym wykorzystaniem powinny być poddane badaniom, ocenie ich przydatności względnie uciążliwości dla środowiska wodnego. Dlatego też prowadzi się badania w zakresie m.in. promieniotwórczości badanego materiału podszkawkowego oraz przeprowadza się testy wymywalności zgodnie z Rozporządzeniem z dnia 21.12.1999r. (Dz.U. Nr 110, poz.1263). Uzyskane wyniki wymywalności poszczególnych składników oraz pH porównywane są z najwyższymi dopuszczalnymi wskaźnikami zanieczyszczeń wprowadzanych do wód lub do ziemi [16,19,20].

5. Część doświadczalna

5.1. Charakterystyka właściwości fizyko-chemicznych analizowanych popiołów

Własności fizyczne i chemiczne popiołów takie jak: powierzchnia właściwa (PN-8/B-04300), gęstość właściwa (PN-76/B-06714/03), gęstość nasypowa (PN-77/B-06714/07), skład ziarnowy (PN-91/B-06714/15), oznaczenie składu podstawowego oraz oznaczenie zawartości pierwiastków śladowych

wykonano metodą spektrometrii rentgenowskiej fluorescencji SRF, po przepaleniu próby w temp. 800°C.

Wyniki analiz radiometrycznych wskazują, że analizowany popiół, może być składowany na powierzchni i wykorzystywany do robót inżynierskich oraz stosowany do podszkazy i wypełniania starych zrobów w kopalniach, natomiast nie może być dopuszczony do produkcji materiałów budowlanych.

5.2. Badanie podatności na wymywanie składników rozpuszczalnych z popiołów w warunkach statycznych – test wymywalności (popiół : woda destylowana)

Celem badania było określenie podatności na ługowanie składników rozpuszczalnych zawartych w popiołach, a tym samym określenie wielkości i rodzaju zanieczyszczeń mogących oddziaływać na grunty, wody podziemne i powierzchniowe. Przeprowadzone badania testowe pozwalają na dokonanie oceny zagrożenia wód na skutek składowania odpadów.

Badaniom ługowalności w warunkach statycznych poddano próbę popiołów po odsiarczeniu. Przeprowadzono test wymywalności stosując metodę wyciągu wodnego 1:10 [20].

Wyciąg wodny poddano analizie na zawartość składników ługowanych. Oznaczono pH, przewodność elektrolityczną właściwą, stężenie jonów: wapniowych, chlorkowych, siarczanowych, amonowych, azotanowych (zgodnie z obowiązującymi polskimi normami) oraz pierwiastków śladowych (metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej ASA na aparacie PU 9100 X).

5.2.1. Wyniki badań

Wyniki badań uzyskane z testu wymywalności (tabela 1) porównano z najwyższymi dopuszczalnymi wskaźnikami zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do wód lub do ziemi [18]. Eluat z popiołów charakteryzuje się wysokim, przekraczającym dopuszczalne wartości, stężeniem jonów siarczanowych, zwiększonym przewodnictwem (8,4÷104,9 mS/cm) i odczynem (12,3÷12,5). Pozostałe jony podstawowe, jak i pierwiastki śladowe wymywają się w ilościach niższych niż wartości dopuszczalne.

Tabela 1. Wyniki badań wymywalności składników rozpuszczalnych z popiołów lotnych wodą destylowaną metodą statyczną (test wymywalności)

Table 1. Results of soluble components leachability analysis form fly ash with distilled water using static method (leachability test)

Lp.	Oznaczany składnik [mg/dm ³]	Popiół + woda destylowana w stosunku 1:10	Wartość dopuszczalna dla ścieków wprowadzanych do wód lub do ziemi [18]
1	pH	12,4	6,5 ÷ 9,0
2	Przewodność [mS/cm]	8,4	1,20
3	Ca ²⁺	914	0,0
4	NH ₄ ⁺	1,22	10÷20
5	Cl ⁻	45,26	1000
6	SO ₄ ²⁻	604	500
7	NO ₃ ⁻	0,05	30
8	Cr	0,29	0,7
9	Co	0,05	0,0
10	Ni	0,10	2,0
11	Cd	0,02	0,1
12	Pb	0,33	0,5
13	Zn	0,00	2,0
14	Cu	0,02	0,05
15	Mn	0,04	0,8
16	Fe	0,35	10

5.3. Ługowanie składników rozpuszczalnych z popiołów lotnych w warunkach dynamicznych

Celem badania było ustalenie przebiegu uwalniania się składników rozpuszczalnych w warunkach dynamicznych, symulujących przebieg ługowania w warunkach naturalnych w przypadku składowania popiołu na powierzchni. Ługowanie przeprowadzono wodą odpowiadającą ilości opadów dla miasta Opola. Badania te prowadzono w czasie:

- rzeczywistym – trzech miesięcy,
- symulowanym – sześciu miesięcy.

5.3.1. Metodyka badań

Zestaw doświadczalny składał się z ustawionych pionowo lizymetrów – o średnicy 0,05 m (powierzchnia czynnego przekroju $F= 0,001969 \text{ m}^2$) i wysokości czynnej 0,88 m. Kolumny wypełniono mieszaniną popiołu z wodą destylowaną w stosunku 1:1.

Po odsączeniu wierzchnią warstwę popiołów zalewano ustalonymi dawkami wody. Do obliczeń przyjęto ilość wody odpowiadającej wysokości średniorocznych opadów z wielolecia 1961÷1980 dla miasta Opoła, która wynosi 649 mm. Wyliczona na tej podstawie dawka jednostkowa wynosiła 1,78 mm/dobę (1780 ml/m²/dobę). Przeliczając na powierzchnię przekroju kolumn odpowiada to dobowej dawce zalewowej 3,5 cm³. Do badań stosowano wodę o pH w granicach 5,8÷6,2.

Doświadczenie przeprowadzono w dwóch wariantach:

- badanie ługowalności składników rozpuszczalnych przy codziennym zalewaniu dawką dobową w czasie rzeczywistym trzech miesięcy,
- badania ługowalności składników rozpuszczalnych przy zalewaniu dawką miesięczną (rozłożoną na dwa dni) w czasie symulowanym dla sześciu miesięcy.

W obu przypadkach odcieki z dawki miesięcznej poddawano analizie chemicznej wg metodyk opisanych wcześniej.

5.3.2. Wyniki badań

Wyniki badań dynamiki ługowania popiołów przy stałym obciążeniu wodą ługującą przedstawiono w tabeli 2.

Badania ługowalności popiołów metodą dynamiczną w czasie symulowanym (wariant I) i rzeczywistym (wariant II) wykazały spadek stężenia wmywanych składników podstawowych w miarę upływu czasu, przy czym w wariantcie II spadek ten zaznacza się bardziej gwałtownie. W przypadku pierwiastków śladowych tendencję spadkową w oznaczanej ilości wymytego składnika wykazuje jedynie mangan i kadm, nie dostrzega się natomiast podobnych prawidłowości w dynamice wmywania pozostałych mikroelementów w kolejnych miesiącach badań.

Odcieki z poszczególnych miesięcy półrocza badań symulowanych odznaczają się wysokim pH (powyżej 12,5), nie wykazującym tendencji do zmian, natomiast w pierwszym miesiącu badań w czasie rzeczywistym wartość pH eluatu jest niższa (7,95) i rośnie w miesiącach następnym.

Tabela 2. Wyniki badań wymywalności składników rozpuszczalnych z warstwy popiołów lotnych o wysokości czynnej 0,88 m, średnicy 0,55 m i powierzchni czynnego przekroju $F = 0,001969 \text{ m}^2$ (metoda dynamiczna)

Table 2. Results of soluble components leachability analysis form fly ash deposit with active height 0.88 m and active diameter 0.55 m and total cross-section $F = 0.001969 \text{ m}^2$ (dynamic method)

Lp.	Oznaczany składnik	Okres symulowany [miesiące]						Okres rzeczywisty			Wartość dopuszczalna dla ścieków wprowadzonych do wód lub do ziemi 6,5÷9,0
		I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	
1	pH	12,56	12,58	12,59	12,59	12,64	12,59	7,95	8,72	9,60	
2	Przewodność [mS/cm]	7,51	8,11	7,58	7,58	7,25	7,29	2,61	4,85	7,27	1,20
3	Ca^{2+}	905,6	768,0	752,0	556,8	336,0	228,0	176,0	16,0	9,6	0,0
4	NH_4^+	0,70	0,68	0,58	0,52	0,46	0,36	0,76	0,40	0,15	6,0
5	SO_4^{2-}	2000,0	1772,0	1659,0	1070,0	295,0	113,0	1287,0	220,0	60,0	500,0
6	Cl^-	88,0	84,0	80,0	128,0	108,0	84,0	90,0	44,0	28,0	1000,0
7	NO_3^-	0,08	0,07	0,08	0,05	0,02	0,06	0,14	0,30	0,33	30,0
8	Cr	1,59	1,66	1,60	0,92	0,12	0,00	1,20	0,11	0,26	0,7
9	Co	0,11	0,09	0,09	0,03	0,02	0,04	0,08	0,00	0,03	0,0
10	Ni	0,14	0,14	0,15	0,02	0,00	0,00	0,05	0,05	0,05	2,0
11	Cd	0,09	0,08	0,08	0,06	0,03	0,02	0,05	0,03	0,01	0,1
12	Fe	0,04	0,00	0,00	0,04	0,16	0,00	0,13	0,03	0,12	10,0
13	Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	2,0
14	Pb	0,13	0,13	0,19	0,09	0,07	0,10	0,15	0,13	0,61	0,5
15	Cu	0,24	0,04	0,04	0,04	0,07	0,00	0,03	0,06	0,07	0,05
16	Mn	0,09	0,07	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,00	0,00	0,8

Uwaga: 0,0 w ostatniej kolumnie oznacza brak normy

6. Podsumowanie i wnioski

Prace badawcze, mające na celu przedstawienie dynamiki procesów ługowania składników rozpuszczalnych z popiołów lotnych, prowadzone metodą dynamiczną w czasie symulowanym i rzeczywistym (ilością odpowiadającą wielkości opadów atmosferycznych dla regionu Opola) pozwalają stwierdzić, że podstawowymi składnikami ługującymi się w największych ilościach są jony siarczanowe, jony wapniowe i chlorkowe. Przekroczenie dopuszczalnego stężenia w stosunku do „Rozporządzenia dla ścieków wprowadzanych do wód lub do ziemi”, wykazują jedynie siarczan oraz chrom, ołów i kadm. Odcieki z popiołów cechują się także wysokim, przekraczającym dopuszczalne wartości odczynem (pH powyżej 12).

Analiza eluatów z popiołów, uzyskanych z badań metodą dynamiczną, wskazała na przekroczenia dopuszczalnych stężeń siarczanów w pierwszych miesiącach badań w czasie symulowanym (I – IV) i w pierwszym miesiącu badań w czasie rzeczywistym. Spadek zawartości (poniżej dopuszczalnych) zauważono już w II i III miesiącu badań w czasie rzeczywistym, a dopiero w V i VI miesiącu badań w czasie symulowanym.

Nie notuje się przekroczenia wartości dopuszczalnych dla pozostałych oznaczanych makroskładników. Dynamika ich wymywania przebiega podobnie jak w przypadku jonów siarczanowych, gdzie spadek stężeń w czasie, przebiega gwałtowniej w wariacie II (czas rzeczywisty). Jedyнным pierwiastkiem śladowym, którego stężenia przekraczają dopuszczalne normy (w pierwszych czterech miesiącach badań prowadzonych w czasie symulowanym i w pierwszym miesiącu czasu rzeczywistego) jest chrom.

Określenie potencjalnego zagrożenia dla środowiska na podstawie standardowego testu wymywalności budzi pewne zastrzeżenia gdyż nie odzwierciedla ilości substancji wymywanych w warunkach naturalnych. W odniesieniu do stężeń uzyskanych z testu wymywalności wartość całkowita ładunku ługowanego wyznaczona na podstawie badań dynamicznych jest znacznie wyższa. Metoda dynamiczna (wariant I i II) symuluje przebieg procesu wymywania w warunkach naturalnych i pozwala przewidzieć rozkład stężeń wymytych zanieczyszczeń w założonym czasie.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzić należy, iż przy wstępnej ocenie wpływu składowisk popiołów na środowisko za bardziej wiarygodną można uznać metodę ługowania prowadzoną w czasie rzeczywistym.

Przeprowadzone badania potwierdzają tezę, że popioły lotne są podatne na uwalnianie z nich składników rozpuszczalnych i w związku z tym wykazują pewne negatywne tendencje z punktu widzenia wpływu na środowisko. Składowanie popiołów na powierzchni lub lokowanie w podziemiach kopalń może

spowodować degradację wód powierzchniowych i podziemnych w wyniku przenikania składników ługowalnych z odpadów w rejon ich składowania.

Na podstawie powyższych rozważań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Popioły lotne wykazują różną podatność na uwalnianie z nich składników rozpuszczalnych w zależności od warunków procesu ługowania.
2. Głównymi substancjami wymywanymi z analizowanych popiołów (w szeregu malejącym) są: jony siarczanowe, wapniowe, sodowe i chlorkowe; natomiast z pierwiastków śladowych Cr, Cd i Pb. Wymywalność pozostałych pierwiastków jest nieznaczna.
3. Eluaty z badanych popiołów charakteryzują się podwyższonym odczynem oraz przekraczającą dopuszczalne stężenia w stosunku do norm dla ścieków wprowadzanych do wód lub do ziemi zawartością niektórych wskaźników (SO_4^{-2} , Cr, Cd, Pb), co prowadzi w konsekwencji do negatywnego wpływu na środowisko wodne w rejonie składowania odpadów.
4. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że optymalną metodą dla oceny wpływu składowania powierzchniowego popiołów na środowisko jest metoda dynamiczna (wariant II), obrazująca przebieg procesów ługowania popiołów w warunkach rzeczywistych.
5. Składowanie popiołów na powierzchni lub lokowanie w podziemiach kopalń może spowodować degradację wód powierzchniowych i podziemnych w wyniku przenikania składników ługowalnych z odpadów w rejon ich składowania. Ponadto istnieje możliwość ich wykorzystania jako komponent do produkcji emulgatorów lub produktów o wytrzymałości lekkich betonów, które mogą być wykorzystywane w różnorodny sposób, na przykład do budowy wałów przeciwpowodziowych.

Literatura

1. *Założenia programu działań górnictwa węgla kamiennego i energetyki w zakresie zmniejszenia negatywnych skutków produkcji i spalania węgla na środowisko naturalne i optymalizacja działań organizacyjnych i inwestycyjnych w tym zakresie (synteza)*. Zespół powołany przez Ministra Przemysłu i Handlu. Katowice 1993.
2. **Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M.**: *Energetyka a ochrona środowiska*. Wyd. Nauk.-Tech. Warszawa 1993.
3. **Broś B.**: *Wpływ popiołów lotnych z węgla kamiennego na środowisko wodne*. Aura 1992,10.
4. **Grzegorzczak S., Lipowski G.**: *Popioły lotne i ich wpływ na reologię i hydratację cementów*, Politechnika Opolska, 2002, Opole.
5. **Żak M.**: *Przyczyny i sposoby przeciwdziałania pyleniu popiołów lotnych na składowiskach*. Ochr. Pow. i Probl. Odp. 1994,1.

6. **Michalik B.:** *Promieniotwórczość naturalna popiołów i żużla*. Laboratorium Radiometrii GIG, Zalecenia w sprawie dopuszczalnych stężeń naturalnych izotopów promieniotwórczych w odpadach wykorzystywanych do robót inżynierskich na powierzchni oraz lokowanych w podziemiach kopalń, Katowice 1993.
7. *Zarządzenie Prezesa Państwowej Agencji Atomistyki z 19.05.1989r.*, Monitor Polski Nr18,poz.125.
8. Instrukcja Nr 234 Instytutu Techniki Budowlanej pt.: *Wytyczne badania promieniotwórczości naturalnej surowców i materiałów budowlanych*.
9. **Giergiczny Z., Gawlicki M.:** *Popiół lotny jako aktywny składnik cementów i dodatek mineralny do betonu*, Polski Cement, 2004, Kraków.
10. **Rosik-Dulewska Cz.:** *Mineralne surowce odpadowe przemysłu energetycznego, cz. I – Metody zagospodarowania i II – Metody składowania*. Materiały Konferencyjne – Inicjatywy gospodarcze i legislacyjne w zakresie zarządzania środowiskiem w aspekcie jego ochrony, wydane przez Biuro Usług Geotechnicznych i Kartograficznych, Kraków 12,13.09.1996.
11. **Łączny J., Wita E., Rzychoń D.:** *Próba określenia obszaru wymywania jonów: wapniowego i siarczanowego z popiołów lotnych w wodzie*. Arch. Ochr. Środ.,1990,1-2.
12. **Hycnar J. i współ.:** *Oznaczanie zawartości substancji rozpuszczalnych w wodzie w popiołach lotnych i żużlach. Praca analityczno-badawcza*, Przedsiębiorstwo Zagospodarowania Odpadów Elektrowniowych, Katowice 1983r.
13. **Hycnar J.:** *Wykorzystanie odpadów z przeróbki i spalania węgla kamiennego*. Materiały Konferencyjne - *Wykorzystanie odpadów kopalnianych i pyłów elektrowniowych w aspekcie ochrony środowiska*, Instytut Mechaniki Górnotworu PAN, Kraków 24.06.1993.
14. **Maciejowski M.:** *Lokowanie w górotworze odpadów górniczych i elektrowniowych*. Aura, 1993/10
15. **Król R.:** *Lokowanie odpadów paleniskowych w górnictwie węgla kamiennego*. Aura 1992/10.
16. **Mysiek Z., Plewa F.:** *Zagospodarowanie odpadów elektrowniowych i poflotacyjnych w podsadce samo zestalającej*. Politechnika Śląska
17. *Ocena warunków koniecznych do bezpiecznego pod względem ekologicznym wykorzystania popiołów lotnych i żużla dostarczanego przez PPH UTEX do podsadki, wypełniania zrobów, budowy tam i profilaktyki przeciw pożarowej w podziemiach kopalń*, T 1, ekspertyza naukowa, Zabrze 1993.
18. *Rozporządzenie z 24.07.2006r.w sprawie substancji szczególnie szkodliwych wprowadzanych do wód lub do ziemi*, Dz. U. Nr137, poz.984 z 31 lipca 2006r..
19. *Gospodarcze wykorzystanie popiołów lotnych i żużla w podziemiach kopalń w aspekcie ochrony środowiska naturalnego*, materiały konferencyjne Rybnik 09.03.1994.
20. *Rozporządzenie z dnia 21.12.1999r.*, Dz.U. Nr 110, poz. 1263.

Methods of Leaching Contaminants from Mineral Waste in the Aspect of its Potential Utilization in Hydrotechnical Construction

Abstract

The research conducted in static and dynamic conditions was aimed at determining the vulnerability of soluble compounds contained in ashes to leaching with the objective to define the quantity and type of contaminants which may affect soil, ground and surface waters in the case of ash utilization or disposal on land surface.

Silica, aluminum and iron oxides are the basic compounds of fly ashes while calcium, magnesium, potassium as well as other oxides occur in significantly less amounts. Taking into account the chemical composition recalculated into SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , SO_3 , the following 3 categories of ashes have been recognized in Poland: silica, aluminum and calcium ashes.

Solubility tests of the Polish fly-ashes showed that depending on the ash category, 0,5% (aluminium ashes) up to 10% and more (calcium ash) of their mass may dissolve in water.

In different conditions of the leaching processes, the vulnerability of fly ashes to the release water soluble compounds contained in them may vary. The main substances leached from the analyzed ashes (in descending order) were sulphates, calcium, sodium and chloride ions, while the trace elements included chromium, cadmium and lead. The leachability of other elements was insignificant.

Eluates from the investigated fly-ashes were characterised by an elevated reaction and the content of some ions (SO_4^{-2} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) exceeding the permissible concentrations compared to the standards for wastewater discharged to waters or soil, which in consequence may lead to a negative impact on the water environment in the vicinity of the disposal sites.

A comprehensive environmental impact analysis has been made based on the effective legal regulations (including Geological and Mining Law, Waste Act and its executive regulations). Doubts have been raised if determining the potential risk to the environment based on the leachability test is sufficient as it does not reflect the volume of the leached substances under natural conditions. Tests conducted in dynamic conditions showed that the total load of the leached substances was significantly higher compared to the leachability test data. The dynamic method (alternative I and II) simulates the course of the leaching processes taking place in natural conditions and allows foreseeing the concentration distribution the leached contaminants in a given time.

The conducted research proved the real-time dynamic leaching method more reliable in conducting a preliminary environmental impact assessment.

Also as a result of the studies the thesis has been confirmed that fly ashes are vulnerable to the release of soluble compounds contained in them and thus show some negative tendencies in their impact on the environment. Disposal of fly ashes in landfills or their underground storage in mines may cause degradation of surface and groundwaters due to the penetration of the leachable compounds from waste in the areas of its disposal.

Podczyszczanie ścieków poprodukcyjnych zawierających kleje organiczne metodą koagulacji chlorkiem żelaza¹

*Barbara Juraszka, Tadeusz Piecuch
Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

W przemyśle drzewnym oraz meblarskim powstają odpady stałe i ciekłe [9]. Urządzenia techniczne stosowane do oklejania [27] wymagają okresowego czyszczenia i mycia. Podczas tych operacji powstają ścieki, które są zbierane w różnego rodzaju zbiornikach lub odstojnikach, gdzie następuje wytrącanie się części stałych. Woda po sedymentacji osadów jest odprowadzana do kanalizacji, a otrzymane osady są składowane na wysypiskach [17÷21].

Do klejenia [31] elementów wielkowymiarowych używa się między innymi klejów wytwarzanych na bazie PVAC (polioctanu winylu). Z obserwacji wynika, że zużycie tego typu klejów ciągle rośnie z uwagi na łatwość stosowania, jak również na dobre właściwości uzyskanych spoin klejowych [26]. Polimery [22÷24, 30] i żywice wodorozcieńczalne [15,16], tj. rozpuszczalne lub dyspergowalne w wodzie, są spoiwami, które wykorzystuje się w produkcji klejów, lakierów i farb o zmniejszonej uciążliwości dla środowiska [2÷8].

Zalety polimerowych spoiw wodorozcieńczalnych powodują, że na rynek wprowadza się coraz szerszą gamę wodnych klejów, lakierów i farb. Oprócz ograniczenia emisji rozpuszczalników organicznych do zalet materiałów polimerowych w postaci rozcieńczalnej wodą można zaliczyć mniej szkodliwy wpływ na ludzi [29] mających z nimi kontakt jak również zmniejszenie zagrożenia pożarowego.

Zakłady przemysłowe, których ścieki charakteryzują się szczególną uciążliwością (np. ścieki z przemysłu chemicznego, z produkcji pestycydów,

¹ Praca finansowana z grantu KBN N207 003 31/0141

z farbiarni, czy ścieki zawierające kleje), odprowadzają je do kanalizacji miejskiej. Często zrzuty ścieków następują okresowo, w różnych ilościach. Gdy ścieki zawierają związki toksyczne i duże stężenie związków organicznych trudno biodegradowalnych wówczas niekontrolowane zrzuty ścieków mogą wywierać negatywny wpływ na pracę oczyszczalni ścieków. Celem przeciwdziałania, ścieki należy podczyszczać przed ich odprowadzeniem do kanalizacji lub zbiorników wód powierzchniowych.

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.

Do tej pory DREWEXiM wprowadzał niewielkie ilości ścieków, ale o bardzo wysokim stężeniu substancji organicznych trudno rozkładalnych mierzonych wskaźnikami ChZT czy OWO (rzędu kilkudziesięciu tysięcy miligramów na litr) do kanalizacji zbiorczej. Ten fakt spowodował konsekwencje w postaci zniszczenia kultury bakteryjnej lokalnej oczyszczalni ścieków oraz groźbę wypowiedzenia umowy o odbiorze i utylizacji ścieków. Zakład produkcyjny podjął kroki zmierzające ku polepszeniu wartości wskaźników zanieczyszczeń ścieków odprowadzanych do systemu kanalizacji zbiorczej.

Na podstawie wielu badań prowadzonych w Katedrze Techniki Wodno – Mułowej i Utylizacji Odpadów Politechniki Koszalińskiej zaproponowano układ technologiczny podczyszczania ścieków poprodukcyjnych w procesach mechanicznych i fizykochemicznych przedstawiony na rys. 1.

W pracy przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych jednego węzła układu technologicznego (według rys. 1) podczyszczania ścieków przemysłowych zawierających kleje organiczne. Badania tu przedstawione dotyczyły koagulacji chlorkiem żelaza. Wyniki badań podczyszczania ścieków klejowych w kolejnych węzłach zaproponowanego układu technologicznego (według rys.1) zostały opublikowane m.in.: [10÷13].

Badania podczyszczania ścieków poprodukcyjnych zawierających kleje organiczne w procesie filtracji grawitacyjnej – *Gaz Woda Technika* 4/2008 [10].

Podczyszczanie ścieków zawierających kleje organiczne w procesie sorpcji, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, Tom 10, nr 3 [12].

Spalanie osadów pokoagulacyjnych zawierających kleje organiczne oraz utylizacja powstałych popiołów, *Polityka Energetyczna*, Tom 10, zeszyt 2 [13].

Matematyczny opis technologii podczyszczania ścieków zawierających kleje organiczne w *Roczniku Ochrony Środowiska* Tom 9 [11]. Kilka kolejnych publikacji jest zgłoszonych do druku.

W warunkach laboratoryjnych przeprowadzono również badania podczyszczania ścieków zawierających kleje organiczne w procesie koagulacji z zastosowaniem innych odczynników tj. wodorotlenku wapna $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oraz

siarczanu glinu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Z przebadanych koagulantów najskuteczniejszym okazał się wodorotlenek wapna. Do kolejnego węzła zaproponowanego układu technologicznego (rys. 1) tj. filtracji grawitacyjnej podawano ciecz nadosadową po koagulacji z zastosowaniem $\text{Ca}(\text{OH})_2$, gdzie pH sklarowanej cieczy wynosiło ok. 11 [14]. W związku z wysoką wartością odczynu, ścieki przed procesem filtracji grawitacyjnej poddano procesowi saturacji czyli napowietrzaniu ścieków, poprzez wprowadzenie CO_2 z powietrza atmosferycznego. Przepływ powietrza przez urządzenie napowietrzające wynosił $1800 \text{ dm}^3/\text{h}$, czas napowietrzania wynosił około 2 godzin tj. do momentu uzyskania pH poniżej 9,0. Zużyte złożo filtracyjne poddano próbie płukania, ale ze względów ekonomicznych odstąpiono od tego założenia, ponieważ zużycie wody wodociągowej płuczącej (około 150 dm^3) było zbyt duże w stosunku do ilości ścieków podczyszczanych na złożu (około 35 dm^3), podczas jednego cyklu filtracji. Problem ten rozwiązano w taki sposób, że zużyte złożo filtracyjne stosowano jako kruszywo do mieszanki betonowej podczas prowadzenia procesu solidyfikacji [13].

2. Propozycja układu technologicznego podczyszczania ścieków zawierających kleje organiczne

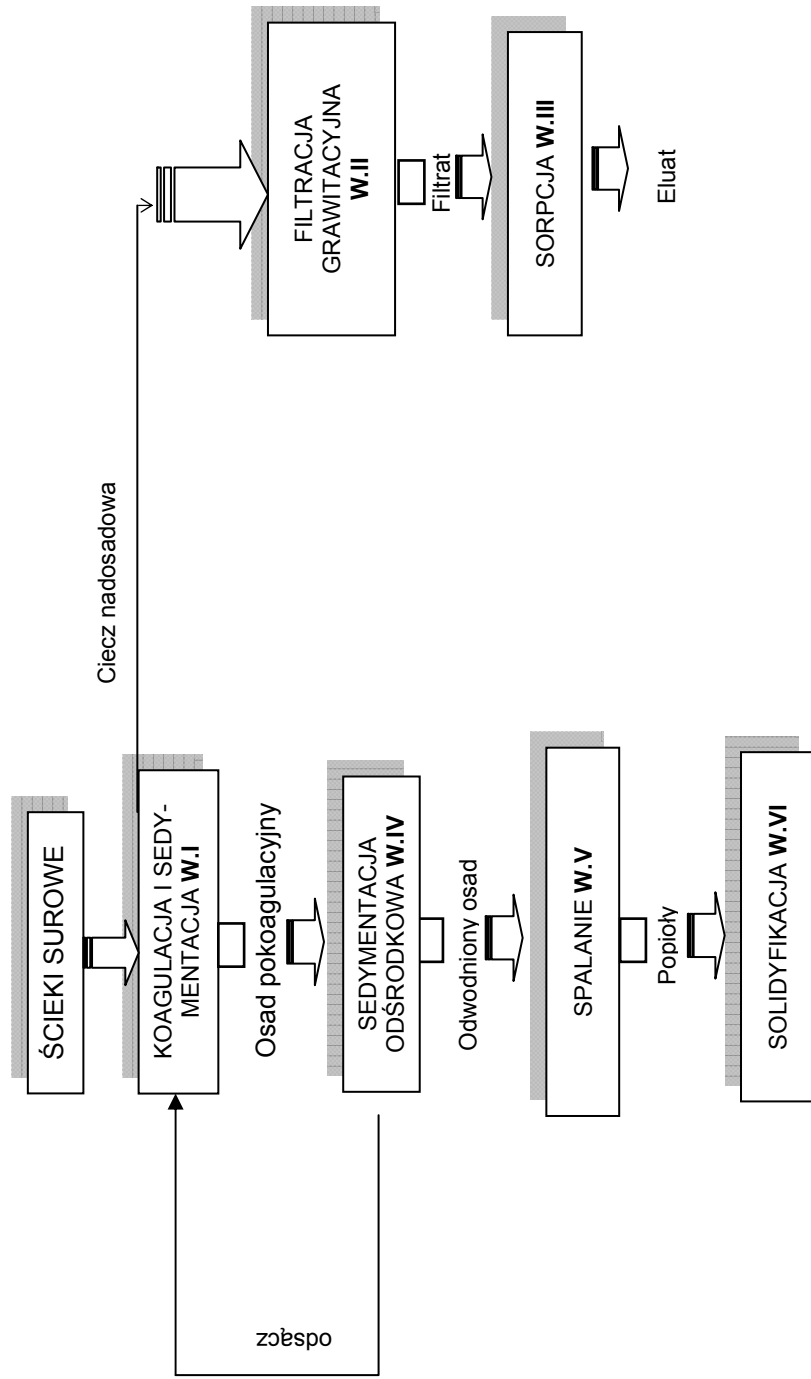
W pierwszym etapie badań ścieki surowe poddawano koagulacji (I węzeł technologiczny – rysunek 1). Koagulację prowadzono z zastosowaniem trzech różnych koagulantów:

- 18 hydrat siarczanu(VI) glinu(III), $\text{FeCl}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,
- wodorotlenek wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
- 6 hydrat chlorku żelaza(III), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Ciecz nadosadowa po koagulacji, a następnie sedymentacji grawitacyjnej, podawana jest do kolejnego węzła technologicznego tj. filtracji grawitacyjnej (II węzeł technologiczny – rysunek 1). Powstający filtrat jest doczyszczany w procesie sorpcji – (III węzeł technologiczny – rysunek 1). Podczyszczone ścieki po procesie sorpcji mogą być zawracane do produkcji lub odprowadzane 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.



Rys.1. Schemat układu technologicznego podczyszczania ścieków z zakładu DREWEXiM
Fig. 1. Schema of the technological installation for pre-treatment of wastewater from the DREWEXiM Company

3. Metodyka badań

Badaniami objęto ścieki powstające w wyniku mycia i płukania instalacji klejowych, nazywane dalej ściekami klejowymi. W celu przeprowadzenia analiz ścieki pobierano w różnych dniach pracy Zakładu różniących się stopniem zanieczyszczenia. Ścieki przewożono w kanistrach i przechowywano w warunkach laboratoryjnych. Głównymi składnikami ścieków były resztki kleju dyspersyjnego oraz utwardzacza, zawierające m.in. polioctan i kopolimer winylu, chlorek glinu, oraz azotan glinu. Charakteryzowały się one wysoką lepkością oraz mleczną barwą.

W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę ścieków klejowych użytych w pięciu seriach badań procesu koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej.

W procesie koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej jako parametry zmienne niezależne przyjęto:

x_1 – dawkę koagulanta – D [g/dm^3],

x_2 – czas sedymentacji – t [h],

x_3 – stężenie badanego wskaźnika zanieczyszczenia w ściekach nadawanych do procesu – x_N [mg/dm^3].

Jako parametry wynikowe w procesie koagulacji i sedymentacji grawitacyjnej przyjęto wskaźniki:

Jako parametry wynikowe przyjęto:

Y_1 – ogólny węgiel organiczny – OWO [$\text{mg C}/\text{dm}^3$],

Y_2 – chemiczne zapotrzebowanie tlenu – ChZT [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$],

Y_3 – zawiesina ogólna – Z_O [mg/dm^3],

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

Proces koagulacji prowadzono równolegle w 5 kolbach stożkowych o objętości 500 ml, do których dodawano roztwór chlorku żelaza w zakresie stężeń od 0,0 do 1,5 g/dm^3 . Próby mieszano za pomocą urządzenia zwanego testerem flokulacji ET 720. Po dodaniu odczynników ścieki poddawano najpierw szybkemu mieszaniu przez 1 minutę, a następnie powolnemu mieszaniu przez 20 min przy obrotach 30 min^{-1} .

W pierwszym etapie jako parametr niezależny stały przyjęto czas sedymentacji grawitacyjnej wynoszący 2 godziny. Jego wartość stanowiła centralny punkt aproksymacji tego parametru. Jako parametr niezależny zmienny przyjęto dawkę koagulanta (x_1), która wynosiła: 0,3; 0,6; 1,0 i 1,5 g/dm^3 .

Tabela 1. Wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych pobieranych losowo z Zakładu DREWEXiM
Table 1. Values of pollution indicators of in raw wastewater sampled randomly at the DREWEXiM Company

Wskaźnik	Jednostka	Wartości wskaźników zanieczyszczeń				
		Daty poboru prób				
		9 V 2006	30 V 2006	13 VI 2006	27 VI 2006	18 VII 2006
Odczyn	pH	4,18	4,25	4,02	4,00	4,40
BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	0,9	0,7	0,4	0,7	0,3
ChZT	mg O ₂ /dm ³	45850	32500	28000	31200	56380
Zawiesina ogólna (Z _O)	mg/dm ³	16570	13980	21670	14600	20580
Ekstrakt eterowy (E _E)	mg/dm ³	120	185	98	78	112
Ogólny węgiel organiczny OWO	mg C/dm ³	18200	20700	15390	16820	11300
Substancje rozpuszczone S _r	mg/dm ³	6310	4280	7420	5850	6950

W kolejnym etapie badań jako parametr niezależnym stał przyjęto dawkę odczynnika, która wynosiła $0,6 \text{ g/dm}^3$. Wartość ta była jednocześnie centralnym punktem aproksymacji dla tego parametru. Jako parametr niezależny zmienny przyjęto czas sedymentacji grawitacyjnej (x_2), który wynosił 1; 2; 4 i 6 godzin.

W ostatnim etapie badań przyjęto jako parametry niezależne stałe – czas sedymentacji $t = 2 \text{ h}$ i dawkę odczynnika $D = 0,6 \text{ g/dm}^3$. Jako parametr niezależny zmienny przyjęto stężenie badanych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach nadawanych do procesu (x_3) $x_N [\text{mg/dm}^3]$.

Ciecz nadosadową zlewano, a następnie w klarownych próbkach wykonano oznaczenia analityczne. Badania przeprowadzono w trzech powtarzalnych seriach.

Na podstawie uzyskanych wyników badań wyznaczono, stosując metodę punktu centralnego, równania analityczno-empiryczne opisujące wpływ poszczególnych parametrów niezależnych na wartości parametrów wynikowych.

W celu weryfikacji otrzymanych równań matematycznych analityczno-empirycznych wykonano dodatkowo kilka losowych doświadczeń przy dowolnie wybranych wartościach poszczególnych zmiennych x_1 , x_2 , x_3 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 i dyskusja

Ogólny węgiel organiczny. Analiza wyników badań wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tzn. dawce koagulantu FeCl_3 od $0,00 \text{ g/dm}^3$ do $1,5 \text{ g/dm}^3$, stężenie OWO obniżyło się z 18200 mg C/dm^3 do 4580 mg C/dm^3 (dla najwyższej dawki koagulantu), co odpowiada sprawności koagulacji około 75 %. Wyniki eksperymentalne oraz przebieg krzywej – rysunek 2 – wskazują, że wraz ze wzrostem dawki FeCl_3 rośnie stopień usunięcia OWO, a zalecana dawka zastosowanego koagulantu powinna wynosić około $0,6 \text{ g/dm}^3$. Na podstawie przebiegu krzywej można stwierdzić, że stosowanie większych dawek koagulantu nie zmieni w sposób znaczący stężenia OWO w wodzie nadosadowej po koagulacji i sedymentacji.

Przy zmianie drugiej zmiennej niezależnej (x_2) tj. czasu sedymentacji od 0 do 6 h stężenie OWO obniżyło się z 18200 mg C/dm^3 do 5105 mg C/dm^3 . Analiza wyników badań pozwala stwierdzić, że wraz ze wzrostem czasu sedymentacji grawitacyjnej maleje wartość wskaźnika OWO w cieczy nadosadowej. Krzywa – rysunek 3 – obrazująca tę zależność jest krzywą wykładniczą (w badanym przedziale). W tym przypadku optymalny czas sedymentacji wyniósł $t = 1 \text{ h}$. Wydłużanie czasu sedymentacji powyżej 1 godziny nie miało znaczącego wpływu na stężenie OWO w cieczy nadosadowej.

Wyniki badań wpływu zmiany ostatniej zmiennej niezależnej (x_3) tj. stężenia OWO w ściekach nadanych do procesu na stężenie OWO w cieczy nadosadowej, przy stałej dawce FeCl_3 wynoszącej $0,6 \text{ g/dm}^3$ oraz stałym czasie sedimentacji $t = 2$ godziny, przedstawiono na wykresie – rysunek 4. Można zaobserwować liniową zależność między wartością OWO_N w ściekach nadanych do procesu, a wartością OWO w cieczy nadosadowej.

Równanie aproksymacyjne po pierwszym, drugim i trzecim stopniu, wyznaczone na podstawie wyników badań, ma następującą postać:

$$\text{OWO}(D,t,\text{OWO}_N) = \exp(9,52-5,38 \cdot D) + \exp(9,48-2,94 \cdot t) + 0,42 \cdot \text{OWO}_N - 2980 \quad (1)$$

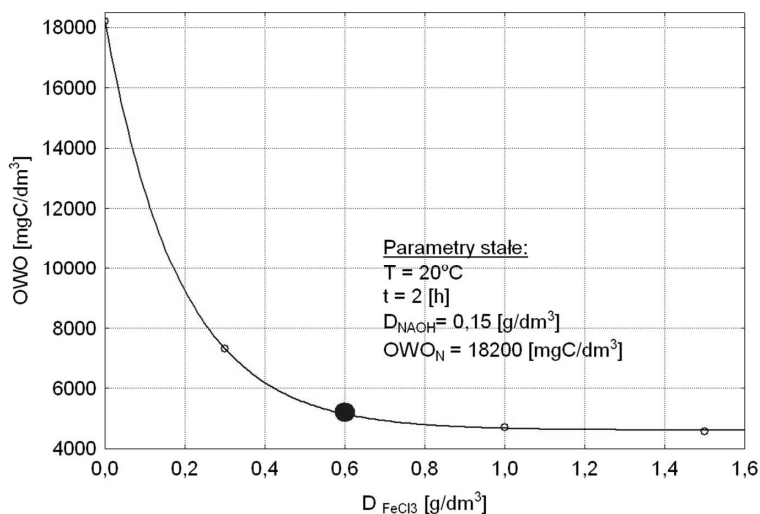
gdzie:

OWO – parametr wynikowy – ogólny węgiel organiczny [mg C/dm^3],

$D \text{ FeCl}_3$ – dawka FeCl_3 [g/dm^3],

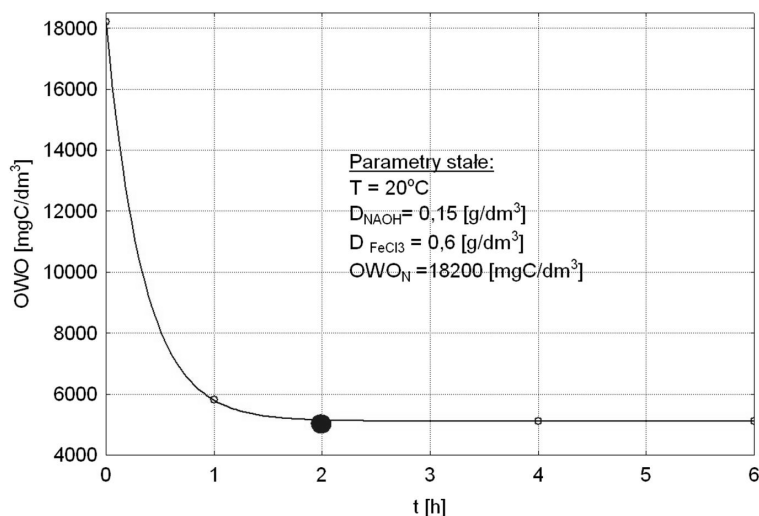
t_s – czas sedimentacji [h],

OWO_N – ogólny węgiel organiczny w ściekach nadawanych do procesu [mg C/dm^3].



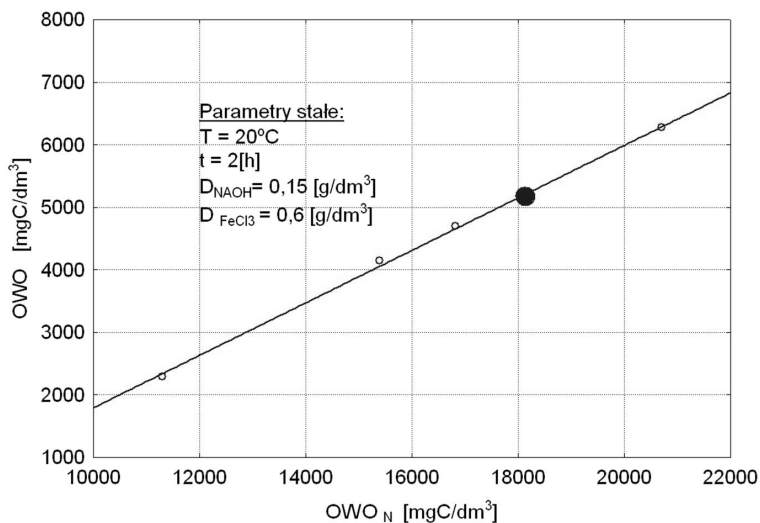
Rys. 2. Wpływ dawki FeCl_3 na stężenie węglą organicznego OWO w cieczy nadosadowej

Fig. 2. Influence of FeCl_3 dose on total organic carbon TOC concentration in wastewater after coagulation



Rys. 3. Wpływ czasu sedimentacji t_s na wartość węgla organicznego OWO w cieczy nadosadowej

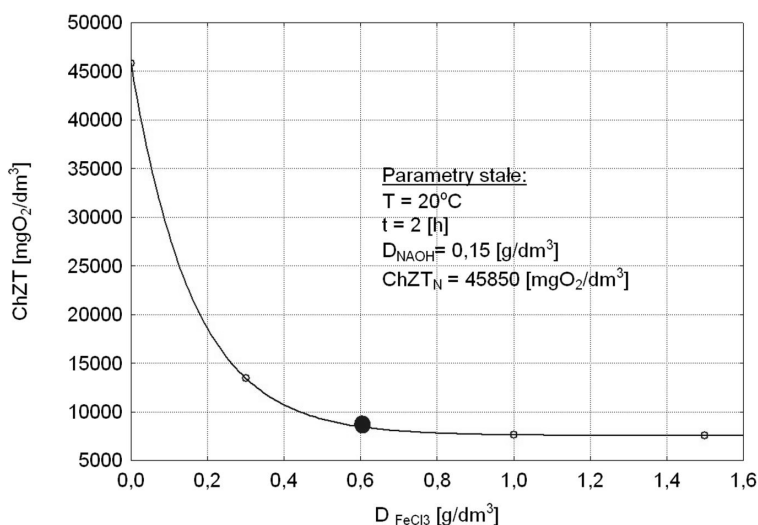
Fig. 3. Influence of sedimentation time t_s on organic carbon TOC value in wastewater after coagulation



Rys. 4. Wpływ stężenia węgla organicznego w ściekach nadawanych do procesu OWO_N na stężenie ogólnego węgla organicznego OWO w cieczy nadosadowej po koagulacji

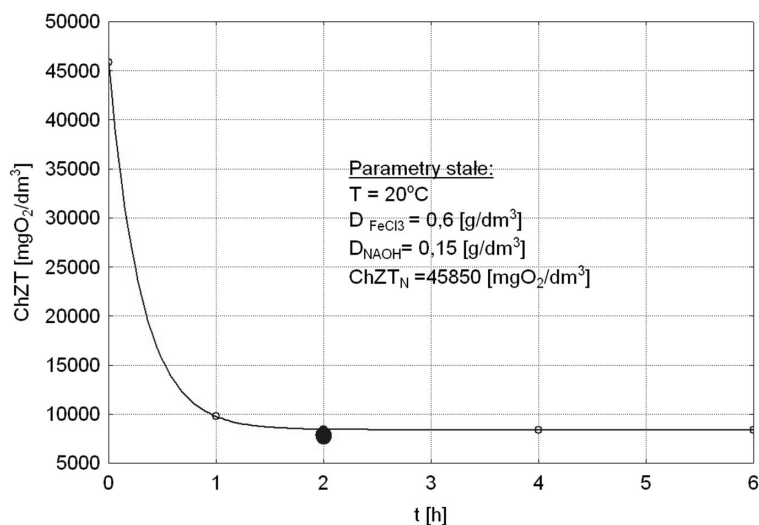
Fig. 4. Influence of total organic carbon value in inflow TOC_N on total organic carbon TOC value in wastewater after coagulation

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT). Analiza wyników badań (rysunek 5) wskazuje, że po zmianie dawki koagulantu FeCl_3 do $1,5 \text{ g/dm}^3$, przy czasie sedymentacji t wynoszącym 2 h wartość ChZT obniżyła się z $45850 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ do $7570 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, czyli o 83%. Wyniki badań oraz przebieg krzywej wskazują, że wraz ze wzrostem dawki FeCl_3 rośnie stopień usunięcia ChZT, a optymalna dawka koagulantu wynosi $0,6 \text{ g/dm}^3$. Wraz ze wzrostem czasu sedymentacji grawitacyjnej maleje stężenie związków organicznych mierzonych wskaźnikiem ChZT w cieczy nadosadowej (rysunek 6). Zaobserwowano największy spadek wskaźnika ChZT w czasie pierwszej godziny sedymentacji. Wydłużanie czasu sedymentacji powyżej 1 godziny nie wpływało w sposób istotny na wartości wskaźnika ChZT w cieczy nadosadowej. Wartość substancji organicznych mierzonych wskaźnikiem ChZT w cieczy nadosadowej (rysunek 7) zależała ściśle od ich stężenia na wejściu, przy czym zależność ta (spadek) była liniowa.



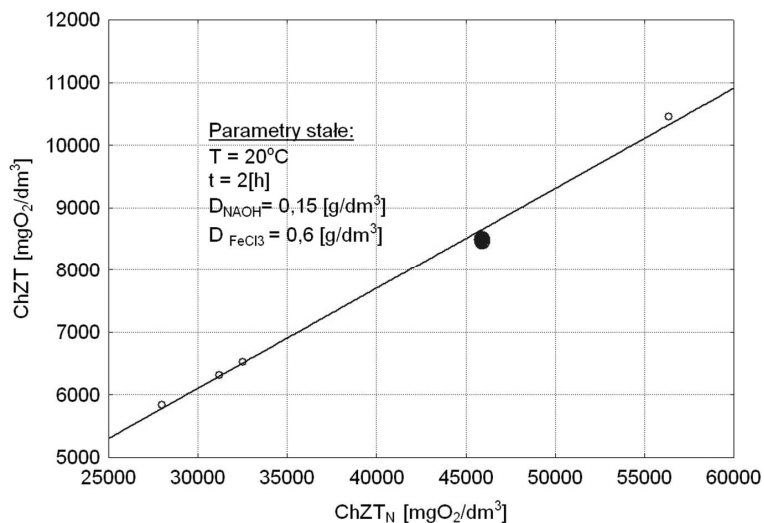
Rys. 5. Wpływ dawki FeCl_3 na wartość ChZT w cieczy nadosadowej

Fig. 5. Influence of FeCl_3 dose on COD value ChZT value in wastewater after coagulation



Rys. 6. Wpływ czasu sedimentacji t_s na wartość ChZT w cieczy nadosadowej po koagulacji

Fig. 6. Influence of sedimentation time t_s on COD value ChZT value in wastewater after coagulation



Rys. 7. Wpływ stężenia substancji organicznych (ChZT) w ściekach nadawanych do procesu ChZT_N na wartość ChZT w cieczy nadosadowej po koagulacji

Fig. 7. Influence of COD value in inflow ChZT_N on COD value ChZT in wastewater after coagulation

Równanie aproksymacyjne po pierwszym, drugim i trzecim stopniu ma postać:

$$\text{ChZT}(D,t,\text{ChZT}_N) = \exp(10,55-6,23 \cdot D) + \exp(10,53-3,31 \cdot t) + 0,16 \cdot \text{ChZT}_N + 345 \quad (2)$$

gdzie:

ChZT – parametr wynikowy – chemiczne zapotrzebowanie na tlen [mg O₂/dm³],

D FeCl₃ – dawka FeCl₃ [g/dm³],

t_s – czas sedymentacji [h],

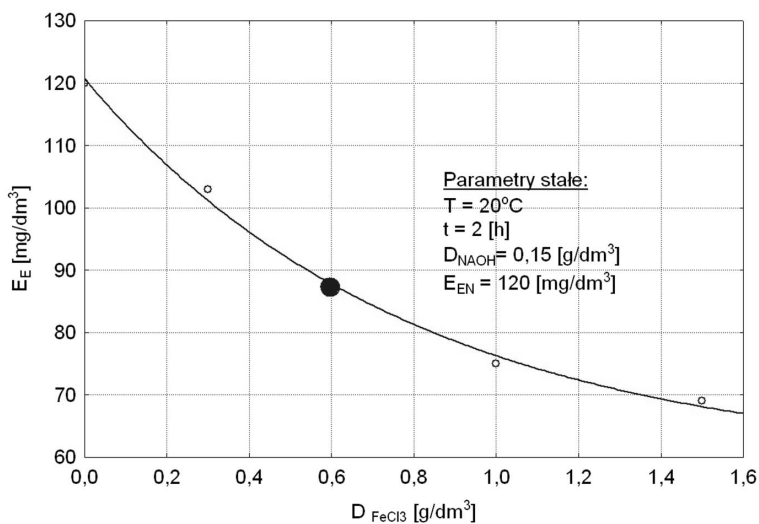
ChZT_N – ChZT w ściekach nadawanych do procesu [mg O₂/dm³].

Ekstrakt eterowy. Przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x₁) tj. dawce koagulantu FeCl₃ w przedziale od 0,00 g/dm³ do 1,5 g/dm³, oraz przy czasie sedymentacji t wynoszącym 2 h wartość E_E obniżyła się z 120 mg/dm³ do 69 mg/dm³ – (dla największej dawki koagulantu), co odpowiada sprawności około 43%.

Można to wytłumaczyć tym, że koagulant powoduje powstawanie kłaczków o dużej powierzchni właściwej, na której adsorbują się substancje ekstrahujące eterem naftowym [1].

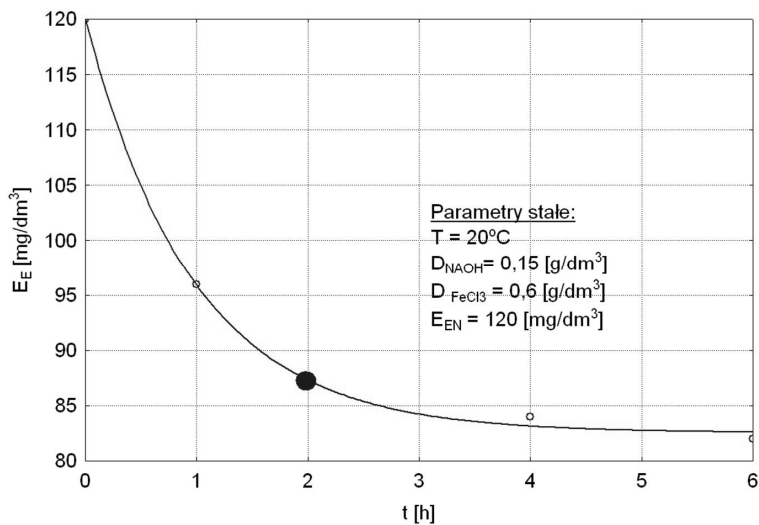
Przy zmianie drugiej zmiennej niezależnej (x₂) tj. czasu sedymentacji w przedziale od 0 do 6 godzin wartość E_E obniżyła się z wartości 120 mg/dm³ do 82 mg/dm³ po 6 godzinach sedymentacji. Ze wzrostem czasu sedymentacji grawitacyjnej maleje wartość wskaźnika E_E w cieczy nadosadowej. Przy czym wyraźne obniżenie się tej wartości nastąpiło po czasie wynoszącym 2 godziny.

Wyniki badań wpływu zmiany ostatniej zmiennej niezależnej (x₃) tj. wartości E_E w ściekach nadanych do procesu na wartość E_E w cieczy nadosadowej, przy stałej dawce FeCl₃ = 0,6 g/dm³ oraz stałym czasie sedymentacji t wynoszącym 2 godziny przedstawiono na rysunku 10. Analiza wyników wskazuje, że wraz ze spadkiem wskaźnika E_E w ściekach nadanych do procesu jego wartość w cieczy nadosadowej maleje, przy czym zależność ma liniowy przebieg w badanym przedziale stężeń E_{EN}.



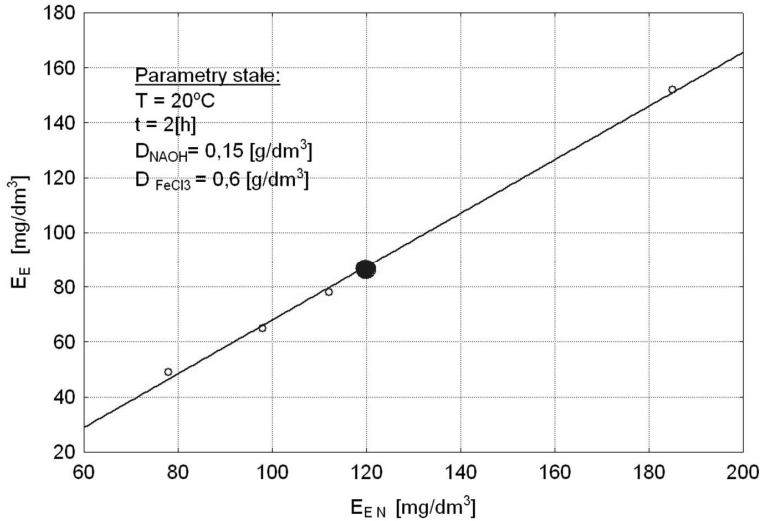
Rys. 8. Wpływ dawki $FeCl_3$ na stężenie ekstraktu eterowego E_E w cieczy nadosadowej po koagulacji

Fig. 8. Influence of $FeCl_3$ dose on ether extract E_E value in wastewater after coagulation



Rys. 9. Wpływ czasu sedimentacji t_s na stężenie substancji ekstrahujących się eterem E_E w cieczy nadosadowej po koagulacji

Fig. 9. Influence of sedimentation time t_s on ether extract E_E value in wastewater after coagulation



Rys. 10. Wpływ stężenia substancji ekstrahujących się eterem w ściekach nadawanych do procesu E_{EN} na wartość ekstraktu eterowego E_E w cieczy nadosadowej po koagulacji

Fig. 10. Influence of ether extract value in inflow E_{EN} on ether extract E_E value in wastewater after coagulation

Równanie aproksymacyjne po pierwszym, drugim i trzecim stopniu, wyznaczone na podstawie wyników badań, przyjęło następującą postać:

$$E_E(D, t, E_{EN}) = \exp(4,12 - 1,27 \cdot D) + \exp(3,62 - 1,03 \cdot t) + 0,98 \cdot E_{EN} - 63 \quad (3)$$

gdzie:

E_E – parametr wynikowy – ekstrakt eterowy [mg/dm³],

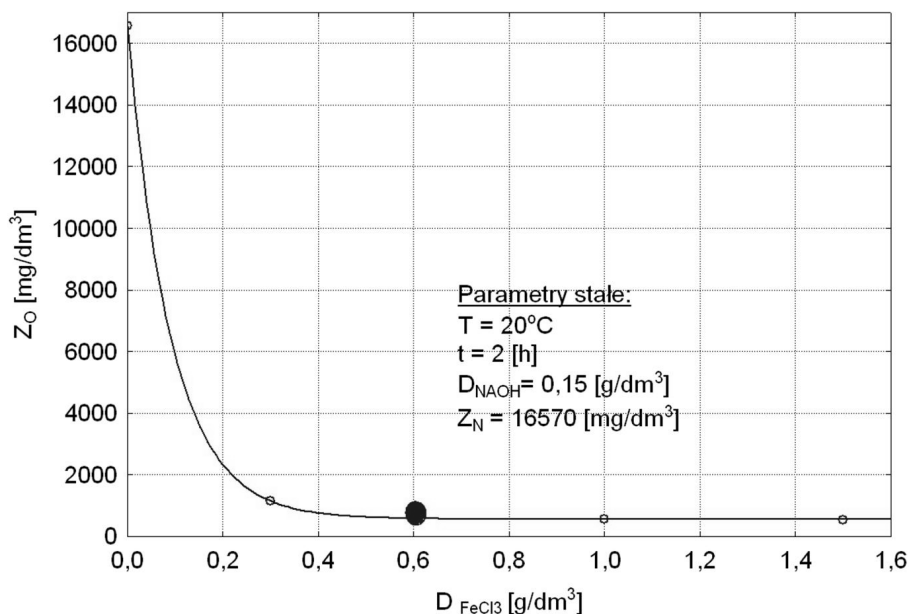
D_{FeCl_3} – dawka $FeCl_3$ [g/dm³],

t_S – czas sedymentacji [h],

E_{EN} – ekstrakt eterowy w ściekach nadawanych do procesu [mg/dm³].

Zawiesina ogólna. Analiza wyników badań (rysunek 11) wskazuje, że przy zmianie pierwszej zmiennej niezależnej (x_1) tj. dawce koagulantu $FeCl_3$ w przedziale od 0,00 g/dm³ do 1,5 g/dm³, wartość Z_O obniżyła się z 16570 mg/dm³ do 540 mg/dm³ (dla największej dawki koagulantu). Stanowi to obniżkę rozpatrywanego parametru zmiennego wynikowego o 97%. Przy zmianie drugiej zmiennej niezależnej (x_2) tzn. czasu sedymentacji w przedziale od 0 do 6 godzin wartość Z_O obniżyła się z wartości 16570 mg/dm³ do 580 mg/dm³. Z analizy przebiegu krzywej (rysunek 12) wynika, że w przypadku tego wskaźnika czas sedymentacji wyno-

szący 1h okazał się wystarczający. Wydłużanie czasu sedimentacji powyżej 1 godziny nie wpływa znacząco na stężenie zawiesiny w cieczy nadosadowej. Stężenie zawiesin Z_O w cieczy nadosadowej (rysunek 13) zależy od ich stężenia na wejściu, przy czym zależność ta (spadek) ma liniowy charakter.



Rys.11. Wpływ dawki $FeCl_3$ na stężenie zawiesiny ogólnej w cieczy nadosadowej Z_O

Fig. 11. Influence $FeCl_3$ dose on total suspension Z_O value in wastewater after coagulation

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

$$Z_O(D,t,Z_{ON}) = \exp(9,68-11,01 \cdot D) + \exp(9,68-4,0 \cdot t) + 0,52 \cdot Z_{ON} - 252 \quad (4)$$

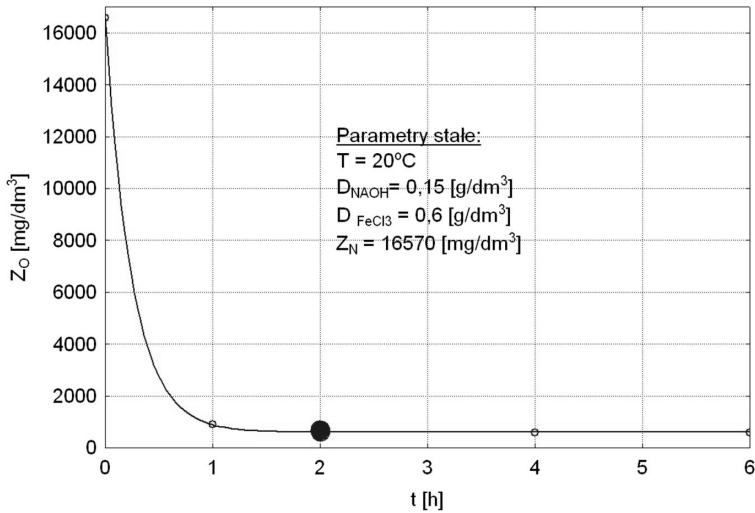
gdzie:

Z_O – parametr wynikowy – zawiesina ogólna [mg/dm³],

D_{FeCl_3} – dawka $FeCl_3$ [g/dm³],

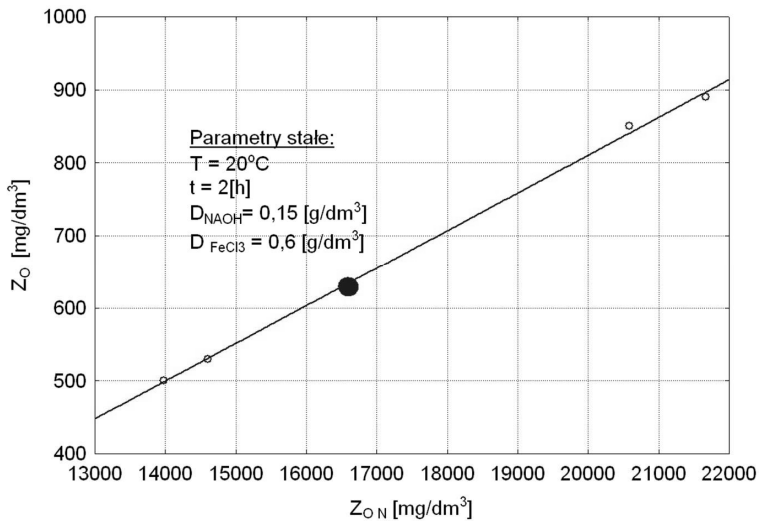
t_s – czas sedimentacji [h],

Z_N – zawiesina ogólna w ściekach nadawanych do procesu [mg/dm³].



Rys. 12. Wpływ czasu sedymentacji grawitacyjnej t_s na stężenie zawiesiny ogólnej w cieczy nadosadowej Z_0 po koagulacji

Fig. 12. Influence of sedimentation time t_s on total suspension Z_0 value in wastewater after coagulation



Rys. 13. Wpływ stężenia zawiesiny ogólnej w ściekach nadawanych do procesu Z_N na stężenie zawiesiny ogólnej w cieczy nadosadowej Z_0 po koagulacji

Fig. 13. Influence of total suspension value in inflow Z_N on total suspension value Z_0 in wastewater after coagulation

5. Weryfikacja uzyskanych równań

Celem sprawdzenia dokładności równań, wykonano badania dla dowolnie losowo wybranych wartości poszczególnych parametrów zmiennych niezależnych x_1 , x_2 , x_3 mieszczących się w badanych uprzednio przedziałach, celowo dobranych w taki sposób, aby wartości nie kojarzyły się z punktem centralnym aproksymacji, lecz z przestrzenią wokół tego punktu, w której otrzymane równania można stosować.

W tabeli 2 przedstawiono rezultaty badań laboratoryjnych oraz wartości obliczone na podstawie równań. Z porównania danych wynika, że różnice 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 $t_{0,05}$ można stwierdzić, że wszystkie wartości są mniejsze od wartości granicznej. Oznacza to, że nie znajdujemy się w obszarze krytycznym, zatem różnice między wartościami uzyskanymi z doświadczeń a obliczonych wzorami nie są w stosunku do wartości hipotetycznej (0) statystycznie istotne, tzn. da się je usprawiedliwić przypadkiem [25, 28]. Można więc stwierdzić, że przy 95% ufności zaproponowane równania są prawidłowe, a wyniki obliczone na ich podstawie zgodne (w przybliżeniu) z danymi eksperymentalnymi uzyskanymi w warunkach laboratoryjnych.

6. Wnioski

Podczyszczanie ścieków klejowych metodą koagulacji chlorkiem żelaza umożliwia zmniejszenia stężenia trudno rozkładalnych związków organicznych oraz umożliwia doczyszczanie ścieków w kolejnych węzłach zaproponowanego przez Autorów układu technologicznego (rysunek 1) tj. w procesie filtracji grawitacyjnej oraz sorpcji.

Podczas prowadzenia badań ustalono optymalne warunki procesu tj. dawkę koagulanta $\text{FeCl}_3 - 0,6 \text{ g/dm}^3$, czas sedymentacji $t_s = 2$ godziny, dla których odnotowano następującą obniżkę stężenia badanych wskaźników zanieczyszczeń: 75% ogólnego węgla organicznego (dla początkowej wartości 18200 mg C/dm^3), 80% substancji organicznych wyrażonych ChZT (dla stężenia początkowego $45850 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$), 20% substancji ekstrahujących się eterem (dla stężenia początkowego 120 mg/dm^3), 95% zawiesiny ogólnej (dla początkowej wartości 16570 mg/dm^3) oraz stężenia glinu o 67%.

Tabela 2. 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 2. Statistical analysis of significance of differences in values of resulting parameters gained during laboratory experiments and calculated using equations in the process of coagulation and sedimentation

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_{FeCl_3}	t [h]								
ChZT	mg O ₂ /dm ³	37200	0,35	1,5	14321	14400	79	137,43	275108	142,88	20414	2,3560
		32500	0,45	1,5	11272	11220	52					
		28000	0,65	1,5	8415	8510	95					
		31200	0,85	1,5	8692	8700	8					
		42700	1,05	1,5	11535	11520	15					
		56380	1,15	1,5	15103	14710	393					
45850	1,25	1,5	12300	11980	320							
Z ₀	mg/dm ³	10250	0,35	1,5	2031	2000	31	40,00	23814	42,45	1802	2,3081
		13980	0,45	1,5	1728	1590	138					
		15970	0,65	1,5	1398	1440	42					
		13900	0,85	1,5	1138	1120	18					
		9100	1,05	1,5	810	810	0					
		20580	1,15	1,5	1489	1500	11					
21670	1,25	1,5	1550	1510	40							

Tabela 2. cd.

Table 2. cont.

Wskaźnik	Jednostka	Parametry niezależne			Kwadratowa różnica	Laboratorium	d	Średnia \bar{d}	Suma kwadratów $\sum d^2$	Wariancja s	Odchylenie standardowe s^2	Wartość testu t
		X_N	$D_{F_{8Cl3}}$	t [h]								
OWO	mgC/dm ³	18200	0,35	1,5	13462	13500	38	69,43	74186	76,01	5777	2,2374
		20700	0,45	1,5	14875	15100	225					
		15390	0,65	1,5	10667	10680	13					
		16820	0,85	1,5	11134	11100	34					
		11300	1,05	1,5	6878	6900	22					
		14650	1,15	1,5	8958	9100	142					
		12680	1,25	1,5	7398	7410	12					

Z analizy danych wynika, że wraz ze wzrostem dawki FeCl_3 stopień usunięcia zanieczyszczeń testowanych wskaźników zanieczyszczeń ulegał zwiększeniu. Stosowanie większych dawek koagulantu od określonych przez Autorów za optymalną nie zmienia w sposób znaczący stężenia wskaźników zanieczyszczeń pozostających w ściekach po procesie koagulacji, podobnie jak wydłużanie czasu sedymentacji powyżej 2 godzin. Wartości badanych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach po koagulacji zależały od ich stężenia na wejściu, przy czym zależność ta (spadek) była liniowa.

Literatura

1. **Anielak A.M.:** *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
2. **Backman A.C., Lindberg K.A.H.:** *Interaction Between Wood and Polyvinyl Acetate Glue Studied with Dynamic Mechanical Analysis and Scanning Electron Microscopy*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 91, pp. 3009-3015, 2004.
3. **Bogdanffy MS, Valentine, R.:** *Differentiating between local cytotoxicity, mitogenesis, and genotoxicity in carcinogen risk assessments the case of vinyl acetate*. Toxicol. Lett. 140/141, pp. 83-98, 2003.
4. **Bogdanffy MS.:** *Vinyl acetate-induced intracellular acidification: Implications for risk assessment*. Toxicol. Sci. 66, pp. 320-326, 2002.
5. **Cagle'a Ch. V.:** *Kleje i kjejenie*. Poradnik inżyniera i technika. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1977.
6. **Chattopadhyay S., Madras G.:** *Degradation kinetics of poly(vinyl acetate) in the presence of aluminum chloride*. Polymer Degradation and Stability 73, pp. 83-86, 2001.
7. **Chattopadhyay S., Madras G.:** *Thermal degradation kinetics of poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate)*. Polymer Degradation and Stability 78, pp. 519-524, 2002.
8. **Costa L., Avataneo M., Bracco P., Brunella V.:** *Char formation in polyvinyl polymers I. Polyvinyl acetate*. Polymer Degradation and Stability 77, pp. 503-510, 2002.
9. **Gniady J., Hehn Z.:** *Oczyszczanie ścieków pochodzących z przemysłu meblarskiego*. Chemia i inżynieria ekologiczna Tom 5 nr 1-2; s. 41-44, Opole 1998.
10. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Badania podczyszczania ścieków poprodukcyjnych zawierających kleje organiczne w procesie filtracji grawitacyjnej*. Gaz woda technika 4/2008, s. 10-14.
11. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Matematyczny opis technologii podczyszczania ścieków zawierających kleje organiczne*. Rocznik Ochrony Środowiska Tom 9, s. 107-131, Koszalin 2007.
12. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Podczyszczanie ścieków zawierających kleje organiczne w procesie sorpcji*. Inżynieria i Ochrona Środowiska, Tom. 10, NR 3, s. 173 – 192, Częstochowa 2007.
13. **Juraszka B., Piecuch T.:** *Spalanie osadów pokoagulacyjnych zawierających kleje organiczne oraz utylizacja powstałych popiołów*. Polityka Energetyczna, Tom 10 zeszyt 2, s. 85-101. Wydawnictwo IGSMiE PAN Kraków 2007.

14. **Juraszka B.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych pochodzących z klejenia w produkcji drzwi i okien drewnianych*. Rozprawa doktorska. Koszalin 2007.
15. **Kesel C.De., Vander Wauven C., David C.:** *Biodegradation of polycaprolactone and its blends with poly(vinyl alcohol) by microorganisms from a compost of house – hold refuse*. *Polymer Degradation and Stability* 55, pp. 107-113, 1997.
16. **Kim S., Kim H.J.:** *Effect of addition of polyvinyl acetate to melamine-formaldehyde resin on the adhesion and formaldehyde emission in engineered flooring*. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 25, pp. 456-461, 2005.
17. **Królikowski A. J., Bartkowska I., Oredowska M.:** *Gospodarka wodno-ściekowa w zakładach przemysłowych*. Wydawnictwo Politechniki Białostockiej. Białystok 1991.
18. **Królikowski A.J.:** *Gospodarka wodno-ściekowa na obszarach niezurbanizowanych*. Wydawnictwo Politechniki Białostockiej. Białystok 1994.
19. **Królikowski A.J.:** *Pozyskiwanie i uzdatnianie wody*. NOT, Łódź 1993.
20. **Królikowski A. J.:** *Problemy zaopatrzenia w wodę*. Wydawnictwo Politechniki Białostockiej. Białystok 1990.
21. **Magrel L.:** *Uzdatnianie wody i oczyszczanie ścieków, urządzenia, procesy, metody*. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 2000.
22. Ministerstwo Środowiska: *”Najlepsze Dostępne Techniki (BAT)”*. Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce, Przemysł Polimerów, Warszawa 2005.
23. **Mucha M.:** *Polimery a ekologia*. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2002.
24. **Nakamae M., Yuki K., Sato T., Maruyama H.:** *Preparation of polymer emulsions using a poly (vinyl alcohol) as protective colloid*. *Physiochemical and Engineering Aspects* 153, pp. 367-372, 1999.
25. **Nalimow W., Czernowa.:** *Statystyczne metody planowania doświadczeń ekstremalnych*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1967.
26. **Sedliačik J., Kovačik J., Jabłoński M.:** *Kleje typu PVAC do drewna*. *Przemysł Drzewny*, Nr 4, s.25-27, 2003.
27. **Spychaj T., Spychaj S.:** *Farby i kleje wodorozcieńczalne*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa 1996.
28. **Stanisz A.:** *Przystępny kurs statystyki*. StatSoft Polska, Kraków 1998.
29. **Umeda Y., Matsumoto M., Yamazaki K., Ohnishi M., Arito H., Nagano K., Yamamoto S., Matsushima T.:** *Carcinogenicity and Chronic Toxicity in Mice and Rats Administered Vinyl Acetate Monomer in drinking Water*. *J Occup Health* 46, pp. 87-99, 2004.
30. **Uyar T., Rusa C., Hunt M., Aslan E., Hacıoğlu J., Tonelli A.:** *Reorganization and improvement of bulk polymers by processing with their cyclodextrin inclusion compounds*. *Polymer* 46, pp. 4762–4775, 2005.
31. **Zenkteleer M.:** *Kleje i klejenie drewna*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa 1984.

Pre-treatment of Post-production Wastewater Containing Organic Adhesives Using Method of Coagulation with Iron Chloride

Abstract

Since 2001 Division of Water-Sludge Technology and Waste Utilization of Koszalin University of Technology established co-operation with DREWEXiM Company which products Windows and doors and other wooden components, located in Nowe Bielice near Koszalin, Poland.

DREWEXiM emitted to sewage system small amounts of wastewater, but with very high concentration of organic substances, hardly digestible, measured by COD and TOC (values are several dozens of thousands of milligrams per liter). This caused destruction of bacteria culture in the biological stage of local sewage treatment plant. Therefore company started to look for solutions allowing to increase quality of wastewater piped off to sewage system.

This paper presents results of laboratory investigations on one node of proposed technological setup (presented in Figure 1) for pre-treatment of industrial wastewater, which contain mainly residual adhesive and hardener. The investigations concern coagulation process with application of FeCl_3 and sedimentation process. Authors estimated influence of coagulant dose, sedimentation time and initial concentration of contaminants on process effectiveness.

Applied process of coagulation with FeCl_3 reduces concentration of organic substances hardly digestible (COD) almost 83% at its initial value of $45\ 850\ \text{mgO}_2/\text{dm}^3$ and 75% of organic carbon content at its initial concentration of $18\ 200\ \text{mgC}/\text{dm}^3$. The investigations allowed to determine optimal values of process parameters: FeCl_3 dose – $0.6\ \text{g}/\text{dm}^3$, sedimentation time – 2 hours. The values of contamination parameters in wastewater after sedimentation depended strictly on their concentration before process, and this dependence (decrease) was linear.

Pre-treatment of wastewater containing adhesive using coagulation with FeCl_3 allowed to decrease concentrations of all contamination parameters, which were investigated in this work. However, when compared with requirements for wastewater inflowing to sewage system, wastewater after coagulation should undergo next processes proposed in technological setup (Figure 1), including filtration and sorption.

On the basis of investigation results, analytical and empirical equations, which describe influence of individual independent parameters on resulting parameters, were determined using method of central point.

In order to verify determined equations, additional random tests were carried out. Values of individual variables x_1 , x_2 , x_3 were within the previously tested range but not close to values of central points of approximation. So, those values were within the space in which it is accepted that obtained equations can be used.

Charakterystyka środowiska wodnego zlewni Środkowej i Dolnej Drawy w sezonie wegetacyjnym

*Robert Czerniawski, Józef Domagała, Małgorzata Pilecka-Rapacz
Uniwersytet Szczeciński*

Wstęp

Eutrofizacja jest ogólnie znanym problemem, dotykającym coraz większej liczby zbiorników wodnych i wód płynących, również tych, uznawanych za czyste i odporne na degradację. Jej bezpośrednią przyczyną jest nie tylko zwiększony napływ nutrientów ze zlewni, ale też ich stała resuspensja z osadów dennych. Sprzyjają temu również niekorzystne warunki morfometryczne i hydrologiczne zbiorników wodnych, ograniczające możliwość pionowego mieszania się wód. Eutrofizacja bezpośrednio objawia się przede wszystkim znaczącym wzrostem produkcji pierwotnej. Najbardziej widocznym efektem tego jest pogarszająca się w okresie letnim przezroczystość wód, spowodowana gwałtownym rozwojem glonów planktonowych. Innym objawem tego procesu jest stopniowe zarastanie zbiorników wodnych oraz cieków wodnych przez makrofity. W ostatnim czasie możemy obserwować znaczne przyspieszenie tego procesu, który w warunkach naturalnych trwa nawet kilka tysięcy lat. Wymienionym tu zjawiskom towarzyszą też trwałe zmiany składu gatunkowego, zarówno zespołów roślinnych jak i zwierzęcych, m. in. ichtiofauny. W niektórych przypadkach obserwuje się nawet całkowity zanik niektórych gatunków ryb, poprzez zbyt gwałtowne zmiany w ich środowisku zachodzące pod wpływem czynników biotycznych, abiotycznych i najczęściej, antropogenicznych. Spływ oczyszczonych, ale także nieoczyszczonych ścieków, melioracje, nadmierna eksploatacja terenów rolniczych należących często do zlewni bezpośrednich, wyloty burzowe kanalizacji miejskiej, a nawet sąsiedztwo ogródków działkowych przyczyniają się do niekorzystnych warunków panujących w zbiornikach naturalnych, bezpośrednio oddziałujących na stan bytowania poszczególnych gatunków ryb.

Celem niniejszej pracy była ocena aktualnego stanu bio- i abiotycznego wybranych dopływów i jezior przepływowych Środkowej i Dolnej Drawy oraz obserwacja ich zlewni.

Teren i metody badań

Badania prowadzono od 20 do 22 lipca 2007 roku na 19 wybranych stanowiskach leżących w obrębie Środkowej i Dolnej Drawy (rys. 1). Ze stanowisk od 1 do 19 pobierano jedną próbę do oznaczeń najważniejszych pierwiastków biogennych decydujących o postępie procesów eutrofizacji. Pomiaru temperatury, pH, przewodności elektrolitycznej i zawartości tlenu dokonywano przy pomocy tlenomierza CX 401 firmy Elmetron. Pierwiastki chemiczne oznaczano kolorymetrem DR 890 firmy Hach. Wyniki oznaczonych parametrów fizyko – chemicznych odnoszono do Rozporządzenia Ministra Środowiska (2004). Status troficzny wód jezior określono obliczając wskaźnik Carlson'a (Karabin 1985). Prowadzono również obserwacje zbiorników, dotyczące charakteru ich dna, brzegu, zlewni, jak również określano stopień porośnięcia makrofitami. Na podstawie własnych obserwacji oraz map sozologicznych (2006) wyznaczono miejsca szczególnie narażone na degradację. W wybranych miejscach przeprowadzono odłowy kontrolne ryb, przy pomocy agregatu prądotwórczego IUP 12, w celu gatunkowej oceny ichtiofauny.

Stanowiska badawcze:

Stanowisko 1. Rzeka Drawa – wypływ z jeziora Lubie (1439 ha), trzeciego pod względem wielkości jeziora Pojezierza Drawskiego. Stanowisko zlokalizowane było przy moście drogowym, na drodze Oleszno – Stara Studnica, 1,5 km poniżej wypływu Drawy z jeziora.

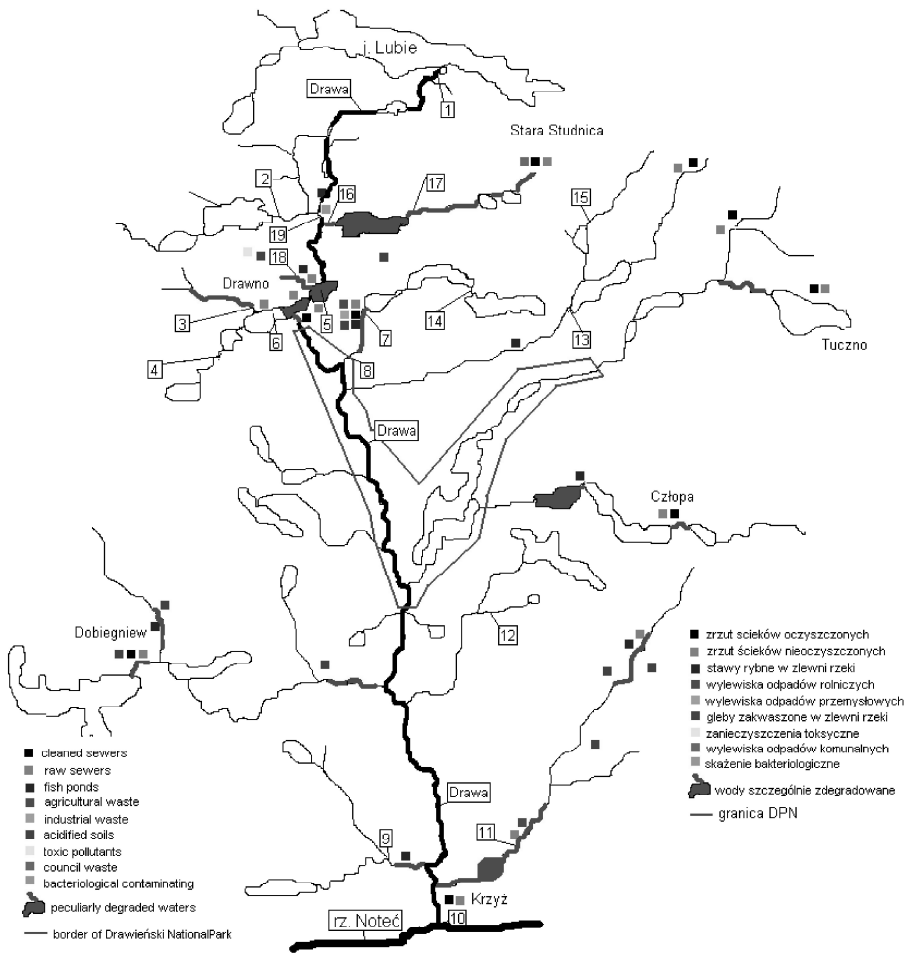
Stanowisko 2. Stary Potok – wypływ z jeziora Trzebuń. Pobór prób, obserwację i odłów ryb prowadzono na odcinku 500 m, poniżej wypływu ciek z jeziora Trzebuń.

Stanowisko 3. Rzeka Sitna Odłowy, pobór prób i obserwację prowadzono na odcinku 1 km, od jej ujścia do jeziora Adamowo do tamy piętrzącej wodę, stanowiącej barierę dla ryb.

Stanowisko 4. Ciek Leśny. Czynności badawcze prowadzono na odcinku 500 m, od ujścia ciek do jeziora Krzywy Róg, czyli w jego końcowym odcinku.

Stanowisko 5. Jezioro Grażyna (75,8 ha) leżące w biegu Drawy przed jeziorem Adamowo.

Stanowisko 6. Jezioro Adamowo (120,4 ha) jest zbiornikiem położonym w biegu Drawy z jeziorem Grażyna.



Rys. 1. Lokalizacja stanowisk badawczych z zaznaczonymi miejscami oddziaływania antropogenicznego

Fig. 1. Location of examined sites and places of the anthropogenic influence

Stanowisko 7. Rzeka Słopica – wypływ z jeziora Dominikowo. Rzekę obserwowano od jej źródeł do badanego stanowiska. Poniżej wypływu z jeziora Dominikowo określono skład makrofitów, dokonano odłowu ryb i poboru próby do oznaczeń chemicznych.

Stanowisko 8. Rzeka Słopica – 2 km przed ujściem rzeki do Drawy. Pobór prób i odłowu prowadzono w zacienionej części rzeki na odcinku 0,5 km.

Stanowisko 9. Rzeka Pokrętna. Odłowy i obserwacje oraz pobór prób prowadzono na odcinku 0,5 km, w odległości 3 km poniżej wypływu z jeziora Sarbin.

Stanowisko 10. Ujście Drawy do Noteci.

Stanowisko 11. Rzeka Człopica. Odłowu ryb i poboru prób dokonywano w miejscowości Kuźnica Żelichowska.

Stanowisko 12. Dopływ rzeki Szczucznej. Badania prowadzono na odcinku 500 m, w odległości 1 km od wypływu cieku z jeziora Lubosie.

Stanowisko 13. Wypływ rzeki Korytnica z jeziora Korytnica Wielka. Obserwacje i odłowy ryb prowadzono na odcinku 500 m od ujścia rzeki z jeziora

Stanowisko 14. Wypływ rzeki Słopicz z jeziora Szerokiego.

Stanowisko 15. Rzeka Kamienna – Prawobrzeżny dopływ Korytnicy. Obserwacje i odłowy prowadzono na odcinku 500 m. Próbę do badań chemicznych pobrano tuż za ujściem rzeki z jeziora.

Stanowisko 16. Rzeka Drawica – wypływ z jeziora Mąkowskiego. Obserwacje i odłowy ryb prowadzono na odcinku 500 m poniżej wypływu cieku z jeziora.

Stanowisko 17. Rzeka Drawica – ujście do jeziora Mąkowskiego. Obserwacje i odłowy prowadzono na odcinku 500 m od ujścia do jeziora Mąkowskiego.

Stanowisko 18. Ciek dopływający do jeziora Grażyna. Odłów ryb i obserwacje odbywały się na całej długości cieku (ok. 1 km), natomiast próbę do oznaczeń chemicznych pobrano w odległości 100 m przed ujściem cieku do jeziora Grażyna.

Stanowisko 19. Rzeka Drawa – miejscowość Prostynia.

Wyniki

Wyniki oznaczeń prób fizyko-chemicznych przedstawiono w tabeli 1.

Stanowisko 1. Na analizowanym stanowisku wyniki parametrów fizyko-chemicznych osiągnęły zadowalające wartości. Stopień porośnięcia dna roślinnością wodną wynosił tutaj ok. 20%. Głównymi gatunkami makrolitów były manna mielec (*Glyceria maxima*) i grzybień biały (*Nymphaea alba*). Zano-towano również obecność krasnorostu *Hildenbrandtia*, wskaźnika czystych wód. Podczas odłowów stwierdzono następujące gatunki ryb: kleń (*Leuciscus cephalus*), certa (*Vimba vimba*), płoć (*Rutilus rutilus*), szczupak (*Esox lucius*), okoń (*Perca fluviatilis*). Dno rzeki posiada charakter żwirowy z dużą ilością kamieni. W promieniu 500 m od tego stanowiska nie stwierdzono żadnych czynników mogących wpłynąć na degradację środowiska. Brzeg rzeki porośnięty jest z obu stron lasem iglastym.

Tabela 1. Wyniki oznaczeń parametrów fizyko-chemicznych na badanych stanowiskach
Table 1. Values of physico-chemical parameters in examined in sites

Stanowisko	T °C	O ₂ mg·dm ⁻³	pH	przew. μS	NO ₂ mg·dm ⁻³	NO ₃ mg·dm ⁻³	NH ₄ mg·dm ⁻³	N _{og} mg·dm ⁻³	PO ₄ mg·dm ⁻³	P _{og} mg·dm ⁻³	SO ₄ mg·dm ⁻³
1	22,5	10,7	7,8	478	0,007	0,1	0,02	0,9	0,25	0,25	33
2	24,0	8,5	8,1	584	0,000	0,1	0,00	0,3	1,07	1,58	16
3	17,4	5,7	7,9	609	0,019	1,0	0,18	2,8	0,37	1,42	>80
4	13,9	6,7	7,9	698	0,012	0,5	0,19	0,9	0,27	0,35	>80
5	22,8	6,2	8,2	542	0,014	0,4	0,00	0,5	0,72	0,93	20
6	22,9	7,9	7,2	533	0,007	0,4	0,00	2,2	0,76	0,78	27
7	22,2	8,6	8,5	297	0,012	0,4	0,18	1,2	0,68	0,93	37
8	19,2	7,4	8,1	333	0,034	1,6	0,03	1,7	0,36	0,62	18
9	20,7	6,0	7,4	430	0,017	1,1	0,10	1,3	0,70	0,84	>80
10	19,7	7,3	8,2	371	0,006	0,6	0,00	1,6	0,79	0,98	>80
11	20,8	5,7	8,0	502	0,020	1,4	0,12	2,6	0,69	0,60	>80
12	22,8	2,3	7,6	366	0,035	1,2	0,55	2,6	0,54	0,60	>80
13	23,1	10,1	8,4	331	0,020	0,9	0,21	1,1	0,47	0,56	52
14	18,1	8,9	8,0	253	0,020	0,0	0,08	0,1	0,00	0,06	18
15	20,2	5,6	7,8	383	0,015	0,5	0,18	0,8	0,42	0,49	>80
16	20,4	11,3	6,7	446	0,017	0,2	0,14	2,7	0,71	1,10	55
17	23,9	7,6	9,1	294	0,011	0,2	0,14	1,0	0,24	0,30	>80
18	22,7	1,8	6,8	621	0,021	1,0	0,17	2,8	2,32	2,64	34
19	22,8	5,7	7,0	379	0,006	0,5	0,20	0,9	0,72	1,10	51

Stanowisko 2. Za wypływem Starego Potoku z jeziora Trzebuń woda charakteryzowała się bardzo dobrymi warunkami fizykochemicznymi, jedynie wynik przewodności osiągnął stosunkowo wysoką wartość – 584,2 μ S. Powierzchnia pokrycia dna makrofitami wyniosła tutaj ok. 10%, a spotykanymi na największych powierzchniach były grąźel żółty (*Nuphar lutea*), manna mielec (*Glyceria maxima*). Sporadycznie spotykano trzcinę pospolitą (*Phragmites australis*) dno rzeki w badanym miejscu było żwirowo - piaskowe z niewielką ilością kamieni, choć w wielu miejscach przykryte było niewielką warstwą mułu. Odłowione gatunki ryb to: lin (*Tinca tinca*), kleń (*Leuciscus cephalus*), różanka (*Rhodeus sericeus*), szczupak (*Esox lucius*), kiełb (*Gobio gobio*), koza (*Cobitis taenia*). Na odcinku od wypływu z jeziora do ujścia Starego Potoku do Drawy nie znaleziono miejsc zanieczyszczeń, ani innych czynników wpływających na gwałtowne zmiany środowiska ciek. Obszar źródłowy Starego Potoku znajduje się na terenach bagnistych. Ciek stanowi prawobrzeżny dopływ Drawy, przepływa przez jezioro Trzebuń, po przepłynięciu 1,5 km od jeziora łączy się ze Starą Drawą, z którą stanowi długość 2,5 km i wpada do Prostyni.

Stanowisko 3. Ciek Sitna ma swój obszar źródłowy na zmeliorowanych polach. Stanowi prawostronny dopływ Środkowej Drawy, o długości 11 km. W ponad 80% swojej długości ciek biegnie przez las mieszany, uchodząc do jeziora Adamowo. Rzeka Sitna na badanym stanowisku cechowała się względnie dobrymi warunkami fizykochemicznymi, jednak zanotowano stosunkowo wysokie, wartości przewodności i stężeń związków azotu oraz fosforu. Dno ciek było tutaj porośnięte w ok. 20% roślinnością wodną, wśród której można wymienić trzcinę pospolitą (*Phragmites australis*), rdestnicę połyskującą (*Potamogeton lucens*), moczarkę kanadyjską (*Elodea canadensis*), czermień błotną (*Calla palustris*) i rdestnicę grzebieniastą (*Potamogeton pectinatus*). Dno ciek stanowi piasek z niewielką domieszką małych kamieni. Ryby, które zidentyfikowano podczas odłowów to: pstrąg potokowy (*Salmo trutta* m. *fario*), okoń (*Perca fluviatilis*), płoć (*Rutilus rutilus*), lin (*Tinca tinca*), jelec (*Leuciscus leuciscus*), szczupak (*Esox lucius*), miętus (*Lota lota*) i kiełb (*Gobio gobio*). Na kilkukilometrowym odcinku ciek: od ujścia z jeziora Kraśnik do badanego stanowiska nie stwierdzono czynników negatywnie wpływających na stan środowiska. Jednak powyżej miejsca badań zbudowano przegrodę piętrzącą i kierującą wodę do „szkółki leśnej”. Powyżej tej przegrody ciek stracił swój dawny charakter wartkiego strumienia, który obecnie istnieje tylko na jego kilometryowym odcinku, od przegrody do ujścia do jeziora Adamowo.

Stanowisko 4. Ciek Leśny wypływa z jeziora Piaseczno, a po przepłynięciu ok. 4 km wpada do jeziora Krzywy Róg. Właściwie w 100% swojej długości ciek biegnie przez las, który zacienia jego powierzchnię. Na badanym stanowisku Ciek Leśny występowały bardzo dobre warunki fizykochemicz-

ne. Dno, w 20%, pokrywają następujące gatunki makrofitów: trzcina pospolita (*Phragmites australis*), moczarka kanadyjska (*Elodea canadensis*), rzęsa trójrowkowa (*Lemna trisulca*), strzałka wodna (*Sagittaria sagittifolia*), rdestnica połyskująca (*Potamogeton lucens*). Ryby, które zidentyfikowano podczas odłowów to: okoń (*Perca fluviatilis*), płoć (*Rutilus rutilus*), krap (*Blicca bjoerkna*), szczupak (*Esox lucius*), miętus (*Lota lota*) i kiełb (*Gobio gobio*). Dno ciek posiada charakter piaskowy, miejscami z dużą ilością mułu. Od wypływu z jeziora Karpino do ujścia do jeziora Krzywy Róg ciek nie posiada widocznych znaków antropogenicznego oddziaływania, jedynie w środkowym swoim biegu przepływa przez bagniste tereny, które mogą nieznacznie wpływać na zmiany warunków środowiskowych tego ciek.

Stanowisko 5. Jezioro Grażyna jest zbiornikiem eutroficznym, przepływowym, leżącym w otulinie Drawieńskiego Parku Narodowego. Maksymalna głębokość jeziora wynosi 4,2 m. Od zachodniej części jezioro przylega do miasta Drawno, tam połączone jest również z jeziorem Adamowo. Otoczenie akwenu stanowią łąki i pola uprawne. Woda ma skłonność do długich zakwitów Jezioro Grażyna, zapewne dzięki 70% porośnięciu powierzchni dna przez makrofity, które absorbują znaczną część ładunku biogenów dopływających do jeziora, posiada zadowalające wartości parametrów chemicznych. Widzialność krążka Secchiego w tym jeziorze wynosiła aż 3,5 m. Roślinność dominująca w jeziorze, to taka, która szczególnie dobrze wegetuje w wodach o wysokiej trofii, a mianowicie: rogatek sztywny (*Ceratophyllum demersum*), wywłócznik kłosowy (*Myriophyllum spicatum*), wywłócznik okółkowy (*Myriophyllum verticillatum*), rdestnica połyskująca (*Potamogeton lucens*), rdestnica przeszyta (*Potamogeton perfoliatus*), grążel żółty (*Nuphar lutea*), grzybień biały (*Nymphaea alba*), trzcina pospolita (*Phragmites australis*), pałka wąskolistna (*Typha angustifolia*) i tatarak zwyczajny (*Acorus calamus*). Pozostałe, niewymienione gatunki makrofitów występowały w znacznie mniejszych ilościach. Z informacji ustnych miejscowego koła wędkarskiego nr 1 w Drawnie wynika, że w jeziorze występują w największych ilościach następujące gatunki ryb: różanka (*Rhodeus sericeus*), płoć (*Rutilus rutilus*), lin (*Tinca tinca*), karaś złocisty (*Carasius carasius*), leszcz (*Aramis brama*), krap (*Blicca bjoerkna*), okoń (*Perca fluviatilis*), szczupak (*Esox lucius*). Dno zbiornika jest w 100% zamulone. Na brzegu jeziora znaleziono co najmniej trzy źródła dopływu nieoczyszczonych ścieków. Dodatkowo północna strona jeziora narażona jest na spływy biogenów pochodzących z rzeki Drawy, ale także z pól uprawnych i ogródków działkowych.

Stanowisko 6. Jezioro Adamowo jest eutroficznym zbiornikiem przepływowym, leżącym w otulinie Drawieńskiego Parku Narodowego. Wyraźnie zaznaczony jest podział akwenu na dwa odrębne płosa: północno-wschodnie, przylegające do miasta, ma płaskie brzegi, mało urozmaicone dno i maksymal-

ną głębokość 7,5 m; południowo-zachodnie – charakteryzuje się stromymi stokami dna oraz większą głębokością, dochodzącą do 37 m. Roślinność wynurzona porasta głównie brzegi plosa północno – wschodniego. Najważniejszym dopływem jest rzeka Drawa, wpadająca do jeziora od strony północno-wschodniej; przepływa przez jego płytszą część i wypływa w kierunku południowo wschodnim. Płoso południowo-zachodnie zasilane jest przez dwa małe leśne ciek. Ponadto, na styku dwóch plos, do jeziora dopływa Bagnica – niewielki ciek zanieczyszczony ściekami z okolicznych gospodarstw, wysychający w porze letniej. Adamowo połączone jest bezpośrednio od wschodu z jeziorem Grażyna o powierzchni 75,8 ha. Do północno-wschodniego plosa zbiornika przylega miasto Drawno. W jeziorze Adamowo latem często zaobserwować można zakwity glonów. Występowały one również w okresie badań. Jezioro Adamowo posiada gorsze od ww. jeziora warunki chemiczne, szczególnie stonkunkowo wysokie było tutaj stężenie $N_{og} - 2,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Widzialność krążka Secchiego była mniejsza niż w jeziorze Grażyna, bo 1,95 m. Jezioro było w ok. 30% porośnięte makrofitami. Gatunki preferujące wysoką trofię spotykane są na całej północno-zachodniej długości jeziora (przylegającej do miasta Drawno), jak również na części strony południowej, graniczącej z ogródkami działkowymi. Należą do nich te same gatunki, które wymieniono w przypadku jeziora Grażyna. Z informacji ustnych miejscowego koła wędkarskiego nr 1 w Drawnie wynika, że w jeziorze występują w największych ilościach te same gatunki co w jeziorze Adamowo. W pierwszej kolejności są to gatunki karpio-wate, których duża ilość wskazuje na zjawisko ichtioeutrofizacji w jeziorze. Dno zbiornika jest w 80% zamulone. Na brzegu jeziora znaleziono co najmniej pięć źródeł dopływu nieoczyszczonych ścieków. Szczególnie groźny dla jeziora jest uchodzący do niego ciek Bagnica, który według map sozologicznych, może nieść ze sobą zanieczyszczenia toksyczne. Dodatkowo, jezioro jest szczególnie podatne na degradację ze względu na swoje położenie w granicach miasta.

Stanowisko 7. Rzeka Słopica wypływa z jeziora Mszanek. Dodatkowo przepływa przez 3 duże jeziora (Szerokie, Krzywe i Dominikowo), w związku z tym strefa lenityczna rzeki ma dużą powierzchnię. Do Słopicy uchodzą dwa prawobrzeżne dopływy. Rzeka po przepłynięciu ok. 9 km uchodzi do Drawy na terenie Drawieńskiego Parku Narodowego. Wskaźniki fizykochemicznej jakości wody rzeki Słopicy, wypływającej z jeziora Dominikowo, wskazywały na niewielki stopień na niewielki stan zeutrofizowania jeziora. Na całym badanym 300 - metrowym odcinku dno pokryte było piaskiem z niewielką ilością miejsc zamulonych. Roślinność wodna spotkana na tym stanowisku pokrywała 10% powierzchni dna, a stwierdzone gatunki makrofitów to: manna mielec (*Glyceria maxima*), moczarka kanadyjska (*Elodea canadensis*), przetacznik bobowiczek (*Veronica beccabunga*). Zanotowano tutaj następujące gatunki ryb: płoć (*Rutilus rutilus*), okoń (*Perca fluviatilis*) i krap (*Blicca bjoerana*).

Stanowisko 8. Na 2 km przed ujściem Słopiczy do rzeki Drawy, jej wody charakteryzowały się wyższą zawartością związków azotu niż na wypływie z jeziora Dominikowo. Również wartość przewodności była wyższa. Dno rzeki na analizowanym stanowisku posiada charakter żwirowy z dużą domieszką kamieni. Makrofity porastały ok. 1% dna, a wśród nich wyróżnić można przetacznik bobowniczek (*Veronica beccabunga*) i bardzo rzadko mannę mielec (*Glyceria maxima*). Nurt rzeki był tutaj wartki i miejscami osiąga $0,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Podczas odłowów zaobserwowano następujące gatunki ryb: pstrąg potokowy (*Salmo trutta m. fario*), okoń (*Perca fluviatilis*), płoć (*Rutilus rutilus*), jelec (*Leuciscus leuciscus*), szczupak (*Esox lucius*), miętus (*Lota lota*) i kiełb (*Gobio gobio*). Od miejsca wypływu Słopiczy do badanego stanowiska rzeka narażona była na wiele czynników negatywnie wpływających na stan jej środowiska. W jej silnie zakwaszonej zlewni bezpośredniej znajdowało się wylewisko odpadów rolniczych i przemysłowych, spotykano również stanowiska zrzutu nieczyszczonych ścieków. Dodatkowo, wzdłuż jej środkowego biegu „rekreacyjne”, rybne stawy hodowlane, podnosiły temperaturę rzeki i wzbogacały ją w związki organiczne, niszcząc tym samym jej pierwotny charakter.

Stanowisko 9. Ciek Pokrętna bierze swój początek na terenach podmokłych i na początku swego biegu przepływa przez jezioro Sarbin (ok. 40 ha). Ten prawobrzeżny dopływ Drawy w większości płynie przez las mieszany. Po przepłynięciu ok. 15 km wpada do dolnego odcinka Drawy, stanowiąc jednocześnie ostatni, prawostronny dopływ tej rzeki. Rzekę Pokrętną cechowały względnie dobre warunki fizykochemiczne, chociaż zwrócić tutaj należy uwagę na stosunkowo wysokie wartości stężeń związków azotu i przewodności elektrolitycznej. Dno rzeki w większości stanowi muł z niewielką ilością miejsc piaszczystych. zanotowana tutaj roślinność wodna pokrywała 10% powierzchni dna, a wśród niej dominowały głównie przetacznik bobowniczek (*Veronica beccabunga*), manna mielec (*Glyceria maxima*) i rosnące wzdłuż brzegu turzyce (*Carex* sp.). Do stwierdzonych gatunków ryb należały: ciernik (*Gasterosteus aculeatus*), lin (*Tinca tinca*), miętus (*Lota lota*), koza (*Cobitis taenia*) i śliz (*Barbatula barbatula*). Poza jeziorem Sarbin, ciek posiadał jeszcze jedno źródło biogenów, a mianowicie stawy rybne położone w jej dolnym biegu.

Stanowisko 10. Wody Drawy w miejscu jej ujścia do Noteci charakteryzowały się względnie niskimi wartościami poszczególnych parametrów fizykochemicznych. Zamulone i w wielu miejscach piaszczyste dno, porośnięte było w 20% makrofitami, spośród których zanotowano rdestnicę grzebieniastą (*Potamogeton pectinatus*), rdestnicę przeszytą (*Potamogeton perfoliatus*), rdestnicę połyskującą (*Potamogeton lucens*), rdestnicę kędzierzawą (*Potamogeton crispus*), trzcinę pospolitą (*Phragmites australis*), tatarak zwyczajny (*Acorus calamus*), mannę mielec (*Glyceria maxima*). moczarkę kanadyjską (*Elodea*

canadensis) i rogatek sztywny (*Ceratophyllum demersum*). W niewielkiej odległości od stanowiska 10, Drawa narażona była na spływ zanieczyszczeń obszarowych z pól uprawnych. Nie zaobserwowano jednak na badanym odcinku innych źródeł zanieczyszczeń.

Stanowisko 11. Rzeka Człopica jest ostatnim lewobrzeżnym dopływem Drawy. Bierze ona swój początek ze źródeł zlokalizowanych ok. 3 km na południowy wschód od miejscowości Człopa. Jego długość wynosi ok. 35 km. Ciek biegnie w swoim górnym biegu płynie przez las, natomiast niżej w większości przez łąki i pola uprawne. Rzeka Człopica na badanym stanowisku cechowała się wysoką zawartością związków azotu, jak również wysoką przewodnością. Dno ciek było całkowicie zamulone i pokryte w 70% makrofitami, głównie manną mielec (*Glyceria maxima*) i przetacznikiem bobowiczkiem (*Veronica beccabunga*). Spośród ichtiofauny na analizowanym stanowisku zanotowano jedynie obecność ciernika (*Gasterosteus aculeatus*). Ciek był narażony na degradację ze względu na spływ nieoczyszczonych ścieków z hodowli trzody i bydła. Dodatkowo w jego środkowym biegu znajdują się stawy rybne, które w połączeniu z silnie zakwaszonymi glebami, na których istnieją wylewiska odpadów rolniczych, niszczą jego biocenozę.

Stanowisko 12. Dopływ rzeki Szczucznej biegnie przez las – w górnym odcinku mieszany, w dolnym sosnowy. Jego długość wynosi ok. 3 km. Ciek ten pomimo swoich niewielkich rozmiarów i braku sąsiedztwa elementów antropogenicznych oznaczał się wysoką zawartością azotu ogólnego. Dno miało charakter piaszczysty z często występującymi połączeniami mułu. Roślinność wodna w składzie: przetacznik bobowiczek (*Veronica beccabunga*) i tatarak zwyczajny (*Acorus calamus*) porastała ok. 10% dna. Na badanym odcinku nie stwierdzono ryb. Nie zaobserwowano tutaj żadnych czynników mogących negatywnie wpłynąć na stan środowiska.

Stanowisko 13. Rzeka Korytnica jest lewobrzeżnym dopływem Drawy. Jej długość wynosi ok. 30 km. Rzeka przepływa przez dwa jeziora Studnica i Korytnica Wielka, uchodzi do Drawy na terenie Drawieńskiego Parku Narodowego. Rzeka na swym biegu przyjmuje 2 dopływy prawobrzeżne i 4 lewobrzeżne. W wodach wypływu rzeki Korytnicy z jeziora Korytnica Wielka zanotowano wysoką zawartość tlenu, wywołaną prawdopodobnie zakwitaniem glonów *Ceratium hirundinella*. Pozostałe wartości parametrów fizykochemicznych kwalifikowały wodę do I klasy czystości. Piaszczysto-muliste dno pokryte było w 50% makrofitami, wśród których zanotowano: trzcinę pospolitą (*Phragmites australis*), tatarak zwyczajny (*Acorus calamus*), rogatek sztywny (*Ceratophyllum demersum*), rdestnicę przesyłą (*Potamogeton perfoliatus*), mannę mielec (*Glyceria maxima*), oczeret jeziorny (*Schoenoplectus lacustris*), pałkę wąskolistną (*Typha angustifolia*) i pałkę szerokolistną (*Typha latifolia*). Stwierdzone

tutaj gatunki ryb to: okoń (*Perca fluviatilis*), płoć (*Rutilus rutilus*), leszcz (*Aramis brama*), szczupak (*Esox lucius*), lin (*Tinca tinca*). W środkowym biegu rzeki Korytnicy ulokowane są hodowlane stawy pstrągowe, które mogą być jedynym jej zagrożeniem.

Stanowisko 14. Wody wypływu rzeki Słopicz z jeziora Szerokiego charakteryzowały się bardzo dobrymi warunkami fizykochemicznymi, co świadczyło o niskiej trofii jeziora. Dno ciekę miało charakter piaszczysto – żwirowy, które pokryte było w ok. 1% makrofitów, głównie trzciną pospolitą (*Phragmites australis*). W odpływie tym zaobserwowano duże ilości narybku płoci (*Rutilus rutilus*). Poza tym nie stwierdzono innych gatunków ryb. Na badanym stanowisku nie zaobserwowano żadnych źródeł zanieczyszczeń.

Stanowisko 15. Rzeka Kamienna bierze swój początek na podmokłych terenach. Długość ciekę w linii biegu wynosi ok. 20 km. Przepływa przez dwa jeziora i wpada do jeziora Korytnica Wielka. Kamienna przyjmuje jeden mały prawobrzeżny dopływ. W wodach rzeki Kamiennej parametry fizyko-chemiczne osiągnęły zadowalające wyniki. Piaszczysto-muliste dno, pokryte było w 10% głównie manną mielec (*Glyceria maxima*). Na stanowisku tym wśród ichtiofauny zanotowano tylko okonia (*Perca fluviatilis*) i płoć (*Rutilus rutilus*). Nie stwierdzono na rzece żadnych czynników antropogenicznego wpływu na stan jej środowiska.

Stanowisko 16. Ciek Drawica wchodzi w skład lewobrzeżnych dopływów Drawy i stanowi najdłuższy z jej dopływów. Drawica po przepłynięciu ok. 27 km, w tym czterech jezior (w tym największego Mąkowarskiego) uchodzi do Drawy. Wody rzeki Drawicy, poniżej jej wypływu z jeziora Mąkowarskiego charakteryzowały się stosunkowo wysokimi stężeniami biogenów. Wysoka w porównaniu z innymi stanowiskami była także wartość przewodności. Na tym stanowisku zanotowano najniższe pH i najwyższą zawartość tlenu, co może być spowodowane bardzo silnym zakwitaniem glonów *Ceratium hirundinella*. Dno ciekę miało na analizowanym stanowisku charakter piaszczysty z niewielką domieszką kamieni i w 10% porośnięte było przez trzcinę pospolitą (*Phragmites australis*), tatarak zwyczajny (*Acorus calamus*), mannę mielec (*Glyceria maxima*) i pałkę wąskolistną (*Typha angustifolia*). Podczas odłowów zidentyfikowano następujące gatunki ryb: okoń (*Perca fluviatilis*), płoć (*Rutilus rutilus*), jaź (*Leuciscus idus*), szczupak (*Esox lucius*), kielb (*Gobio gobio*) i zoza (*Cobitis taenia*).

Stanowisko 17. Rzeka Drawica przy jej ujściu do jeziora Mąkowarskiego charakteryzuje się względnie dobrymi warunkami fizyko-chemicznymi, jedynie wartość pH osiągnęła tutaj najwyższą wartość. W pełni piaszczyste dno ciekę pokryte było w 1% makrofitami: manną mielec (*Glyceria maxima*) i przetacznikiem bobowiczkiem (*Veronica beccabunga*). Spośród ichtiofauny zaobserwowano tutaj: okonia (*Perca fluviatilis*), płoć (*Rutilus rutilus*), szczupaka (*Esox lucius*) i kielbia (*Gobio gobio*). W górnym odcinku Drawicy znajdują się

czynne wyrobiska budowlane. Zanotowano jeden przypadek zrzutu nieoczyszczonych ścieków do rzeki, ponadto w obrębie zlewni ciek znajduje się wylewisko ścieków.

Stanowisko 18. Ciek ma swe źródło na podmokłych terenach w obrębie miasta Drawno. Jego wody cechowały się najgorszą jakością pod względem fizyko-chemicznym. Odnotowano tutaj najniższą zawartość tlenu i najwyższe wartości przewodności oraz stężeń biogenów. Ciek, ze względu na prace polegające na czyszczeniu jego dna nie był pokryty roślinnością. Dno pokrywała bardzo gruba warstwa mułu. Z powodu tak małej zawartości tlenu, w cieku nie stwierdzono żadnych gatunków ryb. W promieniu 500 m od badanego stanowiska stwierdzono aż sześć źródeł spływu do ciek nieoczyszczonych ścieków. Dodatkowo w jego zlewni znajdowały się dwa stawy rybne.

Stanowisko 19. Wody rzeki Drawy w miejscowości Prostynia odznaczały się dobrymi warunkami fizyko-chemicznymi. Dno rzeki na tym stanowisku było w większości zamulone, choć w wielu miejscach pokryte piaskiem z niewielką ilością kamieni. Jego powierzchnię w 30% porastały, głównie trzcina pospolita (*Phragmites australis*), manna mielec (*Glyceria maxima*), pałka szeroko (*Typha latifolia*) i wąskolistna (*Typha angustifolia*), tatarak zwyczajny (*Acorus calamus*), jeżogłówka gałęzista (*Sparganium erectum*), rdestnica polyskująca (*Potamogeton lucens*), rdestnica pływająca (*Potamogeton natans*), rdestnica kędzierzawa (*Potamogeton crispus*), grzybień biały (*Nymphaea alba*) i grązel żółty (*Nuphar lutea*). W pobliżu stanowiska zanotowano jedno źródło spływu nieoczyszczonych ścieków. Według mapy sozologicznej w badanym obszarze rzeki mogło występować skażenie bakteriologiczne.

Dyskusja

Rzeka Drawa stanowi ważny korytarz ekologiczny Pomorza Zachodniego łączący ze sobą dwa biocentra Drawski Park Krajobrazowy i Drawieński Park Narodowy (Jasnowska i in. 1999). Rzeka stanowi więc bardzo ważny łącznik między najcenniejszymi obiektami objętymi ochroną prawną. Drawa jest miejscem szczególnie istotnym, ze względu na bytowanie w niej, obecnie i w przeszłości, wielu cennych gospodarczo i przyrodniczo gatunków ryb. Choć przyznać trzeba, że liczba tych składników ichtiofauny zmalała lub uległa całkowitemu zanikowi. Szczególnie ucierpiały ryby łososiowate, odbywające w wielu miejscach badanego terenu tarło (Bartel 2002). Przyczyną takiego stanu rzeczy mogą być wszystkie te czynniki wymienione wcześniej we wstępie, które bezpośrednio i pośrednio wpływają na ograniczenie pogłowia ryb i ustąpienia niektórych gatunków. Jak wynika z rezultatów badań, Drawa, a szczególnie jej niektóre dopływy i jeziora leżące w jej biegu charakteryzowały się niekorzystnymi warunkami środowiskowymi. W obrębie ich zlewni znajdowały się wyle-

wiska odpadów rolniczych, przemysłowych czy nawet komunalnych, co w XXI wieku może wywoływać zdziwienie, tym bardziej ze miejsca takie znajdują się w otulinie i bliskiej odległości od Drawieńskiego Parku Narodowego (DPN). Dobrym przykładem jest analizowana rzeka Słopica, która uchodzi do Drawy na terenie DPN. W jej obrębie występowały niemal wszystkie czynniki, głównie antropogeniczne, degradujące jej ekosystem. Ciek ten był w bardzo dobrym stanie do momentu wypływu z jeziora Dominikowo we wsi Dominikowo. W jej rekreacyjnej części, w biegu rzeki, jak wspomniano w rozdziale wyniki, znajdują się hodowlane stawy rybne, których woda nagrzewa się do temperatury nawet 30°C. Obecnie rzeka utraciła swój pierwotny charakter, jej dno ulega stopniowemu zamulaniu, co w perspektywie czasu może być związane z ustąpieniem bytującego w dolnym biegu pstrąga potokowego, który jeszcze przed 20 laty występował tutaj dość licznie (Trzebiatowski i in. 1986). Jak podają Gołdyn i in. (2004) ładunek docierający do cieku ze stawów hodowlanych może stanowić aż 70% zawartości fosforu w wodzie. Wnioskować należy, że nie tylko Słopica, ale również inne cieki płynące w pobliżu stawów narażone są na taki ładunek nie tylko fosforu, ale też innych biogenów. Podobna sytuacja dotyczy również jezior. Ich ciągłe zanieczyszczanie, niewłaściwie prowadzona gospodarka rybacka i wędkarska, polegająca na zarybieniu nieodpowiednimi gatunkami (Witkowski 2002), wycinanie roślinności wodnej doprowadziły do trwałych i właściwie nieodwracalnych zmian. Jeziora Adamowo i Grażyna leżące po części w obrębie miasta jeszcze do niedawna charakteryzowały się występowaniem wielu cennych gatunków ryb, do których należały: certa, świnka, brzana czy sandacz. Obecnie spośród wymienionych spotyka się tylko śladowe ilości sandacza. Zaznaczyć tutaj należy, że wody tego sandaczowego, wg typologii rybackiej, jeziora, cyklicznie zarybiane są tym gatunkiem. Przyczyn zaniżania populacji sandacza należy doszukiwać się w całkowitym zamuleniu dna sandaczowej części jeziora i w związku z tym pozbawienia go miejsc odbycia tarła. Pozostałych ww. gatunków nie spotyka się w jeziorze od co najmniej 15 lat, pomimo zarybień. W przypadku tych ryb, które są raczej typowymi gatunkami rzecznyymi ich braku można się doszukiwać w wycofaniu się do Drawy w wyniku pogorszenia warunków środowiskowych w jeziorze. Godna uwagi jest sytuacja jeziora Grażyna, do którego uchodzi niewielki ciek posiadający w swym biegu aż 6 źródeł dopływu zanieczyszczeń. Ciek ten na całej długości obsadzony jest wierzwą energetyczną, a w dolnym biegu umieszczone są folie porośnięte peryfitonem (Czerniawski i Domagała 2007). Pomimo tych sposobów oczyszczania wody, stan w cieku jest nadal niezadowalający. W miejscu ujścia do jeziora dno porośnięte jest przez masowo występujące grązel żółty, grzybień biały, rogatki sztywne i wywłócznik kłosowy. Gatunki te występują zwarciem i masowo w miejscach żyznych, silnie zeutrofizowanych o dużej ilości osadów dennych (Bernatowicz i Wolny 1969). Na dnie innych badanych stano-

wisk również spotykano te gatunki makrofitów, ale w znacznie mniejszych ilościach. Jednak ich obecność może świadczyć o początkowym stanie procesów eutrofizacyjnych, prowadzących do pogorszenia warunków środowiskowych. Na badanym terenie aż 10 cieków uznano za zdegradowane. Wszystkie znajdowały się pod silnym wpływem oddziaływania antropogenicznego. Na niektórych z nich, np. na Człopiczy, ścieki rolnicze, pochodzące z hodowli zwierzęcej, zrzucane są wprost do rzeki (sic!). W rzece tej spotykane były jedynie cierniki. Przypuszczać również można, że innym elementem przyspieszającym zarastanie i zamulanie tych zdegradowanych cieków są zanieczyszczenia obszarowe spływające z silnie eksploatowanych, zakwaszonych terenów rolniczych. Jedynym korzystnym czynnikiem w zlewni tych rzek może być istnienie terenów leśnych, redukujących spływ ładunku obszarowego (Szyper i Gołdyn 2002). Właściwym krokiem do zmniejszenia emisji zanieczyszczeń spływających z terenów rolniczych do wód jest realizowanie pakietów „ekologicznego” Programu Rolno – Środowiskowego, szczególnie poprzez stosowanie poplonów i wsiewek poplonowych, utrzymanie łąk i pastwisk ekstensywnych, ograniczenie nawożenia nawozami sztucznymi. Bardzo istotne dla ochrony wód płynących i stojących jest tworzenie stref buforowych, w postaci pasów roślinności oddzielających zbiornik wodny od upraw rolniczych, jednak ten pakiet Programu, ze względu na stosunkowo niewielkie dopłaty, nie cieszy się zainteresowaniem. Należy się spodziewać, że unijne dopłaty w ramach Programu Rolno – Środowiskowego i zwiększająca się liczba składanych wniosków przez rolników indywidualnych, pozwolą na zrównoważony rozwój rolnictwa i względną odbudowę zdegradowanych obszarów przyrodniczych. W przeciwnym razie ciek i zbiorniki wodne w efekcie zmian jakie nastąpiły głównie w wyniku oddziaływania antropogenicznego nie uzyskają swojego pierwotnego charakteru.

Na podstawie wyników badań i obserwacji stwierdzić można, że zanieczyszczenia punktowe i obszarowe wód zlewni Środkowej i Dolnej Drawy wpływają negatywnie na warunki środowiskowe. Wyniki oznaczeń fizykochemicznych, badań składu jakościowego hydrofitów i ichtiofauny pozwalają wnioskować, że dopływy Drawy mogą wywierać wpływ na stan środowiska Drawy w obrębie Drawieńskiego Parku Narodowego, jak i na stan wód Noteci. Świadczy o tym porównanie badań bonitacyjnych omawianych cieków sprzed kilkudziesięciu lat z wynikami obecnymi. Należy się spodziewać, że badane ciek i w wyniku zmian jakie nastąpiły głównie za pośrednictwem oddziaływania antropogenicznego ulegną powolnej, ale całkowitej degradacji. Zmiany te doprowadzą zapewne do przekształceń morfologicznych (Gregory za Wyźga 1997), pozbawiających wszelkich szans na bytowanie pożądanych dla środowiska gatunków flory i fauny, a przede wszystkim cennych gatunków ryb.

Literatura

1. **Bartel R.:** *Ryby dwuśrodowiskowe, ich znaczenie gospodarcze, program restytucji tych gatunków.* Supplementa ad Acta Hydrobiologia. 3: 37-56, 2002.
2. **Bernatowicz S., Wolny P.:** *Botanika rybacka.* PWRiL. Warszawa, 1969.
3. **Chelkowski Z., Trzebiatowski R., Filipiak J., Chelkowska B., Ciupiński M., Piaseczna K.:** *Bonitacja zlewni środkowej Drawy (od jazu w Kamiennej do j. Lubieszewskiego).* Opracowanie na podst. umowy nr 677/86 z dnia 1986.03.01 pomiędzy Urzędem Wojewódzkim Wydziałem Ochrony Środowiska Gospodarki Wodnej i Geologii w Gorzowie a Akademią Rolniczą w Szczecinie. IV etap badań. Wyd. Akademii Rolniczej w Szczecinie, 1991.
4. **Czerniawski R., Domagała J.:** *Perspektywy zastosowania biologicznych metod oczyszczania wód w jeziorze Adamowo (otulina Drawieńskiego Parku Narodowego).* W: Ochrona i rekultywacja jezior. s. 223. Materiały konferencyjne VI Konferencji Naukowo Technicznej. Ochrona i rekultywacja jezior. Toruń, 14÷16.06.2007.
5. **Goldyn R., Szyper H., Kowalczevska-Madura K.:** *Możliwości ograniczenia zasilania zewnętrznego wód jeziora Swarzędzkiego.* W: Ochrona i rekultywacja jezior. s. 43 – 54. Materiały konferencyjne V Konferencji Naukowo Technicznej. Ochrona i rekultywacja jezior. Grudziądz 11÷13.05.2004.
6. **Jasnowska J., Friedrich S., Kowalski W., Markowski S.:** *Rzeka Drawa – ważny korytarz ekologiczny Pomorza Zachodniego.* Ochrona Przyrody. 56: 17-34, 1999.
7. **Karabin A.:** *Pelagic zooplankton (Rotatoria + Crustacea) variation in the process of Lake Eutrophication. I. Structural and quantitative features.* Ekologia Polska, 33, 4, 567-616, 1985.
8. *Mapy sozologiczne Głównego Urzędu Kartografii.* OPGK Rzeszów S.A., 2006.
9. **Raczyński M., Czerniejewski P., Czerniawski R.:** *Możliwości wykorzystania cieków zlewni jeziora Adamowo do podchowu ryb lososiowatych przeznaczonych do zarybień wód Drawieńskiego Parku Narodowego.* Komunikaty Rybackie. 6: 15-21, 2005.
10. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód. (Dz. U. z dnia 1 marca 2004 r.)
11. **Szyper H., Goldyn R.:** *Role of catchment area in the transport of nutrients to lakes in the Wielkopolska National Park in Poland. Lakes and reservoirs.* In: Research and Management 7: 25-33, 2002.
12. **Trzebiatowski R., Chelkowski Z., Filipiak J., Chelkowska B., Domagała J., Lubieniecka I., Jarczak A., Klasa B.:** *Inwentaryzacja dorzecza Drawy.* Opracowanie na podst. umowy nr 677/86 z dnia 1986.03.01 pomiędzy Urzędem Wojewódzkim Wydziałem Ochrony Środowiska Gospodarki Wodnej i Geologii w Gorzowie a Akademią Rolniczą w Szczecinie. I etap badań. Wyd. Akademii Rolniczej w Szczecinie, 1986.
13. **Trzebiatowski R., Chelkowski Z., Filipiak J., Chelkowska B., Ciupiński M., Lubieniecka I., Klasa B.:** *Bonitacja zlewni Dolnej Drawy.* Opracowanie na podst. umowy nr 677/86 z dnia 1986.03.01 pomiędzy Urzędem Wojewódzkim Wydziałem Ochrony Środowiska Gospodarki Wodnej i Geologii w Gorzowie a Akademią Rolniczą w Szczecinie. II etap badań. Wyd. Akademii Rolniczej w Szczecinie, 1987.

14. **Witkowski A.:** *Introduction of fishes into Poland: benefaction or plague?* Nature Conservation. 59: 41-52, 2002.
15. **Wyżga B.:** *Methods for studying the response of flood flows to channel change.* Journal of Hydrology 198: 271-288, 1997.

Characteristics of Middle and Lower Drawa River (NW Poland) Aqueous Environment in Vegetative Season

Abstract

The Drawa River is an important element of the natural environment in the West Pomerania. However, all the examinations of this river together with small streams concern mainly areas of the Drawieński National Park which is located in the upper part of Drawa river. In order to determine influence of sewage and agricultural pollutants on waters of middle and lower Drawa River, physical and chemical parameters of water were determined in the area of Drawa river basin. In this area there are places, where values of physical, chemical and biological parameter show a strong influence of anthropogenic factors. Sites, which were particularly polluted, showed high concentration of biogenic substances and were covered with macrophytes typical for fast eutrophication. Many sites were characterized by changes of species and quantitative composition of fish, which are indicators of clean waters. The main reasons of disadvantageous changes in the aqueous environment are: sewage, agricultural fertilizers and effluents from fish breeding ponds.

Results of investigations show, that Drawa River, and especially some of its tributaries and lakes located in its course are characterized by unfavourable environmental conditions. Outflow grounds of agricultural waste, industrial and even domestic waste landfills are located within their catchments, which is surprising in the XXI century. Moreover catchments are located near Drawieński National Park (DNP). Słopica river which estuary to Drawa is located in DNP is a good example of described situation. Within the catchment area of Słopica occur all factors, mainly anthropogenic, degrading its ecosystem.

Realization of the packets of „ecological” programme Agriculture and Environment is a proper method to decrease emission of pollutants flowing down from agricultural areas to waters. Most important activities are: aftercrops and supplementary afercrop, maintenance of meadows and extensive pastures, limiting chemical fertilization. Very essential for the protection of waters is creation of buffer zones, in form of plant belts separating the water reservoir from agricultural tillage.

Probably, examined water courses in the result of changes, mainly caused by anthropogenic stress will undergo slow, but total degradation. These changes probably will lead to morphological transformations, depriving all chances on existence of desirable for the environment species of flora and fauna, especially valuable fish species.

Oczyszczanie ścieków przemysłowych z produkcji gazobetonu

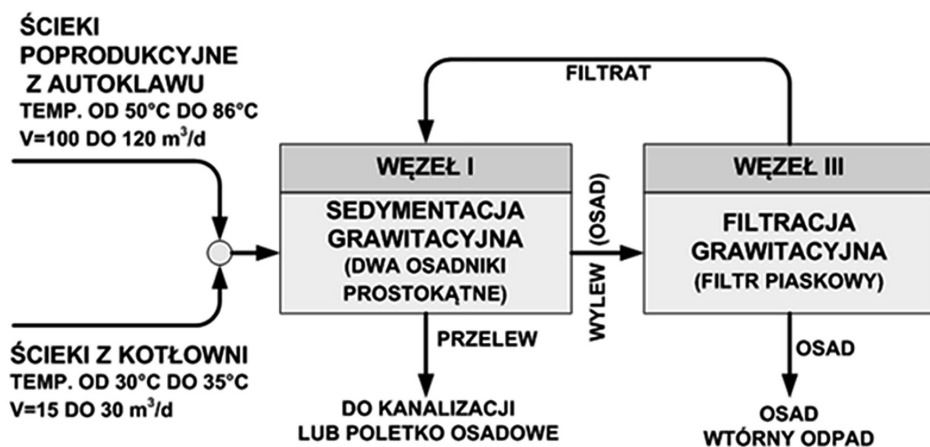
*Jacek Piekarski, Tadeusz Piecuch, Tomasz Dąbrowski
Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

Autoklawizowany beton komórkowy zaliczany jest do grupy betonów lekkich, których gęstość objętościowa nie przekracza 2000 kg/m^3 . Wytwarzanie typowego betonu komórkowego w Polsce odbywa się według kilku technologii. Składniki stanowią wyłącznie krajowe surowce mineralne tj. spoiwo: cement z wapnem lub samo wapno; kruszywo: piasek lub mieszanina piasku z popiołem, lub popiół powstający przy spalaniu węgla w elektrowniach; środek spulchniający: aluminium w postaci rozdrobnionej. Aluminium wchodząc w reakcję z wodorotlenkiem wapnia, powstającym w wyniku hydratacji wapna lub hydrolizy cementu, powoduje wydzielanie się wodoru, który uchodząc z masy spulchnia ją i umożliwia powstanie porów. W spulchnionej masie miejsce wodoru zajmuje powietrze. Spoiwo, w procesie technologicznym poddawane jest przemiałowi w młynach kulowo-rurowych z częścią kruszywa. Przemiał uaktywnia składniki, dzięki czemu otrzymuje się beton o wysokiej jakości.

Po odpowiednim przygotowaniu składników, dokładnym odmierzeniu i wymieszaniu, płynna masa wylewana jest do form o objętości 3 lub 6 m^3 . Następnie odbywa się tzw. wyrastanie masy w komorach lub halach o odpowiedniej temperaturze. Po wyrośnięciu i związaniu, z bloku masy zdejmowany jest tzw. „narost”. Następnie blok dzielony jest na żądane wymiary i kształty za pomocą krajalnicy. Pokrojone zestawy bloków kierowane są do autoklawów, gdzie poddawane zostają utwardzaniu w parze wodnej o ciśnieniu od $1,1 \div 1,3 \text{ MPa}$ i temperaturze około $180 \div 190^\circ\text{C}$. Dzięki procesowi autoklawizacji beton komórkowy uzyskuje odpowiednią wytrzymałość, mrozoodporność, trwałość itp. Wyroby z betonu komórkowego przed skierowaniem na plac składowy są paletyzowane lub pakietyzowane, i w takiej postaci przewożone są do odbiorców.

W procesie produkcyjnym betonu komórkowego w zakładzie PREFABET w Redzie powstaje duża ilość ścieków szczególnie po procesie utwardzania w autoklawach (w ilości około 100 do 120 m³/d) – rysunek 1. Ścieki z autoklawów charakteryzują się wysoką temperaturą rzędu od 50 do nawet 86°C. Stanowią one w przybliżeniu około 85% wszystkich poprodukcyjnych ścieków tego Zakładu. Pozostałe odprowadzane ścieki w ilości około 15 do 30 m³/d, pochodzą z uzdatniania wody technologicznej, z układu wymienniczy jonitowych zakładowej kotłowni i mają temperaturę rzędu 30÷35°C.



Rys. 1. Aktualny schemat operacyjny obiegu wodno-mułowego zakładu PREFABET w Redzie

Fig. 1. Current operational diagram of water-sludge circuit in PREFABET Company in Reda

Obecnie poprodukcyjne ścieki w zakładzie PREFABET w Redzie oczyszczane są w układzie, jak to przedstawiono na rysunku 1. Obydwie strugi ścieków: pochodzące bezpośrednio z produkcji czyli z autoklawów oraz z kotłowni, łączą się w studzience (tzw. rozdzielczej), skąd transportowane są do dwóch prostokątnych zbiorników sedymentacyjnych – rysunek 1 (węzeł I), fotografia 1.

Zbiorniki sedymentacyjne pełnią również funkcję zbiorników buforowych. Ich wymiary to 10 m x 16 m każdy, głębokość maksymalna 3,45 m, dno posiada lekki spad. W zbiornikach tych odbywa się sedymentacja grawitacyjna stałych zanieczyszczeń ze ścieków poprodukcyjnych, a ciecz nadosadowa jako przelew jest odprowadzana do kanalizacji lub na poletko osadowe zlokalizowane na terenie Zakładu.



Fot. 1. Osadnik prostokątny obiegu wodno-mułowego zakładu PREFABET w Redzie
Photo 1. Rectangular settler in water-sludge circuit in PREFABET Company in Reda

Osad po procesie sedymentacji grawitacyjnej znajdujący się na dnie osadników, jest przeciętnie raz w miesiącu wybierany czerpadłem (po wcześniejszym odpompowaniu cieczy nadosadowej) i transportowany na piaskowy filtr grawitacyjny – rysunek 1 (węzeł II), fotografia 2. Tym samym na piaskowym filtrze grawitacyjnym gromadzi się osad filtracyjny, który stanowi stałe zanieczyszczenia występujące w ściekach poprodukcyjnych. Osad wraz ze użytym złożem piaskowym, stanowiącym zasadniczą warstwę filtracyjną, jest aktualnie wtórnym odpadem. Filtrat po filtracji grawitacyjnej (rysunek 1 (węzeł II)), zwracany jest z powrotem do osadników.

Zakład PREFABET w Redzie, w związku ze zwiększonym zapotrzebowaniem na rynku budowlanym na beton komórkowy, rozbudowuje halę technologiczną. Spowoduje to oczywiście powstanie większej ilości ścieków poprodukcyjnych.

Celem pracy przedstawionej w niniejszej publikacji jest opracowanie technologii oczyszczania poprodukcyjnych ścieków do jakości wody technologicznej, którą będzie można zawrócić do procesu produkcyjnego [7].



Fot. 2. Filtr piaskowy obiegu wodno-mułowego zakładu PREFABET w Redzie
Photo 2. Sand filter in water-sludge circuit in PREFABET Company in Reda

2. Opis i analiza wyników badań

Wyniki badań podstawowych wskaźników zanieczyszczeń ścieków surowych Zakładu PREFABET – Reda pochodzących z autoklawów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki badań wskaźników zanieczyszczeń ścieków surowych Zakładu PREFABET – Reda

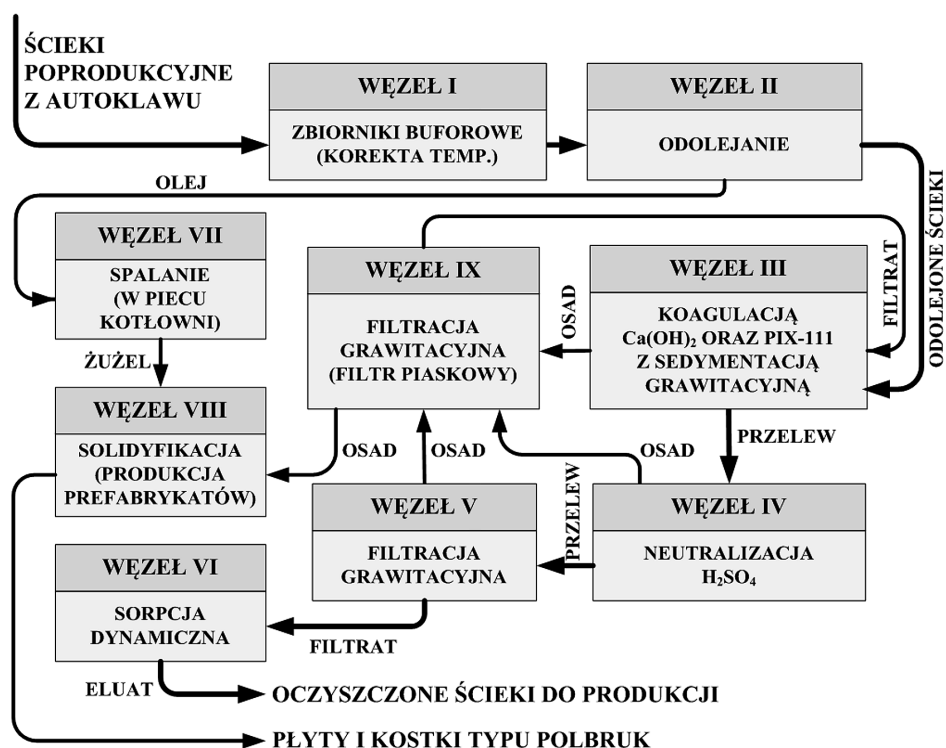
Table 1. Values of contamination parameters in raw wastewater from PREFABET Company in Reda

Lp.	Wskaźnik	Symbol	Jednostka	Surowe	Norma*
1	Odczyn	pH	-	11,94	6,5÷9,0
2	Temperatura	T	°C	23,4	35
3	Absorbancja	Abs	%	26,4	–
4	Mętność	M	FAU	148	–
5	Chemiczne zapotrzebowanie tlenu	ChZT	mg O ₂ /dm ³	680	125
6	Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu	BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	6	25
7	Ogólny węgiel organiczny	OWO	mg C/dm ³	48	30
8	Zawiesina ogólna	Z _O	mg/dm ³	24	35
9	Substancje rozpuszczone	S _R	mg/dm ³	1100	–
10	Sucha pozostałość	S _P	mg/dm ³	1124	–
11	Ekstrakt eterowy	E _E	mg/dm ³	108	50

* - Norma wg Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 24.07.2006 w sprawie warunków, jakie należy spełniać przy odprowadzeniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska naturalnego Dz.U. 137 poz. 984

Istnieje wiele metod oczyszczania ścieków przemysłowych [1,3,4,5]. Ścieki poprodukcyjne pochodzące z Zakładu „PRFABET” poddano procesowi oczyszczania w warunkach laboratoryjnych wg technologii zaproponowanej przez Autorów – rysunek 2.

W tabeli 2 zestawiono wyniki badań laboratoryjnych procesu podczyszczania ścieków pochodzących z Zakładu PREFABET – Reda w poszczególnych procesach jednostkowych składających się na zaproponowaną technologię (rys. 2).



Rys. 2. Schemat operacyjny zaproponowanego oczyszczania ścieków z zakładu PREFABET w Redzie

Fig. 2. Operational diagram of proposed wastewater treatment for PREFABET Company in Reda

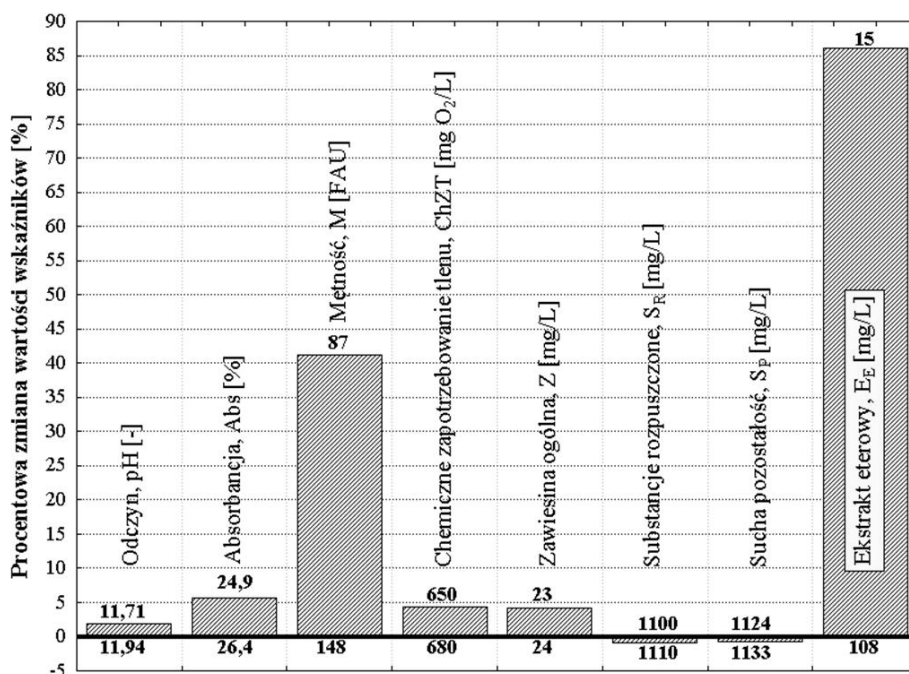
Tabela 2. Zestawienie wyników badań wskaźników zanieczyszczeń ścieków z Zakładu PREFABET – Reda po procesie odolejania, koagulacji Ca(OH)₂ oraz PIX-111, neutralizacji H₂SO₄, filtracji grawitacyjnej oraz sorpcji dynamicznej

Table 2. Values of contamination parameters in wastewater from PREFABET Company in Reda after processes of: degreasing, coagulation with Ca(OH)₂ and PIX-111, neutralisation with H₂SO₄, gravitational filtration and dynamic sorption

Lp.	Wskaźnik	Sym.	Jednostka	Odolewanie	Koagulacja	Neutralizacja	Filtracja grawitac.	Sorpcja dynamicz.
1	Odczyn	pH	-	11,71	12,52	7,01	7,23	7,43
2	Temperatura	T	°C	16,40	17,50	17,90	17,80	17,20
3	Absorbancja	Abs	%	24,90	2,60	1,80	0,50	0,00
4	Mętność	M	FAU	87	23	10	2	0,00
5	Chemiczne zapotrzebowanie tlenu	ChZT	mg O ₂ /dm ³	650	260	190	130	10
6	Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu	BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7	Ogólny węgiel organiczny	OWO	mg C/dm ³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
8	Zawiesina ogólna	Z _o	mg/dm ³	23	43	38	10	9
9	Substancje rozpuszczone	S _R	mg/dm ³	1110	1641	1710	1401	650
10	Sucha pozostałość	S _P	mg/dm ³	1133	1684	1748	1411	659
11	Ekstrakt eterowy	E _E	mg/dm ³	15,00	0,00	0,00	0,00	0,00

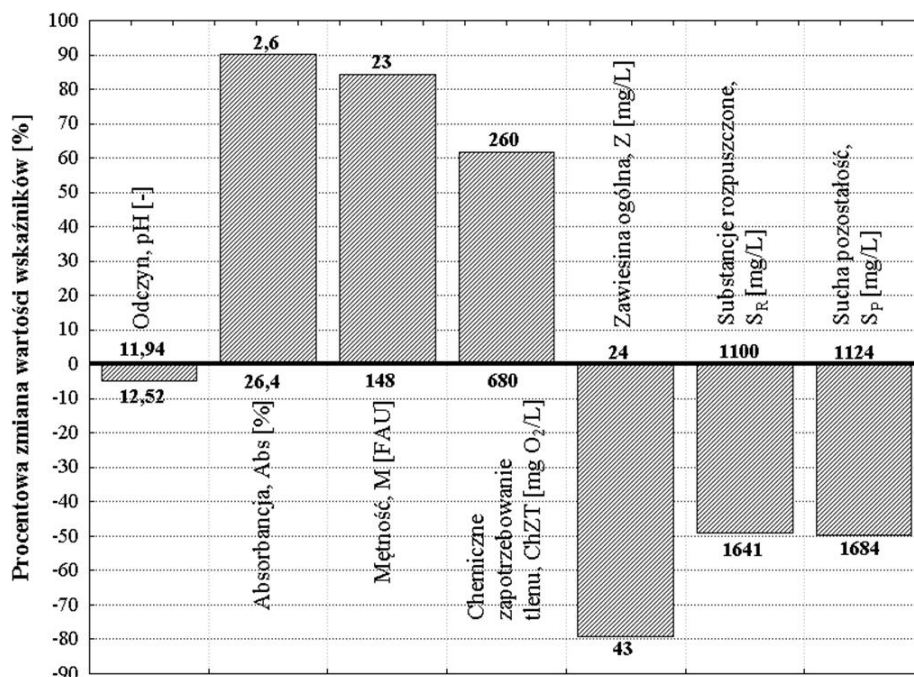
Zgodnie z tą technologią surowe ścieki poprodukcyjne z autoklawów, zostały w węźle I ochłodzone do temperatury około 16,4°C i następnie wprowadzone do węzła II, w którym realizowany był proces odolejania, w wyniku którego wartość wskaźnika ekstraktu eterowego uległa obniżeniu o około 86% w odniesieniu do wartości tego wskaźnika w ściekach surowych, tj. wartość obniżyła się z 108 mg/dm³ do 15 mg/dm³ – tabela 2. Olej z separatora skierowany został jako dodatek do procesu spalania w węźle VII [6].

Odolejone ścieki skierowane zostały do procesu koagulacji odczynnikiem PIX-111 wspomaganym wodorotlenkiem wapnia (węzeł III) [10,11]. Analizy wykonane w cieczy nadosadowej z przelewu po procesie koagulacji, wykazały obniżkę wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu w odniesieniu do wartości tego wskaźnika w ściekach surowych o około 62%, tj. wartość uległa zmniejszeniu z 680 mg O₂/dm³ do 260 mg O₂/dm³. Wartość wskaźnika mętności obniżyła się o 84% (z około 87 FAU do 23 FAU).



Rys. 3. Procentowa zmiana wartości badanych wskaźników zanieczyszczeń poprodukcyjnych ścieków z Zakładu PREFABET w Redzie po procesie odolejania (węzeł II)

Fig. 3. Percentage change of values of investigated parameters in wastewater from PREFABET company in Reda after process of degreasing (Node II)



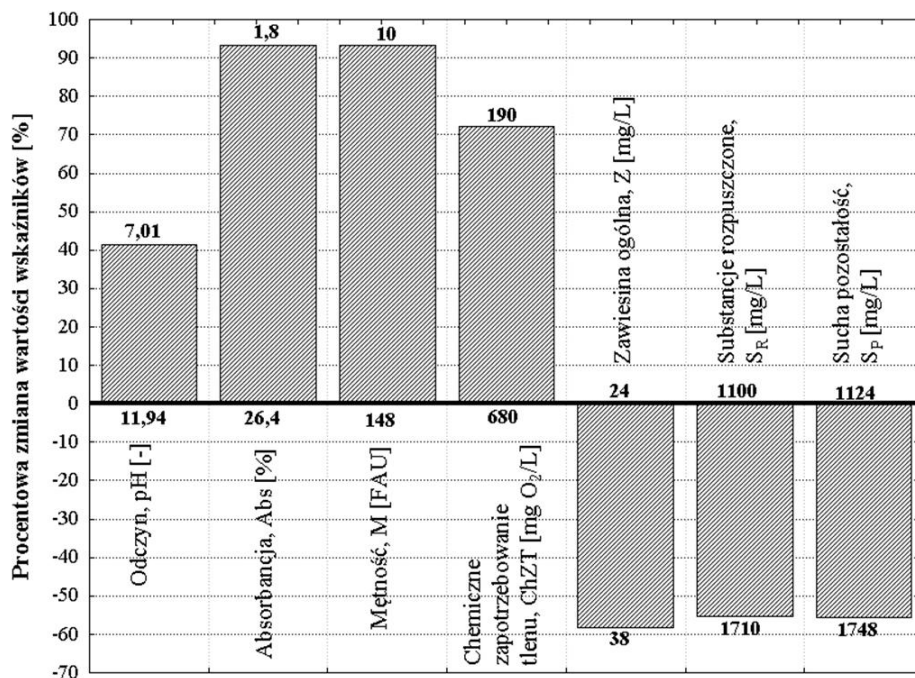
Rys. 4. Procentowa zmiana wartości badanych wskaźników zanieczyszczeń poprodukcyjnych ścieków z Zakładu PREFABET w Redzie po procesie koagulacji odczynnikiem PIX-111 oraz wodorotlenkiem wapnia (węzeł III)

Fig. 4. Percentage change of values of investigated parameters in wastewater from PREFABET company in Reda after process of coagulation with PIX-111 and calcium hydroxide (Node III)

Natomiast wartość wskaźnika absorpcji zmniejszyła się o 90%, tj. z około 26,4% do 2,6%. Wartość wskaźnika zawiesiny ogólnej w procesie koagulacji zwiększyła się z 23 mg/dm³ do 72 mg/dm³, tj. o około 79%. Wartość wskaźnika substancji rozpuszczonych wzrosła z 1100 mg/dm³ do 1641 mg/dm³, tj. w odniesieniu do wartości tego wskaźnika w ściekach surowych o około 49%. Wartość pozostałych badanych wskaźników nie uległa znaczącym zmianom.

W związku z wysoką wartością odczynu ścieków stanowiących przelew z procesu koagulacji (pH 12,52), w dalszym etapie oczyszczania, wykonano korektę odczynu w procesie neutralizacji kwasem siarkowym (węzeł IV). Po procesie neutralizacji ścieki poprodukcyjne charakteryzowały się odczynem obojętnym (pH 7,01). Ponadto w wyniku zastosowania kwasu siarkowego jako reagenta neutralizującego odczyn, nastąpiła reakcja chemiczna z zawartymi w ściekach

związkami wapnia oraz magnezu, w wyniku czego powstały łatwo sedimentujące grawitacyjnie nierozpuszczalne związki w postaci siarczanów wapnia i magnezu.



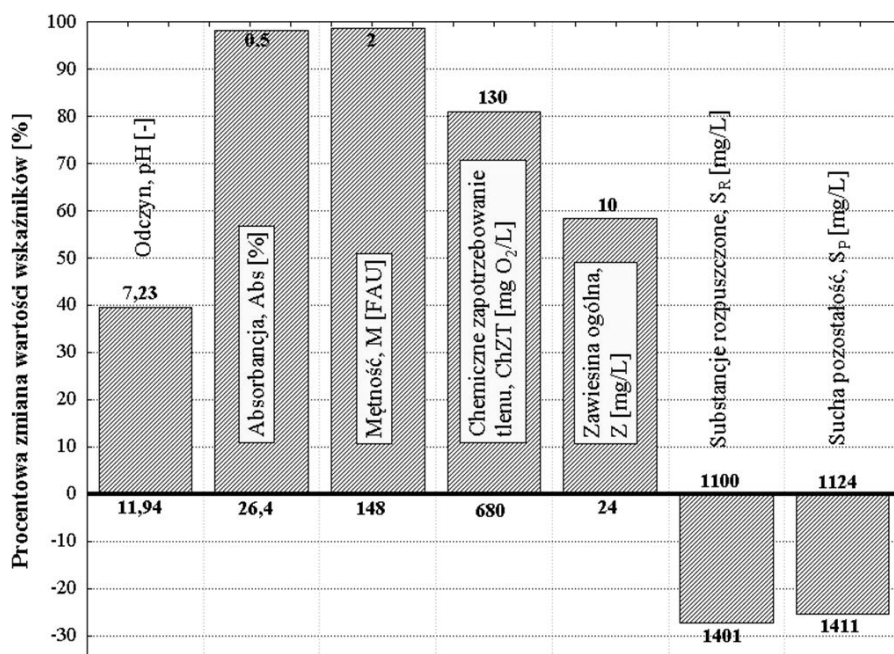
Rys. 5. Procentowa zmiana wartości badanych wskaźników zanieczyszczeń poprodukcyjnych ścieków z Zakładu PREFABET w Redzie w procesie neutralizacji roztworem kwasu siarkowego (węzeł IV)

Fig. 5. Percentage change of values of investigated parameters in wastewater from PREFABET company in Reda after process of neutralisation with sulphuric acid solution (Node IV)

Po procesie neutralizacji, w odniesieniu do poprzedzającego procesu koagulacji, obniżeniu uległy wartości wskaźników: zawiesiny ogólnej z 43 mg/dm³ do 38 mg/dm³, mętności z 23 FAU do 10 FAU oraz absorbancji z 2,6% do 1,8%. Po procesie odolejania, koagulacji oraz neutralizacji, wartość wskaźnika zawiesiny ogólnej była o około 58%, a substancji rozpuszczonych o około 55% wyższa od wartości tych wskaźników w ściekach surowych – wykres 5.

Wytrącony osad po procesie koagulacji, w celu jego odwodnienia, skierowano do procesu filtracji grawitacyjnej na filtrze piaskowym (węzeł IX). W kolejnym V węźle oczyszczania ścieków poprodukcyjnych (rysunek 2), w celu obniżenia wartości wskaźnika zawiesiny ogólnej, zastosowano proces

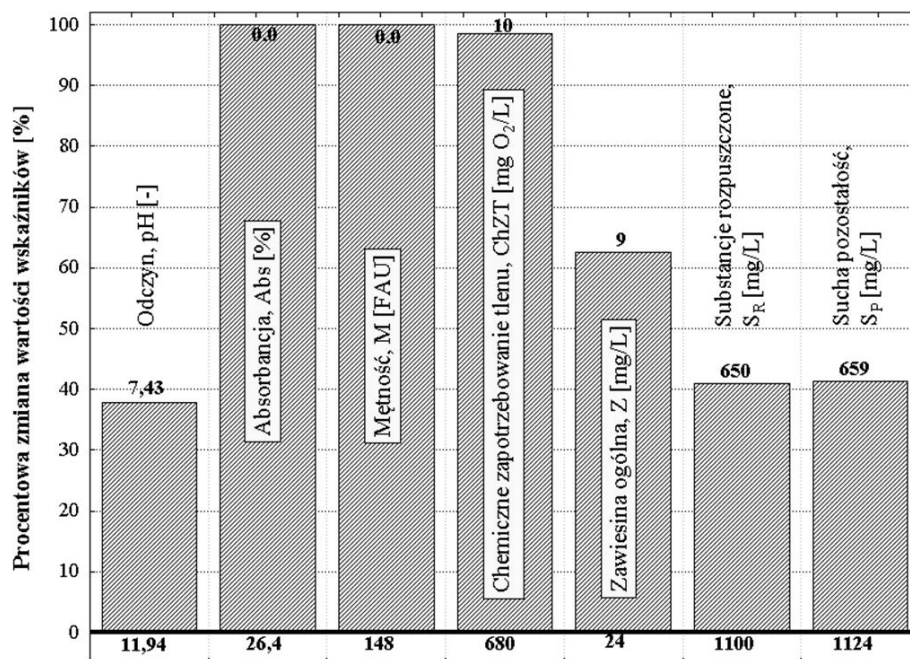
filtracji grawitacyjnej na złożu piaskowym o wysokości roboczej $H=2,0$ m, uziarnieniu $\varphi=0,5\div 1,5$ mm i prędkość przepływu 5 m/h. Nadawa do procesu filtracji grawitacyjnej podana była w ilości $V=20$ dm³. W procesie tym, w stosunku do poprzedzającego go procesu neutralizacji, obniżeniu uległy wartości wskaźników: zawiesiny ogólnej z 38 mg/dm³ do około 10 mg/dm³, mętności z 10 FAU do 2 FAU oraz absorpcji z 1,8% do 0,5%. Również obniżyła się wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu z 190 mg O₂/dm³ do 130 mg O₂/dm³. Łącznie po procesie odolejania, koagulacji, neutralizacji oraz filtracji grawitacyjnej, wartość wskaźnika zawiesiny ogólnej była o około 58%, chemicznego zapotrzebowania tlenu o około 81%, absorpcji oraz mętności o około 98% mniejsza od wartości tych wskaźników w ściekach surowych – wykres 6.



Rys. 6. Procentowa zmiana wartości badanych wskaźników zanieczyszczeń poprodukcyjnych ścieków z Zakładu PREFABET w Redzie po procesie filtracji grawitacyjnej na złożu o wysokości $H=2,0$ m i uziarnieniu $\varphi=0,5\div 1,5$ mm (węzeł V)

Fig. 6. Percentage change of values of investigated parameters in wastewater from PREFABET company in Reda after process of gravitational filtration (bed height $H=2.0$ m and granulation $\varphi=0.5\div 1.5$ mm) (Node V)

Wartość pozostałych wskaźników po procesie filtracji grawitacyjnej uległa nieznacznym zmianom. Zanieczyszczenia stałe w postaci osadu po płukaniu w procesie filtracji grawitacyjnej, w celu odwodnienia, skierowano do procesu filtracji grawitacyjnej na filtrze piaskowym (węzeł IX), będącego odpowiednikiem poletka osadowego – rysunek 2.



Rys. 7. Procentowa zmiana wartości badanych wskaźników zanieczyszczeń poprodukcyjnych ścieków z Zakładu PREFABET w Redzie po procesie sorpcji dynamicznej na złożu o wysokości H=2,0 m i uziarnieniu $\phi=0,6\div 2,0$ mm (węzeł VI)

Fig. 7. Percentage change of values of investigated parameters in wastewater from PREFABET company in Reda after process of dynamic sorption (bed height H=2.0 m and granulation $\phi=0.6\div 2.0$ mm) (Node VI)

Poprodukcyjne ścieki, w postaci filtratu w ilości $V=20$ dm³, po procesie filtracji grawitacyjnej, w celu końcowego doczyszczenia, jak to przedstawiono na rysunku 6, polegającego na obniżeniu wartości wskaźnika substancji rozpuszczonych, skierowano do węzła VI, w którym realizowany był proces sorpcji [2,12,13] w układzie dynamicznym na złożu węgla aktywnego ziarnistego, o wysokości roboczej kolumny sorpcyjnej H=2,0 m, uziarnieniu złoża $\phi=0,6\div 2,0$ mm i prędkość przepływu 5 m/h [14,15]. Po procesie sorpcji dyna-

micznej, w odniesieniu do poprzedzającego go procesu filtracji grawitacyjnej, znacznemu obniżeniu uległy wartości wskaźników: substancji rozpuszczonych z 1401 mg/dm^3 do około 650 mg/dm^3 , suchej pozostałości z 1411 mg/dm^3 do około 659 mg/dm^3 oraz chemicznego zapotrzebowania tlenu z $130 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ do około $10 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.

W aspekcie wszystkich wcześniej przeprowadzonych procesów oczyszczania (odolejanie, koagulacja, neutralizacja, filtracja grawitacyjna oraz sorpcja dynamiczna), wartości zmniejszyły się o około: 41% w przypadku wskaźnika substancji rozpuszczonych oraz suchej pozostałości, 99% odnośnie wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu, 100% w przypadku wskaźników absorbancji oraz mętności – rysunek 7. Wartości pozostałych wskaźników pozostały bez istotnych zmian. Oczyszczony eluat wg przedstawionej technologii może być wykorzystany ponownie w procesie produkcji gazobetonów.

Natomiast filtrat z procesu filtracji grawitacyjnej w węźle IX, zawierający duży ładunek zanieczyszczeń, skierowano ponownie do procesu koagulacji w węźle III. Odwodniony osad z filtracji grawitacyjnej w tym węźle, łącznie z żużlem stanowiącym końcowy produkt procesu spalania [9] w węźle VII, skierowano do procesu solidyfikacji w węźle VIII. Produktem wyjściowym wg zaproponowanego układu są prefabrykaty w postaci płyt oraz kostki typu „Polbruk” [8].

3. Podsumowanie

Przelew z procesu sedymentacji grawitacyjnej odprowadzany obecnie do kanalizacji lub na poletko osadowe zlokalizowane na terenie zakładu nie spełnia norm. Ponadto osad po procesie sedymentacji grawitacyjnej na piaskowym filtrze stanowi aktualnie wtórny odpad składowany w postaci hałdy. Również zwiększone w ostatnich czasie zapotrzebowanie na rynku budowlanym na beton komórkowy powoduje konieczność zwiększenia produkcji, i tym samym powoduje powstanie większej ilości poprodukcyjnych ścieków. Zaproponowana przez Autorów technologia unieszkodliwiania poprodukcyjnych ścieków rozwiązuje przedstawione problemy. Oczyszczając poprodukcyjne ścieki według przedstawionej technologii, osiągnięto obniżenie wartości wskaźników zanieczyszczeń tj. absorbancji, mętności, biochemicznego zapotrzebowania tlenu, ogólnego węgla organicznego oraz ekstraktu eterowego w oczyszczonych ściekach o 100%. Wartość wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu zmniejszyła się o 99%, zawiesiny ogólnej o 63%, natomiast substancji rozpuszczonych i suchej pozostałości o 41%. Oczyszczone w ten sposób ścieki mogą być wykorzystane ponownie w procesie produkcji gazobetonów, natomiast odwodniony osad może być zutyliczowany w procesie solidyfikacji jako dodatek do produkcji płyt oraz kostek typu „Polbruk”.

Literatura

1. **Bartkiewicz B.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2006.
2. **Bartkiewicz B., Piecuch T., Piekarski J.:** *Praktyczne aspekty wydłużenia czasu pracy kolumny sorpcyjnej bez wspomagania oraz z wspomaganiami z poprzedzającym złożem filtracyjnym*. Rocznik Ochrony Środowiska, Tom 2, 2000.
3. **Heidrich Z., Witkowski A.:** *Urządzenia do oczyszczania ścieków – Projektowanie, przykłady obliczeń*. Wydawnictwo Seidel-Przywecki, 2005.
4. **Palica M., Kocurek J.:** *Rozdzielanie zawiesin ciał stałych w cieczach na drodze filtracji z kompresją tworzonego osadu. I. Teoretyczny opis filtracji z równoczesną kompresją osadu*. Rocznik Ochrony Środowiska, Tom 4, 2002.
5. **Palica M., Kocurek J.:** *Rozdzielanie zawiesin ciał stałych w cieczach na drodze filtracji z kompresją tworzonego osadu II. Wyznaczanie parametrów filtracyjnych zawiesin oraz doświadczalna weryfikacja modelu*. Rocznik Ochrony Środowiska, Tom 5, 2003.
6. **Piecuch T.:** *Zarys metod termicznej utylizacji odpadów*. Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, 2006.
7. **Piecuch T.:** *Technika wodno-mułowa – urządzenia i procesy*. Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, 2007.
8. **Piecuch T. i inni:** *Próba możliwości utylizacji odpadowych pyłów drzewnych oraz pyłów lotnych energetyki cieplnej do produkcji betonów*. Ogólnokrajowe Sympozjum na temat: Inicjatywy gospodarcze i legislacyjne w zakresie zarządzania środowiska w aspekcie jego ochrony, Instytut Podstaw Ochrony Środowiska PAN oraz Komitet Inżynierii Środowiska PAN, Kraków, 12÷13.09.1996.
9. **Piecuch T. i inni:** *Spalanie i piroliza odpadów oraz ochrona powietrza przed szkodliwymi składnikami spalin*. Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej, 2002.
10. **Piecuch T., Piekarski J.:** *Coagulation and Sedimentation Processes as the First Node of Technological Installation for Treatment of Wastewater from Timber Processing Plant*. Archives of Environmental Protection, Vol. 31, No. 4, 2005.
11. **Piecuch T., Piekarski J.:** *Analiza wariantów oczyszczania ścieków w Zakładzie Przetwórstwa Drewna Polspan-Kronospan w Szczecinku*. Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej, Seria Inżynieria Środowiska, 2001.
12. **Piekarski J.:** *Metody numeryczne w modelowaniu przebiegu procesu sorpcji*. Seria Monografie Komisji Ekosfery PAN Oddział Gdańsk-Szczecin, 2008.
13. **Piekarski J.:** *Komputerowe obliczanie czasu pracy złoża sorpcyjnego*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej, seria Inżynieria Środowiska, 2005.
14. **Piekarski J.:** *Numeryczne metody monitoringu i analizy korelacji wybranych wskaźników zanieczyszczeń w procesie sorpcji*. Ekologia i Technika, Bydgoszcz, Nr 6, 2007.
15. **Piekarski J.:** *Numeric simulation of selected parameters of the sorption process*. Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 16, No. 2A, Part III, 2007.

Treatment of Industrial Wastewater from Production of Gas Concrete

Abstract

Autoclaved gas concrete is counted to group of light concretes, which volumetric density does not exceed $2\ 000\ \text{kg/m}^3$. There are several methods of production of the typical gas concrete applied in Poland. Components are only domestic mineral materials: binder – cement with the lime or lime itself, aggregate – sand or the mixture of sand with ash or ash from coal burning in power stations; fluffing agent: crumbled aluminum. Reaction of aluminum with calcium hydroxide, coming into being as the result of lime hydration or hydrolysis of cement, causes emission of hydrogen fluffs the mass passing through it and makes possible creation of pores. The air replaces hydrogen in fluffed mass.

At present post-production wastewater from PREFABET in Reda is treated in the system, which is presented in the Figure 1.

The aim of investigations, presented in this paper, was to work out technology of post-production wastewater treatment to the quality of technological water which can be turned back to production process [7].

Results of investigations of basic contamination parameters of raw wastewater from PREFABET Company in Reda coming from autoclaves are presented in Table 1.

There are many methods of industrial wastewater treatment [1,3, 4,5]. Wastewater coming from PRFABET Company were treated under laboratory conditions according to the technology proposed by Authors shown in Figure 2.

Overflow from the process of gravitational sedimentation currently piped off to sewage system or to the sludge drying bet located on the terrain of the company does not meet the standards. Furthermore sediments after process of gravitational sedimentation on filter sand makes up currently secondary waste, stored on a heap. Also demand for gas concrete increasing lately on the construction market causes the necessity to increase production, and at the same time causes creation of larger quantities of post-production wastewater. Technology of post-production wastewater treatment proposed by Authors solves presented problems. Post-production wastewater treated according to proposed technology is characterized by 100% reduction of contamination parameters: absorbance, turbidity, biochemical oxygen demand, total organic carbon and ether extract. 99% of reduction was noted for chemical oxygen demand, 63% for total suspension, and 41% for dissolved substances and dry residues. So treated wastewater may again be used in the process of gas concrete production, while dewatered sediments may be utilized in the process of solidification as the addition to the production of plates and cobble stones.

Periodyczna filtracja wirowa zawiesiny zrzutowej po wirówkach BIRD'a, zawierającej dodatek flokulantu Magnaflog 336

*Michał Palica, Karolina Pęczek, Łukasz Kurowski, Jan Niemirowski
Politechnika Śląska, Gliwice*

1. Wprowadzenie

W artykule dot. filtracji ciśnieniowej [1] stwierdzono, że wskazaną tkaniną do prowadzenia separacji fazowej zawiesiny zrzutowej jest aktualnie używana w Zakładzie Przeróbczym na prasach tkanina PT-912. Ponieważ nie istniały przesłanki, że podczas periodycznej filtracji wirowej należałoby zastosować inną tkaninę, również w opisywanych tu badaniach użyto tkaniny PT-912, z której łatwo można zdejmować placek, a która ma nie tylko relatywnie mały opór hydrauliczny i zapewnia klarowny filtrat, ale charakteryzuje się też dobrymi parametrami mechanicznymi, odpornością chemiczną i możliwością wielokrotnego użycia. Celem niniejszego fragmentu badań było stwierdzenie, czy podczas periodycznej filtracji wirowej zawiesiny zrzutowej przy odpowiednio długich czasach wirowania [13] i przy stosowanych w praktyce przemysłowej simpleksach przyspieszeń (a/g) można uzyskać głębsze odwodnienie, niż podczas filtracji ciśnieniowej, jak również wykazanie, czy dodatek flokulantu Magnaflog 336 [2÷4] w ilości 1 [g/m^3 zaw.] (4 [$mg/4 dm^3$ zaw.] [1]) korzystnie wpływa na głębokość odwodnienia. Zawiesinę zrzutową stanowi ciecz odbierana z wirówki BIRD'a, przy czym do pierwotnej zawiesiny poflotacyjnej dodawany jest flokulantu w ilości 1,5 [g substancji suchej/ $1 m^3$ zawiesiny]. Zatem w niniejszych badaniach do zawiesiny zrzutowej dodawano powtórnie ten sam flokulantu w ilości 1 [g/m^3 zawiesiny]. Używana w Zakładzie Przeróbczym wirówka BIRD'a jest wirówką sedymentacyjną, zapewniającą uzyskanie simpleksu przyspieszeń $a/g = 1118$. Przemysłowe wirówki filtracyjne używane są w zakresie $a/g = 800\div 1000$ [12], zatem planowane badania przewidziano dla znacząco szerszego zakresu a/g , w którym zawierają się zalecane wartości $a/g =$

800÷1118. Należy tu podkreślić, że zasada działania wirówki sedymentacyjnej jest nieco inna, niż filtracyjnej, bowiem po sedymentacji wirowej odprowadzana jest zawiesina zrzutowa (tzw. sedyment), zawierająca najdrobniejsze (mikronowe) frakcje ciała stałego, natomiast po filtracji wirowej przesącz praktycznie nie zawiera takich frakcji i można go przyjąć jako klarowny.

Opis idei działania dekanterów wirowych podano w [5]. Użycie takich dekanterów, najbardziej efektywnych urządzeń do odwadniania zawiesin o relatywnie niskich koncentracjach ciała stałego, powoduje, że w odprowadzanym i zwracanym powtórnie do obiegu przesączu narasta ilość najdrobniejszych ziaren ciała stałego, które bardzo trudno można oddzielić od cieczy. Ponadto zmusza to użytkowników takiego systemu odwadniania do okresowej wymiany cieczy obiegowej tylko z tego powodu, że nie jest ona w pełni klarowna. Natomiast tych najdrobniejszych frakcji wielokrotnie mniej występuje w filtracie po wirówkach filtracyjnych, dzięki czemu filtrat taki może na powrót być zwracany do obiegu, a jedynym uzupełnieniem cieczy obiegowej jest filtrat zawarty w osadzie pofiltracyjnym. Zatem użycie wirówek filtracyjnych ma uzasadnienie techniczne, jednak ze względu na dużą ilość takich wirówek (wynikającą z dużych strumieni zawiesin zrzutowych) oraz wysokie koszty jednostkowe wirówek rozwiązanie takie jest bardzo drogie inwestycyjnie. Istnieją jednak sposoby, by te koszty zmniejszyć, ograniczając liczbę wirówek w układzie odwadniającym. Jednym z nich jest kierowanie odsączu na odstojniki i filtracja wirowa zagęszczonej zawiesiny w znacznie mniejszych ilościach (ciecz klarowna byłaby kierowana powtórnie do obiegu). Innym, ciekawym rozwiązaniem, byłoby modyfikowanie składu ziarnowego w zawieszynie podekantacyjnej. Istnieją tu dwa sposoby takiej modyfikacji: tworzenie aglomeratów ziaren wskutek deponowania zawiesin i flokulacja, bowiem zarówno aglomeracja jak i flokulacja powodują powstawanie większych cząstek ciała stałego w zawieszinach, które wtedy znacznie łatwiej jest filtrować.

Wreszcie można też zaproponować sposoby kombinowane, np. kierowanie zawiesiny podekantacyjnej na dodatkowy odstojnik, dodanie do zawiesiny flokulantu, deponowanie zawiesiny w odstojniku i poddawanie filtracji wirowej zagęszczonej zawiesiny o większych ziarnach ciała stałego, niż pierwotna zawiesina zrzutowa.

Pewnym wariantem takiej metody kombinowanej mogłoby być podawanie zawiesiny zagęszczonej o większych ziarnach na powrót do obiegu zawiesiny kierowanej na wirówki dekantacyjne BIRD'a. Każdy z zaproponowanych tu wariantów wymagałby sprawdzenia doświadczalnego.

2. Cel i zakres badań periodycznej filtracji wirowej

Celem badań było przeprowadzenie testów periodycznej filtracji wirowej zawiesiny zrzutowej z dekantera wirowego BIRD'a, charakteryzującej się drobnym uziarnieniem bez i z dodatkiem flokulantu Magnaflog 336 oraz zebranie dodatkowych informacji związanych ze zmianą wybranych właściwości fizycznych z czasem. Rezultaty testów, przeprowadzonych w zakresie $a/g = 251,3 \div 1786,8$ i czasów wirowania $\tau = 240 \div 1800$ s, zdecydowano opracować w postaci funkcji sprawdzonej dla odwadniania zawiesin flotokonzentratów węgla kamiennego m.in. w [2], [4], [6] i [7]:

$$w_{pl} = \exp \left[A \left(\frac{a}{g} \right)^B \tau^C \right] + D \quad (1)$$

Zdecydowano również, by ilość dodawanego do zawiesiny flokulantu była nieco mniejsza, niż zalecana w [2] i przez [4], a to ze względu na rezultaty badań dotyczące filtracji ciśnieniowej [1], z których wynika, że zmiana własności filtracyjnych zawiesiny dla ilości flokulantu przekraczającej ok. $1,5 \text{ [g/m}^3 \text{ zaw.]}$ jest nieznaczna. Informacjami dodatkowymi, które mogłyby potwierdzić m.in. wnioski zamieszczone w [5], były testy sedymentacyjne [8] i analizy ziarnowe. Zwłaszcza te ostatnie, dokonywane w określonych odstępach czasu od momentu pobrania próbek z obiegu, mogły udowodnić, że na skład ziarnowy separowanej zawiesiny ma wpływ zarówno czas deponowania, jak i ilość dodawanego flokulantu Magnaflog 336. Właściwości fizyczne zawiesiny poddawanej rozdzielaniu, a więc gęstość zawiesiny ρ_z , gęstość filtratu ρ_f , gęstość ciała stałego ρ_s , wilgotność osadu po wirowaniu w_k , zawartość soli w filtracie u_s , wysokość strefy klarownej po sedymentacji h i niektóre inne, niezbędne w obliczeniach wielkości, wyznaczano sposobami opisanymi we wcześniejszych pracach, m.in. w [2] i [5].

3. Wyniki badań i obliczeń

Rezultaty badań zebrano w tabelach pomiarowo-obliczeniowych, zawierających częstość obrotów, simpleks przyspieszeń, czas wirowania, grubość osadu, ilość filtratu, wilgotność osadu i udział masowy ciała stałego w filtracie. Cztery ostatnie wielkości oznaczano niezależnie w każdym z wkładów wirówki, przy czym do analizy użyto trzech najbardziej zbliżonych.

Przykład zbioru danych liczbowych dla liczby obrotów wirówki 3500 [1/min] (co odpowiada $a/g = 1368$) zamieszczono w tabeli 1, przy czym wartości w_{pl}^* obliczono zależnością:

$$w_{pl}^* = \frac{w_{pl}}{1 - w_{pl} \frac{u_s}{1 - u_s}} \quad (2)$$

Tabela 1. Przykład tabeli pomiarowo-obliczeniowej testów filtracji wirowej zawiesiny bez flokulantu dla $(a/g) = 1368$

Table 1. Example of measurement and calculation table of centrifugal filtration tests of suspension without flocculent for $(a/g) = 1368$

Nr testu	Czas wirowania τ [s]	Grubość placka $s \cdot 10^3$ [m]	Ilość filtratu [cm ³]	Wilgotność placka w_{pl} [kg/kg]	Skorygowana wilg. placka w_{pl}^* [kg/kg]	Udział masy soli w filtracie u_s [kg/kg]
1	240	2,7	51,0	0,43596	0,43674	0,0041
		2,5	52,0	0,43686	0,43765	0,0041
		2,3	50,0	0,43698	0,43771	0,0038
		średnia	51,0	0,43660	0,43740	0,0040
2	420	2,5	55,0	0,42966	0,43044	0,0042
		2,2	54,0	0,43016	0,43010	0,0044
		2,3	53,0	0,42928	0,43023	0,0051
		średnia	54,0	0,42970	0,43030	0,0046
3	600	1,5	55,0	0,41871	0,41963	0,0052
		1,7	52,0	0,41796	0,41875	0,0045
		1,5	51,0	0,41823	0,41897	0,0042
		średnia	52,7	0,41830	0,41910	0,0046
4	900	1,5	47,5	0,40592	0,40655	0,0038
		1,7	48,0	0,40599	0,40664	0,0039
		1,5	47,5	0,40609	0,40695	0,0041
		średnia	47,7	0,40600	0,40670	0,0039
5	1200	2,2	46,5	0,39415	0,39484	0,0044
		2,2	48,0	0,39408	0,39478	0,0045
		2,3	47,0	0,39407	0,39482	0,0048
		średnia	47,2	0,39410	0,39480	0,0046
6	1500	2,0	54,0	0,38407	0,38473	0,0045
		2,3	51,0	0,38411	0,38482	0,0048
		1,9	49,5	0,38412	0,38482	0,0047
		średnia	51,5	0,38410	0,38480	0,0047
7	1800	1,9	52,0	0,37511	0,37569	0,0041
		2,0	51,0	0,37520	0,37572	0,0037
		2,0	52,0	0,37530	0,37584	0,0038
		średnia	51,7	0,37520	0,37570	0,0039

Testy takie przeprowadzono dla $a/g = 251.3, 446.7, 698, 1005, 1368$ i 1786.8 i siedmiu czasów wirowania w zakresie $240 \div 1800$ s. Uśrednione wartości w_{pl} dla określonych τ i (a/g) (odrębnie dla zawiesiny bez flokulantu i dla zawiesiny zawierającej ok. $1 \text{ [g/m}^3 \text{ zaw.]} \text{ flokulantu Magnaflog 336}$) użyto do wyrównania zależności (1), zaś rezultaty tych obliczeń (stałe i wykładniki) zestawiono w tabeli 2. Wysokie wartości R uzyskane podczas wyrównywania danych zależnością (1) dla obydwu zawiesin świadczą, że postać tej funkcji w zakresie zmienności parametrów ruchowych wirówki filtracyjnej została dobrana poprawnie, a potwierdzeniem tego są rysunki 1 i 2 dla zawiesiny bez flokulantu i z dodatkiem flokulantu. Można z nich odczytać, że najgłębsze odwodnienie zawiesiny zawierającej ok. $0,045 \text{ [kg ciała stałego/kg zawiesiny]}$ można osiągnąć dla najwyższych (a/g) i τ stosowanych w badaniach, a wilgotność placków wynosi wówczas ok. $37,2 \div 37,6\%$ (dla zawiesiny bez i z dodatkiem flokulantu).

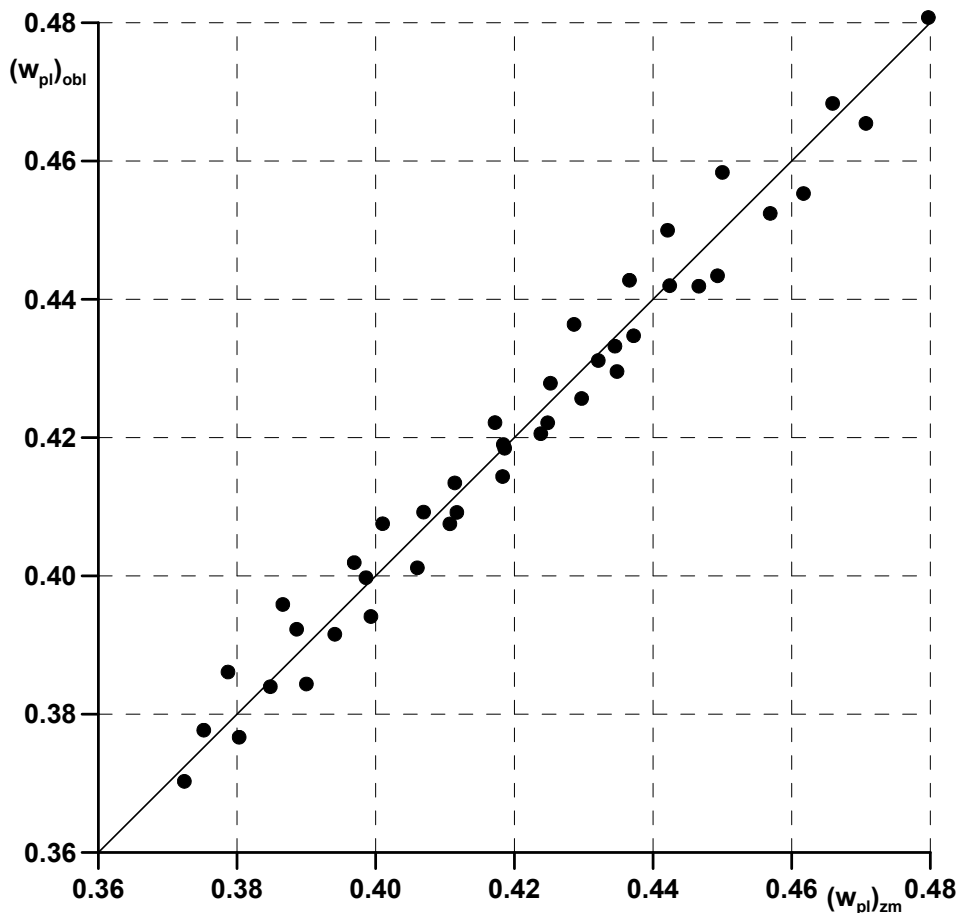
Tabela 2. Zestawienie współczynników liczbowych funkcji

$$w_{pl} = f\left(\frac{a}{g}, \tau\right) = \exp\left[A\left(\frac{a}{g}\right)^B \tau^C\right] + D \text{ dla zawiesiny bez i z dodatkiem flokulantu}$$

Magnaflog 336 w ilości ok. $1 \text{ [g/m}^3 \text{ zawiesiny]}$

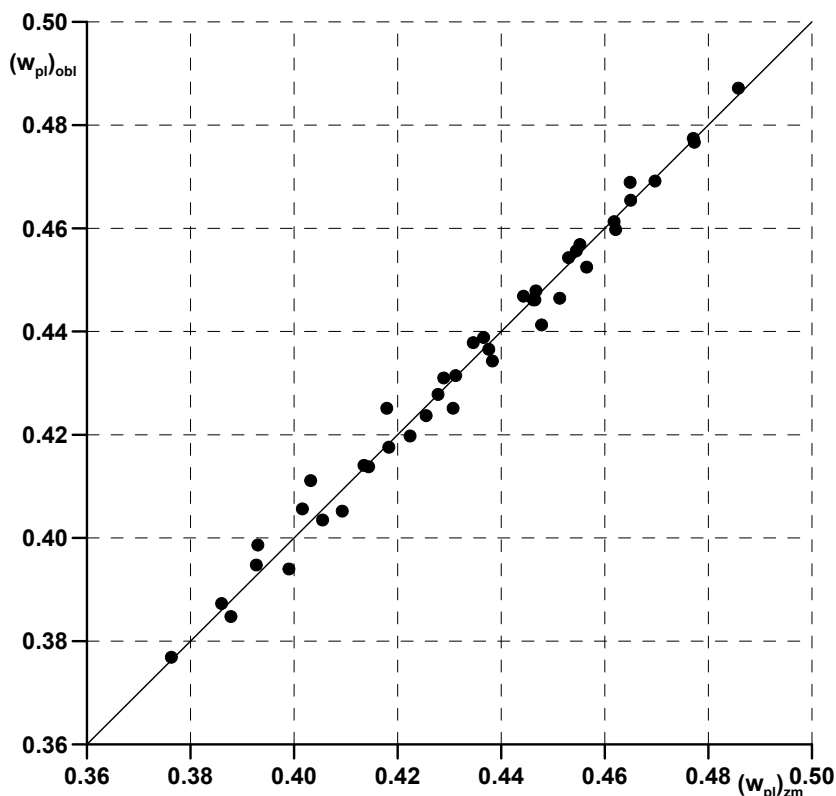
Table 2. List of numerical coefficients of function $w_{pl} = f\left(\frac{a}{g}, \tau\right) = \exp\left[A\left(\frac{a}{g}\right)^B \tau^C\right] + D$ for suspension with and without addition of magnaflog 336 flocculent in dose $1 \text{ [g/m}^3 \text{ of suspension]}$

Parametr	A	B	C	D	n	R
Zawiesina						
bez flokulantu	-0,8761	0,09698	0,1223	-0,2655	42	0,9860
z flokulantem	-0,003598	0,2527	0,2783	-0,4482	42	0,9932



Rys. 1. Porównanie zmierzonych i obliczonych zależnością (1) wartości w_{pi} dla zawiesiny nie zawierającej flokulantu

Fig. 1. Comparison of w_{pi} values for suspension without flocculent measured and calculated using eq. (1)



Rys. 2. Porównanie zmierzonych i obliczonych zależnością (1) wartości w_{pl} dla zawiesiny zawierającej ok. 1 [g flokulantu Magnaflog 336/m³ zawiesiny]
Fig. 2. Comparison of w_{pl} values for suspension with 1 g of Magnaflog 336 flocculent per m³ of suspension measured and calculated using eq. (1)

Bardzo ciekawych danych dostarcza tabela 3, w której podano niektóre informacje związane ze składem ziarnowym dwu zawiesin świeżych, zawiesin deponowanych oraz zawierających dodatek flokulantu w ilości ok. 1 [g/m³ zawiesiny]. Analiza tych danych w większości przypadków wskazuje, że wzrost czasu deponowania zawiesin zmniejsza ilość drobnych ziaren, co wiąże się ze wzrostem średniej arytmetycznej średnicy ziaren. Również dodanie flokulantu powoduje aglomerację cząstek ciała stałego, co w konsekwencji wiąże się z łatwiejszą, w stosunku do zawiesiny bez flokulantu, filtracją. Należy tu jednak zaznaczyć, że w tendencjach tych pojawiały się wyjątki, które nie stosowały się do podanej reguły, a ich przyczyną mogło być zbyt intensywne mieszanie zawiesin w mieszalniku przed pobraniem próbek do analizy ziarnowej. Pełne dane związane z badaniami uziarnienia znajdują się w [6], [9] i [10].

Tabela 3. Zmiana uziarnienia zawiesiny zrzutowej z czasem i po dodaniu flokulantu Magnaflog 336 w ilości ok. 1 [g/m³ zawiesiny]

Table 3. Changes of dump suspension granulation along with the time and after addition of Magnaflog 336 flocculent in dose 1 [g/m³ of suspension]

Rodzaj zawiesiny	Ilość ziaren o średnicy w [%]				(d _{sr}) _{arytm.} [μm]	Pow. rozw. [m ² /cm ³]
	<1[μm]	<5[μm]	<10[μm]	<20[μm]		
Zawiesina I świeża	3,94	53,07	93,95	100,00	5,070	1,89
Zawiesina I po 1 tygodniu stabilizacji	2,17	42,66	68,33	95,41	8,322	1,35
Zawiesina I po 2 tygodniach stabilizacji	2,38	33,08	64,79	96,69	8,423	1,35
Zawiesina I po 5 tygodniach stabilizacji	3,92	27,16	48,67	89,93	9,026	1,34
Zawiesina II świeża	4,51	45,07	87,57	100,00	5,803	1,85
Zawiesina II po 2 tygodniach stabilizacji	3,34	29,96	58,57	91,77	9,748	1,35
Zawiesina II po 6 tygodniach stabilizacji	1,89	22,60	46,10	79,84	12,660	1,07
Zawiesina II po 2 tygodniach stabilizacji z dodatkiem flokulantu Magnaflog 336	2,06	29,86	48,63	82,87	11,806	1,13

Wśród badań dodatkowych były również testy sedymentacyjne, prowadzone w trzech cylindrach o średnicy 30 [mm] i w trzech o średnicy 35 [mm] i wysokości czynnej $h_0 = 700$ [mm]. Wykazały one, że punkt krytyczny sedymentacji osiągany jest dla zawiesiny bez flokulantu po upływie czasu ponad 18000 [s], natomiast dla zawierającej flokulant po czasie nieco krótszym. Przykład przebiegu krzywej sedymentacyjnej w układzie Fausta [8] pokazano na rys. 3 dla zawiesiny II z flokulantem, a skonstruowano go w oparciu o dane pomiarowe zamieszczone w tabeli 4.

Ponieważ równocześnie zachodzi aglomeracja cząstek ciała stałego w wyniku zagęszczania strefy osadu, zmian składu ziarnowego nie można przypisać wyłącznie działaniu flokulantu. Istotne natomiast jest, że po upływie ok. 120 [min] (7200 [s]) granica mętności znacząco się obniża, a ciecz klarowna zawiera minimalną ilość ciała stałego. Można bezpiecznie przyjąć, że poziom granicy mętności opada w tym czasie co najmniej 5-krotnie. W związku z tym, gdyby poddać filtracji szlam posedymentacyjny, zamiast jak w zawiesinie pierwotnej mieć udział ciała stałego $u_z \approx 0,045$, miałby on udział u'_z , który można obliczyć następująco ([11]):

$$u'_z = \frac{1 - w_{pl}}{1 + \frac{1 - w_{pl}}{k} \frac{G_f}{G_s}} \quad (3)$$

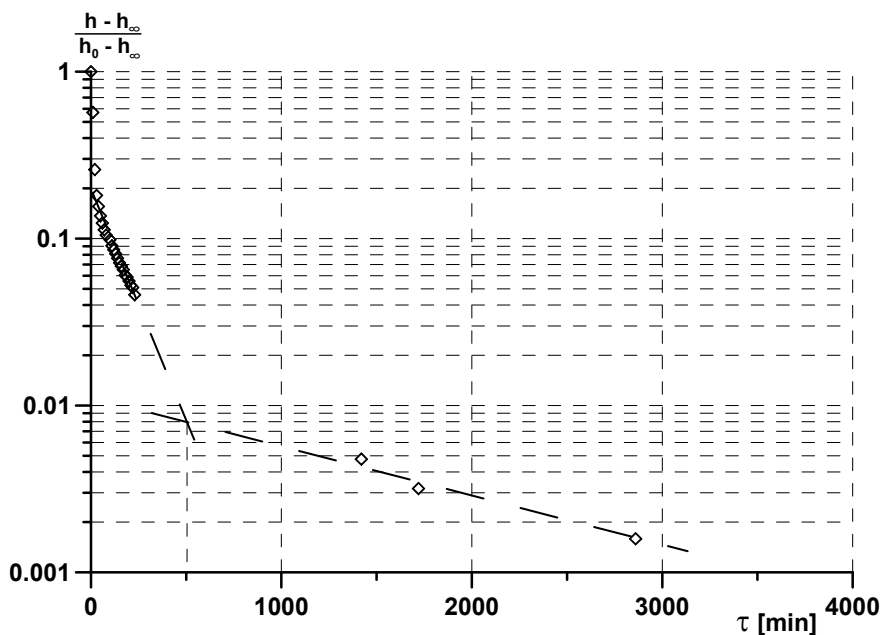
gdzie:

k – krotność zmniejszania ilości zawiesiny zagęszczonej (szlamu) poddawanej rozdzielaniu.

Tabela 4. Zestawienie wyników testów sedymentacyjnych dla zawiesiny zawierającej flokulant Magnaflog 336 w ilości ok. 1 [g/m³ zawiesiny] – przykład

Table 4. Results of sedimentation tests for suspension containing Magnaflog 336 flocculent in dose 1 [g/m³ of suspension] – example

Czas τ [min]	$\ln \frac{h - h_{\infty}}{h_0 - h_{\infty}}$	h [mm]
0	1,000000	700
10	0,570747	430
20	0,259141	234
30	0,181240	185
40	0,155803	169
50	0,136725	157
60	0,124006	149
70	0,112878	142
80	0,104928	137
100	0,098569	133
110	0,090620	128
120	0,085851	125
130	0,081081	122
140	0,076312	119
150	0,071542	116
160	0,068362	114
170	0,065183	112
180	0,060413	109
190	0,058824	108
200	0,055644	106
210	0,052464	104
220	0,050874	103
230	0,046105	100
1420	0,004769	74
1720	0,003180	73
2860	0,001590	72
3160	0,000000	71



Rys. 3. Zredukowana charakterystyka sedymentacji zawiesiny z dodatkiem flokulantu Magnaflog 336 w ilości ok. 1 [g/m³ zawiesiny]

Fig. 3. Reduced characteristics of sedimentation of suspension with addition of Magnaflog 336 flocculent in dose 1 [g/m³ of suspension]

Zależność ta wynika z przekształcenia wzoru na G_f/G_s zamieszczonego w [11]. Ponieważ po odprowadzeniu cieczy klarownej powstałej podczas sedymentacji w pozostałej zawartości zawiesiny ilość ciała stałego się nie zmienia, można oszacować, jaki będzie udział masowy ciała stałego w zawieszynie zagęszczonej. Korzystając z zależności [11]:

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

dla $u_z \approx 0,045$ i $w_{pl} \approx 0,40$ wartość G_f/G_s wyniesie $G_f/G_s = 20,55$.

Podstawiając w zależności (3) $k = 5$ oraz wyliczoną wartość G_f/G_s uzyskuje się:

$$u'_z = \frac{1 - 0,4}{1 + \frac{1 - 0,4}{5} \cdot 20,55} \approx 0,173 \left[\frac{\text{kg c. st.}}{\text{kg zaw.}} \right]$$

Wynika stąd, że odstanie zawiesiny na ok. 2 godz. pozwala zmniejszyć jej ilość co najmniej 5-krotnie, natomiast powstały szlam zagęszczony będzie miał zamiast $u_z \approx 0,045$ [kg c. st./kg zaw.] udział masowy $u'_z = 0,173$ [kg c. st./kg zaw.]. Szlam taki łatwiej ulega aglomeracji i działaniu flokulantu, a także znacznie łatwiej go filtrować.

Testy filtracji wirowej oraz badania pomocnicze wykazały więc, że wstępna separacja sedymentu w odstojniku jest ze wszech miar wskazana, bo pozwala zmniejszyć po 2 godzinnym odstaniu ok. 5-krotnie ilość zawiesiny poddawanej rozdzielowi, zawracać ciecz klarowną do obiegu i filtrować zawieszinę zagęszczoną.

4. Wnioski i podsumowanie

Testy filtracji wirowej zawiesiny zrzutowej bez i z dodatkiem flokulantu Magnaflog 336 po wirówkach BIRD'a wykazały, że taką drogą można odzielić ciało stałe (zawierające ok. 82% węgla) od cieczy i uzyskać filtrat o bardzo dobrej klarowności (który można zawracać do obiegu). Do opisu funkcji wilgotności ciała stałego od simpleksu przyspieszeń (dośrodkowego do ziemskiego) i czasu wirowania można użyć zależności (1), dla stałych A i D oraz wykładników B i C zestawionych w tabeli 2. Funkcje te, oparte na 42 niezależnych testach wirowania (przy czym każdy z testów jest średnią z trzech niezależnych oznaczeń) charakteryzują się bardzo dobrą zgodnością z doświadczeniami. Najkorzystniejsze rezultaty odwodnienia ($w_{pl} = 37,2 \div 37,6\%$) uzyskano dla najwyższych a/g i τ w badaniach ($a/g = 1786,8$ i $\tau = 1800$ [s]). Przyjmując stosowanie w praktyce przemysłowej $a/g = 1000$ oraz $\tau = 600$ [s] należy oczekiwać $w_{pl} = 43,67\%$.

Badania składu ziarnowego wykazały, że zarówno deponowanie zawiesiny pierwotnej, jak i dodawanie do niej flokulantu Magnaflog 336 w ilości ok. 1 [g/m³ zawiesiny] powoduje wzrost średniej średnicy arytmetycznej, a więc sprzyja aglomeracji cząstek ciała stałego, co przekłada się na przyspieszenie procesu rozdziału ([1]). Należy tu dodać, że do pierwotnej zawiesiny flotokonzentratu dodaje się ok. $1,7$ [g flokulantu/1 m³ zawiesiny], zatem powtórne jego dodanie wymaga nieco mniejszej dawki. Nie wszystkie analizy ziarnowe stosowały się do zasygnalizowanej tu prawidłowości, ale wyjątki, które nie stosowały się do podanej reguły, można wyjaśnić nadmierną intensywnością mieszania zawartości mieszalnika, którego pobierano próbki do analizy ziarnowej.

Testy sedymentacyjne wykazały natomiast, że po upływie ok. 2 godzin strefa mętności opada co najmniej 5-krotnie w stosunku do wysokości pierwotnej zawiesiny (jeszcze lepszy efekt uzyskuje się po dłuższym czasie odstania). Pozwala to na zawrót cieczy klarownej do obiegu i filtrację (np. wirową) szlamu posedymentacyjnego, lub skierowanie szlamu do strumienia zawiesiny

pierwotnej podawanej na wirówce BIRD'a. Stanowi to o możliwościach racjonalizacji technologii odwadniania, stosowanej w Zakładzie Przeróbczym, skąd pobierano zawiesinę do badań.

Spis symboli i oznaczeń

Symbols

- A, B, C, D – stałe równania (1)
– constans in Eq. (1)
- G_f – masa filtratu, [kg]
– filtrate mass, [kg]
- G_s – masa ciała stałego, [kg]
– solid phase mass, [kg]
- a – przyspieszenie dośrodkowe, [m/s^2]
– centripetal acceleration, [m/s^2]
- d – średnica, [m]
– diameter, [m]
- g – przyspieszenie ziemskie, [m/s^2]
– acceleration due to gravity, [m/s^2]
- h – wysokość strefy mętności, [m]
– height of a turbidity zone, [m]
- h_0 – wysokość czynna rury sedimentacyjnej, [m]
– active height of a sedimentation tube, [m]
- h_∞ – wysokość strefy mętności po długim czasie, [m]
– height of a turbidity zone after long time, [m]
- n – liczba testów filtracji wirowej
– number of tests of centrifugal filtration
- s – grubość placka, [m]
– cake thickness, [m]
- u_s – udział masowy soli w filtracie, [kg/kg]
– salt mass concentration in filtrate, [kg/kg]
- u_z – udział masowy ciała stałego w zawieszynie, [kg/kg]
– solid phase mass concentration in suspension, [kg/kg]
- u'_z – udział masowy ciała stałego zmodyfikowany zgodnie z (3), [kg/kg]
– modified solid phase mass concentration according to (3), [kg/kg]
- w_{pl} – udział masowy wilgoci w placku, [kg/kg]
– moisture mass concentration in cake, [kg/kg]
- w_{pl}^* – udział masowy wilgoci w placku, zmodyfikowany o zawartość soli, [kg/kg]
– moisture mass concentration in cake modified due to salt content, [kg/kg]
- τ – czas wirowania
– centrifugal time

Indeksy

Subscripts

- f – dotyczy filtratu
– refers to filtrate
- obl – oznacza wartość obliczoną
– refers to a calculated value
- pl – dotyczy placka
– refers to cake
- s – oznacza sól lub ciało stałe
– refers to salt or solid phase
- śr – oznacza wartość średnią
– refers to an average value
- z – dotyczy zawiesiny
– refers to suspension
- zm – oznacza wartość zmierzoną
– refers to a measured value

Literatura

1. **Palica M., Kocy G., Kurowski Ł., Pławecka A.:** *Wpływ zawartości flokulantu Magnaflog 336 na przebieg filtracji ciśnieniowej kopalnianej zawiesiny zrzutowej po wirówkach BIRD'a.* Rocznik Ochrony Środowiska Tom 10, 2008.
2. **Palica M., Grotek A., Gruca M., Niemirowski J.:** Rocznik Ochrony Środowiska Tom 9, 133 2007.
3. Ciba Speciality Chemicals, Zeta i Magnaflog, *Polielektrolity do ścieków komunalnych i przemysłowych.* informacja internetowa, 2006.
4. **Gierczycki A.:** *Informacja z pracy habilitacyjnej: Powstawanie i rozpad agregatów ciała stałego zawieszzonego w cieczy.* Wyd. Pol. Śl., Gliwice 2005.
5. **Palica M., Korcz Ł., Niemirowski J., Szeja W.:** Karbo, 1, 57, 2007.
6. **Pęczek K.:** *Filtracja wirowa zrzutowej zawiesiny kopalnianej zawierającej flokulant.* praca dypl. mag. (do użytku wewnętrznego), Gliwice 2007.
7. **Korcz Ł.:** *Filtracja wirowa zawiesiny zrzutowej po wirówce filtracyjno-sedymentacyjnej.* praca dypl. mag. (do użytku wewnętrznego), Gliwice 2006.
8. **Bandrowski J., Merta H., Ziolo J.:** *Sedymentacja zawiesin. Zasady i projektowanie.* Wyd. II, Wyd. Pol. Śl., Gliwice 2001.
9. **Kocy G.:** *Dobór i ustalenie dawki flokulantu dodawanego do zrzutowej zawiesiny kopalnianej poddawanej filtracji ciśnieniowej.* praca dypl. mag. (do użytku wewnętrznego), Gliwice 2007.
10. **Pławecka A.:** *Modelowanie filtracji zrzutowej zawiesiny kopalnianej zawierającej flokulantu.* praca dypl. mag. (do użytku wewnętrznego), Gliwice 2007.
11. **Kocurek J., Dzido G., Palica M.:** Karbo, 2, 66, 2002.
12. **Piecuch T.:** *Analiza teoretyczna przepływu medium przez modelowe wirówki sito-we.* Monografia P.T.P. No 2, Częstochowa, 1984.
13. **Piecuch T.:** *Równanie czasu przepływu rotacyjnego ścieku przez wirówkę filtracyjną.* Archiwum Ochrony Środowiska PAN, Z. 3÷4, rok 1985.

Batch Centrifugal Filtration of Dump Suspension Containing Magnaflog 336 Flocculant Obtained in the BIRD Centrifuge

Abstract

A course of centrifugal filtration of dump suspension with and without Magnaflog 336 flocculant of concentration 1 g/m^3 susp. was compared in the paper. In both cases the filter cloth PT 912 selected in batch filtration tests was used. Similarly, a flocculant dosage was chosen in additional tests in which an influence of the flocculant amount on pressure filtration was checked. It was proved that practically justifiable dosage should be slightly smaller than abovementioned (1.7 g/m^3 susp.). On basis of 42 tests for suspension without flocculant and 42 tests for suspension containing flocculant, two dependencies describing dewatering intensity (final moisture content in cake) as a function of the acceleration simplex and centrifugation time were found. They are as follows

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

where constants and exponents are given in Tab.2. The dependencies are valid with good accuracy. For most common values of (a/g) and τ used in experiments, and suspension with and without flocculant, the final moisture content of cake was in the range $w_{pl} = 37.2 - 37.6 \%$. Also, what was very important, filtrate was quite clear and could be turned backward to a process line.

Additional experiments, such as PSD analysis and sedimentation tests, proved that the deposition of suspension and addition of flocculant favour agglomeration thus facilitating (accelerating) phase separation. Selected data of PSD analyses performed in the particle size analyser Analysette 22 of Fritsch are gathered in Tab.3. The sedimentation tests proved a decrease of the turbidity zone after 2 hours to such extent that it is possible to reduce the amount of suspension at least 5 times. Roughly calculations indicated that solid phase fraction in post-sedimentation sludge increased from about $u_z = 0.045$ to $u_z = 0.173$. Therefore, such sludge can be easier separated, and moreover (very important), its amount is many times smaller than the amount of inlet suspension. This implies that the initial separation of inlet suspension is strongly advisable. On the other hand, no significant differences between sedimentation with and without addition of Magnaflog 336 flocculant were observed. It seems that the turn-back of clarified liquid to circulation and a supply of sludge from a settling tank to inlet suspension, or alternatively the filtration of sludge after a settling tank should be the relatively cheaper and advisable method of dewatering.

Wykorzystanie reakcji Fentona do ograniczania procesu zagniwania i powstawania siarkowodoru w ściekach komunalnych

*Marcin Dębowski, Marcin Zieliński,
Miroslaw Krzemieniewski, Andrzej Białowiec
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*

1. Wstęp

Obiekty gospodarki komunalnej są źródłem odorów pochodzących między innymi z kwasów tłuszczowych, siarkowych związków organicznych, aldehydów oraz gazów nieorganicznych [6, 12]. Większość odorów powstaje w wyniku rozkładu substancji organicznych z udziałem bakterii beztlenowych. Najważniejszym produktem tych przemian jest siarkowodor (H_2S). W płynących kolektorach ściekach następuje relatywnie szybkie zużycie tlenu na rozkład substancji organicznych i zapoczątkowanie procesów beztlenowych. Jako źródło energii bakterie beztlenowe wykorzystują jony siarczanowe obecne w ściekach, redukując je do jonów siarczkowych, które w postaci H_2S opuszczają środowisko ściekowe powodując uciążliwości zapachowe w środowisku [2, 18]. Ponadto H_2S jest przyczyną korozji betonowych elementów kolektorów ściekowych i urządzeń technologicznych oczyszczalni ścieków. Powodem zapobiegania powstawania i usuwania H_2S jest również fakt, iż stanowi on poważne zagrożenie zdrowia osób zamieszkujących tereny narażone na oddziaływanie tego związku chemicznego [7, 19].

Z punktu widzenia administratora i eksploatatora systemu kanalizacji ściekowej istotna jest wartość NDS (Najwyższe Dopuszczalne Stężenie) H_2S . Stężenie to wynosi 10 ppm dla 8 godzinnego dobowego czasu pracy, co zostało określone w Rozporządzeniu Ministra Pracy i Polityki Socjalnej w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. Oczywiście jest tu obowiązkowe używanie odpowiednich zabezpieczeń dla pracowników eksploatacji sieci kanalizacyjnej.

Ewentualna akceptacja podwyższonego stężenia H_2S dla obsługi sieci, wyposażonej w odpowiedni sprzęt zabezpieczający, nie może jednak nie uwzględniać jego wpływu na osoby postronne, które takiego zabezpieczenia nie mają.

Wydaje, iż w najbliższej przyszłości podobnie jak w innych krajach Unii Europejskiej, powstaną odpowiednie przepisy regulujące i nakazujące skuteczne rozwiązanie problemów uciążliwości zapachowej obiektów gospodarki komunalnej, w tym sieci kanalizacyjnych. Istnieje, zatem uzasadniona konieczność poszukiwania skutecznych i ekonomicznie uzasadnionych technik pozwalających na szybkie eliminowanie nieprzyjemnych zapachów i odorów powstających w wyniku zagniwania w systemach zbierających ścieki. Znalezienie odpowiedniego, wydajnego rozwiązania tego problemu ma duże znaczenie dla społeczności zamieszkujących obszary narażone na ciągłe, bądź okresowe oddziaływanie czynników odorotwórczych. Związane jest to zarówno z komfortem ich życia oraz potencjalną budową bazy turystycznej i rozwojem regionów [6].

Znaczenie podjętej tematyki badawczej opiera się w głównej mierze na określeniu możliwości zastosowania nadtlenu wodoru (H_2O_2) oraz odczynnika Fentona w procesach ograniczania uciążliwości zapachowej obiektów gospodarki ściekowej oraz wyjaśnieniu mechanizmów tej technologii. Prowadzone badania pozwolą na opracowanie i optymalizację nowej, pionierskiej technologii pozwalającej na ograniczeniu lub całkowite wyeliminowanie procesów odorotwórczych w sieciach kanalizacyjnych, zbiornikach bezodpływowych, czy oczyszczalniach ścieków. Głównym celem eksperymentów było określenie, w jakim stopniu zastosowana technologia wpływa na ograniczenie uciążliwości zapachowej i powoduje modyfikację zanieczyszczeń w ściekach oraz skład powstającego biogazu. Zmierzano również do wyselekcjonowania najbardziej skutecznego wariantu ograniczenia uciążliwości zapachowych metodą pogłębianego utleniania. Optymalizacja procesu polegała na doborze rodzaju katalizatora reakcji Fentona, najbardziej skutecznych dawek reagentów chemicznych oraz określeniu czasu reakcji, a tym samym czasu zatrzymania testowanych ścieków w układzie technologicznym.

2. Metodyka badań

Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej z wykorzystaniem modelowych reaktorów beztlenowych. Eksperymenty przeprowadzono w układzie statycznym. Zostały one podzielone na pięć etapów badawczych, które obejmowały doświadczenia zmierzające do określenia wpływu reagentów chemicznych na zmiany parametrów i podatności na zagniwanie testowanych ścieków. Kolejne etapy badań różniły się rodzajem reagentów chemicznych wprowadzanych do układu technologicznego. W zależności od etapu do ścieków dozowano:

- etap I – jony żelaza II w postaci stałej $FeSO_4 \cdot 6H_2O$ oraz nadtlenek wodoru (H_2O_2) w postaci 30% roztworu perhydrołu – odczynnik Fentona

- etap II – jony żelaza III w postaci 40% roztworu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – PIX oraz nadtlenek wodoru (H_2O_2) w postaci 30% roztworu perhydrolu
- etap III – nadtlenek wodoru (H_2O_2) w postaci 30% roztworu perhydrolu
- etap IV – jony żelaza II w postaci stałej $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
- etap V – jony żelaza III w postaci 40% roztworu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – PIX.

Każdy etap badawczy tej części eksperymentu podzielony został na trzy serie technologiczne różniące się między sobą dawkami reagentów chemicznych wprowadzanych do układu. W eksperymencie zastosowano stałą dawkę jonów Fe jako katalizatora procesu pogłębionego utleniania, zmieniano natomiast ilości H_2O_2 . Porcje odczynników zostały dobrane na podstawie dotychczas przeprowadzonych badań oraz na podstawie danych literaturowych [15, 16]. Wykorzystywane w badaniach tej części doświadczenia dawki odczynników chemicznych przedstawione zostały w tabeli 1.

Tabela 1. Stosowane dawki reagentów chemicznych

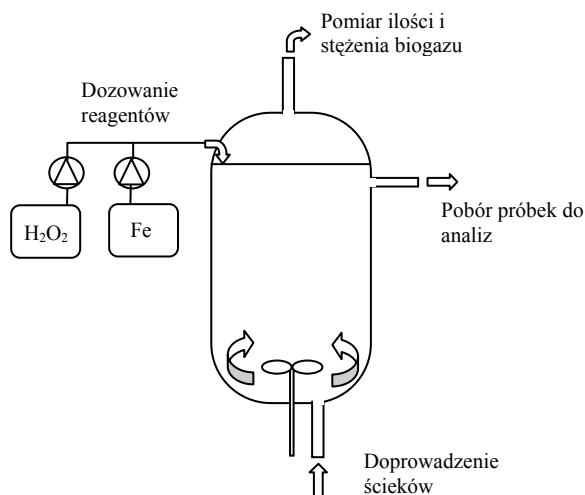
Table 1. Reagent doses used in the experiment

SERIA	ETAP I		ETAP II		ETAP III	ETAP IV	ETAP V
	Fe^{2+} [g/dm ³]	H_2O_2 [g/dm ³]	Fe^{3+} [g/dm ³]	H_2O_2 [g/dm ³]	H_2O_2 [g/dm ³]	Fe^{2+} [g/dm ³]	Fe^{3+} [g/dm ³]
I	0,1	0,5	0,1	0,5	0,5	0,1	0,1
II	0,1	1,0	0,1	1,0	1,0	-	-
III	0,1	2,0	0,1	2,0	2,0	-	-

Badania przeprowadzono przy wykorzystaniu modelowych reaktorów laboratoryjnych wykonanych z tworzywa sztucznego o objętości czynnej 5,5 dm³. W reaktorach zapewnione zostały warunki beztlenowe, które sprzyjały procesom zagniwania i generowania przykrych zapachów. Dzięki komorze termostatującej temperatura utrzymywana była na stałym poziomie 20°C, ograniczony został również dostęp światła. Zastosowano mieszadła mechaniczne, które mieszały ścieki 2 h w ciągu doby. Schemat pojedynczego reaktora przedstawiono na rysunku 1.

Analizowane ścieki wprowadzono do reaktora w ilości 5,5 dm³, na początku cyklu doświadczalnego, a następnie dozowano reagenty chemiczne. W etapach I i II jako pierwsze do masy osadowej wprowadzono założone dawki Fe, a następnie po 10 minutach H_2O_2 w założonym stosunku wagowym Fe do H_2O_2 . W celu równomiernego rozprowadzenia wykorzystanych reagentów chemicznych zawartość reaktorów była mieszana przez okres 2 godzin w ciągu doby, a następnie pozostawiana nieruchomo do przereagowania. Po tym okresie przeprowadzono pierwsze analizy fizyko-chemiczne ścieków oraz badania skła-

du biogazu. Następnie materiał do analiz pobierano raz w ciągu doby. Przerwa w oznaczeniach następowała w momencie zagnicia ścieków.



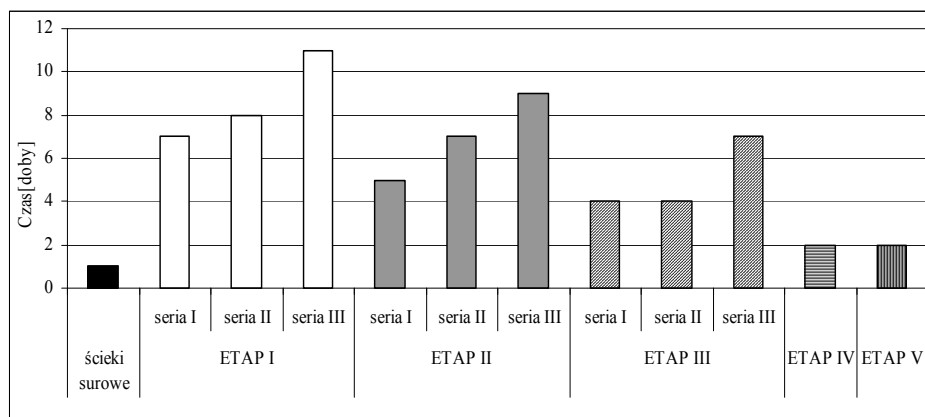
Rys. 1. Schemat budowy reaktora beztlenowego stosowanego w eksperymencie
Fig. 1. Diagram of anaerobic reactor used in the experiment

Pobór próbek ścieków do badań dokonywano bezpośrednio z miejskiej sieci kanalizacyjnej w miejscach gdzie stwierdzono uciążliwość zapachową. Podczas przeprowadzonych badań analizowano zmiany następujących wskaźników ścieków i biogazu: potencjał utleniająco-redukujący, ogólny węgiel organiczny (OWO), podatność ścieków zagniwanie, zawartość H_2S w biogazie.

3. Wyniki badań

Stwierdzono, iż testowane w badaniach ścieki surowe pochodzące z miejskiej sieci kanalizacyjnej w warunkach eksperymentu zagniły już pierwszego dnia. Najdłuższy okres, w którym nie następowało zagniwanie testowanych ścieków komunalnych zanotowano w przypadku wprowadzenia do reaktora $0,1 \text{ g Fe}^{2+}/\text{dm}^3$ oraz $2,0 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$. W tym przypadku ścieki nie zagniwały przez okres 11 dni (rysunek 2). Zastosowanie niższych dawek H_2O_2 spowodowało ograniczenie tego okresu do 6 dni w serii I oraz 8 dni w serii II tej części eksperymentu. Istotnie niższy efekt technologiczny stwierdzono gdy katalizatorem reakcji Fentona były jony Fe^{3+} . Układ utleniający $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ pozwolił w przypadku zastosowania najwyższych dawek reagentów na zahamowanie procesu zagniwania ścieków przez okres 9 dni (rysunek 2). Zastosowanie jedynie H_2O_2 w trzecim etapie badań pozwoliło na zatrzymanie procesu zagniawa-

nia ścieków komunalnych przez okres 4 dni w przypadku stosowanych dawek w zakresie $0,5 \div 1,0 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$. Najwyższa testowana dawka utleniacza zapewniła 7 dniowy okres, w którym ścieki nie zagniyały. Dozowanie do reaktorów beztlenowych jedynie soli Fe^{2+} oraz Fe^{3+} nie pozwoliło na osiągnięcie wysokiego efektu końcowego. W tych wariantach eksperymentu ścieki zagniyały po 2 dniach zatrzymania w układzie technologicznym (rysunek 2).

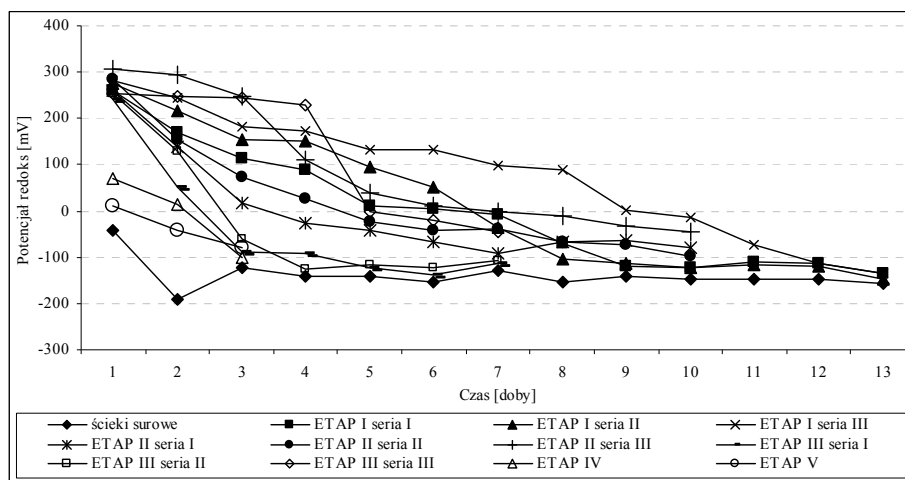


Rys. 2. Czas zagnicia ścieków w zależności od zastosowanego wariantu technologicznego

Fig. 2. Time of sewage digestion depending on experimental variant

Zastosowany w doświadczeniu układ reagentów chemicznych miał również bezpośredni wpływ na wartość potencjału utleniająco-redukującego. W ściekach surowych już pierwszego dnia po umieszczeniu ich w warunkach beztlenowych nastąpił spadek wartości tego wskaźnika do poziomu $-42,3 \text{ mV}$. W kolejnych dniach eksperymentu notowane wartości tego parametru mieściły się w zakresie od $-123,9 \text{ mV}$ do $-192,4 \text{ mV}$ (rysunek 3). Zastosowanie odczynnika Fentona w układzie $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ spowodowało istotne ograniczenie tempa spadku potencjału utleniająco-redukującego. Wprowadzenie do ścieków najwyższej dawki reagentów pozwoliło na utrzymanie wartości tego wskaźnika w zakresie od $280,3 \text{ mV}$ pierwszego dnia do $1,3 \text{ mV}$ dziewiątego dnia eksperymentu. Dłuższy czas zatrzymania ścieków w układzie spowodował spadek wartości tego parametru poniżej 0 mV . W serii I i II tej części doświadczenia dodatnie wartości potencjału utleniająco-redukującego notowano przez sześć dni zatrzymania w układzie doświadczalnym (rysunek 3). Zastosowane w etapie drugim rozwiązanie technologiczne wykorzystujące układ pogłębionego utleniania $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ również pozwoliło na wydłużenie czasu spadku potencjału utleniająco-redukującego w stosunku do ścieków surowych. Stwierdzono jednak niższe efekty w porównaniu

z notowanymi w etapie I. Najwyższą wydajność uzyskano w serii III, gdy do ścieków wprowadzono najwyższe dawki reagentów chemicznych. Powstanie warunków redukcyjnych w układzie hamowane było w tym przypadku przez okres 5 dni. Zastosowanie dawek reagentów na poziomie 0,1 g Fe³⁺/dm³ oraz 0,5 g H₂O₂/dm³ umożliwiło skuteczne utrzymanie potencjału utleniająco-redukującego na poziomie wartości dodatnich przez okres 3 dni, a dozowanie 0,1 g Fe³⁺/dm³ oraz 1,0 g H₂O₂/dm³ przez 4 dni (rysunek 3). Testowanie jedynie H₂O₂ nie pozwoliło na uzyskanie porównywalnych efektów z układami Fe/H₂O₂. Dawki utleniacza testowane w serii I i II hamowały procesy redukcyjne jedynie przez okres 2 dni. Natomiast zastosowanie 2,0 g H₂O₂/dm³ pozwoliło na utrzymanie wartości potencjału utleniająco-redukującego powyżej zera przez 4 dni. Niskie efekty technologiczne stwierdzono również, gdy do reaktorów wprowadzono jedynie jony Fe²⁺ i Fe³⁺ (rysunek 3).

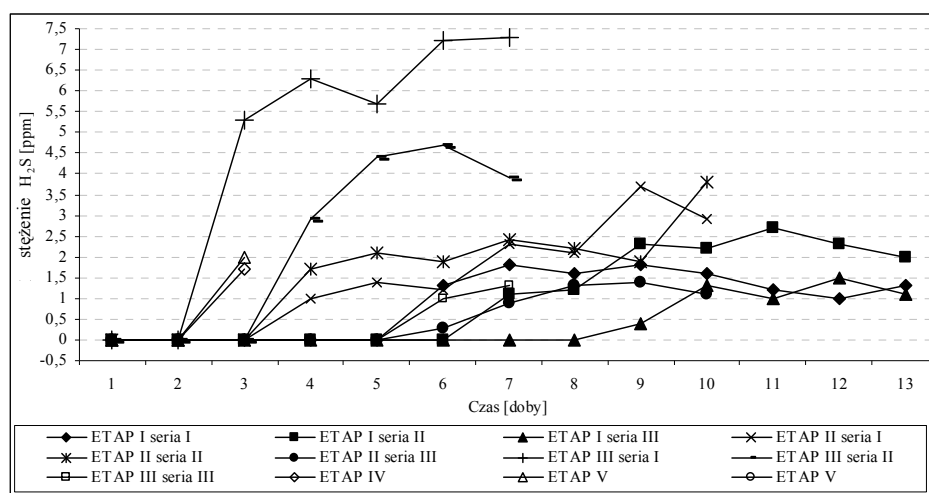


Rys. 3. Zmiany wartości potencjału utleniająco-redukującego w zależności od stosowanego wariantu eksperymentu

Fig. 3. Changes of redox potential values depending on experimental variant

W trakcie eksperymentu kontrolowano również czas pojawienia się i stężenie H₂S w powstającego podczas beztlenowego rozkładu zanieczyszczeń zawartych w ściekach. W ściekach surowych notowane stężenia H₂S mieściły się w zakresie 5,6÷64 ppm. Gaz ten pojawiał się w ściekach niepreparowanych od drugiego dnia zatrzymania w warunkach beztlenowych. W odniesieniu do ograniczania powstawania H₂S najbardziej skuteczna okazała się klasyczna reakcja Fentona. W okresie 8 dni nie notowano H₂S w biogazie ścieków, do których wprowadzono najwyższe dawki układu Fe²⁺/H₂O₂. Dla porównania

zastosowanie analogicznych stężeń jonów Fe^{3+} oraz H_2O_2 w etapie drugim inhibowało proces wytwarzania H_2S jedynie przez 5 dni zatrzymania w układzie technologicznym. Najniższa stosowana dawka reagentów hamowała proces powstawania H_2S przez okres 5 dni w etapie I i okres 3 dni w II etapie eksperymentu. Po tym okresie notowane stężenia siarkowodoru w biogazie w obu przypadkach nie przekraczały 4,0 ppm. W serii I, III części doświadczenia zastosowanie dawki $0,5 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ umożliwiło dezaktywację procesu tworzenia H_2S przez okres 2 dni, następnie notowane stężenia tego gazu wynosiły od 5,3 ppm do 7,3 ppm. Podobnie przez dwa dni nie notowano H_2S w gazie powstającym w reaktorach, w których umieszczono ścieki preparowane jedynie solami żelaza. Wzrost efektu w etapie III obserwowano wraz ze zwiększaniem dawki utleniacza dozowanej do testowanych ścieków.

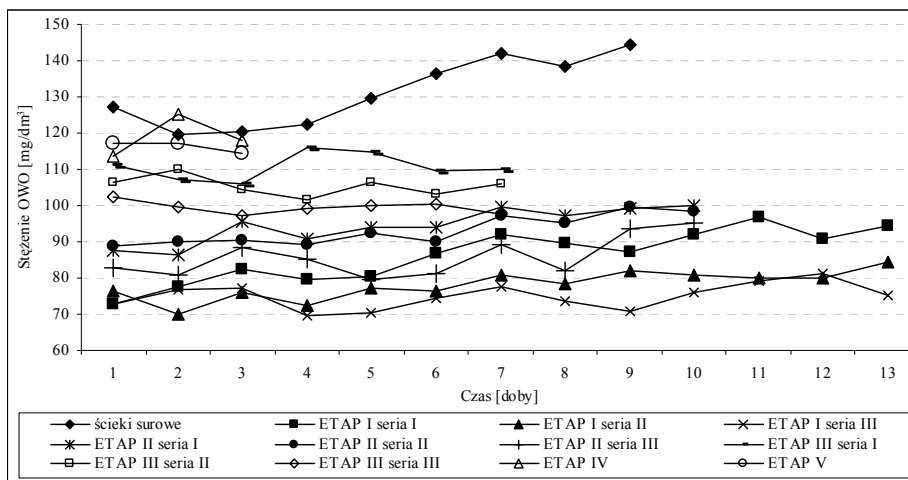


Rys. 4. Zmiany stężenia H_2S w powstającym biogazie w zależności od stosowanego wariantu eksperymentu

Fig. 4. Changes of H_2S concentration in generated biogas depending on experimental variant

Zastosowanie techniki pogłębionego utleniania w I i II etapie eksperymentu spowodowało istotne zmniejszenie stężenia związków organicznych w ściekach. Średnie stężenie OWO w ściekach surowych kształtowało się na poziomie od $119,6 \text{ mg}/\text{dm}^3$ do $144,6 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (rysunek 5). Wykorzystania w procesie układu utleniającego $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ pozwoliło na ograniczenie tego parametru do wartości mieszczącej się od $72,9 \text{ mg}/\text{dm}^3$ w serii III do $76,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$ w serii II już po pierwszej dobie zatrzymania ścieków w układzie.

Istotne ograniczenie związków węgla stwierdzono również w etapie II. Zastosowanie reagentów w ilości 0,1 g $\text{Fe}^{3+}/\text{dm}^3$ oraz 2,0 g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ umożliwiło uzyskanie zmniejszenia wartości OWO do poziomu mieszczącego się w granicach 79,8–95,1 mg/dm³. Nieznacznie niższe efekty technologiczne uzyskano w serii I i serii II tego etapu badań (rysunek 5). Niskie efekty technologiczne związane z ograniczaniem stężenia związków organicznych w ściekach w stosunku do układów pogłębionego utleniania stwierdzono zarówno w przypadku, gdy testowano jedynie H_2O_2 oraz jony Fe jako jedyny element modyfikujący jakość badanych ścieków (rysunek 5).



Rys. 5. Zmiany wartości OWO w zależności od stosowanego wariantu eksperymentu
 Fig. 5. Changes of TOC values depending on experimental variant

4. Dyskusja

Dane literaturowe potwierdzają przydatność reakcji Fentona oraz H_2O_2 do rozkładu związków organicznych, degradacji substancji toksycznych, usuwania barwy oraz higienizacji [4, 11, 13, 20, 22]. Istnieją również doniesienia opisujące wykorzystanie tego układu pogłębionego utleniania do ograniczania uciążliwości odorowej.

Przykładem są doświadczenia przeprowadzone w USA, które potwierdzają możliwość wykorzystania H_2O_2 do redukcji przykrego zapachu osadów ściekowych, powodowanego przez H_2S [14]. Zastosowanie perhydrofluorku okazało się bardzo skutecznym i tanim rozwiązaniem tego problemu. Porównywano również wpływ innego, silnego utleniacza KMnO_4 na zmianę stężenia siarkowodoru w osadach. Uzyskane wyniki wskazują jednoznacznie na zdecydowanie

większą skuteczność nadtlenu wodoru. Dla tych samych stężeń środka utleniającego H_2O_2 powodował spadek H_2S o 87÷99%, zaś KMnO_4 zaledwie o 38÷68%. Dodatkowym atutem przemawiającym za stosowaniem perhydrołu jest znacznie niższa cena tego odczynnika chemicznego. Opisaną metodę zastosowano z pełnym powodzeniem, w skali technicznej na oczyszczalni ścieków w Orlando na Florydzie [14].

Możliwość zastosowania reakcji pogłębionego utleniania w procesach ograniczania uciążliwości zapachowej w obiektach gospodarki komunalnej związane jest z ich charakterystyką i mechanizmem działania [3, 4]. Szczególnie zasadnym rozwiązaniem wydaje się zastosowanie reakcji Fentona w zarówno w układzie $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, jak i $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Nadtlenek wodoru oraz tworzone podczas katalitycznej reakcji wolne rodniki hydroksylowe zapobiegają powstawaniu siarkowodoru, natomiast sole żelaza wiążą go i skutecznie usuwają. Reagenty te nie wpływają na zmianę charakteru ścieków i nie powodują wzrostu ich toksyczności [8, 21]. Dzięki ich zastosowaniu ścieki dopływające do oczyszczalni, nie docierają tam, jako środowisko anaerobowe. Natomiast fakt utrzymania ścieków jako środowiska co najmniej anoksycznego, czyli bez uaktywnionych procesów gnilnych, pozwala na uniknięcie ujemnego wpływu na osad czynny – powstawanie siarkowych bakterii nitkowatych (*Beggiatoa*, *Thiohrtix*).

W prezentowanych badaniach porównano sprawność H_2O_2 , jonów Fe^{2+} , Fe^{3+} oraz układów pogłębionego utleniania $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ w ograniczaniu procesów wpływających na powstawanie uciążliwości zapachowych. Eksperymenty dowiodły, iż najbardziej skutecznym rozwiązaniem technologicznym było zastosowanie reakcji Fentona katalizowanej jonami Fe^{2+} . Dotyczyło to wszystkich analizowanych parametrów ścieków. Jony Fe^{2+} są najpopularniejszym i powszechnie stosowanym czynnikiem intensyfikującym procesy powstawania rodników w reakcji Fentona [9]. Uzyskanie wyższej skuteczności związanej zarówno z hamowaniem powstania warunków redukcyjnych, ograniczaniem tworzenia siarkowodoru, czy zmniejszeniem stężeń substancji organicznych w ściekach w przypadku zastosowania soli Fe^{2+} mogło być wynikiem szybszego i bardziej wydajnego tempa tworzenia wolnych rodników hydroksylowych (OH^\bullet). Stwierdzono bowiem, iż wprowadzenie do układu technologicznego jonów Fe^{2+} warunkuje szybki i jednostopniowy przebieg reakcji Fentona. [15, 23].

W drugim etapie badań jako katalizator reakcji Fentona wykorzystano jony żelaza Fe^{3+} , których źródłem był $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. W tej części doświadczenia stwierdzono niższe efekty końcowe, co może być związane z faktem, iż proces powstawania rodników przy zastosowaniu Fe^{3+} jest dwustopniowy, czego skutkiem jest wydłużenie czasu reakcji [1, 5, 10]. Jako pierwsza zachodzi powolna reakcja pomiędzy jonami Fe^{3+} i H_2O_2 , a dopiero następnie typowa reakcja Fentona pomiędzy wytworzonymi jonami Fe (II) i H_2O_2 . Na ogół tempo reakcji z udziałem jonów Fe^{3+} jest znacznie niższe, chociaż brak w tej kwestii pełnej zgodności

wśród badaczy [17, 23]. Z pewnością jednak w przypadku stosowania jonów Fe^{3+} szybkość reakcji limitowana jest prędkością powstawania jonów Fe^{2+} .

5. Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone eksperymenty udowodniły, iż najskuteczniejszą metodą hamowania procesów prowadzących do powstania siarkowodoru w środowisku ścieków jest zastosowanie układu pogłębionego utleniania $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Wykorzystanie klasycznej reakcji Fentona okazało się najbardziej wydajne pod względem hamowania procesu powstania warunków redukcyjnych, ograniczaniem tworzenia siarkowodoru, czy zmniejszeniem zawartości substancji organicznych w ściekach. Zastosowanie tej technologii może wpływać bezpośrednio na ograniczenie lub całkowite wyeliminowanie uciążliwości zapachowej obiektów gospodarki komunalnej. Niższe efekty technologiczne zanotowano w wariancie, gdy do ścieków dozowano jony Fe^{3+} oraz H_2O_2 . Niezależnie od faktu czy katalizatorem procesu powstawania rodników były jony Fe^{2+} czy Fe^{3+} końcowy efekt technologiczny zależał bezpośrednio od dawki H_2O_2 i rósł proporcjonalnie do zwiększającej się ilości utleniacza w układzie. Uzyskane wartości parametrów kontrolowanych podczas doświadczenia udowadniają, iż wprowadzenie do ścieków jedynie soli Fe nie wpłynie wydajnie na ograniczenie procesów zagniwania ścieków, powstawania siarkowodoru i generowania uciążliwych zapachów. Ograniczone efekty, w stosunku do układów $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$, można uzyskać gdy do układu wprowadzony zostanie H_2O_2 jako jedyny czynnik wpływający na jakość preparowanych ścieków.

Literatura

1. **Aplin R., Feitz A. J., Waite T. D.:** *Effect of Fe (III) – ligand a properties on effectiveness of modified photo – Fenton processes.* Wat. Sci. Tech., 44, 23÷30, 2001.
2. **Boon A. G., Vincent A. J., Boon K. G.:** *Avoiding the problems of septic sewage.* Wat. Sci. Tech., 37, 223÷231, 1998.
3. **Casero I., Sicilia D., Rubio S., Perez - Bendito D.:** *Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent.* Wat. Res., 31, 1985÷1995, 1997.
4. **Chamarro E., Marco A., Esplugas S.:** *Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability.* Wat. Res., 35, 1047÷1057, 2001.
5. **Contreras S., Rodriquez M., Chamarro E., Esplugas S., Casado J.:** *Oxidation of nitrobenzene by O_3/UV : the influence of H_2O_2 and Fe (III). Experiences in a pilot plant.* Wat. Sci. Tech., 44, 39÷46, 2001.
6. **Dębowski M., Zieliński M., Krzemieniewski M.:** *Możliwość wykorzystania odczynnika Fentona w procesach usuwania uciążliwości zapachowych powstających w sieciach kanalizacyjnych i zbiornikach bezodpływowych.* Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 2, 19÷23, 2006.

7. **Duan H., Lawrence C.C. Koe, Rong Y., Xiaoge C.:** *Biological treatment of H₂S using pellet activated carbon as a carrier of microorganisms in a biofilter.* Wat. Res., 40, 2629÷2636, 2006.
8. **Eckenfelder W. W., Englande A. J.:** *Innovative biological treatment for sustainable development in the chemical industries.* Wat. Sci. Technol., 38, 111÷115, 1998.
9. **Guard M. D., Lin S. S.:** *Hydrogen peroxide/iron oxide – induced catalytic oxidation of organic compounds.* Wat. Sci. Tech. Water Supply, 1, 131÷138, 2001.
10. **Herrera F., Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V.:** *Photochemical decoloration of remazol brilliant blue and uniblue A in the presence of Fe³⁺ and H₂O₂.* Environ. Sci. Technol., 33, 3145÷3151, 1999.
11. **Huang Y. – H., Chen C. – C., Huang G. – H., Chou S. – S.:** *Comparison of a novel electro – Fenton method with Fenton's reagent in creating a highly contaminated waste – water.* Wat. Sci. Tech., 43, 17÷24, 2001.
12. **Islam N.A., Hanaki K., Matsuo T.:** *Fate of dissolved odorous compounds in sewage treatments plants.* Wat. Sci. Tech., 38, 337÷344, 1998.
13. **Kosaka K., Yamada H., Shishida K., Echigo S.:** *Evaluation of the treatment performance of a multistage ozone/hydrogen peroxide process by decomposition by – products.* Wat. Res., 35, 3587÷3594, 2001.
14. **Krzemieniewski M., Dębowski M., Janczukowicz W., Pesta J.:** *Effect of sludge conditioning by chemical methods with magnetic field application.* Pol. J. Environ. Stud., 12, 595÷605, 2003.
15. **Krzemieniewski M., Dobrzyńska A., Janczuowicz W., Pesta J., Zieliński M.:** *Wpływ stałego pola magnetycznego na proces generowania rodników hydroksylowych.* Chemik, 1, 12÷15, 2002.
16. **Krzemieniewski M., Zieliński M., Bednarski W., Plodzień T.:** *Badanie skuteczności podczyszczania ścieków mleczarskich metodą pogłębiozonego utleniania.* Przegląd Mleczarski. 11, 266÷369, 2000.
17. **Murphy A. P., Boegli E. J., Price M. K., Moody C. D.:** *A Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions.* Environ. Sci. Technol., 23, 166÷169, 1989.
18. **Nowak J., Matusiak P., Majewska-Nowak K.:** *Dezodoryzacja w gospodarce komunalnej.* Ekotechnika, 36, 33÷39, 2005.
19. **Onkal-Engin G., Demir I., Engin S. N.** *Determination of the relationship between sewage odour and BOD by neural networks.* Environmental Modelling & Software, 20, 843÷850, 2005.
20. **Park T. J., Lee K. H., Jung E. J., Kim C. W.:** *Removal of refractory organics and color in pigment wastewater with Fenton oxidation.* Wat. Sci. Technol., 39, 189÷192, 1999.
21. **Plant L., Jeff M.:** *Hydrogen peroxide: a potent force to destroy organics in wastewater.* Chemical Engineering, 101, 16÷25, 1994.
22. **Rivas F. J., Beltran F. J., Frades J., Buxeda P.:** *Oxidation of P – hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent.* Wat. Res., 35, 387÷396, 2001.
23. **Xu Y.:** *Comparative studies of the Fe^{3+/2+} - UV, H₂O₂- UV, TiO₂-UV/vis systems for the decolorization of a textile dye X-3B in water.* Chemosphere, 43, 1103÷1107, 2001.

Fenton Reaction Influence on the Reduction of H₂S Generated and Putrefaction of Municipal Wastewater

Abstract

Hydrogen sulphide (H₂S) gas is typically formed in sewage collection systems that are conducive to creation of septic conditions. Collection systems in warm climates that have a flat grade or do not have the flow-through velocities (minimum two feet per second) to prevent the stagnation of fluid, allow the septic conditions to occur. In general, septic conditions occur when bacteria use all of the available oxygen while decomposing organic matter in wastewater for energy. Sewers with low velocities encourage the growth of anaerobic bacteria in a slime layer coating the sewer. These bacteria reduce sulphur compounds such as sulphate (SO₄), thereby producing sulphites (SO₂). These compounds occur naturally in domestic sewage but also can be concentrated in industrial waste streams. One of the more frustrating problems of H₂S development from domestic and industrial wastewaters in collection systems is odours. Odour problems often are resolved by chemical addition. Chlorine compounds such as bleach, sodium hypochlorite, calcium hypochlorite and ferric chloride are examples of chemicals that are effective in controlling H₂S in wastewater collection systems.

The aim of the study was to determine the possibility of the application of advanced oxidation process with Fenton's reagent to the reduction of nuisance of H₂S generated at putrefaction of municipal sewage. The experiment was performed at the laboratory scale. Carbon compounds transformations were observed, redox potential, H₂S concentration in biogas, and rate of purification were determined.

Investigations were conducted in five phases, on laboratory-scale experimental anaerobic reactor at the temperature of 20°C. The research phases varied with the type of chemical reagents supplied to the technological system. Depending on the experimental phase different substances were dosed to the analysed sewage. Ions of Fe²⁺, Fe³⁺, H₂O₂, and advanced oxidation systems Fe²⁺/H₂O₂ and Fe³⁺/H₂O₂ were used in the experiment.

Experimental system revealed the significance of coagulation, oxidation and advanced oxidation on deodorization of tested wastewater. Technology of reduction of H₂S nuisance, generated at putrefaction of municipal sewage, based on advanced oxidation, allowed to obtain effective final results in relation to all analysed parameters. The most effective reduction of odours nuisance was obtained with classic Fenton reaction. An increase of the efficiency correlated with the increase of oxidant H₂O₂ doses. The dosage of 0.1 g Fe²⁺/dm³ and 2 g H₂O₂ caused sewage putrefaction after 11 days. Sewage putrefaction in control sample was observed after 24 hours. Application of advanced oxidation process was more effective method than other methods tested in the experiment. The final results of sewage preparation were far better than results observed at hydrogen peroxide, Fe²⁺ or Fe³⁺ ions application alone. Presented method of odours reduction for the sake of the obtained results, easy operation, chemical reagents accessibility and economical reasons can become alternative technology of reduction of nuisance of H₂S generated at putrefaction of municipal wastewater.

Wpływ zawartości flokulantu Magnaflog 336 na przebieg filtracji ciśnieniowej kopalnianej zawiesiny zrzutowej po wirówkach BIRD'a

*Michał Palica, Gracjan Kocy, Łukasz Kurowski, Anna Pławecka
Politechnika Śląska, Gliwice*

1. Wprowadzenie

Przedstawione w publikacjach [1] i [2] wyniki badań filtracji ciśnieniowej i periodycznej filtracji wirowej zawiesiny zrzutowej po przeróbce mechanicznej (wzbogacaniu) węgla, oparte o rezultaty prac [3÷5], pozwoliły ustalić, że separacja fazowa zachodzi zgodnie z modelem filtracji osadowej i tworzeniem placka ściśliwego [6]. Rezultaty te dotyczyły zawiesin bez i z dodatkiem flokulantów Magnaflog 156, 333, 336 i 919, a zostały uzyskane dla szeregu tkanin krajowych i importowanych. Najkorzystniejsze rezultaty filtracji ze względu na klarowność filtratu, opory hydrauliczne i łatwość zdejmowania osadu z tkaniny uzyskano dla tkaniny fińskiej 71-2183. Tkanina ta ma jednak wyższy koszt jednostkowy od krajowych tkanin PT-912 i PT-2038 s, dlatego w badaniach nad wpływem ilości flokulantu na filtrowalność zawiesiny zrzutowej stosowano wymienione tkaniny krajowe, które mają niewiele wyższe opory od R_p tkaniny 71-2183 ([1], tab. 6). Drugim założeniem przyjętym w niniejszych badaniach było użycie flokulantu Magnaflog 336, który dla zawiesiny zrzutowej został przetestowany i dobrany ilościowo przez wyspecjalizowaną firmę [7]. Dane z prac [1÷5] wskazują, że rezultaty testów filtracji ciśnieniowej dla flokulantów Magnaflog 156, 333, 336 i 919 przy użyciu tej samej dawki niewiele się różnią, co wskazywało, by w badaniach wpływu ilości flokulantu na filtrowalność zawiesiny zrzutowej użyć zalecanego flokulantu Magnaflog 336. Stąd można było ograniczyć badania dla spotykanych w praktyce ciśnień filtracji w testach filtracji ciśnieniowej i liczby obrotów oraz czasów wirowania w testach periodycznej filtracji wirowej dla używanych podczas separacji tkanin

(PT-912 i PT-2038 s) i flokulantu Magnaflog 336w zakresie zbliżonym do zaleceń producenta. Podał on dla zawiesiny zrzutowej flotokonzentratu wskaźnik równy 0,07 kg flokulantu na 1000 kg ciała stałego, przy czym flokulant winien być dodawany w formie żelu o stężeniu 0,1%. Biorąc pod uwagę, że zawartość ciała stałego w zawieszynie zrzutowej poddanej rozdzielności waha się wokół $u_{Az} \approx 0,045$ [kg c.st/kg zaw], można określić dawkę flokulantu w przeliczeniu na suchą substancję, zalecaną przez producenta w następujący sposób:

$$\frac{0,07 \text{ [kg such. flok.]}}{1000 \text{ [kg c. st.]}} \cdot \frac{0,045 \text{ [kg c. st.]}}{1 \text{ [kg zaw.]}} \cdot \frac{1010 \text{ [kg zaw.]}}{1 \text{ [m}^3 \text{ zaw.]}} =$$
$$= 0,00318 \left[\frac{\text{kg such. flok.}}{\text{m}^3 \text{ zaw.}} \right] = 3,2 \left[\frac{\text{g such. flok.}}{\text{m}^3 \text{ zaw.}} \right]$$

przy czym przyjęto tu średnią gęstość zawiesiny $\rho_z = 1010$ [kg/m³], (w [1] podano omyłkowo wartość dawki o rząd niższą).

W badaniach dodawano żel 0,1% do wypełnionego mieszalnika o pojemności 4 dm³, zatem ilość flokulantu zalecana przez producenta wymagała dodania do zbiornika ok. 12,8 mg suchego flokulantu. Wartość tą uzyskano z proporcji:

$$\begin{array}{rcl} 3,2 \text{ g such. flok.} & - & 1000 \text{ dm}^3 \text{ zaw.} \\ x & - & 4 \text{ dm}^3 \text{ zaw.} \end{array}$$

Przyjmując gęstość żelu niewiele różniącą się od gęstości wody, 1 ml 0,1% roztworu zawierał 1 mg suchego flokulantu, stąd zalecana dawka dodawana do mieszalnika w formie żelu 0,1% wynosi 12,8 ml. Po przeprowadzeniu wstępnych testów filtracji ciśnieniowej w badaniach własnych ograniczono się do niższych dawek – w zakresie 2÷6 ml/4 dm³ zawiesiny (co odpowiada ok. 2÷6 [mg/4 dm³]), a wynikało to z faktu, że producent dobrał dawkę dla znacząco niższych udziałów masowych ciała stałego w zawieszynie zrzutowej ($u_z = 0,03$ [kg c. st./kg zaw.]).

2. Cel i zakres badań

Zasadniczym celem badań było:

- stwierdzenie przydatności tkanin PT-912 lub PT-2038 s w procesie rozdzielności, prowadzonym poprzez filtrację ciśnieniową,
- określenie wpływu ilości flokulantu na stałe K' równania filtracji, tzn. na filtrowalność zawiesiny zrzutowej,
- ocena zgodności danych eksperymentalnych dot. zachowania się oporów tkaniny ze wzrostem ciśnienia filtracji z teorią filtracji,
- wyznaczenie parametrów filtracyjnych zawiesin zawierających flokulant w ilości 2÷6 [mg/4 dm³ zaw.],

- sprawdzenie przydatności uzyskanych danych w modelu Sørensen ([8, 9]),
- wyznaczenie liczbowych wartości stałych i wykładników (w tym współczynników ściśliwości osadu określonych zależnością Sperry'ego) równań na wilgotność osadu uwzględniających zawartość rozpuszczonych soli w filtracie, równań na opory osadu i porowatość.

3. Wyniki badań

Zestawienie rezultatów testów prowadzonych na filtrze laboratoryjnym opisanym w [9] zamieszczono w tabeli 1.

Wartości K oznaczane z testów jako tangens nachylenia prostoliniowych odcinków charakterystyk filtracji przeliczano na K' zależnością

$$K' = K \cdot u_z \cdot \rho_z \quad (1)$$

Wilgotności osadów pofiltracyjnych (po strefie kompresji) określano metodą ważenia i suszenia [1], a następnie uwzględniano w filtracie zawartość soli u_s (którą wyznaczano odrębnie), zaś wilgotność z poprawką na zawartość soli liczone zależnością:

$$w_{pl}^* = \frac{w_{pl}}{1 - w_{pl} \frac{u_s}{1 - u_s}} \quad (2)$$

Współczynnik ściśliwości osadu s_s wg Sperry'ego znajdowano z wyrównywania danych eksperymentalnych w układzie

$$\ln K' = \ln A + (1 - s_s) \cdot \ln \Delta P \quad (3)$$

Na rys. 1 pokazano przebieg takich zależności dla zawiesiny bez dodatku flokulantu (dla tkanin PT-912 i PT-2038 s) oraz dla zawiesin, do których dodano ok. 2, 4 i 6 [mg flokulantu/4 dm³ zaw.] (danych dla 3 i 5 mg/4 dm³ zaw. nie zamieszczono na wykresie, by był on bardziej czytelny). Jak wspomniano, wszystkie dane odnoszące się do zawiesiny zawierającej flokulant dotyczą tkaniny PT-912. W tabeli 2 podano A i s_s (wg Sperry'ego) oraz współczynnik R^2 określający zgodność danych pomiarowych z obliczonymi dla n testów. Jak widać, zgodność ta jest bardzo dobra. Wartość s_s wyznaczoną z wyrównywania (3) różni się od wyliczonej zależnością Tillera – Leu [10], a którą otrzymuje się jako wykładnik równania (4) na opór właściwy przepływu przez osad pofiltracyjny (tabela 3), a wyjaśnienie tych różnic znajduje się m.in. w [9].

$$\alpha = \alpha_0 \left(1 + \frac{\Delta P}{P_a} \right)^{s_{T-L}}, \quad P_a = 0,005 \text{ [MPa]}, \quad \Delta P \text{ [MPa]} \quad (4)$$

Tabela 1. Wybrane dane z wszystkich testów filtracji ciśnieniowej

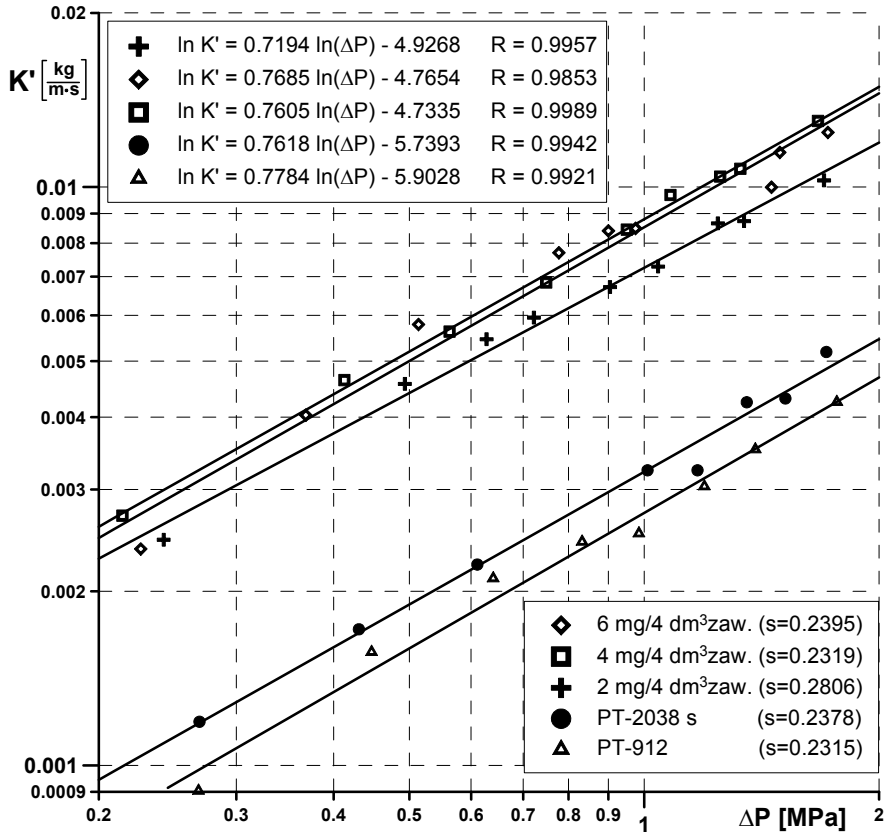
Table 1. Selected data from all tests of pressure filtration

Parametry zawiesiny	ΔP [MPa]	K' [kg/(m's)]	C [m ³ /m ³]	W_{pl}^*	S_s wg Spery'ego
1	2	3	4	5	6
Zawartość flokulantu: 2 mg/4 dm ³ zaw. $\rho_z = 1010,3 \text{ kg/m}^3$ $u_s = 0,00361$ $u_z = 0,0445$	0,2422 0,4935 0,6282 0,7224 0,9042 1,0421 1,2431 1,3429 1,7001	0,002455 0,004565 0,005455 0,005947 0,006715 0,007289 0,008651 0,008731 0,010267	0,01608 0,01207 0,01158 0,01698 0,01662 0,01692 0,01539 0,01756 0,00876	0,4203 0,3911 0,3842 0,3808 0,3762 0,3738 0,3113 0,3704 0,3680	0,2806
Zawartość flokulantu: 3 mg/4 dm ³ zaw. $\rho_z = 1015,5 \text{ kg/m}^3$ $u_s = 0,00412$ $u_z = 0,0445$	0,4389 0,6826 0,8071 0,9550 1,1456 1,3758 1,4936 1,6860	0,003872 0,006039 0,007684 0,008611 0,012010 0,010046 0,011531 0,015460	0,00823 0,01019 0,01256 0,01402 0,01377 0,01193 0,01177 0,01347	0,4243 0,4050 0,3947 0,3875 0,3783 0,3710 0,3683 0,3633	0,2224
Zawartość flokulantu: 4 mg/4 dm ³ zaw. $\rho_z = 1008,3 \text{ kg/m}^3$ $u_s = 0,00410$ $u_z = 0,0469$	0,2264 0,3684 0,5139 0,7776 0,9000 0,9749 1,4561 1,4923 1,7197	0,002367 0,004033 0,005785 0,007697 0,008396 0,008481 0,009992 0,014477 0,012426	0,01832 0,01386 0,02548 0,02050 0,02162 0,02472 0,01121 0,02170 0,01500	0,4118 0,3977 0,3888 0,3788 0,3740 0,3701 0,3637 0,3622 0,3604	0,2319
Zawartość flokulantu: 5 mg/4 dm ³ zaw. $\rho_z = 1011,5 \text{ kg/m}^3$ $u_s = 0,00370$ $u_z = 0,0472$	0,4264 0,6366 0,8358 1,0604 1,2540 1,4336 1,6109 1,7152	0,005051 0,007406 0,009546 0,011444 0,011679 0,013339 0,013588 0,015999	0,01232 0,01374 0,01628 0,01786 0,01888 0,01795 0,01881 0,02608	0,4019 0,3898 0,3791 0,3733 0,3682 0,3626 0,3602 0,3570	0,2384

Tabela 1. cd

Table 1. cont.

Parametry zawiesiny	ΔP [MPa]	K' [kg/(m's)]	C [m ³ /m ³]	W_{pl}^*	s_s wg Spery'ego
1	2	3	4	5	6
Zawartość flokulantu: 6 mg/4 dm ³ zaw. $\rho_z = 1011,6 \text{ kg/m}^3$ $u_s = 0,00410$ $u_z = 0,0473$	0,4129	0,004635	0,01477	0,4018	0,2395
	0,5632	0,005623	0,01329	0,3961	
	0,7487	0,006338	0,01236	0,3874	
	0,9500	0,008436	0,01201	0,3846	
	1,0806	0,009687	0,02244	0,3804	
	1,2514	0,010421	0,01455	0,3741	
	1,3282	0,010749	0,01355	0,3699	
	1,6700	0,013003	0,01714	0,3621	
Tkanina PT-2038 s, zawiesina bez floku- lantu $\rho_z = 1013,7 \text{ kg/m}^3$ $u_s = 0,00390$ $u_z = 0,0436$	0,2692	0,001190	0,04047	0,4327	0,2378
	0,4309	0,001719	0,03433	0,4077	
	0,6112	0,002225	0,03868	0,4044	
	1,0101	0,003237	0,03152	0,3878	
	1,1703	0,003247	0,03464	0,3804	
	1,3535	0,004245	0,04012	0,3807	
	1,5169	0,009309	0,05301	0,3720	
	1,7122	0,005185	0,05260	0,3680	
Tkanina PT-912, zawiesina bez floku- lantu $\rho_z = 1013,7 \text{ kg/m}^3$ $u_s = 0,00390$ $u_z = 0,0436$	0,2685	0,000904	0,02192	0,4127	0,2215
	0,4474	0,001571	0,02421	0,4030	
	0,6404	0,002106	0,02515	0,3938	
	0,8327	0,002437	0,01603	0,3847	
	0,9848	0,002518	0,02900	0,3806	
	1,1947	0,003036	0,02079	0,3770	
	1,3886	0,003519	0,02215	0,3763	
	1,7660	0,004250	0,02028	0,3639	



Rys. 1. Zależność $K' = f(\Delta P)$

Fig. 1. Function $K' = f(\Delta P)$

Tabela 2. Stała A i wykładnik s_s zależności (3) dla części testów

Table 2. Constant A and exponent s_s in eq. (3) for part of tests

Zawiesina zawierająca Magnaflog w ilości	A	s_s	R^2	n
2 mg/4 dm ³ zaw.	0,007250	0,2806	0,9915	9
4 mg/4 dm ³ zaw.	0,008519	0,2319	0,9709	9
6 mg/4 dm ³ zaw.	0,008796	0,2395	0,9980	9
Zaw. bez flokulantu, tkanina PT-2038 s	0,003217	0,2378	0,9985	8
Zaw. bez flokulantu, tkanina PT-912	0,002732	0,2215	0,9842	8

Tabela 3. Opór właściwy osadu wyznaczony zależnością (4) $P_k = \Delta P$ [MPa],
 $P_a = 0,0005$ [MPa]

Table 3. Specific resistance of sediment calculated using eq. (4) $P_k = \Delta P$ [MPa],
 $P_a = 0.0005$ [MPa]

Zawiesina zawierająca Magnaflog w ilości	α_0 [1/m ²]	S_{T-L}	R^2	n
2 mg/4 dm ³ zaw.	$1,5099 \cdot 10^{15}$	0,4810	0,9347	9
3 mg/4 dm ³ zaw.	$3,1682 \cdot 10^{15}$	0,3022	0,7721	8
4 mg/4 dm ³ zaw.	$1,0869 \cdot 10^{15}$	0,5443	0,8464	9
5 mg/4 dm ³ zaw.	$0,8778 \cdot 10^{15}$	0,5468	0,9170	8
6 mg/4 dm ³ zaw.	$1,4052 \cdot 10^{15}$	0,4903	0,9801	9
Zaw. bez flokulantu, tkanina PT-2038 s	$3,8050 \cdot 10^{15}$	0,4639	0,9742	8
Zaw. bez flokulantu, tkanina PT-912	$4,9159 \cdot 10^{15}$	0,4507	0,9187	8

Kolejnymi danymi, niezbędnymi do modelowania przebiegu filtracji z towarzyszącą kompresją osadu jest porowatość graniczna ε_0 i współczynnik β określający podatność porowatości na ciśnienie procesowe. Dane te wyznacza się na drodze wyrównywania pomiarowych wartości ε (na podstawie oznaczeń udziału masowego ciała stałego w osadzie u_{pl}) w funkcji ciśnienia procesowego

$$\varepsilon = \frac{1 - u_{pl}}{\frac{\rho_f}{1 - u_{pl}} + \frac{u_{pl}}{\rho_s}} = f(\Delta P) \quad (5)$$

Charakterystyczny przebieg funkcji $\varepsilon = f(\Delta P)$ upoważnia do stosowania zależności Tillera-Leu [10]

$$(1 - \varepsilon) = (1 - \varepsilon_0) \left(1 + \frac{\Delta P}{P_a} \right)^\beta \quad (6)$$

gdzie ΔP i P_a są takie same, jak w (4).

Zestawienie ε_0 i β uzyskanych po wyrównywaniu danych doświadczalnych zamieszczono w tabeli 4. Jak widać, zgodność doświadczeń i obliczeń, wyrażona przez R^2 jest również w tym przypadku dobra.

Tabela 4. Zestawienie ε_0 i β uzyskanych po wyrównywaniu danych doświadczalnych

$$\text{zależnością (6)} \quad (1 - \varepsilon) = (1 - \varepsilon_0) \left(1 + \frac{\Delta P}{P_a} \right)^\beta \quad (\Delta P \text{ [MPa]}, P_a = 0,0005 \text{ [MPa]})$$

Table 4. List of ε_0 and β gained after equalization of experimental data with eq. (6)

$$(1 - \varepsilon) = (1 - \varepsilon_0) \left(1 + \frac{\Delta P}{P_a} \right)^\beta \quad (\Delta P \text{ [MPa]}, P_a = 0.0005 \text{ [MPa]})$$

Zawiesina zawierająca Magnaflog w ilości	ε_0	β	R^2	N
2 mg/4 dm ³ zaw.	0,5718	0,0405	0,9694	9
3 mg/4 dm ³ zaw.	0,6040	0,0584	0,9829	8
4 mg/4 dm ³ zaw.	0,6023	0,0630	0,9616	9
5 mg/4 dm ³ zaw.	0,6464	0,0841	0,9914	8
6 mg/4 dm ³ zaw.	0,5800	0,0569	0,9789	9
bez flokulantu tkani- na PT-2038 s	0,6184	0,0646	0,9537	8
bez flokulantu tkani- na PT-912	0,6147	0,0656	0,9420	8

W kolejnej tabeli 5 podano stałe i wykładniki równania opisującego wilgotność placka po kompresji, skorygowaną o zawartość soli. W tabeli tej nie ma danych dla zawiesiny bez flokulantu, jako że podczas odwodnienia flokulant jest w procesie dodawany.

Równanie to ma postać:

$$w_{pl}^* = \exp(A \cdot \Delta P^B) + C \quad \Delta P \text{ [MPa]} \quad (7)$$

Tabela 5. Stałe i wykładniki równania (7)

Table 5. Constants and exponents of eq. (7)

Zawiesina zawierająca Magnaflog w ilości	A	B	C	R^2	n
2 mg/4 dm ³ zaw.	-0,0455	0,4083	-0,5793	0,9657	9
3 mg/4 dm ³ zaw.	-1,9561	0,1627	+0,2493	0,9962	8
4 mg/4 dm ³ zaw.	-2,7792	0,1345	+0,3088	0,9902	9
5 mg/4 dm ³ zaw.	-1,3304	0,0905	+0,1095	0,9946	8
6 mg/4 dm ³ zaw.	-0,0985	0,3378	-0,5269	0,9864	9

Wreszcie w tabelach 6÷9 zamieszczono wybrane dane dotyczące oporu tkanin, uzyskane z danych pomiarowych na podstawie przeliczenia

$$R_p = C\Delta P / (K \cdot \eta) \quad (8)$$

(Wartość η przyjęto jak dla wody w temp. 20°C $\eta = 0,001$ [kg/(m·s)])

Dane te posłużyły do sporządzenia rysunku 2.

Tabela 6. Zestawienie obliczonych wartości R_p dla 3 mg flokulantu/4 dm³ zawiesiny

Table 6. List of calculated R_p values for 3 mg of flocculent per 4 dm³ of suspension

ΔP [MPa]	R_p [1/m]
0,4389	$0,4215 \cdot 10^{12}$
0,6826	$0,5204 \cdot 10^{12}$
0,8071	$0,5961 \cdot 10^{12}$
0,9550	$0,6201 \cdot 10^{12}$
1,1456	$0,7314 \cdot 10^{12}$
1,3758	$0,4215 \cdot 10^{12}$
1,4936	$0,8648 \cdot 10^{12}$
1,6860	$1,0061 \cdot 10^{12}$

Tabela 7. Zestawienie obliczonych wartości R_p dla 5 mg flokulantu/4 dm³ zawiesiny

Table 7. List of calculated R_p values for 5 mg of flocculent per 4 dm³ of suspension

ΔP [MPa]	R_p [1/m]
0,4264	$0,4965 \cdot 10^{12}$
0,6366	$0,5638 \cdot 10^{12}$
0,8358	$0,6805 \cdot 10^{12}$
1,0604	$0,9551 \cdot 10^{12}$
1,2540	$0,9677 \cdot 10^{12}$
1,4336	$0,9209 \cdot 10^{12}$
1,6109	$1,0646 \cdot 10^{12}$
1,7152	$1,3348 \cdot 10^{12}$

Tabela 8. Zestawienie obliczonych wartości R_p dla tkaniny PT-2038 s (zawiesina bez flokulantu)

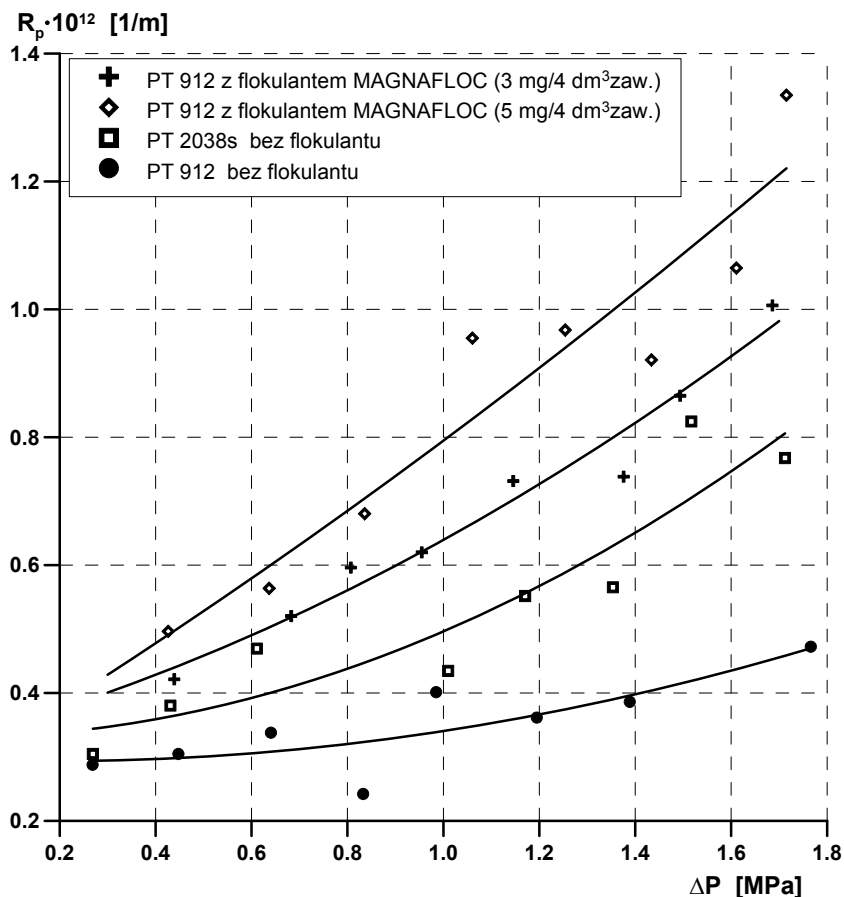
Table 8. List of calculated R_p values for filter cloth PT-2038 s (suspension without flocculent)

ΔP [MPa]	R_p [1/m]
0,2692	$0,3047 \cdot 10^{12}$
0,4309	$0,3804 \cdot 10^{12}$
0,6112	$0,4696 \cdot 10^{12}$
1,0101	$0,4346 \cdot 10^{12}$
1,1703	$0,5518 \cdot 10^{12}$
1,3535	$0,5654 \cdot 10^{12}$
1,5169	$0,8246 \cdot 10^{12}$
1,7122	$0,7676 \cdot 10^{12}$

Tabela 9. Zestawienie obliczonych wartości R_p dla tkaniny PT-912 (zawiesina bez flokulantu)

Table 9. List of calculated R_p values for filter cloth PT-912 (suspension without flocculent)

ΔP [MPa]	R_p [1/m]
0,2685	$0,2878 \cdot 10^{12}$
0,4474	$0,3047 \cdot 10^{12}$
0,6404	$0,3379 \cdot 10^{12}$
0,8327	$0,3478 \cdot 10^{12}$
0,9848	$0,4013 \cdot 10^{12}$
1,1947	$0,3616 \cdot 10^{12}$
1,3886	$0,3862 \cdot 10^{12}$
1,7660	$0,4721 \cdot 10^{12}$



Rys. 2. Opór właściwy przegród R_p dla zawiesin bez i z dodatkiem flokulantu Magnaflog 336 w funkcji ciśnienia filtracji

Fig. 2. Specific resistance of barriers R_p for suspensions with and without addition of Magnaflog 336 flocculent in function of filtration pressure

Stałe C i K poszczególnych charakterystyk były określone doświadczalnie w testach, a dotyczą one prostoliniowych odcinków tych charakterystyk w postaci

$$\frac{V}{F} = K \frac{\tau}{V/F} + C \quad (9)$$

Wartości K znajdują się w [11] i [12], ale można je wyliczyć również z tabeli 1 na podstawie zależności (1). Dane dla zawartości flokulantu 2, 4 i 6

[mg/4 dm³ zaw.] wskazują na podobną tendencję wzrostową R_p wraz ze wzrostem ΔP, ale rozrzut punktów jest nieco większy, stąd nie zamieszczono ich na wykresie, by jego czytelność była zachowana.

W kolejnej tabeli 10 podano wybrane parametry filtracyjne dla badanej zawiesiny bezi z dodatkiem flokulantu Magnaflog 336 dla ciśnień 0,2, 0,8 i 1,6 MPa. Dane te pozwalają obrazowo ocenić, jak dodatek flokulantu i ciśnienie filtracji wpływają na te parametry.

Tabela 10. Wybrane parametry filtracyjne dla ciśnień 0,2, 0,8 i 1,6 MPa

Table 10. Selected filtration parameters for pressures 0.2, 0.8 and 1.6 MPa

Parametr		Zawiesina zawierająca flokulant w ilości			Zawiesina bez flokulantu przy użyciu tkanin		
		2 mg/4 dm ³ zaw.	4 mg/4 dm ³ zaw.	6 mg/4 dm ³ zaw.	PT-2038 s	PT-912	
W _{pl} [*]	ΔP [MPa]	0,2	0,3974	0,4154	0,4175	0,4198 ^{*)}	0,4224 ^{*)}
		0,8	0,3800	0,3762	0,3858	0,3870 ^{*)}	0,3931 ^{*)}
		1,6	0,3671	0,3606	0,3640	0,3670 ^{*)}	0,3702 ^{*)}
ε	ΔP [MPa]	0,2	0,5023	0,4975	0,4812	0,5137	0,5084
		0,8	0,4740	0,4522	0,4392	0,4701	0,4623
		1,6	0,4590	0,4279	0,4028	0,4460	0,4374
α [1/m ²]	ΔP [MPa]	0,2	9,0090 · 10 ¹⁵	8,2040 · 10 ¹⁵	8,6790 · 10 ¹⁵	21,307 · 10 ¹⁵	26,211 · 10 ¹⁵
		0,8	17,395 · 10 ¹⁵	18,173 · 10 ¹⁵	16,972 · 10 ¹⁵	40,188 · 10 ¹⁵	48,689 · 10 ¹⁵
		1,6	24,279 · 10 ¹⁵	25,147 · 10 ¹⁵	25,500 · 10 ¹⁵	55,351 · 10 ¹⁵	66,265 · 10 ¹⁵
K' [kg/ms]	ΔP [MPa]	0,2	0,002278	0,002473	0,002586	0,000944	0,000780
		0,8	0,006174	0,007177	0,007423	0,002714	0,002296
		1,6	0,010166	0,012226	0,012575	0,004602	0,003939

) Wartości w_{pl}^{} zostały obliczone jako wartości orientacyjne (bez wyrównywania danych)

4. Analiza rezultatów badań

Jak wspomniano, pierwszym etapem badań było stwierdzenie przydatności wybranych tkanin do filtracji ciśnieniowej. Testom poddano kilka tkanin uzyskanych z firmy TOTALTEX Sp. z o. o., w tym PT-2038 s/K2, SPS-77, SP-16, PT-911, PT-912 i PT-1950. Zanieczyszczony filtrat uzyskano dla tkanin typu SP. Spośród pozostałych tkanin relatywnie niskimi oporami właściwymi i łatwością zdejmowania z nich osadu charakteryzowały się tkaniny PT-2038 s i PT-912, przy czym ta ostatnia używana jest w kopalni węgla kamiennego, z której pochodzi badana zawiesina. Dane rysunku 2 wskazują, że tkanina PT-912 bez dodatku flokulantu ma niższe opory właściwe od PT-2038 s, stąd użycie jej w praktyce jest w pełni uzasadnione. Rysunek ten wskazuje ponadto, że dodatek flokulantu zwiększa opory właściwe tkaniny, co można wyjaśnić czę-

ściowym blokowaniem porów tkaniny przez flokulant. Przebieg krzywych na rys. 2 wskazuje ponadto, że tkaniny PT-912 (bez i z dodatkiem flokulantu) oraz PT-2038 s zachowują się zgodnie z założeniami teorii filtracji, która przewiduje, że zastępcze obłożenie tkaniny powinno podlegać tym samym zasadom, co osad, tzn. ze wzrostem ciśnienia opór tkaniny powinien wzrastać. Stanowi to argument, że odwodnienie zawiesiny odpowiada filtracji osadowej z tworzeniem placka ściśliwego.

Drugi z celów badań, dotyczący określenia wpływu ilości flokulantu na stałe zmodyfikowane K' stanowił istotę pracy. Otóż flokulanty dodaje się do zawiesin w celu zwiększenia stałej stanowiącej o szybkości filtracji. Zgodnie z równaniem (9) im wyższa jest wartość K , tym szybciej zachodzi proces filtracji, a ponieważ wartości K' są proporcjonalne do K zgodnie z (1), zatem stwierdzenie, że dodatek flokulantu podwyższa K' jest równoznaczny z konkluzją, że przyspiesza on rozdział. Ponieważ przy sporządzaniu charakterystyk filtracji ciśnienia dobierano w zakresie 0,23÷1,77 MPa w sposób przypadkowy, należało dla każdej grupy doświadczeń znaleźć w pierwszej kolejności równanie

$$K' = f(\Delta P) = A \cdot \Delta P^{1-s_s} \quad (10)$$

na bazie uzyskanych K dla poszczególnych grup doświadczeń, tzn. dla tkanin PT-912i PT-2038 s bez flokulantu, a następnie dla PT-912 z dodatkiem różnych ilości flokulantu. Ponieważ chodziło przy tym o ustalenie pewnych tendencji zmian K' wraz ze wzrostem ΔP , dlatego dokonano odpowiednich przeliczeń dla 3 dodatków flokulantu Magnaflog 336. Dane te pozwoliły ponadto wyznaczyć współczynnik ściśliwości s_s dla każdego typu zawiesinyi tkaniny. Przeliczeń porównawczych dokonano dla trzech wybranych ciśnień procesowych $\Delta P = 0,2, 0,8$ i 1,6 MPa, a dane z przeliczeń zamieszczono w tabeli 10. Stwierdzono przede wszystkim, że stałe te dla zawiesin nie zawierających flokulantu są zdecydowanie niższe, niż dla zawiesin zawierających flokulant w ilości 2÷6 [mg/4 dm³ zaw.] (2,4÷3,3 razy dla ciśnienia 0,2 MPa i 2,2÷3,2 razy dla $\Delta P = 1,6$ MPa). Z kolei dodatek flokulantu w ilości 2 [mg/4 dm³ zaw.] powodował ok. 2,9-krotne przyspieszenie filtracji przy $\Delta P = 0,2$ MPa, 2,7-krotne dla $\Delta P = 0,8$ MPa i ok. 2,6-krotne dla $\Delta P = 1,6$ MPa. Wskazuje to na fakt, że dodatek flokulantu przewyższający znacząco dawkę 6 [mg/4 dm³ zaw.] w niewielkim tylko stopniu przyspiesza filtrację i prawdopodobnie dawka równa 12,8 [mg/4 dm³ zaw.] jest za duża. Zatem zakres dodatku flokulantu Magnaflog 336 w badaniach własnych został dobrany poprawnie – do rozdziału zawiesiny zrzutowej wskazany jest dodatek w ilości 7÷8 [mg/4 dm³ zaw.], a wynika to głównie z bardzo zbliżonego przebiegu linii $K' = f(\Delta P)$ dla dodatków 4 i 6 [mg/4 dm³ zaw.] i niewielkich różnic w położeniu tych linii w stosunku do dodatku 2 [mg/4 dm³ zaw.].

Rezultaty przeliczeń pozwoliły wyznaczyć też liczbowe wartości współczynników wykładników potęgowych zależności (4) i (6), niezbędnych w modelowaniu przebiegu filtracji z towarzyszącą strefą kompresji sposobem opisanym w [8] i rozwiniętym w [9]. W rezultacie takiego modelowania uzyskano w [11] bardzo dobrą zgodność charakterystyk obliczeniowych i doświadczalnych w układzie $V/F = f(\tau)$ dla najniższych i najwyższych ciśnień filtracji stosowanych w badaniach oraz dla zawiesiny bez i z dodatkiem flokulantu. Dane te porównano ponadto z rezultatami [1], uzyskując dość dobrą zgodność dla zawiesin nie zawierających flokulantu i tkaniny PT-912 oraz zawierającej Magnaflog 336 w ilości ok. 4 [mg/4 dm³ zaw.]. Jedynie (niewielkie) różnice zaobserwowano dla wilgotności osadu, które były nieco niższe, niż w prezentowanych w niniejszej pracy badaniach, ale wynikało to głównie z nieco wyższych wartości ΔP uwzględnianych w [1].

Natomiast wartości ε_0 , β , α , s_{T-L} wg Tillera i Leu oraz s_s wg Sperry'ego były zbliżone. Warte podkreślenia jest też bardzo dobra zgodność danych zmierzonych i obliczonych odpowiednimi korelacjami, co świadczy o poprawnie przyjętym modelu opisu procesu.

Wiele badań procesu filtracji prowadził Piecuch T. i współpracownicy m.in. [13÷26]. Badania te prowadził Piecuch i inni (m.in. praca doktorska A.M. Anielak, Pol. Śląska 1983) na zawiesinach po przeróbce nie tylko węgla ale także poflotacyjnych odpadów rud cynku, ołowiu i miedzi. Wyniki badań przedstawiono na wykresach a następnie aproksymowano dobraną funkcją tworząc modele analityczno-empiryczne tych procesów. Było więc to inne podejście do analizy procesu, pod kątem aplikacyjnym.

5. Wnioski

1. Wyniki zaprezentowanych tu badań wskazują, że użycie flokulantu Magnaflog 336 jest ze wszech miar wskazane, jako że znacząco przyspiesza proces rozdziału. Zalecana dawka winna wynosić 7÷8 [mg/4 dm³ zaw.] suchego flokulantu dla zawiesiny, w której udział masowy wynosi ok. 4,5% ciała stałego, a taką zawiesinę poddano badaniom.
2. Zamiast zalecanej w [1] importowanej tkaniny o symbolu 71-2183 można z powodzeniem użyć krajowej tkaniny PT-912 firmy TOTALTEX Sp. z o. o., gwarantującej mimo drobnego uziarnienia ciała stałego klarowny prześwyt.
3. Wnioski dotyczące zagospodarowania ciała stałego (zawierającego ok. 81,6 [1]÷82,4% [11], [12] węgla po wyprażeniu) i możliwości jego energetycznego wykorzystania są podobne jak w [1].

4. Parametry filtracyjne, wyznaczone eksperymentalnie, pozwalają ponadto modelować przebieg procesu rozdziału, dla którego obowiązuje tworzenie osadu ściśliwego.
5. Można oczekiwać, że po filtracji ciśnieniowej zawiesiny zawierającej zalecaną ilość flokulantu Magnaflog 336 uzyska się osad o wilgotności ok. 36,5÷37,0% przy ciśnieniu ok. 1,6 MPa i wilgotności ok. 40,0÷41,0% przy ciśnieniu ok. 0,2 MPa. Osad taki, przed przekazaniem go odbiorcom, winien być dosuszany.

Spis symboli i oznaczeń

- A, B, C – stałe równań (3) lub (7)
– constants in Eq. (3) or (7)
- C – stała filtracji w równaniu (9), [m]
– filtration constant in Eq. (9), [m]
- F – powierzchnia filtracyjna, [m²]
– filtration area, [m²]
- K – stała filtracji w równaniu (9), [m²/s]
– filtration constant in Eq. (9), [m²/s]
- K' – zmodyfikowana stała filtracji, [kg/(m·s)]
– modified filtration constant, [kg/(m·s)]
- P_a – współczynnik skali, [MPa]
– scale factor, [MPa]
- P_k = ΔP – różnica ciśnień, [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]
- n – ilość testów
– number of testes
- S_S – współczynnik ściśliwości osadu wg Sperry'ego
– cake compressibility coefficient according to Sperry
- S_{T-L} – współczynnik ściśliwości osadu wg Tillera i Leu
– cake compressibility coefficient according to Tiller and Leu
- u_{pl} – udział masowy ciała stałego w placku, [kg/kg]
– mass concentration of liquid phase in cake, [kg/kg]
- u_s – udział masowy soli w filtracie, [kg/kg]
– salt mass concentration in filtrate, [kg/kg]
- u_z – udział masowy ciała stałego w zawieszynie, [kg/kg]
– solid phase mass concentration in suspension, [kg/kg]
- w_{pl} – wilgotność placka, [kg/kg]
– cake moisture content, [kg/kg]

w_{pi}^*	– wilgotność placka zmodyfikowana, [kg/kg] – modified cake moisture, [kg/kg]
α	– objętościowy opór właściwy osadu wg Tillera i Leu, [$1/m^2$] – volumetric specific resistance of the cake according to Tiller and Leu, [$1/m^2$]
α_0	– współczynnik proporcjonalności w zależności (4), [$1/m^2$] – proportionality coefficient in Eq. (4), [$1/m^2$]
β	– współczynnik podatności porowatości na ciśnienie – coefficient of susceptibility of cake porosity to overpressure
ε	– porowatość osadu, [m^3/m^3] – cake porosity, [m^3/m^3]
η	– dynamiczny współczynnik lepkości, [$kg/(m \cdot s)$] – dynamic viscosity coefficient, [$kg/(m \cdot s)$]
ρ_f	– gęstość filtratu, [kg/m^3] – filtrate density, [kg/m^3]
ρ_s	– gęstość ciała stałego, [kg/m^3] – liquid phase density, [kg/m^3]
ρ_z	– gęstość zawiesiny, [kg/m^3] – suspension density, [kg/m^3]
τ	– czas filtracji, [s] – time of filtration, [s]

Indeksy

- a – dotyczy współczynnika skali / refers to scale coefficient
f – odnosi się do filtratu / refers to filtrate
o – odnosi się do wartości granicznej / refers to limiting value
pl – dotyczy placka / refers to filtration cake
s – dotyczy soli lub ciała stałego / refers to salt or solid phase
z – dotyczy zawiesiny / refers to suspension

Literatura

1. **Palica M., Grotek A., Gruca M., Niemirowski J.:** *Opis odwadniania zawiesiny zrzutowej po wirówce filtracyjno-sedymentacyjnej BIRD'a modelem Sørensen'a*. Rocznik Ochrony Środowiska Tom 9, 133, 2007.
2. **Palica M., Korcz Ł., Niemirowski J., Szeja W.:** *Filtracja wirowa zawiesiny zrzutowej po odwadnianiu flotokonzentratu na wirówkach BIRD'a*. Karbo – Energochemia – Ekologia, 1, 57, 2007.
3. **Grotek A.:** praca dyplomowa magisterska wykonana pod kierunkiem M. Palicy (do użytku wewnętrznego), Gliwice 2006.
4. **Gruca M.:** praca dyplomowa magisterska wykonana pod kierunkiem M. Palicy (do użytku wewnętrznego), Gliwice 2006.
5. **Korcz Ł.:** praca dyplomowa magisterska wykonana pod kierunkiem M. Palicy (do użytku wewnętrznego), Gliwice 2006.

6. **Żużikow W. A.:** *Filtracja. Teoria i praktyka rozdzielania zawiesin.* (tłum. z j. ros.), WNT, Warszawa 1985.
7. **Niemirowski J.:** *Informacja technologiczna*
8. **Sørensen P. B., Moldrup P., Hansen J.:** *Chem. Eng. Sci.* , 51, 967, 1996.
9. **Palica M., Kocurek J.:** *Wybrane zagadnienia teorii filtracji i kompresji osadów.* Wyd. Pol. Śl., Gliwice, 2001.
10. **Tiller F. M., Leu W. F.:** *J. Chinese Ins. Chem. Eng.* , 11, 61, 1980.
11. **Plawecka A.:** praca dyplomowa magisterska wykonana pod kierunkiem M. Palicy (do użytku wewnętrznego), Gliwice 2007.
12. **Kocy G.:** praca dyplomowa magisterska wykonana pod kierunkiem M. Palicy (do użytku wewnętrznego), Gliwice 2007.
13. **Piecuch T.:** *Badania efektywności procesu filtracji mulów węgla surowych w świetle doświadczeń.* Rozprawa doktorska, Politechnika Śląska Gliwice, 1972.
14. **Piecuch T.:** *Analityczno-empiryczny model procesu filtracji próżniowej zawiesin mulów węglowych.* (praca habilitacyjna), Zeszyty naukowe Pol. Śląskiej Nr 434, seria Górnictwo 65a, 132, 1976.
15. **Piecuch T.:** *Analiza teoretyczna przepływu medium przez modelowe wirówki sitowe.* Wydawnictwo Polskiego Towarzystwa Nauk o Ziemi, 100, 1984.
16. **Piecuch T., Sztaba K.:** *Metoda obliczania oporu filtracji próżniowej zawiesin mulów węglowych.* Kwartalnik Górnictwa PAN Rok 2. Zeszyt 3, 231-242, 1978.
17. **Piecuch T., Anielak A.M.:** *Analityczno-empiryczne kryterium filtracji ciśnieniowej i odśrodkowej zawiesiny poflotacyjnych odpadów cynku i ołowiu.* Zeszyty Naukowe Archiwum Górnictwa PAN, Tom 29, z. 3, 405-422, 1984.
18. **Piecuch T.:** *Równanie czasu przepływu rotacyjnego ścieku przez wirówkę filtracyjną.* Zeszyty Naukowe Archiwum Ochrony Środowiska PAN, z. 3-4, 27-45, 1985.
19. **Piecuch T., Anielak A.M.:** *Vergleich der Entwässerung bei Druck und Zentrifugalfiltration mit Statistischen Modellen.* Chemische Technik 3, 101-103, Leipzig, 1987.
20. **Piecuch T., Piekarski J.:** *Badanie procesu filtracji ciśnieniowej zawiesiny poprodukcyjnej z zakładu przetwórstwa drewna Polspan-Kronospan.* Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Vol. 11, 2003.
21. **Piecuch T.:** *Ciśnieniowa filtracja koncentratów zawiesinowych flotacyjnych miedzi.* Rudy i Metale Nieżelazne 10, 485-492, 1978.
22. **Piecuch T.:** *Ciśnieniowa filtracja poflotacyjnych zawiesin odpadów miedzi.* Rudy i Metale Nieżelazne 12, 639-644, 1978.
23. **Piecuch T., Anielak A.M.:** *Analityczno-empiryczne kryterium filtracji ciśnieniowej i odśrodkowej zawiesiny poflotacyjnych odpadów rud miedzi.* Rudy i Metale Nieżelazne 3, 111-117, 1984.
24. **Anielak A.M., Folwarczny A., Jasicki W., Piecuch T.:** *Badania filtracji ciśnieniowej poflotacyjnych zawiesin rud cynkowo-ołowiowych pod kątem symulacji prasy typu R.O.W.* XIII Krakowska Konferencja Przeróbki Kopalni, Zeszyt Naukowy AGH – Materiały konferencyjne , Kraków, 1979.
25. **Piecuch T., Opielka A.:** *Technologiczne badania prasy filtracyjnej typu ROW.* Zeszyty Naukowe AGH – IX Krakowska Konferencja Przeróbki Kopalni, 1976.
26. **Piecuch T.:** *Technika wodno-mulowa – urządzenia i procesy.* Podręcznik, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2007.

Influence of Magnaflog 336 Flocculent Content on the Pressure Filtration of Mine Dump Suspension after BIRD Centrifuge

Abstract

Recovery of solid phase containing about 82% of coal in dry matter from mine dump suspension after the BIRD centrifuge and filtrate recirculation is important from the environmental point of view. Such phase separation is very difficult in the existing system due to the increase of concentration of the smallest solid phase fractions in liquid during a course of the process finally resulting in periodical exchange of circulating liquid. Among possible methods facilitating the separation, pressure filtration of settled in a clarifier sludge formed during sedimentation of dump suspension containing appropriate amount of Magnaflog 336 flocculant seems to be the promising one. In presented research, the usefulness of PT-912 filter cloth in the separation process (pressure and centrifugal filtration) was proved. The main goal of the investigations was the determination of optimal dosage of Magnaflog 336 flocculant in dump suspension and comparison of this value with the ones currently used in industrial practice. Tests were also performed to confirm that the separation process proceeded in agreement with the compressible cake formation model, and PT-912 filter cloth behaved according to the filtration theory. Filtration parameters measured or calculated on the base of experiments allowed one to compare experimental results with the Sørensen model (i.e. the of model of sediment filtration accompanied by filter cake compression). A full compatibility between the model and experimental results for dump suspension with and without addition of Magnaflog 336 flocculant was proved. It was stated that the dry flocculant dosage used in industrial practice equal to $3.2 \text{ g/m}^3 \text{ susp.}$ (this value corresponded to $12.8 \text{ mg/4 dm}^3 \text{ susp.}$ in the laboratory mixer) was overestimated with respect to the data in Fig.1. Flocculation occurred for the 40% smaller dosage than abovementioned, i.e. equal to about $1.9 \text{ g/m}^3 \text{ susp.}$ The analysis of constants K' in Fig.1 proved that the addition of flocculant was necessary. Namely, flocculant dosage equal to $1.9 \text{ g/m}^3 \text{ susp.}$ increased the decisive rate constant K' 2.2-3.3-folded. Flocculant addition did not change significantly moisture content in sediment after pressure filtration. For the pressure equal to about 0.2 MPa one can expect a value of the cake moisture content in the range 40.0-41.0%, while for the pressure about 1.6 MPa – 36.5-37.0%. Regardless the amount of flocculant (in the range $0.5\text{-}1.5 \text{ g/m}^3 \text{ susp.}$, i.e. $2\text{-}6 \text{ g/m}^3 \text{ susp.}$) one obtained (except for one experimental result) similar values of the sediment compressibility coefficient according to Spery ($s = 0.222\text{-}0.239$) or Tiller and Leu ($s = 0.45\text{-}0.55$). In the tests performed the limiting porosity was $\varepsilon_0 = 0.57\text{-}0.64$, while the porosity coefficient of susceptibility to pressure was in the range $\beta = 0.041\text{-}0.084$. It was proved that the resistance of the filter medium R_k increased with the increase of flocculant amount, what was in agreement with the filtration theory. Presented in this work experimental results were compared with the earlier ones dealing with dewatering of sediment after the BIRD centrifuge. The good agreement was achieved for suspension without flocculant and with the addition of Magnaflog 336 flocculant of concentration $1 \text{ g/m}^3 \text{ susp.}$

Therefore it was proved that separation of dump suspension using pressure filtration is technically possible. Post-filtration cake (after drying up) can be used for energetic purposes, filtrate (characterized by very good clarity) can be turned back to circulation, while the flocculant dosage may be decreased from about 3.2 to $2 \text{ g/m}^3 \text{ susp.}$

Teoretyczne zagadnienia zastosowania rozdzielaczy hydraulicznych i zbiorników buforowych w nowoczesnych instalacjach grzewczych

*Aleksander Szkarowski
Politechnika Koszalińska*

*Leopold Naskręt
Thermatic CB-Polska INC., Warszawa*

1. Wstęp

W ostatnich latach opracowano wiele nowych systemów grzewczych, których zasadniczym kierunkiem poszukiwań była ekonomizacja procesu przygotowania i dostawy ciepła do odbiorcy, zminimalizowanie strat, a tym samym kosztów zużycia energii.

Istotę planowanej energooszczędnej gospodarki cieplnej, poza założeniami wynikającymi z koncepcji architektoniczno-budowlanej, stanowi odpowiednie sprecyzowanie następujących kryteriów projektowych:

- rodzaju i ilości źródła (źródeł) ciepła;
 - sposobu dystrybucji energii cieplnej;
 - rodzaju urządzeń grzewczych w układach odbiorczych;
 - systemu regulacji;
- oraz założeń jakościowych uwzględniających:
- specyfikę układów wymagających obniżonej temperatury czynnika grzewczego;
 - specyfikę układów wymagających podwyższonej temperatury czynnika grzewczego;
 - okresowe przegrzewy w układzie przygotowania ciepłej wody;
 - kojarzenie ciepła uzyskanego ze źródeł alternatywnych z energią ciepłą źródła podstawowego;

- wykorzystanie ciepła strumienia powracającego z instalacji, przy braku rozbioru.

W tak zdefiniowanym systemie gospodarowania energią cieplną, wykorzystuje się, na coraz większą skalę, urządzenia akumulujące energię cieplną, kojarzące przestrzenie hydrauliczne i rozwiązania umożliwiające przeprowadzenie procesów technologicznych uwzględniając warunki lokalne, np. z wykorzystaniem przyłącza energetycznego. Wśród takich opracowań należy wymienić akumulatory (bufory) ciepła, szczególnie zasobniki ciepła z wbudowanymi segmentami uwarstwiającymi, wielofunkcyjne pionowe i szeregowe rozdzielacze hydrauliczne, rozdzielacze hydrauliczne systemu ZORT, miniwęzłki realizujące zasadę indywidualnego przygotowania c.w.u. w mieszkaniu odbiorcy. Można wymienić liczne przykłady skutecznego zastosowania tych rozwiązań w budownictwie mieszkaniowym, użyteczności publicznej i przemysłowym. Inżynierskie i projektowe kwestie ich zastosowania są szeroko poruszane w literaturze technicznej [1-11].

Zaskakującym na tym tle jest fakt, że praktycznie brakuje jakiegokolwiek, szczegółowo opracowanej teorii działania omawianych urządzeń. Nie dziwi więc, że dość liczne są skargi mieszkańców budynków wyposażonych w najnowocześniejsze węzły cieplne. Dotyczą one przegrzania lub niedogrzenia budynków, czy też, najczęściej niewystarczająco wysokiej temperatury c.w.u. Brak teorii powoduje, że takie przypadki eliminowane są metodą prób i błędów, czyli zmian wnoszonych w wyposażenie węzłów cieplnych a następnie obserwacji ich działania.

W instalacjach cieplnych, zasilających dobrze termoizolowane obiekty, pojawia się coraz częściej problem konieczności obniżenia temperatury powrotu czynnika grzewczego i odzyskania niewykorzystanej w obwodach odbiorczych układu energii cieplnej zawartej w strumieniu powrotnym. Dzieje się tak za sprawą coraz doskonalszych materiałów, izolujących termicznie obiekty budowlane, udoskonalonych układów instalacyjnych, wyposażonych w nadążną armaturę i automatykę, jak również instalacji o małym zładzie i, co za tym idzie, o małej bezwładności cieplnej.

Niniejszy artykuł, stanowi próbę wypełnienia tej teoretycznej luki na podstawie rozległych opracowań autorów w zakresie doskonalenia sposobów, technologii akumulowania i rozdziału energii w układach ciepłowniczych.

2. Modele matematyczne wybranych układów cieplnych

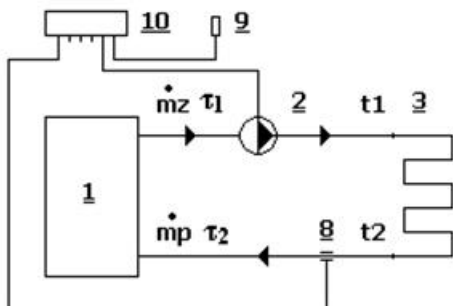
Przystępując do teoretycznego opracowania układów cieplnych, wstępnie dokonano klasyfikacji istniejących systemów kojarzenia przestrzeni hydraulicznych obiegów pierwotnego (obiegów źródłowych) i wtórnego (obiegów

odbiorczych, grzewczych). Kierując się złożonością układów, zaproponowano następujący podział:

- prosty układ cieplny;
- układ cieplny z transformacją parametrów;
- układ cieplny ze sprzęgłem hydraulicznym lub z akumulatorem warstwowym;
- układ cieplny z akumulatorem ciepła wyposażonym w przydenną płytę perforowaną;
- układ cieplny z akumulatorem ciepła wyposażonym w segment uwarstwiający;
- układ cieplny wyposażony w warstwowy akumulator ciepła z wieloma segmentami uwarstwiającymi.

2.1. Prosty układ cieplny

W prostym układzie cieplnym, działającym bez transformacji parametrów medium grzewczego (rys. 1a), strumień czynnika grzewczego \dot{m}_z wypływający ze źródła ciepła (1) o temperaturze τ_1 , za pomocą pompy obiegowej (2), zasila układ odbiorczy (3) czynnikiem o takiej samej temperaturze, czyli $t_1 = \tau_1$. Sterownik (10) zapewnia regulację układu z wykorzystaniem informacji dostarczanej przez czujniki temperatury (8 i 9).

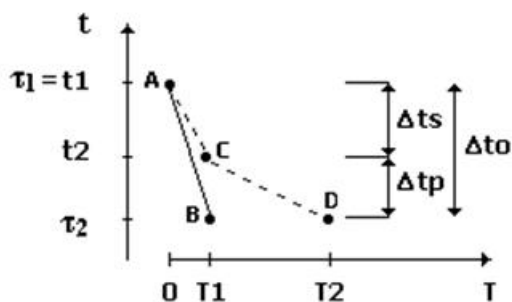


Rys.1a. Schemat pracy prostego układu cieplnego

Fig.1a. Diagram of simple thermal system

W układzie odbiorczym, następuje w czasie T_1 schłodzenie czynnika (odcinek A-B, rys. 1b) do temperatury $t_2 = \tau_2$, czyli do obliczeniowej temperatury powrotu czynnika grzewczego do źródła ciepła. Następnie, czynnik powraca do źródła ciepła celem ponownego podgrzania. Układ pracuje ekonomicznie i jego sprawność cieplna jest wysoka, jeżeli zapotrzebowanie na ciepło jest stałe a schłodzenie powracającego czynnika Δt_s , jest równe schłodzeniu obliczeniowemu Δt_o , czyli $\Delta t_s = \Delta t_o = \tau_1 - \tau_2$ (rys.1b).

Jeżeli jednak, do źródła ciepła powraca strumień $\dot{m}_p = \dot{m}_z$, schłodzony w tym samym czasie do temperatury $t_2 > \tau_2$ (odcinek A-C, rys. 1b), to można wnioskować o niewykorzystanym potencjale energetycznym $\Delta t_p = t_2 - \tau_2$ i odpowiednim zmniejszeniu sprawności układu.



Rys. 1b. Poglądowe wykresy przebiegu schładzania czynnika grzewczego

Fig. 1b. Schedules of cooling of the heat medium

W przypadku braku jakichkolwiek działań, niewykorzystane ciepło \dot{Q}_p zostaje zakumulowane w masie zładu instalacji. Powoduje to przegrzanie pomieszczeń i obniżenie komfortu cieplnego, zmuszając użytkowników do zwiększonego wentylowania pomieszczeń, czyli do powstawania wyraźnych, nieuzasadnionych strat ciepła.

Chcąc w tym przypadku przywrócić wysoką sprawność układu cieplnego, należy dążyć do osiągnięcia obliczeniowej temperatury strumienia czynnika powrotnego. Uzyskuje się to przez odłączenie źródła ciepła i zatrzymanie pompy obiegowej na skutek sygnału, przekazanego przez czujnik temperatury (8). Schłodzenie czynnika grzewczego do temperatury τ_2 (odcinek C-D, rys. 1b), następuje w czasie T_2 . Po upływie tego czasu, impuls przekazany przez czujnik temperatury ponownie uruchamia pompę obiegową i źródło ciepła.

Przyjmując, że $\dot{m} = \dot{m}_z = \dot{m}_p$, elementarną zmianę strumienia entalpii czynnika grzewczego, podczas jego przepływu przez układ odbiorczy, możemy zapisać, jako:

$$d\dot{Q} = \dot{m}c_p dt \quad (1)$$

W takim przypadku, niewykorzystaną ilość ciepła powracająca z układu odbiorczego opisuje zależność:

$$\dot{Q}_p = \dot{m}c_p \int_{\tau_2}^{t_2} dt = \dot{m}c_p t \Big|_{\tau_2}^{t_2} = \dot{m}c_p (t_2 - \tau_2) \quad (2)$$

a ilość ciepła doprowadzona do układu odbiorczego:

$$\dot{Q}_d = \dot{m}c_p \int_{\tau_2}^{\tau_1} dt = \dot{m}c_p t \Big|_{\tau_2}^{\tau_1} = \dot{m}c_p (\tau_1 - \tau_2). \quad (3)$$

Sprawność układu cieplnego można określić, jako:

$$\eta = \frac{\dot{Q}_s}{\dot{Q}_d}, \quad (4)$$

gdzie \dot{Q}_s - ilość ciepła odebrana przez układ odbiorczy, czyli:

$$\dot{Q}_s = \dot{Q}_d - \dot{Q}_p. \quad (5)$$

Po podstawieniu do wzoru (4), wzoru (5) i dalej (2) i (3) otrzymujemy:

$$\eta = \frac{\dot{Q}_s}{\dot{Q}_d} = \frac{\dot{Q}_d - \dot{Q}_p}{\dot{Q}_d} = 1 - \frac{\dot{Q}_p}{\dot{Q}_d} = 1 - \frac{\dot{m}c_p (t_2 - \tau_2)}{\dot{m}c_p (\tau_1 - \tau_2)}. \quad (6)$$

Upraszczając wzór (6), można zapisać:

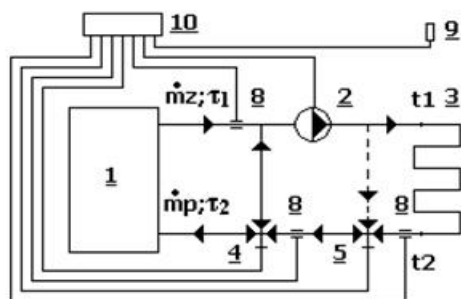
$$\eta = 1 - \frac{(t_2 - \tau_2)}{(\tau_1 - \tau_2)} \quad (7)$$

$$\text{lub } \eta = \frac{\tau_1 - t_2}{\tau_1 - \tau_2}. \quad (8)$$

Ten analityczny sposób oceny sprawności układu cieplnego dowodzi, że występuje konieczność dążenia do obliczeniowego schłodzenia czynnika grzewczego w układzie odbiorczym.

2.2. Układ z transformacją parametrów

Prosty sposób poprawy sprawności, wykorzystania wyprodukowanej przez źródło energii czynnika grzewczego, przedstawia układ cieplny na rys. 2a. Układ ten, został wyposażony w dwa zawory trójdrożne, z których pierwszy (5), ma zadanie podnosić temperaturę powrotu czynnika do źródła ciepła. Funkcją drugiego zaworu (4), po wyemitowaniu impulsu przez czujnik temperatury (8) do panelu sterującego jest, po odłączeniu źródła ciepła, odcięcie powracającego strumienia o temperaturze $t_2 > \tau_2$ do źródła ciepła i skierowanie go powtórnie do obiegu odbiorczego, celem dalszego schłodzenia.

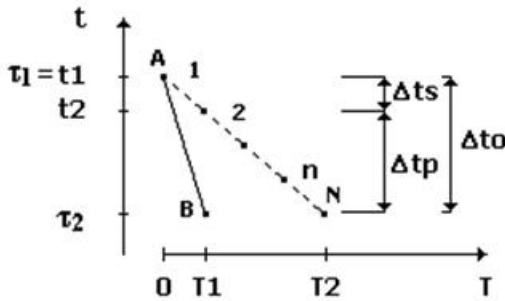


Rys. 2a. Schemat układu cieplnego z transformacją temperatury
 Fig. 2a. Diagram of thermal system with transformation of temperature

W przedstawionym układzie, przyjmuje się, że jego sprawność cieplna jest wysoka, jeżeli schłodzenie Δt_s powracającego czynnika, jest równe schłodzeniu obliczeniowemu Δt_o , czyli $\Delta t_s = \Delta t_o = \tau_1 - \tau_2$ w czasie T_1 , (odcinek A-B, rys. 2b) po jednokrotnym obiegu w układzie odbiorczym strumienia masy \dot{m} . Jeżeli jednak, po jednokrotnym obiegu do źródła ciepła powraca strumień $\dot{m}_p = \dot{m}_z$, schłodzony w tym samym czasie do temperatury $t_2 > \tau_2$ (odcinek A-1, rys. 2b), to można wnioskować o niewykorzystanym potencjale energetycznym $\Delta t_p = t_2 - \tau_2$ i odpowiednim zmniejszeniu sprawności układu.

W celu przywrócenia wysokiej sprawności układu cieplnego, należy obniżyć temperaturę strumienia czynnika powrotnego, kierując go ponownie do układu odbiorczego za pomocą zaworu (4), jednocześnie wyłączając źródło ciepła. Schłodzenie czynnika grzewczego do temperatury τ_2 osiąga się w czasie T_2 , po n obiegach czynnika grzewczego w układzie odbiorczym (odcinki A-1; 1-2... n-N, rys. 2b). Po tym czasie, impuls przekazany przez czujnik temperatury (8) do sterownika spowoduje zadziałanie zaworu (4), który skieruje strumień powrotny, już o temperaturze τ_2 , do źródła ciepła i ponownie je uruchomi.

Niewykorzystane ciepło \dot{Q}_p w układzie odbiorczym, według wzoru (2), jest magazynowane w masie zładu instalacji. W kolejnych, n obiegach czynnika grzewczego, są realizowane cykle schłodzenia $\Delta t_i = t_1 - t_{2(1)} = \dots t_{2(i-1)} - t_{2(i)} \dots = t_{2(n-1)} - t_2$, zgodnie z przeznaczeniem instalacji odbiorczej (np. w przypadku instalacji c.o. do pomieszczeń ogrzewanych). W każdym i -tym cyklu schładzania czynnika grzewczego, temperatura powrotu czynnika $t_{2(i)}$ z układu odbiorczego jest temperaturą zasilania czynnika grzewczego w następnym cyklu, aż do osiągnięcia w ostatnim, n -tym cyklu, temperatury powrotu, odpowiadającej obliczeniowej temperaturze powrotu czynnika grzewczego do źródła ciepła, tj. $t_{2(n)} = \tau_2$.



Rys. 2b. Poglądowe wykresy przebiegu schładzania czynnika grzewczego

Fig. 2b. Courses of the heat medium cooling

Przyjmując w pierwszym przybliżeniu, że schłodzenie $\Delta t_i = \tau_2 - t_2$, jest stałe dla każdego (pojedynczego) obiegu strumienia czynnika w układzie odbiorczym wnioskujemy, że po n obiegach czynnika w obwodzie odbiorczym, w czasie T_2 , możemy zapisać zależności:

$$\Delta t_s = \Delta t_o = \tau_1 - \tau_2 = \Delta t_i n = (\tau_2 - t_2) n . \quad (9)$$

Sprawność układu, tak jak i w poprzednim przypadku, oblicza się ze wzoru (6). Korzystając z wyrażenia (9), po podstawieniu i uproszczeniach otrzymujemy:

$$\eta = 1 - \frac{t_2 - \tau_2}{n(\tau_1 - t_2)} . \quad (10)$$

Wymagane schłodzenie czynnika grzewczego w tym rozwiązaniu, również jest osiągnięte na drodze odłączenia źródła ciepła, aż do uzyskania obliczeniowej temperatury powrotu, jak w układzie prostym. Można jednak stwierdzić, że cały ten proces jest bardziej uporządkowany i w mniejszym stopniu powoduje naruszenie komfortu cieplnego, ponieważ informacja o temperaturze powrotu w przypadku obiegu pompowego, jest bardziej wiarygodna w porównaniu z grawitacyjnym ruchem czynnika w układzie prostym.

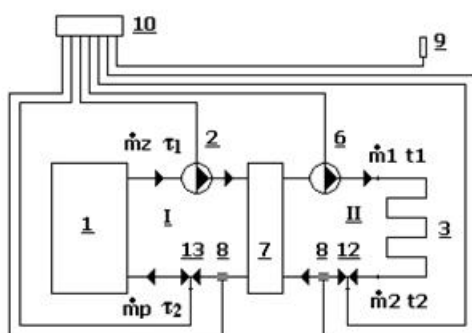
Należy zauważyć, iż założenie $\Delta t_i = \tau_2 - t_2 = \text{const}$ nie jest w rzeczywistości realizowane, ponieważ w każdym następnym cyklu w instalacji odbiorczej, krąży coraz bardziej schłodzony czynnik grzewczy. Czynna różnica temperatur maleje, a wraz z nią zmniejsza się ilość odbieranego od czynnika ciepła. Odpowiednio zmniejsza się wartość Δt_i . Nie wpływa to jednak w sposób istotny na powyższe rozważanie, bowiem skutkuje tylko większą ilością n obiegów, potrzebnych do uzyskania obliczeniowego schładzania czynnika.

Bardziej istotnym jest fakt, że o włączeniu źródła ciepła, zwłaszcza w przypadku prostego układu (rys. 1a), może zadecydować wcześniej czujnik (9)

temperatury powietrza wewnętrznego lub innego parametru technologicznego, mającego pierwszeństwo w logice sterownika (10). Źródło ciepła zostanie zatem uruchomione jeszcze przed osiągnięciem obliczeniowej temperatury powrotu.

2.3. Układ cieplny ze sprzęgłem hydraulicznym lub buforem

Na rys. 3a przedstawiono schemat układu cieplnego, wyposażonego w pionowy rozdzielacz hydrauliczny (7) (PRH). Urządzenie to wyraźnie dzieli cały układ na dwa obiegi: kotłowy obieg pierwotny (I) i odbiorczy obieg wtórny (II) z własną pompą (6). Jednocześnie nie są to obiegi w pełni niezależne, bowiem stanowią one wspólną przestrzeń hydrauliczną.



Rys. 3a. Schemat układu z pionowym rozdzielaczem hydraulicznym
Fig. 3a. Diagram of thermal system with vertical hydraulic divider

Rys. 3b przedstawia schemat pracy PRH z całkowitym przepływem „na wprost”. Występuje on w warunkach, gdy suma mas czynnika grzewczego po stronie pierwotnej równa jest sumie mas strumieni po stronie odbiorczej:

$$\dot{m}_z + (-\dot{m}_p) = \dot{m}_1 + (-\dot{m}_2) \quad \text{oraz} \quad \dot{m}_z = \dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}_p = \dot{m}. \quad (11)$$

Teoretycznie zdarza się to, gdy moc produkowana przez źródło lub kilka źródeł ciepła równa jest zapotrzebowaniu na ciepło po stronie instalacji odbiorczych; przykładowo w warunkach obliczeniowych, to znaczy przy obliczeniowej temperaturze powietrza zewnętrznego. W tak ustalonych warunkach pracy:

$$\tau_1 = t_1 > \tau_2 = t_2 \quad \text{i} \quad \Delta t_o = \Delta t. \quad (12)$$

Sprawność układu wyrażamy ze wzoru (4):

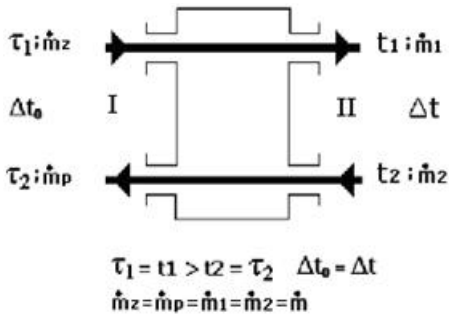
$$\eta = \frac{\dot{Q}_s}{\dot{Q}_d},$$

ale:

$$\dot{Q}_s = \dot{Q}_d - \dot{Q}_{str}, \quad (13)$$

gdzie \dot{Q}_{str} są stratami cieplnymi przesyłowymi, sprawność układu ostatecznie wyniesie:

$$\eta = 1 - \frac{\dot{Q}_{str}}{\dot{Q}_d} \quad (14)$$

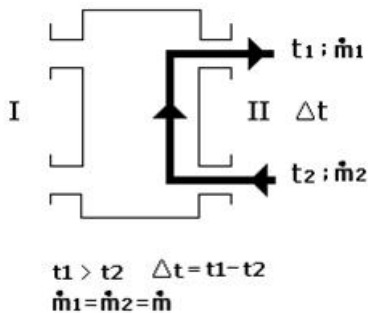


Rys. 3.b. Schemat pracy rozdzielacza z całkowitym przepływem „na wprost”

Fig. 3b. Diagram of full through flow work of the divider

Z tego wynika, że im mniejsze są straty przesyłowe, tym wyższa jest sprawność układu.

Przeanalizujmy teraz stan pracy PRH, kiedy temperatura powrotu czynnika grzewczego do źródła ciepła jest wyższa od temperatury obliczeniowej, czyli $t_2 > \tau_2$. Wówczas, wskutek impulsu, przekazanego przez czujnik temperatury strumienia powrotnego do panelu sterującego następuje odłączenie źródła ciepła i pompy (2), a w konsekwencji zostaje odcięty dopływ energii cieplnej do układu. Zasadniczo ulega zmianie sposób pracy układu. Ten stan pracy PRH ilustruje rys. 3c.



Rys. 3c. Schemat pracy rozdzielacza z całkowitym przepływem czynnika grzewczego w obiegu wtórnym „z dołu do góry”

Fig. 3c. Diagram of work with full return flow of the secondary heat medium

Praca z całkowitym przepływem czynnika grzewczego po wtórnej stronie układu cieplnego „z dołu do góry” ma miejsce wówczas, gdy wszystkie pompy (2) obiegu pierwotnego są wyłączone. Cały strumień objętości czynnika grzewczego obiegu odbiorczego, generowany przez pompy (6) przepływa cy-

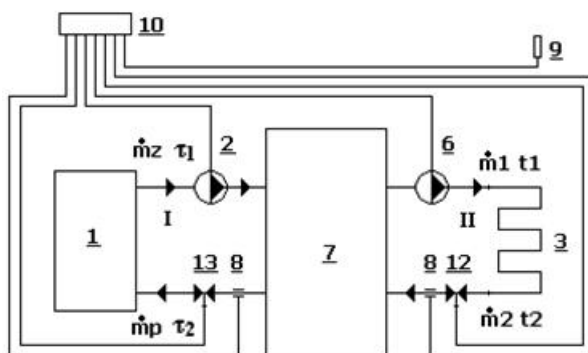
klicznie przez PRH od powrotu do zasilania obiegu wtórnego, co powoduje przyspieszone obniżanie temperatury czynnika grzewczego, zasilającego pracujące układy odbiorcze. Zapewnia to maksymalną sprawność pomp w obwodzie wtórnym i jednocześnie skuteczne funkcjonowanie automatyki instalacji (przyamykanie lub wręcz zamknięcie zaworów termostatycznych w układach grzewczych, itp.). Tym samym wpływa to na podniesienie sprawności przedstawionego układu cieplnego.

Porównując pracę tego układu z układem przedstawionym na rys. 2b, sprawność układu wyrażamy wzorem (10):

$$\eta = 1 - \frac{t_2 - \tau_2}{n(\tau_1 - t_2)}$$

Z uwagi na to, że pojemność rozdzielacza hydraulicznego jest niewielka w stosunku do objętości całego zładu, nie ma to większego wpływu na sprawność rozpatrywanego układu. Możliwe są również inne schematy pracy PRH, na przykład z całkowitym przepływem „z góry w dół”, jak również z częściowym podziałem strumieni „na wprost” i przez PRH w dół lub w górę. PRH pełni, swego rodzaju funkcję zaworu trójdrogowego, w którym, zmiana stanów pracy i współczynnika zmieszania, następuje automatycznie, nie wymagając żadnych siłowników i nie powodując antagonizmów hydraulicznych pomiędzy obiegami I i II.

W układzie przedstawionym na rys. 4a, jest możliwe akumulowanie ciepła, które nie zostało wykorzystane w układzie odbiorczym oraz obniżenie do wartości obliczeniowej, temperatury czynnika powracającego do źródła ciepła. W miejscu PRH znajduje się urządzenie (7), które pełni funkcję PRH. Posiada ono jednak znacznie większą pojemność i może być akumulatorem ciepła.



Rys. 4a. Schemat układu cieplnego wyposażonego w zbiornik buforowy

Fig. 4a. Diagram of thermal system with buffer tank

Zbadamy możliwości akumulacyjne akumulatora na przykładzie stanu pracy zilustrowanego na rys. 3c. Założmy, że powrotny strumień czynnika grzewczego \dot{m}_2 , o temperaturze $t_2 > \tau_2$, wpływa do zasobnika ciepła (rys. 4b). Impuls wysłany do sterownika przez czujnik temperatury strumienia powrotnego powoduje odłączenie źródła ciepła, zatrzymanie pompy (2) i odcięcie zaworem (4), strumienia \dot{m}_p powracającego do źródła ciepła. Wpływający strumień powrotny z instalacji miesza się z przydenną warstwą zalegającego tam czynnika grzewczego o temperaturze τ_2 . Objętość zbiornika, w której zachodzi zmieszanie, wynosi $S \cdot h_m$ (S – pole przekroju zbiornika). W niej zostaje zmagazynowane niewykorzystane ciepło \dot{Q}_p , zawarte w masie powracającego strumienia i ustala się temperatura zmieszania t_m .

W zasobniku powstaje masa objętości zmieszania o temperaturze t_m w wyniku złożonego procesu wzajemnego oddziaływania: masy powracającego strumienia o temperaturze t_2 , charakteryzującego się współczynnikiem α , masy strumienia czynnika poddanego zjawisku konwekcji, charakteryzującego się współczynnikiem β i masy strumienia czynnika poddanego zjawisku dyfuzji, charakteryzującego się współczynnikiem γ .

Przyjmuje się model pracy zasobnika, jak na rys. 4b, gdzie:

I – obieg pierwotny;

II – obieg wtórny;

τ_1 – temperatura zasilania w obiegu pierwotnym;

τ_2 – temperatura powrotu w obiegu pierwotnym;

Δt_o – obliczeniowe schłodzenie czynnika grzewczego w obiegu pierwotnym;

H – czynna wysokość akumulatora ciepła;

h_m – wysokość strefy zmieszania czynnika grzewczego;

t_1 – temperatura czynnika grzewczego zasilającego obieg wtórny;

t_2 – temperatura powrotu czynnika grzewczego w obiegu wtórnym;

t_m – temperatura zmieszania;

Δt – schłodzenie czynnika grzewczego w obiegu wtórnym;

\dot{m} – strumień masy czynnika grzewczego;

\dot{m}_z – zasilający strumień czynnika grzewczego obiegu pierwotnego;

\dot{m}_p – powrotny strumień czynnika grzewczego pierwotnego;

\dot{m}_1 – zasilający strumień czynnika grzewczego obiegu wtórnego;

\dot{m}_2 – powrotny strumień czynnika grzewczego obiegu wtórnego;

$V = S \cdot H$ – czynna objętość zasobnika ciepła;

V_m – objętość mieszania czynnika grzewczego w zasobniku ciepła;

$V_p = \alpha V$ – objętość strumienia czynnika grzewczego powrotnego;

$V_k = \beta V$ – objętość strumienia czynnika grzewczego poddana zjawisku konwekcji;

$V_d = \gamma V$ – objętość strumienia czynnika grzewczego poddana zjawisku dyfuzji;

α – współczynnik charakteryzujący udział w objętości zasobnika ciepła, strumienia powrotnego czynnika grzewczego;

β – współczynnik charakteryzujący udział w objętości zasobnika ciepła, strumienia czynnika grzewczego poddanego zjawisku konwekcji;

γ – współczynnik charakteryzujący udział w objętości zasobnika ciepła, strumienia czynnika grzewczego, poddanego zjawisku dyfuzji;

H – wysokość słupa czynnika grzewczego w akumulatorze ciepła;

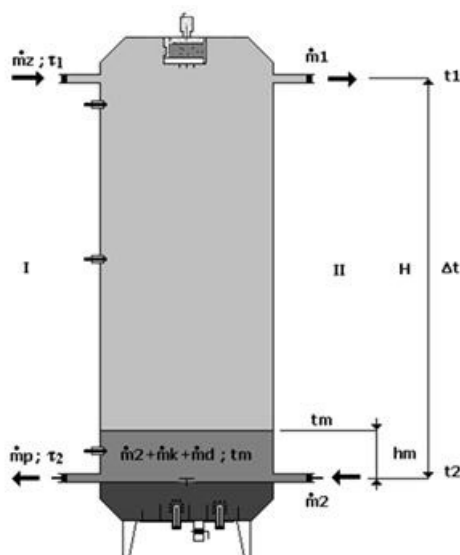
T – czas;

S – pole powierzchni przekroju zasobnika ciepła;

ρ – gęstość czynnika grzewczego;

c_p – ciepło właściwe czynnika grzewczego;

h_m – wysokość słupa mieszania czynnika grzewczego.



Rys. 4b. Schemat zasobnika ciepła z funkcją sprzęgła hydraulicznego

Fig. 4b. Diagram of buffer tank with hydraulic distributor function

Elementarną niewykorzystaną ilość ciepła, powracającą do zasobnika z układu odbiorczego, możemy zapisać w postaci:

$$d\dot{Q}_p = \rho \dot{V} c_p dt \quad (15)$$

$$\text{lub} \quad d\dot{Q}_p = \rho c_p \frac{V}{T} dt . \quad (16)$$

Strumień powrotny, wpływający do zasobnika, posiada zakumulowaną energię cieplną w układzie odbiorczym:

$$\dot{Q}_p = \rho \frac{\Delta V}{T} c_p \int_{\tau_2}^{t_2} dt = \rho \frac{(V_2 - V_1)}{T} c_p (t_2 - \tau_2) = \rho \frac{\Delta V}{T} c_p (t_2 - \tau_2) \quad (17)$$

gdzie: $\Delta V = V_2 - V_1$, jest objętością strumienia powrotnego.

Wzór można w uproszczeniu zapisać:

$$\dot{Q}_p = \dot{m}_p c_p (t_2 - \tau_2) = \alpha \dot{m} c_p (t_2 - \tau_2), \quad (18)$$

a ostatecznie:

$$\dot{Q}_p = \alpha \dot{m} c_p (t_2 - \tau_2). \quad (19)$$

Zakłada się, że powracająca do zasobnika elementarna strumień mocy $d\dot{m}_p$, o temperaturze t_2 , ulega zmieszaniu z warstwą przydenną zalegającego tam czynnika grzewczego, o temperaturze τ_2 . W elementarnej objętości zmieszania dV_m zasobnika ciepła jest zmagazynowane niewykorzystane ciepło $d\dot{Q}_p$, zawarte w masie powracającego strumienia i ustala się temperatura mieszaniny czynnika grzewczego t_m .

Z przyjętego założenia, że ilość ciepła zawarta w objętości strumienia powrotnego, odpowiada ilości ciepła zawartego w objętości zmieszania w zasobniku otrzymuje się równanie:

$$d\dot{Q}_p = d\dot{Q}_m, \quad (20)$$

gdzie $d\dot{Q}_m$ jest ciepłem zawartym w elementarnej objętości cząsteczki zmieszania, czyli:

$$d\dot{Q}_m = \rho \frac{V_m}{T} c_p dt, \quad (22)$$

zaś

$$V_m = V_p + V_k + V_d \quad \text{lub} \quad V_m = \alpha V + \beta V + \gamma W \quad (23)$$

Po rozwinięciu wzoru (22) uzyskuje się:

$$\begin{aligned} d\dot{Q}_m &= \rho \frac{V_m}{T} c_p dt = \frac{\rho(V_p + V_k + V_d)}{T} c_p dt = \\ &= \rho \frac{(\alpha V + \beta V + \gamma W)}{T} c_p dt = \rho \frac{V}{T} (\alpha + \beta + \gamma) c_p dt. \end{aligned} \quad (24)$$

Ciepło zawarte w objętości zbiornika w której zachodzi zmieszanie ΔV_m w przedziale $\langle V_I; V_{II} \rangle$, gdzie $V_I = 0$, a $V_{II} = S \cdot h_m$ wynosi:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_m &= \rho \frac{\Delta V_m}{T} c_p \int_{\tau_2}^{t_m} dt = \rho \frac{V_p + V_k + V_d}{T} c_p \int_{\tau_2}^{t_m} dt = \rho \frac{V_p}{T} c_p \int_{\tau_2}^{t_m} dt + \\ &+ \rho \frac{V_k}{T} c_p \int_{\tau_2}^{t_m} dt + \rho \frac{V_d}{T} c_p \int_{\tau_2}^{t_m} dt = \rho \frac{\alpha V}{T} c_p \int_{\tau_2}^{t_m} dt + \rho \frac{\beta V}{T} c_p \int_{\tau_2}^{t_m} dt + \\ &+ \rho \frac{\lambda W}{T} c_p \int_{\tau_2}^{t_m} dt = \frac{\alpha m}{T} c_p \int_{\tau_2}^{t_m} dt + \frac{\beta m}{T} c_p \int_{\tau_2}^{t_m} dt + \frac{\lambda m}{T} c_p \int_{\tau_2}^{t_m} dt = \\ &= \dot{m} c_p [\alpha(t_m - \tau_2) + \beta(t_m - \tau_2) + \gamma(t_m - \tau_2)]. \end{aligned} \quad (25)$$

Z założenia, że $\dot{Q}_p = \dot{Q}_m$, otrzymujemy:

$$\alpha \dot{m} c_p (t_2 - \tau_2) = \dot{m} c_p [\alpha(t_m - \tau_2) + \beta(t_m - \tau_2) + \gamma(t_m - \tau_2)]. \quad (26)$$

a po uproszczeniach, temperaturę zmieszania wyraża wzór:

$$t_m = \frac{2\alpha t_2 - \tau_2(\alpha - \beta - \gamma)}{\alpha + \beta + \gamma}. \quad (27)$$

Całkowite ciepło \dot{Q}_{cm} zakumulowane w zasobniku, wskutek cyklicznego zasilania bufora strumieniem niewykorzystanej energii cieplnej, po przyjęciu, że kolejne masy mieszania $\dot{m}_{(i)}$ o temperaturze mieszania $t_{m(i)}$, układają się odpowiednio warstwami, tzn., $t_{m(1)} > t_{m(2)} > \dots > t_{m(n-1)} > t_{m(n)}$, można zapisać wzorem:

$$\dot{Q}_{cm} = \sum_{i=1}^n \dot{Q}_{m(i)}, \quad (28)$$

a w rozwinięciu otrzymuje się:

$$\dot{Q}_{cm} = \dot{m}c_p \sum_{i=1}^n [\alpha(t_{m(i)} - t_{2(i)}) + \beta(t_{m(i)} - \tau_2) + \gamma(t_{m(i)} - \tau_2)]. \quad (29)$$

3. Uwagi końcowe

W opracowaniu przedstawiono wyniki opracowania obliczone z modelu matematycznego dla trzech, z sześciu wstępnie sklasyfikowanych układów cieplnych, na drodze spójnej teorii działania nowoczesnych urządzeń do akumulacji i rozdziału ciepła, usprawniających funkcjonowanie węzłów cieplnych i całego układu cieplnego. Autorzy zamierzają kontynuować tę pracę i wyniki przedstawić w kolejnych opracowaniach.

Literatura

1. **Mizielińska K.:** Zastosowanie specjalnych rozdzielaczy hydraulicznych. COW, 1995, nr 1.
2. **Mizielińska K.:** Układy hydrauliczne w źródłach ciepła z kilkoma kotłami. PI, 1996, nr 5.
3. **Mizielińska K.:** Zastosowanie pionowego rozdzielacza hydraulicznego w modernizowanych, małych źródłach ciepła. PI, 1996 nr 6.
4. **Mizielińska K.:** Zort-System. PI, 1997, nr 1, 3, 5.
5. **Naskręt L.:** Energooszczędne systemy grzewcze. MI, 2005, nr 4(80).
6. **Naskręt L.:** Sprawny akumulator. MI, 2005, nr 9(85).
7. **Szkarowski A., Łatowski L.:** Ciepłownictwo. Wyd.I. WTN. Warszawa, 2006.
8. **Szkarowski A., Naskręt L.:** Uzgadnianie parametrów. MI, 2006, nr 10(98).
9. **Szkarowski A., Naskręt L.:** Obieg zespolony. MI, 2007, nr 4(104).
10. **Szkarowski A., Naskręt L.:** Stos energetyczny. MI, 2007, nr 5(105).
11. **Szkarowski A., Naskręt L., Szokalski W.:** Oszczędzanie zespolone. MI, 2007, nr 10(110).

Theoretical Issues of Use of Hydraulic Dividers and Buffer Tanks in Heating Systems

Abstract

In recent years, many new solutions improving operation of heating system have been introduced: heat layered storages, heat storages with segments for connection of secondary source of heat, multifunctional vertical and serial hydraulic distributors, distributors of ZORT system, heating mini-central for individual preparation of hot water.

Surprising is the fact, that virtually there is no detailed rule of operation for the above equipments. However this abstract is an attempt to fill in the theoretical gap in field of technology of accumulation and distribution of heat in heating systems.

In thermal systems, feedings well thermally insulated objects, the problem of necessity to lower temperature of return of heat medium and the recovery of unused in the receiving circuits of the system thermal energy contained in returning stream appears more and more often. This is due to more and more perfect materials, thermally insulating buildings, improved installation circuits, equipped with armature and automatics, and also installations with small framing and, as a result, small thermal inertia.

The following categorization was proposed:

- the basic heat system;
- the heat system with transformation of temperature;
- the heat system with a hydraulic distributor or with layered buffer;
- the system with heat storage equipped with near-bottom plate;
- the system equipped with heat layered storage with many layering segments.

For the first two systems, rough schemes were introduced (Fig. 1a, Fig. 2a) and diagrams of heat agent cooling, during its flow via pipe lines of the system (Fig. 1b, Fig. 2b).

The third system was dealt separately for each of its two characteristic types:

- with vertical hydraulic distributor (Fig. 3a);
- with heat layered storage in a position of distributor (Fig. 4a).

Two, the most important ways of distributor operation are discussed (Fig. 3b, Fig. 3c).

For all, discussed above systems a mathematical apparatus was formed, which allows calculation of proper technical operation for assigned parameters in order to improve proficiency of the system (formulas (1)-(29)).

Fundusze Ekologiczne wobec aksjomatu: człowiek najwyższą wartością w świecie przyrody

Franciszek Piontek
Akademia Techniczno-Humanistyczna, Bielsko-Biała

Wprowadzenie

Takie sformułowanie tematu niniejszego artykułu wydaje się być truizmem. Obszarem oddziaływania Funduszy Ekologicznych – z ich natury i z mocy prawa – jest przyroda, ochrona środowiska przyrodniczego, a człowiek jest składową i ukoronowaniem świata przyrody. A zatem człowiek jest i powinien się znajdować w obszarze zainteresowania i działalności Funduszy Ekologicznych. Tymczasem w praktyce i w świetle prawa podniesiona kwestia jest wysoce złożona i mniej jednoznaczna. Uzasadnia to celowość podjęcia niniejszego tematu.

W naszych rozważaniach przyjmujemy hipotezę, że **działalność Funduszy Ekologicznych – jakkolwiek z mocy prawa i w wyniku uwarunkowań ekonomicznych – nie jest bezpośrednio ukierunkowana na urzeczywistnienie aksjomatu: człowiek najwyższą wartością w świecie przyrody, to w praktyce ich działalność w sposób pośredni i bezpośredni posiada wymiar społeczny.**

Udowodnienie hipotezy nastąpi przez rozważenie trzech kwestii:

- miejsca człowieka w *Prawie ochrony środowiska* i wynikających z tego konsekwencji,
- kontrowersji aksjologicznych i uwarunkowań dla funkcjonowania Funduszy Ekologicznych,
- przesłanek wyznaczających społeczny wymiar funkcjonowania Funduszy Ekologicznych w praktyce.

1. Człowiek w Prawie ochrony środowiska [2]

W polskim Prawie ochrony środowiska przez środowisko – rozumie się ogół elementów przyrodniczych, w tym także przekształconych w wyniku działalności człowieka, a w szczególności powierzchnię ziemi, kopaliny, wody, powietrze, zwierzęta i rośliny, krajobraz oraz klimat [2].

Orzeczenie Naczelnego Sądu Administracyjnego w wyroku z dnia 18 sierpnia 1995r. NSA/Nr1329/95 – wykluczyło w sposób formalny samego człowieka ze środowiska przyrodniczego stwierdzając, iż pod pojęciem środowiska nie należy rozumieć samego człowieka [6].

Również ustawodawca określając zakres wydatkowania środków Funduszy Ekologicznych (Prawo ochrony środowiska art.406-411) w zasadzie nie wymienił kierunków przeznaczenia środków, które byłyby bezpośrednio związane z człowiekiem i jego środowiskiem, wyjąwszy odwołanie się do zasady zrównoważonego rozwoju (art.407 ust.2 i 406 ust.1) oraz edukacji ekologicznej (art.406 ust.1).

Wykluczenie człowieka w sposób formalny ze środowiska przyrodniczego – przez ustawodawcę, który w sposób mało precyzyjny zdefiniował kategorię środowisko i przez orzeczenie NSA – pomijając fakt, że jest to podejście sektorowe i merytorycznie błędne, rodzi określone konsekwencje. Wskażemy na trzy przykłady: 1) wyklucza wydatkowanie środków ekologicznych bezpośrednio na cele społeczne, które wygenerowane zostały poprzez degradację środowiska; 2) Prawo wprawdzie mówi o rolnictwie ekologicznym (art.11), ale czy sposób produkcji żywności rezygnujący z daleko posuniętej chemizacji może być wspierany ze środków Funduszy Ekologicznych? 3) Prawo mówi o edukacji ekologicznej (art.406 ust.1), ale czy ochrona świadomości człowieka przed groźnymi zanieczyszczeniami niematerialnymi może być wspierana ze środków Funduszy Ekologicznych?

A zatem pytaniem jest: czy interpretacja zapisów w Prawie ochrony środowiska – polegająca na wykluczeniu człowieka ze środowiska przyrodniczego – jest słuszna i merytorycznie uzasadniona? Czy nie zawęży ona i nieogranicza funkcjonowania Funduszy Ekologicznych do wąsko rozumianej przyrody i proekologicznych technologii?

Art. 5 Konstytucji RP stwierdza: Rzeczpospolita Polska (...) zapewnia ochronę środowiska, kierując się zasadą zrównoważonego rozwoju, a art. 30 Konstytucji RP zobowiązuje władzę publiczną do ochrony godności każdego człowieka. Dalsze wnioskowanie jest proste: jeśli zapewnienie ochrony środowiska ma być skuteczne, to nie może dokonywać się z pominięciem niezbędnych środków finansowych, czyli funduszy, ukierunkowanych na człowieka.

Fundusze Ekologiczne jako dysponent tych środków są bezwzględnie potrzebne. Z innych zapisów umieszczonych w Prawie wynika, że Fundusze uczestniczą w urzeczywistnianiu konstytucyjnej zasady zrównoważonego rozwoju (art. 1 i art.400; 405; 407 ust. 2; 410 ust.6). Interpretacja konkretnej kategorii zawartej w Prawie – jaką jest środowisko – nie może być niezgodna z zapisami konstytucyjnymi.

Dodać również należy, że na obecnym etapie interpretacja zasady zrównoważonego rozwoju ukierunkowana jest na człowieka. Konferencja w Johannesburgu (2002) wyraźnie zwraca uwagę na konieczność harmonijnego rozwoju ludzkości z poszanowaniem natury i ludzkiej godności [1].

Z kolei my rozwój zrównoważony i trwały definiujemy jako trwałą poprawę jakości życia współczesnych i przyszłych pokoleń poprzez kształtowanie właściwych proporcji między trzema rodzajami kapitału: ekonomicznym, ludzkim i przyrodniczym. W tej definicji trwałą poprawą jakości życia pełni funkcję kryterium. Jest ona umocowana w aksjomacie: człowiek najwyższą wartością w świecie przyrody. Wyznacza zintegrowany sposób korzystania z trzech kapitałów, wymienionych w definicji i zapewnia ład w działaniu.

A zatem istnieją podstawy, aby powiedzieć, że akceptowanie przez Fundusze Ekologiczne aksjomatu: człowiek najwyższą wartością w świecie przyrody powinno przejawiać się i przejawia się – w sposób bezpośredni i pośredni – w wydatkowaniu środków dla urzeczywistniania konstytucyjnej zasady zrównoważonego rozwoju.

2. Aksjologia i uwarunkowania – dla funkcjonowania Funduszy Ekologicznych

W drugiej połowie dziewiętnastego wieku *nihilizm* Fryderyka Nietschego – stanowiący propozycję nowego świata intelektualnego – ogłosił między innymi *radykałne odrzucenie wartości* (i aksjomatów F.P.) *przewartościowanie wartości, istnienie bez sensu i celu* [3]. W tej sytuacji nauka podstawowa określana jako *teoria rozwoju*¹ utraciła swoje fundamenty i zastąpiona została przez nauki szczegółowe, które zamiast aksjomatów przyjmują własne – specyficzne dla danej nauki – paradygmaty. W wyniku takiej praktyki nauki szczegółowe nierzadko zajmują względem siebie pozycje alternatywne, głoszą sprzeczne tezy i formułują sprzeczne wnioski (np. marketing i ochrona środowiska). Stwa-

¹ Definiujemy ją jako naukę, która w sposób wysoce pewny potrafi określić sens i cel ludzkiego istnienia i działania

rza to określone uwarunkowania – formalne i nieformalne – dla funkcjonowania Funduszy Ekologicznych.

Podstawowy i najbardziej oczywisty aksjomat – niezależny od żadnej religii (mimo że się go często, błędnie nadinterpretuje i wiąże z religią) – bywa niezauważony lub negowany i zastępowany paradygmatami: o nadrzędności kapitału ekonomicznego, wolnym rynku i wolnej konkurencji, niewidzialnej ręce, których prawdziwość bywa wątpliwa, a ich przestrzeganie ma zapewnić szczęście przyszłym – bliżej nie określonym – pokoleniom.

W układ wymienionych paradygmatów oraz generowanych na ich fundamencie uwarunkowań wpisuje się funkcjonowanie Funduszy Ekologicznych a bywa i tak, że w imię tych paradygmatów – od czasu do czasu mówi się o potrzebie zlikwidowania tych Funduszy.

Na takie nieprzemyślane zamierzenia odpowiadamy: nadrzędnym aksjomatem, którego Fundusze Ekologiczne powinny przestrzegać w swojej egzystencji i działalności jest aksjomat: *człowiek najwyższą wartością w świecie przyrody*. Jego akceptacja może skutecznie sprawić, że środowisko też będzie chronione i czyste, a konstytucyjna *zasada zrównoważonego rozwoju* – urzeczywistniana i przestrzegana.

3. Społeczny wymiar funkcjonowania Funduszy Ekologicznych w praktyce

Społeczny wymiar funkcjonowania Funduszy w praktyce jest świadectwem ich relacji do omawianego aksjomatu i przejawia się w tym, że

- **są one składową funduszy publicznych.**

Należą do podmiotów sektora publicznego. Specyfiką tego sektora jest to, że realizuje przede wszystkim zadania o charakterze niekomercyjnym. Fundusze Ekologiczne są funduszami celowymi – w literaturze finansowej – nazywanymi *małymi budżetami*. Ich wyodrębnienie wyraża się w wyłączeniu określonego zadania z budżetu państwa, w powołaniu budżetu celowego i wyposażeniu go we własne, niezależne od budżetu państwa źródła dochodów [5]. O wyodrębnieniu budżetu celowego decyduje właśnie ważność określonych zadań w wymiarze społecznym.

A zatem społeczny wymiar Funduszy Ekologicznych wyznaczany jest przez: niekomercyjny, charakter stojących przed nimi zadań do finansowania, społeczną wagę tych zadań, która zadecydowała o ich wyodrębnieniu w formie budżetów oraz fakt, że są składową finansów publicznych. Oznacza to, że natura tych Funduszy jest społeczna, a aksjomat: *człowiek najwyższą wartością w świecie przyrody* nie powinien i nie jest im obcy.

- **do oceny funkcjonowania Funduszy Ekologicznych stosuje się efektywność społeczną.**

Fundusze Ekologiczne finansują zadania o charakterze niekomercyjnym, czego następstwem jest konieczność stosowania odmiennych kryteriów i mierników oceny efektywności ich działania [5]. Fundusze takie służą realizacji priorytetów. Priorytety z reguły mają wymiar jakościowy i są ważne a nawet bezcenne (nie posiadają ceny). Takim priorytetem jest człowiek i dom, w którym żyje – środowisko przyrodnicze. Z tego powodu ich realizacja nie może być oceniana z punktu *efektywności ekonomicznej* (stopy zysku), chociaż stopy zysku nie powinny one zaniedbywać.

Do stosowania *efektywności społecznej* dla oceny wydatkowania środków Funduszy Ekologicznych upoważnia art. 415 ust.5, pkt.6 *Prawa ochrony środowiska*, który wprowadza pojęcie *efektywności ekologicznej* (E_{ekol}). Ten rodzaj efektywności ze swej natury jest składową *efektywności społecznej* (E_s):

$$E_{ekol} \in E_s$$

A zatem społeczny wymiar Funduszy Ekologicznych uwidacznia się w tym, że właściwą do oceny zasadności wydatkowania tych funduszy jest *efektywność społeczna* (E_s). W ten sposób spełniona jest aksjologiczna zasada zgodności: charakter instytucji, (natura podmiotu, zjawiska) ocenianego – rodzaj efektywności – metodyka oceny – rodzaj stosowanego rachunku [4].

- **fundusze umożliwiają urzeczywistnianie zintegrowanej efektywności na szczeblu przedsiębiorstwa.**

Działalność przedsiębiorstwa zawsze oceniana jest według efektywności ekonomicznej i podporządkowana jest kryterium maksymalizacji stopy zysku. Tymczasem Fundusze Ekologiczne poprzez udzielanie pożyczki przyczyniają się do tego, że przedsiębiorstwa mogą rozszerzyć kategorię wąsko rozumianej *efektywności ekonomicznej* i stosować – do oceny swej działalności:

albo, *efektywność ekonomiczno – ekologiczną* (E_{ee}),

albo – *zintegrowaną efektywność ekonomiczną, ekologiczną i społeczną* (E_{ees})

Wydatkowanie Funduszy Ekologicznych albo w sposób pośredni przyczynia się do zapewnienia efektów społecznych, jak to ma miejsce w przypadku *efektywności ekonomiczno – ekologicznej* (E_{ee}), np. poprzez wpływ czystego środowiska na poprawę zdrowia, albo w sposób bezpośredni, jak to ma miejsce w przypadku *efektywności zintegrowanej* (E_{ees}) – skorelowane

efekty: poprawa jakości środowiska i poprawa zdrowia; likwidacja szkód i zmniejszenie bezrobocia.

- **fundusze przyczyniają się do wyrównywania szans na rynku wolnej konkurencji.**

Punktem wyjścia dla sformułowania kwestii jest pytanie: czy merytorycznie uzasadniony jest zarzut, że środki wydatkowane w ramach Funduszy Ekologicznych naruszają wolną konkurencję? Odpowiedź na tak sformułowane pytanie może mieć znaczenie kluczowe dla dalszego funkcjonowania Funduszy Ekologicznych w Polsce. W związku z tym pragniemy jednoznacznie stwierdzić, że **ekologiczne fundusze celowe nie tylko nie naruszają wolnej konkurencji, ale ją wyrównują**. Jeśli na tzw. wolnym rynku funkcjonują dwa przedsiębiorstwa: jedno ekologicznie (i ekonomicznie) słabe, a drugie – mocne, to udzielając wsparcia przedsiębiorstwu słabszemu Fundusze Ekologiczne wyrównują konkurencję i zwiększają szanse tych, którzy są bez szans.

Drugie pytanie brzmi: czy kapitał przyrodniczy potrzebuje funkcjonowania Funduszy Ekologicznych na rynku tzw. wolnej konkurencji? Odpowiedzi na to pytanie udzielają E.U. von Weizsäcker i in. w *Mnożniku Cztery* stwierdzając: *myślenie o konkurencji zatriumfowało nad świadomością ekologiczną. "Wspólny rynek rozłożył na łopatki ochronę środowiska"* – brzmi tytuł jednego z podrozdziałów cytowanej pracy [7]. Z kolei pośrednio – na wolnym rynku – Fundusze Ekologiczne zapobiegają wzrostowi bezrobocia.

A zatem w wyrównaniu szans podmiotów gospodarczych funkcjonujących na rynku tzw. wolnej konkurencji oraz w motywowaniu ich do ochrony kapitału przyrodniczego również przejawia się społeczny wymiar istnienia i działania Funduszy Ekologicznych.

- **przyczyniają się do zmniejszania skutków asymetrii w procesie integracji.**

Prof. J. Stiglitz zwraca uwagę na asymetrię, która pojawia się w procesie globalizacji, a która polega na tym, że kraje słabe budują bogactwo najbogatszych (różnica w oprocentowaniu między bonami skarbowymi emitowanymi przez amerykańską rezerwę federalną, a oprocentowaniem kredytu zaciągniętego w zagranicznym banku) [8]. Podobna asymetria może występować między naszymi wpłatami „brutto” a „netto” do banku UE. Ekologiczne Fundusze mogą i powinny tę asymetrię (wpłaty brutto – pozyskane środki) korygować i korygują na naszą korzyść poprzez umożliwienie zgromadzenia tzw. wkładu własnego i przez udzielanie pomocy w przygotowywaniu wniosków o pozyskanie funduszy Unii Europejskiej.

A zatem w korygowaniu asymetrii między płatnościami brutto do europejskiego banku a pozyskiwanymi środkami z UE również uwidacznia się społeczny wymiar funkcjonowania Funduszy Ekologicznych w Polsce.

Podsumowanie

W niniejszym artykule nie wymieniliśmy wszystkich sfer, w których pośrednio – albo bezpośrednio – uwidacznia się społeczny wymiar funkcjonowania Funduszy Ekologicznych w Polsce. Prezentowane rozważania pozwalają jednak stwierdzić, że o potrzebie i zasadności istnienia tych Funduszy decyduje społeczny wymiar ich funkcjonowania. Jego fundamentem – uwidoczniwym w sposób bezpośredni i pośredni jest aksjomat: *człowiek najwyższą wartością w świecie przyrody*. Jest on fundamentem przestrzegania konstytucyjnej zasady *zrównoważonego rozwoju*. Prof. J. Stiglitz stwierdza: ekonomia ignorująca problemy społeczne jest złą ekonomią niszczącą gospodarkę, a my dodajemy – także człowieka i środowisko. Fundusze Ekologiczne łagodzą te skutki. Proponujemy, aby Fundusze Ekologiczne pogłębiały i poszerzały społeczny wymiar swojego funkcjonowania między innymi poprzez finansowanie technologii otwartych na pracochłonność, o których traktuje Mnożnik Cztery [7].

Literatura

1. *Deklaracja z Johannesburga w sprawie zrównoważonego rozwoju. Czerpiąc z naszego dziedzictwa działamy dla przyszłości*. Maszynopis, 4 września 2002.
2. Dziennik Ustaw 2001 Nr 62 poz. 627 - Prawo ochrony środowiska.
3. **Kunzmann P., Burkard F.P., Wiedman F.:** *Atlas filozofii*. Prószyński i S-ka, Warszawa 1999.
4. **Piontek F.:** *Metodyka oceny efektywności wydatkowania ekologicznych funduszy celowych*. Rocznik Ochrony Środowiska. Tom 1. Rok 1999.
5. **Piontek W.:** *Rola i znaczenie WFOŚiGW w systemie finansów publicznych w Polsce*. (w:) F. Piontek, B. Piontek, W. Piontek, *Efektywność wydatkowania środków funduszy ekologicznych posiadających osobowość prawną*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Katowice – Białystok 2003.
6. Głos krytyczny G. Dobrowolskiego do wyroku NSA z dnia 18 sierpnia 1995r. NSA/Nr1329/95. Samorząd Terytorialny, nr 70, 1997.
7. **Weizsäcker von E.U., Lovins A.B., Lovins L.H.:** *Mnożnik Cztery. Podwójny dobrobyt, dwukrotnie mniejsze zużycie zasobów. Raport dla Klubu Rzymskiego*. Wydawnictwo Rolewski, Toruń 1999.
8. *Zrób to sam*. Rozmowa z Josephem Stiglitzem, najslawniejszym współczesnym ekonomistą, o słabościach rynku i globalizacji. Rozmawiał Jacek Żakowski, Polityka, nr 20, 2004.

Ecological Funds Towards Axiom: Human Being – the Highest Value in the Nature

Abstract

The area of the influence of Ecological Funds - from their nature and from the power of the law - is nature, protection of the natural environment, and the human being is a component and crowning of the world of nature. Therefore the human being is and should be in the area of interest and activity of Ecological Funds. Meanwhile, in practice and in the light of law mentioned issue is highly complicated and less unambiguous. This motivates advisability of for discussing this issue.

We accept the following hypothesis in our considerations: **activity of Ecological Funds - from the power of law and as the result of economic conditions - is not directed directly to realization of the axiom: *human being – the highest value in the nature*, then in practice their activity in indirect and direct way has social dimension.**

This hypothesis will be proved by considering of three following issues:

- the place of human being *The Environment Protection Act* and consequences resulting from it,
- axiological controversies and conditions of functioning of Ecological Funds,
- premises determining social dimension of Ecological Funds functioning in practice.

The social dimension of Funds functioning in practice is the proof of their relation with the discussed axiom and it appears in it, that:

- **they are the component of public funds.**
- **social efficiency is applied in assessing of Ecological Funds functioning.**
- **funds make possible realization of *integrated efficiency* on the level of an enterprise.**
- **funds contribute to levelling chances on the market of free competition.**
- **they contribute to reduction of results of asymmetry in the process of integration.**

We did not name in this paper all spheres, in which indirectly - or directly - the social dimension of Ecological Funds functioning in Poland is seen. Presented considerations however allow to state that the social dimension of those Funds functioning decides of the need and the legitimacy of their existence. Its foundation - demonstrated in direct and indirect way is the axiom: *human being –highest value in world of the nature*. It is the foundation of obeying constitutional *principle of sustainable development*. Prof J. Stiglitz states: economics ignoring social problems is a bad economics, destructing economy, and we add - also human being and the environment. Ecological Funds ease those results. We propose: Ecological Funds should deepen and broaden social dimension of their functioning, among others, by the financing technologies open for labour intensity, about which is Multiplier Four [7].

Wpływ sterowania czasem pracy węzła cieplnego na stan temperaturowo-wilgotnościowy przegród budowlanych

*Aleksander Szkarowski, Maja Dyczkowska
Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

Jednym z najbardziej efektywnych, prostych i nisko kosztowych sposobów oszczędzania energii w ogrzewnictwie jest uzasadnione dopuszczalne obniżenie temperatury w pomieszczeniach ogrzewanych stosując czasowe wyłączenie instalacji c.o. W większości przypadków nowoczesnych węzłów cieplnych zastosowanie metody, opiera się wyłącznie o dokładnie przeprowadzone obliczenia, nie wymagając żadnego dodatkowego wyposażenia [1]. W budynkach o czasowym przebywaniu ludzi (większość budynków użyteczności publicznej, szkoły, biurowce itp.) metoda pozwala na oszczędzanie około 20% zapotrzebowania ciepła w sezonie grzewczym [2].

Pewnym paradoksem jest fakt, że tak łatwa do wdrożenia i efektywna metoda nadal jest mało stosowana. Istnieje kilka wyjaśnień takiego stanu rzeczy. Po pierwsze sterowanie czasem pracy często mylone jest z regulacją pogodową czy też z regulacją według krzywych grzania. Jednak bardziej istotną przyczyną jest obawa specjalistów dotycząca obniżenia temperatury przegród budowlanych i co za tym idzie – ich zawilgocenia.

Autorzy chcą udowodnić, iż oszczędzanie energii cieplnej przy pomocy omawianej metody nie wpływa niekorzystnie na stan temperaturowo-wilgotnościowy konstrukcji ścian zewnętrznych. Sterowanie czasem pracy węzła c.o. zastosowano w budynku, w którym tylko okresowo przebywają ludzie. W takim przypadku obniżenie temperatury wewnątrz użytkowanych pomieszczeń jest w pełni uzasadnione, nie powoduje, bowiem obniżenia komfortu cieplnego, natomiast osiągnąony efekt jest maksymalny.

Przedmiotem badań była obserwacja zmiany temperatury na obu powierzchniach ściany zewnętrznej oraz wewnętrznej i na zewnętrznej pomieszczenia.

2. Warunki eksperymentu i przebieg badań

Z dużej ilości posiadanych przez autorów danych wybrano charakterystyczną serię pomiarów przeprowadzoną w budynku C zespołu budynków Politechniki Koszalińskiej przy ul. Raławickiej w okresie 23 lutego do 3 marca 2007 r. [3]. Jest to budynek po kompleksowej termomodernizacji o dwuwarstwowej konstrukcji ścian zewnętrznych, która gwarantowała dużą bezwładność oraz pojemność cieplną przegrody.

W budynku przeprowadzono również pełną modernizację instalacji centralnego ogrzewania. Modernizacja instalacji c.o. polegała na całkowitej wymianie armatury grzewczej oraz budowie własnego węzła cieplnego z armaturą pomiarową i regulacyjną, m.in. wyposażenie węzła w sterownik firmy Danfoss ECL 300 oraz pompy obiegowe firmy Grundfoss. Węzeł cieplny zbudowany został jako dwubiegowy, przy czym jeden obieg obsługiwał budynek B, a drugi budynek C. Oba obiegi opomiarowano wspólnym licznikiem ciepła i regulatorem ECL 300.

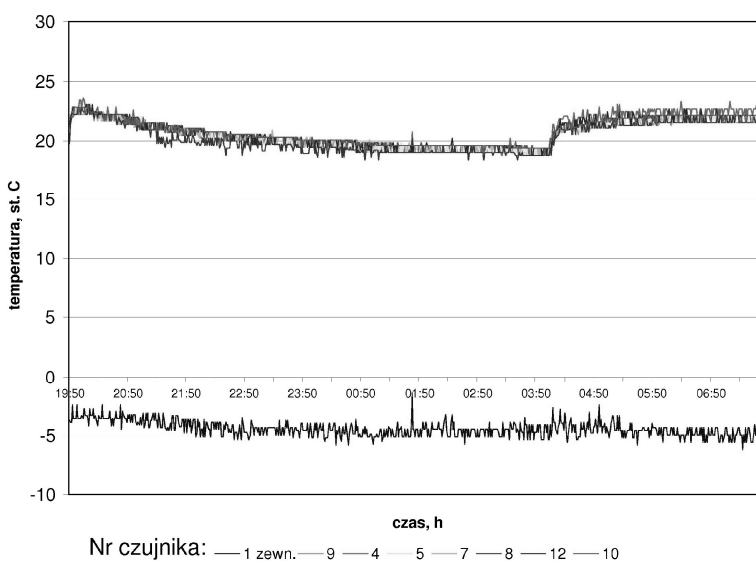
Bezpośrednim obiektem doświadczalnym był pokój usytuowany na drugim, ostatnim piętrze budynku W badanym pomieszczeniu zainstalowano termoelektryczne czujniki temperatury, umieszczone na wysokości 1,5 m od podłogi i w odległości 0,15 m od ścian wewnętrznych. Jedną z termopar zamontowano w środku pomieszczenia, dwie zostały przyklejone do obu powierzchni przegrody zewnętrznej. Dodatkowo mierzono temperaturę powietrza zewnętrznego. W skład stanowiska wchodziły także karta pomiarowa Advantech PCI-1710-HGT oraz komputer z programowaniem do rejestracji danych pomiarowych GenieDAQ 4.0.

Pomiary zostały wykonane w godzinach od 20:00 do 7:00. W eksperymencie 23/24.02.2007r. węzeł był całkowicie wyłączony (od godziny 20:00 do 4:00), a następnie uruchomiony w trybie normalnej pracy („nastawa komfortu cieplnego”, czyli 19 °C na sterowniku węzła cieplnego). Kolejny pomiar wykonano 25/26.02.2007r. według „nastawy ekonomicznej” regulatora ECL 300 w godzinach 21:00-7:00. Ostatni, sprawdzający pomiar dokonano 2/3.03.2007 r. w całonocnej nastawie komfortu sterownika. Właśnie pomiary z całkowitym wyłączeniem instalacji c.o. stanowią przedmiot analizy niniejszego artykułu.

3. Wyniki badań

Wyniki pomiarów temperatury wewnątrz i na zewnątrz obiektu oraz przebiegi ich zmian przedstawiono na rysunku 1.

Rysunek 1 pokazuje powolny spadek temperatur przy całkowitym wyłączeniu zasilania w węźle cieplnym, a następnie szybki jej wzrost wewnątrz badanego budynku, po uruchomieniu węzła. Na wykresie widoczne jest obniżenie temperatury wewnętrznej o około 4°C do dosyć wysokiego poziomu 19°C. Należy zwrócić uwagę, iż stabilizacja temperatury zachodzi już po godzinie od włączenia zasilania na źródle ciepła. W pomieszczeniu odnotowujemy temperaturę komfortu cieplnego rzędu 23°C, gdy nastawa sterownika wynosi 19°C. Głowice termostatyczne są całkowicie otwarte.



Rys. 1. Temperatura wewnątrz i na zewnątrz pokoju podczas wyłączenia węzła cieplnego od godziny 20:00 do 4:00 oraz z zastosowaniem nastawy komfortu 4:00 – 7:00

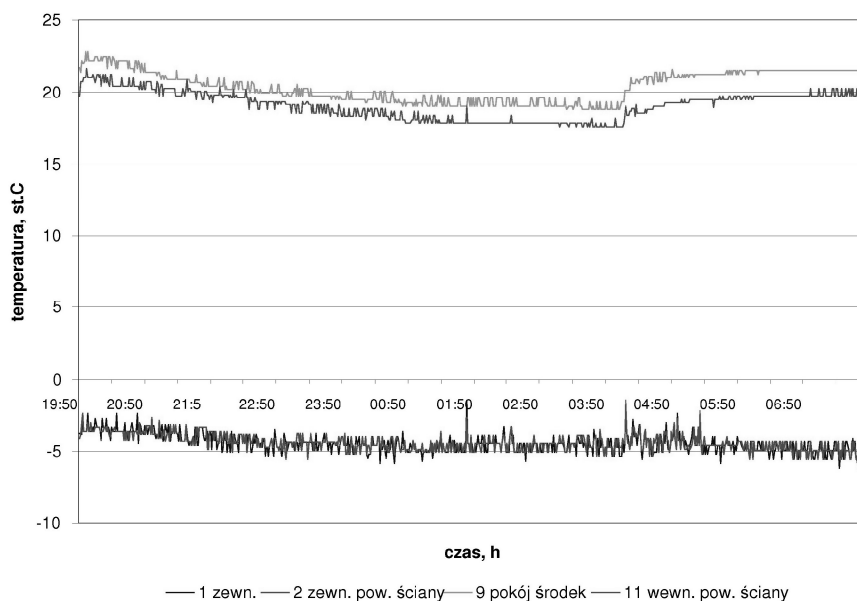
Fig. 1. Temperature inside and outside room during a heat station turned off 8p.m. to 4a.m. and with applied the comfort adjuster at 4:00 – 7:00a.m.

Instalacja c.o. podczas eksperymentu poprawnie reaguje na zmianę temperatury na zewnątrz, nie pozwalając na równoczesne obniżenie jej wartości w środku obiektu. Tak działa regulacja pogodowa sterownika ECL 300, która

przy pomocy czujnika temperatury zewnętrznej, dostarcza ciepło w zależności od warunków atmosferycznych.

Na wykresach pokazanych na rysunku 1, mierzono temperaturę powietrza wewnątrz obiektu za pomocą siedmiu czujników nr: 4, 5, 7, 8, 10, 12, umieszczonych wzdłuż ścian wewnętrznych oraz czujnika nr 9, znajdującego się w środku pomieszczenia. Czujnik nr 1 rejestrował temperaturę zewnętrzną.

Rysunek 2 obrazuje zmiany wartości temperatur na powierzchni wewnętrznej (czujnik nr 11) i zewnętrznej (czujnik nr 2) przegrody budowlanej oraz temperatur wewnątrz (czujnik nr 9) i na zewnątrz (czujnik nr 1) badanego budynku. Zauważamy dużą zgodność przebiegu temperatur w środku pokoju i na powierzchni przegrody. Istotne jest, iż różnica ta jest stała i wynosi 2°C podczas całego procesu obniżenia i powrotu do stanu komfortu w budynku.



Rys. 2. Temperatura na wewnętrznej i zewnętrznej powierzchni przegrody budowlanej podczas pracy węzła cieplnego wyłączzonego od godziny 20:00 do 4:00 oraz przy nastawie komfortu w godzinach 4:00÷7:00

Fig. 2. Temperature on the internal and external on a building partition a heat station turned off 8p.m. – 4a.m. and with applied the comfort adjuster at 4:00÷7:00

Tabela 1 prezentuje wyniki pomiarów w nocy 23/24.02.2007r. pokazane na wykresach (rysunek 1 i 2). W celu zmniejszenia ilości danych w tabeli podano wyniki próbkowania co 30 minut (w rzeczywistości co 5 minut).

Tabela 1. Wyniki pomiarów 23/24.02.2007

Table 1. Measurements data 23/24.02.2007

Nr czujnika	1	2	4	5	7	8	9	10	11	12
Poł. czujnika	zewn.	ściana od zewn.	pokój strona prawa I	pokój strona prawa II	pokój strona prawa III	pokój strona lewa I	pokój środek	pokój strona lewa II	ściana od wewn.	pokój strona lewa II
Godzina	Temperatura [°C]									
20:00	-3,595	-3,595	22,802	22,802	22,208	22,802	22,208	22,208	21,018	22,802
20:30	-3,595	-3,595	22,802	22,208	22,208	22,208	22,208	22,208	20,424	22,208
21:00	-4,087	-3,841	21,372	21,372	21,372	20,778	21,372	21,372	19,942	21,967
21:30	-4,579	-4,333	21,486	20,891	20,891	20,296	20,891	21,246	20,296	21,486
22:00	-5,071	-4,216	21,005	20,41	21,005	19,815	20,41	20,765	19,815	21,005
22:30	-4,462	-4,1	20,17	20,524	20,765	19,334	19,929	20,765	19,575	20,765
23:00	-4,954	-4,346	19,929	20,284	20,284	19,689	19,929	20,524	19,094	20,284
23:30	-4,346	-4,346	19,689	20,284	20,284	19,689	19,689	20,284	19,094	20,284
00:00	-5,2	-4,591	19,449	19,449	20,044	19,449	19,449	20,284	18,258	20,044
00:30	-5,446	-4,837	20,044	19,449	20,044	19,449	19,449	20,044	18,258	19,803
01:00	-4,837	-4,837	19,208	18,968	19,803	19,208	19,208	19,563	17,776	19,563
01:30	-4,474	-4,229	19,563	18,968	19,563	18,968	18,968	19,563	18,372	19,563
02:00	-4,474	-4,474	19,563	19,563	19,563	18,968	19,563	19,563	17,776	19,563
02:30	-5,083	-5,083	18,968	19,563	19,563	18,968	18,968	19,563	17,776	19,563
03:00	-4,474	-4,474	19,563	19,563	19,563	18,968	18,968	19,563	17,776	19,563
03:30	-4,72	-3,866	19,323	19,563	19,323	18,727	18,727	19,323	17,536	19,563
04:00	-4,112	-4,72	19,323	19,323	19,323	19,323	18,727	19,323	17,536	19,323
04:30	-4,708	-5,317	21,714	21,119	21,119	21,119	21,119	21,119	18,739	21,714
05:00	-4,216	-3,608	22,194	21,84	21,6	21,005	21,246	21,84	19,22	21,6
05:30	-5,188	-4,579	21,84	21,246	21,246	21,246	21,246	21,84	19,461	22,435
06:00	-4,942	-4,942	22,081	21,486	21,486	21,486	21,486	22,081	19,461	22,081
06:30	-5,551	-4,942	22,081	22,081	21,486	21,486	21,486	22,081	19,701	22,081
07:00	-5,551	-4,942	22,081	21,486	22,081	22,081	21,486	22,081	19,701	22,081

Zastosowanie metody, polegającej na regulacji czasu pracy węzła cieplnego, powoduje obniżenie temperatury wewnątrz pokoju o 3°C. Natomiast zużycie energii cieplnej zmniejsza się o 70% w stosunku do nastawy ekonomicznej regulatora i aż 80%, w porównaniu do standardowego trybu pracy instalacji c.o. Wobec tego uznać można za prawidłowe stosowanie regulacji ilościowej w obiekcie o wysokiej ochronie cieplnej.

4. Analiza zmian rozkładu temperatury w przegrodzie budowlanej

Przegroda budowlana obiektu składała się z warstwy nośnej stanowiącej mur z pustaka U-MAX 220 oraz 12-centymetrowej warstwy styropianu. Przegroda została obustronnie wykończona tynkiem cementowo-wapiennym o grubości 0,15 cm.

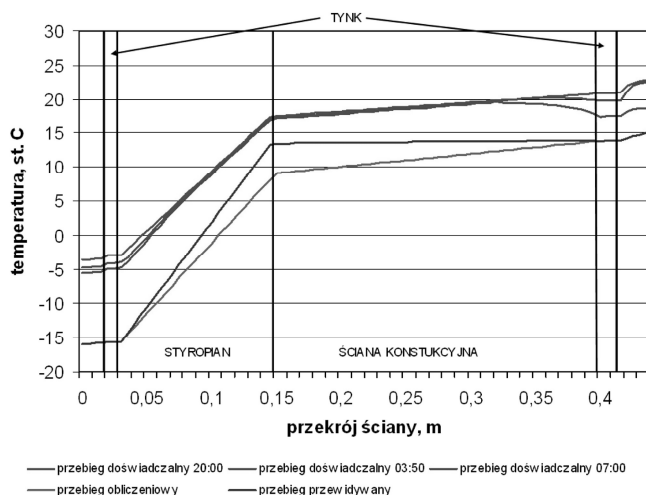
Tabela 2 przedstawia rozkład temperatur w przegrodzie budowlanej osiągniętych podczas 23/24.02.2007 dla kolejnych okresów granicznych. W tabeli umieszczono wartości z obliczeń cieplnych dla warunków normatywnych, ustalonych i temperatury zewnętrznej -16°C i obniżenia temperatury wewnętrznej do 15°C, jak również dla tych samych warunków cieplnych, jednakże dla przewidywanych wartości w przebiegu niestacjonarnym.

Tabela 2. Rozkład temperatur w ścianie zewnętrznej

Table 2. Change of temperature in an external wall

Grubość i rodzaj warstw przegrody		Wartość z eksperymentu 20:00	Wartość z eksperymentu 03:50	Wartość z eksperymentu 07:00	Wartość obliczeniowa	Wartość przewidywana
	m	Temperatura [°C]				
otoczenie		-3,6	-4,7	-5,5	-16	-16
		-3	-4,1	-4,9	-15,65	-15,65
tynk	0,01	-2,9	-4	-4,8	-15,55	-15,55
styropian	0,12	17,5	17,3	17,1	9,05	13,5
ściana konstrukcyjna	0,25	20,9	17,4	19,8	13,81	13,8
tynk	0,015	21	17,5	19,7	13,99	14
wewnątrz		22,8	18,7	22,6	15	15

Na podstawie tych danych można stwierdzić, że spadek temperatury był całkowicie bezpieczny dla konstrukcji ścian. Schemat przebiegu zmiany wartości temperatury w ścianie zewnętrznej pokazano na rysunku 3. Obliczenia wartości temperatur obliczono na podstawie wyników pomiarów z dnia 23/24.02.2007 [4].



Rys. 3. Zmiana temperatury w zewnętrznej przegrodzie budowlanej
Fig. 3. Change of temperature in an external wall

5. Podsumowanie

Metoda oszczędzania energii cieplnej, na podstawie krzywej grzania nie bierze pod uwagę niestacjonarnego przebiegu zmiany obniżenia temperatury w nocy, co powoduje znikomą małą reakcję instalacji c.o. na zastosowanie ekonomicznego trybu pracy węzła cieplnego.

Badania potwierdziły zasadność stosowania metody polegającej na zmianie czasu pracy instalacji centralnego ogrzewania, w celu zmniejszenia zużycia energii cieplnej przez budynki o wysokiej izolacyjności cieplnej. Pomimo aż ośmiogodzinnego wyłączenia węzła cieplnego, nie nastąpiło nadmierne wychłodzenie pomieszczenia. Zauważono również bardzo szybki, niemalże jednogodzinny powrót temperatury powietrza wewnętrznego do temperatury komfortu cieplnego po włączeniu instalacji c.o.

Nie potwierdziły się obawy inwestorów, właścicieli budynków i specjalistów od eksploatacji, co do zbyt dużego wychłodzenia zewnętrznych przegród budowlanych. Nie występuje wychłodzenie konstrukcji poniżej temperatury punktu rosy, które mogłoby powodować wykraplanie wilgoci wewnątrz ściany.

Literatura

1. Шкаровский А.Л., Дычковска М.: Особенности программного регулирования систем отопления в зданиях с улучшенной тепловой изоляцией. Инженерные системы. С.-Петербург, № 2(18). С. 56-58, 2005.
2. Szkarowski A., Łatowski L.: *Ciepłownictwo*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2006.

3. **Szkarowski A., Dyczkowska M.:** *Symulacja i badania oszczędzania energii w budynkach o podwyższonej izolacyjności cieplnej*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Nr 23, Koszalin – Darłówko, s.267, 2007.
4. **Wiśniewski S., Wiśniewski T.:** *Wymiana ciepła*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.

Influence of Heating System Controlling on the Temperature and Humidity Conditions of the Walls

Abstract

One of the most effective, simple and low cost ways of energy saving in the house-heating is well-founded admissible lowering of temperature in heated rooms applying temporary switching off of the central heating installation. In the majority of modern heat centres application of the method is based only on exactly conducted calculations, requiring no additional equipment [1]. In buildings with temporary presence of people (majority of public usefulness buildings, schools, office buildings, etc.) this method allows to save about 20% of heat demand in the heating season [2].

A certain paradox is the fact, that so easy to introduce and effective method is still rarely applied. There are several explanations of state. First control of working time is often confused with weather control or with control according to heating curves.. However, more important cause is anxiety of experts concerning lowering of temperature of building walls and their damping as a result.

Authors want to prove, that the saving thermal energy using mentioned method does not negatively influence temperature and humidity conditions of construction of external walls. Steering of heating centre working time was applied in a building in which people are periodically present. In such case lowering of the temperature inside used rooms is fully well-founded, because it does not cause lowering of the thermal comfort, and achieved effect is the highest.

The paper presents an results of investigations performed in a thermally modernized building, in which a heating junction worktime control has been applied. The goal of this study was to substantiate the application of qualitative – quantitative regulations in highly insulated buildings. The authors have proven the effectiveness of the applied central heating controlling method in the economical aspect (fig. 1). Results show that the introduced method gives a large energy savings, in comparison to the most often used the economical setting controller.

Research and simulations of temperature fluctuations in a building wall prove that there is no risk of wall damage. The results are presented in table 1 and in figures 2 and 3 with the theoretical calculations supplement of temperature fluctuations for the standard values (table 2). The analysis proves that if there is no long-lasting decrease of temperature inside wall then there is no cool down of the structure. The temperature and humidity conditions of walls are safe for construction wall because vapour is not condensing on the wall.

Ługowanie związków chlorowcoorganicznych z osadów ściekowych do fazy wodnej w warunkach modelowych

*Elżbieta Bezak-Mazur, Lidia Dąbek, Ewa Ozimina
Politechnika Świętokrzyska, Kielce*

1. Wstęp

Substancje chlorowcoorganiczne z uwagi na swą dużą trwałość, słabą biodegradowalność, toksyczność (mutagenność i kancerogenność) oraz zdolność do kumulacji stanowią jedno z groźniejszych zanieczyszczeń. Z tego też względu ich obecność jak i migracja w środowisku powinna podlegać ścisłej kontroli, a ich ilość winna być ograniczana. Jedną z możliwości usuwania związków chlorowcoorganicznych ze wybranych elementów środowiska jest wykorzystanie sorbentów najlepiej naturalnych, które nie będą stwarzały dodatkowych zagrożeń, a jednocześnie będą tanie i powszechnie dostępne. Jak wykazano w pracy [1] wśród rozważanych sorbentów można brać pod uwagę osady ściekowe, które ze względu na zawartości materii organicznej i porowatą strukturę wykazują dobre zdolności sorpcyjne. Z punktu widzenia możliwości wykorzystania osadów ściekowych jako sorbentów ważna jest ocena ich zdolności sorpcyjnej w stosunku do substancji chlorowcoorganicznych, jak również trwałość wiązania tych substancji z osadem oraz możliwości ich migracji z osadu do środowiska wodno-glebowego. Oceny tej można dokonać poprzez badanie efektywności ługowania chlorowcopochodnych organicznych z osadu ściekowego do fazy wodnej pod wpływem wybranych czynników fizykochemicznych symulujących warunki środowiskowe. Wyniki wstępnych badań w tym zakresie były prezentowane w pracy [2,3]. Niniejsza praca jest zarówno kontynuacją jak i podsumowaniem badań w tym zakresie i obejmuje wyniki modelowych badań wpływu wybranych czynników fizykochemicznych takich jak: zmienne pH fazy wodnej, promieniowanie UV, napowietrzanie realizowane jako barbotaż powietrzem, zmiany temperatury w cyklach zamrażanie/rozmarzanie, na efektywność ługowania zawartego w osadzie p-chlorofenolu. W prezentowanej

pracy do oceny stężenia p-chlorofenolu wykorzystano parametr sumaryczny AOX, który jest miarą zawartości chlorowca w adsorbowanych na węglu aktywnym związkach chlorowcoorganicznych. Oznaczenie AOX prowadzono zgodnie z metodyką opisaną w pracy [4].

2. Metodyka badań

Przedmiotem badań był osad ściekowy pochodzący z oczyszczalni ścieków komunalnych charakteryzujący się odczynem zasadowym (pH średnio 8,46), zawartością substancji organicznej na poziomie ok. 62%, azotu ogólnego i fosforu wynoszące odpowiednio 1,9% oraz 1,61%, niską zawartością metali ciężkich. Ilość związków chlorowcoorganicznych mierzonych parametrem AOX nie przekraczała 120 mg Cl/kg s.m.

Ługowanie AOX z osadów ściekowych w warunkach modelowych

Badanie prowadzono według następującej metodyki: do reprezentatywnej próbki osadu dodano p-chlorofenol w ilościach równoważnych 100, 200, 300, 400, 500, 750 mg Cl/kg s.m. Następnie próbki osadu zadawano roztworem NaNO₃ (o stężeniu $c = 0,2$ M, pH = 2) w proporcji na 3 g osadu 25cm³ roztworu i poddawano działaniu ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz generowanych w płuczce Sonorex digital, Bandelin DK514BP w czasie 1 godziny. Fazę wodną oddzielano od osadu mechanicznie, używając wirówki laboratoryjnej, przy 4000 obr./min przez 10 minut. Stężenie wyługowanego p-chlorofenolu mierzonego parametrem AOX oznaczano według metodyki opisanej w normie PN-EN 1485. Ilość „pozostałości związanej” p-chlorofenolu w osadzie obliczono według równania:

$$P_z = \frac{m_{Cl_0} - m_{Cl}}{m}$$

gdzie:

P_z – pozostałość związana, µg Cl/g s.m.,

m_{Cl_0} – zawartość chloru w próbce osadu przed ługowaniem,

m_{Cl} – ilość wyługowanego chloru, m – masa osadu w przeliczeniu na suchą masę

Próbki osadu, do którego wprowadzano p-chlorofenol w ilości równoważnej 500 mg Cl/kg s.m. poddawano ługowaniu, badając wpływ czynników symulujących warunki w jakich mogą się znaleźć osady podczas przyrodniczego wykorzystania. Czynnikiemami tymi były: zmienne pH fazy wodnej, promieniowanie UV, napowietrzanie realizowane jako barbotaż powietrzem, zmiany temperatury w cyklach zamrażanie-rozmrażanie.

Wpływ pH fazy wodnej na ługowanie AOX z osadu ściekowego

Do badanego osadu wprowadzono p-chlorofenol w ilości 500 mg Cl/kg.s.m. i zadawano:

- wodą destylowaną (pH = 6,22),
- wodą destylowaną zakwaszoną HNO₃ (pH = 4,16),
- wodą destylowaną alkalizowaną NaOH (pH = 8,12),

w proporcji na 3 g osadu 25cm³ H₂O. Tak przygotowane próbki poddawano działaniu ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz, generowanych w płuczce Sonorex digital, Bandelin DK514BP przez jedną godzinę. Następnie fazę nadosadową odwirowywano od osadu i oznaczano w niej AOX według metodyki opisanej w PN-EN 1485 i obliczono efektywność ługowania.

Wpływ wytrząsania na ługowanie AOX z osadu ściekowego

Do 3 g próbki osadu z p-chlorofenolem zadawano 25 cm³ roztworu NaNO₃ (c = 0,2 M, pH = 2) i wytrząsano na wytrząsarce laboratoryjnej (GFL-3005 przy prędkości obrotowej 200 obr./min) przez 1; 2; 3; 4; 5; 6 godzin. Fazę nadosadową oddzielano od osadu i oznaczano w niej AOX wg metodyki opisanej w PN-EN 1485.

Wpływ napowietrzania na ługowanie AOX z osadu ściekowego

Próbkę osadu z p-chlorofenolem zadawano roztworem NaNO₃ (c = 0,2 M, pH = 2) w proporcji 3 g osadu na 25 cm³ NaNO₃. Tak przygotowaną mieszaninę umieszczano w laboratoryjnej płuczce gazowej Drechslera i napowietrzano, prowadząc barbotaż powietrzem o natężeniu przepływu 50 dm³/godz. w czasie: 1; 4; 16; 28; 48; 72; 118 godzin. Po upływie odpowiedniego czasu fazę nadosadową oddzielano mechanicznie od osadu i oznaczano w niej AOX wg metodyki opisanej w PN-EN 1485.

Wpływ promieniowania UV na ługowanie AOX z osadu ściekowego

Próbkę osadu z wprowadzonym p-chlorofenolem rozprowadzono cienką warstwą (ok. 0,5 cm) na szalce Petriego i poddano działaniu promieniowania ultrafioletowego w zakresie fal 250-290 nm w czasie 0,5; 1; 2; 3 i 4 godzin. Do wytwarzania promieniowania UV stosowano lampę Philips UVC, TUV TL-D 36W umieszczoną 30 cm nad osadem. Po zakończonym naświetlaniu pobierano 3-gramową próbkę osadu, zadawano 25 cm³ roztworu NaNO₃ (c = 0,2 M, pH = 2) i poddano działaniu ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz w czasie 1 godziny. Fazę wodną oddzielano od osadu i oznaczano w niej AOX wg metodyki opisanej w PN-EN 1485.

Wpływ wyładowań elektrycznych na ługowanie AOX z osadu ściekowego

Próbka osadu z p-chlorofenolem była poddawana wyładowaniom elektrycznym. Wyładowania te koncentrowano na próbce w polu elektrycznym przy przyłożonym napięciu 30 kV, w układzie elektrod ostrze-płyta w odstępnie 27 mm przez 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2 godziny. Po upływie odpowiedniego czasu pobierano 3 g próbkę osadu, zadawano 25 cm³ roztworu NaNO₃ (c = 0,2 M, pH = 2) i poddano działaniu ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz w czasie 1 godziny. Fazę nadosadową oddzielano od osadu t i oznaczano w niej AOX wg metodyki opisanej w PN-EN 1485.

Wpływ zmian temperatury w cyklach zamrażanie/rozmarzanie na ługowanie AOX z osadu ściekowego

Próbkę osadu z wprowadzonym p-chlorofenolem poddawano działaniu zmian temperatury w komorze klimatyzacyjnej przez cykliczne zamrażanie/rozmarzanie w zakresie temperatur -20°C ÷ +15°C. Czas trwania pełnego cyklu wynosił 8 godzin. Liczba cykli, w czasie których próbki znajdowały się w komorze klimatyzacyjnej wynosiła: 3; 9; 18; 27; 42; 48; 60. Po upływie odpowiedniego czasu pobierano próbkę osadu, zadawano 25 cm³ roztworu NaNO₃ (c = 0,2 M, pH = 2) i poddawano działaniu ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz w czasie 1 godziny. Fazę wodną oddzielano od osadu mechanicznie i oznaczano w niej AOX wg metodyki wcześniej opisanej w PN-EN 1485.

Dodatkowo prowadzono obserwacje zmian w strukturze mikroskopowej osadu ściekowego poddanego działaniu niskich temperatur. Do obserwacji użyto mikroskopu stereoskopowego Olympus z oprzyrządowaniem do wykonywania zdjęć w świetle odbitym.

Należy podkreślić, że osad ściekowy z uwagi na swą niejednorodność jest trudnym materiałem analitycznym. Z tego też względu wyniki badań podawane w pracy są średnią co najmniej z trzech wartości uzyskanych z niezależnych pomiarów mieszczących się w granicach błędu metody.

Statystyczną obróbkę wyników badań wykonano z wykorzystaniem programem Statistica 7.0 [5].

3. Wyniki badań i ich omówienie

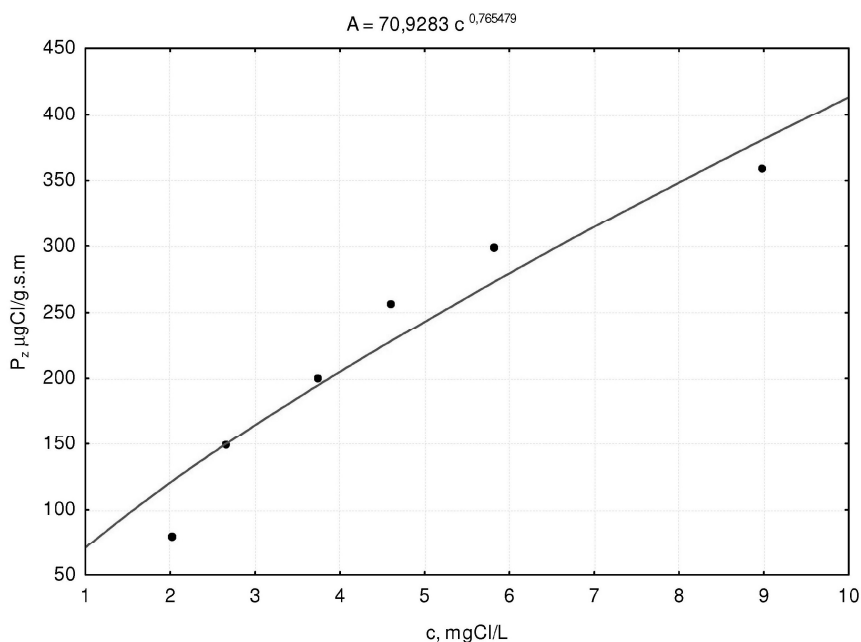
Ługowanie AOX z osadów ściekowych w warunkach modelowych

W tabeli 1 przedstawiono wyniki ługowania p-chlorofenolu z osadu ściekowego dla próbek, w których zawartość tej substancji wahała się od 100÷750 mg Cl/kg s.m. Modelowe warunki ługowania (wodny roztwór NaNO₃; pH = 2, wspomaganie ultradźwiękami) sprzyjają ługowaniu p-chlorofenolu z osadu.

Tabela 1. Ilość AOX wylugowanych z osadu ściekowego oraz wielkość pozostałości związanej

Table 1. Concentration of the AOXs leached from the sewage sludge and the amount of combined residue

Ilość wprowadzonego do osadu p-chlorofenolu, mg Cl/kg s.m.	100	200	300	400	500	750
AOX w fazie wodnej, mg Cl/L	2,027	2,659	3,750	4,617	5,819	8,981
Pozostałość związana mg Cl/kg s.m.	97,98	128,53	181,26	223,17	281,27	434,12



Rys. 1. Zależność równowagowa pomiędzy związanym w osadzie p-chlorofenolem, a ilością AOX (c) ługowanych z osadu do roztworu

Fig. 1. Equilibrium relationship between the p-chlorophenol combined in the sludge and the concentration of the AOXs leached from the sludge into the solution

Wyniki zamieszczone w tabeli 1 wskazują, że ilość AOX ługowanych z osadu do fazy wodnej jest wprost proporcjonalna do stężenia p-chlorofenolu w osadzie. Przy początkowej zawartości p-chlorofenolu w osadzie równej 100 mg Cl/kg s.m. wartość AOX w fazie wodnej wynosi ok. 2 mg Cl/L. Przy ponad siedmiokrotnym wzroście stężenia p-chlorofenolu w osadzie do 750 mg Cl/kg s.m. ilość AOX w roztworze ługowanym wzrasta do ok.

9,0 mg Cl/L. Uzyskane wyniki potwierdzają dane literaturowe, że w osadzie ściekowym zostaje związana część wprowadzonego p-chlorofenolu w tzw. pozostałość związaną i nawet w sprzyjających warunkach nie jest ługowana do roztworu [6,7].

Na rysunku 1 przedstawiono krzywą równowagową pomiędzy związanym w osadzie p-chlorofenolem, czyli tzw. pozostałością związaną (P_z), a ilością AOX ługowanych z osadu do roztworu. Równowagę pomiędzy związanym w osadzie p-chlorofenolem a AOX ługowanymi z osadu do roztworu dobrze opisuje model Freundlicha $P_z = 70,93 \cdot c^{\frac{1}{1,306}}$, co potwierdza współczynnik determinacji $R^2 = 0,9297$.

Wpływ pH fazy wodnej na ługowanie AOX z osadu ściekowego

W tabeli 2 przedstawiono wpływ odczynu fazy wodnej na ługowanie AOX z osadu ściekowego. Badania prowadzono na próbce osadu z wprowadzonym p-chlorofenolem w ilości 500 mg Cl/kg s.m.

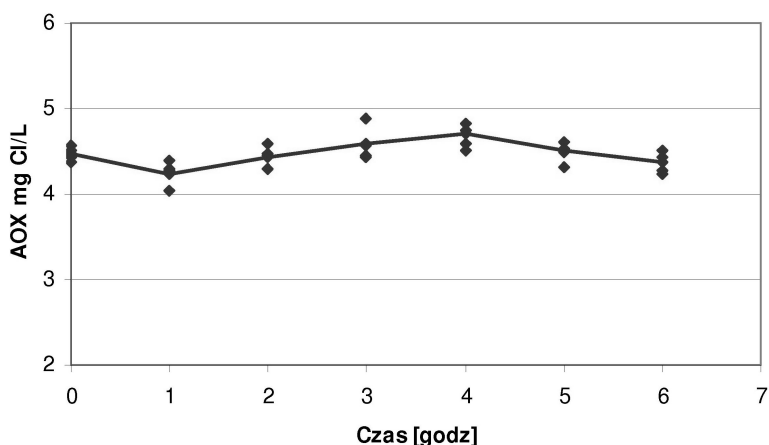
Tabela 2. AOX i efektywność ługowania w funkcji pH fazy wodnej
Table 2. AOX concentration and the leaching efficiency vs. the pH of the aqueous phase

pH fazy wodnej	AOX w fazie wodnej mg Cl/L	Efektywność ługowania AOX, %
4,16	6,754	45,09
6,22	6,947	47,10
8,12	7,252	50,56

Prezentowane w tabeli 2 wyniki wskazują, że wzrost kwasowości nieznacznie hamuje ługowanie p-chlorofenolu. Przy pH równym 8,12 stężenie wylugowanych AOX wyniosło 7,252 mg Cl/L a przy 4,16 – 6,754 mg Cl/L. Podobnie zmniejsza się również efektywność ługowania z 50,56% przy pH 8,12 do 45,09% przy pH 4,16.

Wpływ wytrząsania na ługowanie AOX z osadu ściekowego

Próbkę osadu ściekowego z wprowadzonym p-chlorofenolem w ilości 500 mg Cl/kg s.m., zadaną roztworem NaNO_3 poddawano wytrząsaniu w czasie 1-6 godzin. Stężenie AOX oznaczone w roztworze nad osadem w funkcji czasu wytrząsania przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Wykres zmian AOX w roztworze nad osadem w zależności od czasu wytrząsania
Fig. 2. Changes in the AOX in the solution over the sludge vs. shaking time

Wyniki przedstawione na rys. 2 wskazują, że czas wytrząsania nie wpływa na stężenie AOX w roztworze nad osadem. AOX ługowane są do roztworu na poziomie 4,24 – 4,89 mg Cl/L, co odpowiada efektywności ługowania na poziomie 20% zadanego p-chlorofenolu. Potwierdza to hipotezę, że wprowadzony do osadu p-chlorofenol jest w nim bardzo mocno wiązany.

Dla wykazania statystycznych istotności różnic stężenia AOX ługowanych do roztworu w czasie wytrząsania przeprowadzono testy istotności dla hipotezy o jednakowych wartościach średnich przy wykorzystaniu analizy wariancji ANOVA [5]. Przyjęto następujące założenia:

- 1) analizowana zmienna (ilość AOX) jest mierzalna,
- 2) rozważane 5 niezależnych prób mają rozkłady normalne $N(\mu_i, \sigma_i)$ $i=1, 2, \dots, 5$,
- 3) ww. rozkłady normalne mają jednakową wariancję, $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \dots = \sigma_5^2 = \sigma^2$ (założenie jednorodności wariancji).

Uzyskane dane (5 prób 7-elementowych) stanowią podstawę do weryfikacji hipotezy, że średnie w grupach są jednakowe – $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_5$, wobec hipotezy alternatywnej – H_1 : co najmniej dwie średnie różnią się między sobą. Analizę wariancji przeprowadzono przy poziomie istotności 0,05. Wyniki zamieszczono w tabeli 3.

Tabela 3. Arkusz wyników analizy wariancji

Table 3. Variance analysis results

Zmienna	Analiza wariancji.							
	Zaznaczone efekty są istotne z $p < 0,05$							
	SS efekt	df efekt	MS efekt	SS błąd	df błąd	MS błąd	F	p
$C_{AOX}, \mu\text{gCl/L}$	0,570689	6	0,095115	0,418438	28	0,014944	6,364670	0,000259

gdzie: SS efekt – suma kwadratów pomiędzy grupami; df efekt – liczba stopni swobody pomiędzy grupami; MS efekt – średnie kwadraty pomiędzy grupami, SS błąd – suma kwadratów wewnątrz grup (resztowa); df błąd – liczba stopni swobody wewnątrz grup (resztowa); MS błąd – średnia suma kwadratów wewnątrz grup, F – wartość testu, p – poziom prawdopodobieństwa testowego.

Wartość testu F wynosi 6,365. Ponieważ prawdopodobieństwo testowe p jest mniejsze od przyjętego poziomu istotności $p < 0,05$, to świadczy o istotności różnic między rozpatrywanymi średnimi i odrzuceniu hipotezy zerowej.

Dla otrzymania informacji, które różnice średnich są istotne wykonano testy porównań wielokrotnych Post-hoc: test RIR Tukeya, Scheffego, Newman-Keulusa, Duncana. W prezentowanej pracy zamieszczono jako przykład arkusz wyników dla testu Scheffego (tabela 4).

Tabela 4. Arkusz wyników testu Scheffego dla AOX ługowanych z osadu w funkcji czasu wytrząsania osadu

Table 4. Results of the Scheffé test for the AOXs leached from the sludge vs. shaking time

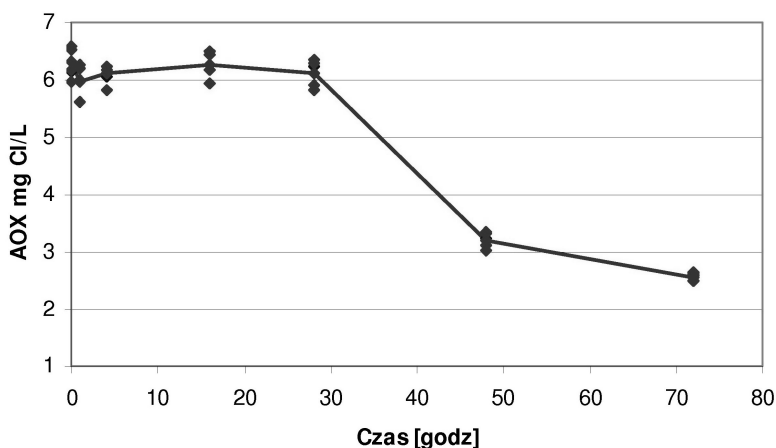
Czas	Test Scheffego; Zmienna: AOX, $\mu\text{g Cl/L}$						
	Zaznaczone różnice są istotne z $p < 0,05$						
	0	1	2	3	4	5	6
	M=4,4698	M=4,2506	M=4,4478	M=4,5900	M=4,6712	M=4,4916	M=4,3692
0		0,273019	0,999987	0,870801	0,370341	0,999988	0,940553
1	0,273019		0,395683	0,015813	0,001480	0,178783	0,877734
2	0,999987	0,395683		0,755328	0,252671	0,999270	0,982160
3	0,870801	0,015813	0,755328		0,978949	0,946341	0,265145
4	0,370341	0,001480	0,252671	0,978949		0,509178	0,043066
5	0,999988	0,178783	0,999270	0,946341	0,509178		0,860918
6	0,940553	0,877734	0,982160	0,265145	0,043066	0,860918	

M wyraża wartość liczbową oznaczanego stężenia AOX

Przeprowadzone testy wskazują na istotność statystyczną porównania średnich różnych grup, która pochodzi od niejednorodności materiału badawczego, jakim jest osad ściekowy.

Wpływ napowietrzania na ługowanie AOX z osadu ściekowego

Na rys. 3 przedstawiono zmianę wartości AOX w fazie nadosadowej w zależności od czasu napowietrzania. Przedstawione wyniki badań wskazują, że po 1 godzinie napowietrzania i równoczesnego mieszania wartość AOX w roztworze wynosiła 6,0 mg Cl/L i utrzymywała się na tym samym poziomie przez ok. 30 godzin napowietrzania. Dalsze prowadzenie napowietrzania powoduje wyraźny spadek AOX w roztworze. Po 48 godzinach zmalało ono do poziomu 3,2 mg Cl/L, a po 72 godzinach obniżyło się do wartości 2,57 mg Cl/L, czyli o ok. 60% w stosunku do początkowej wartości AOX w roztworze.

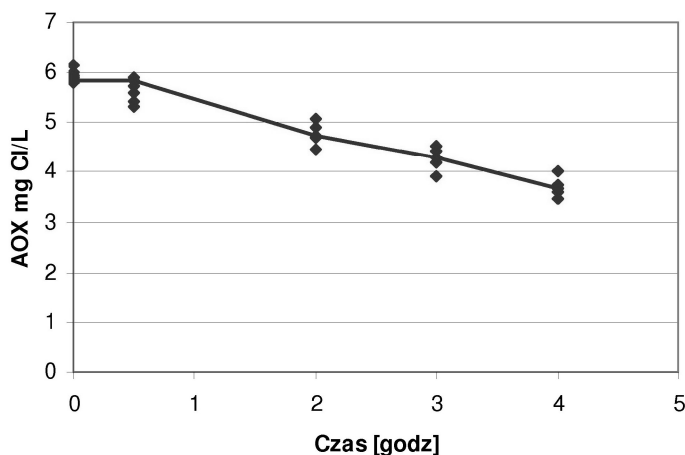


Rys. 3. Wykres zmian AOX w fazie wodnej w zależności od czasu napowietrzania
Fig. 3. Changes of AOX in the aqueous phase vs. aeration time

Przebieg zmian AOX ługowanych do roztworu w funkcji czasu napowietrzania osadu wskazuje, że napowietrzanie jako czynnik fizyczny nie ma wpływu na proces ługowania. Zależność $AOX = f(t_{O_2})$ nie może być opisany funkcją matematyczną. Stwierdzona zmiana stężenia AOX sugeruje, że po ok. 30 godzinach napowietrzania prawdopodobnie uwalniają się enzymy wytworzone przez drobnoustroje obecne w osadzie, które katalizują procesy rozkładu p-chlorofenolu (biogeneracji). Na taki przebieg zmian wskazują dane literaturowe [8,9] potwierdzające rozkład związków chlorowcoorganicznych w procesie biodegradacji pod wpływem enzymów wytwarzanych przez drobnoustroje. Jednak dokładne wyjaśnienie tego zagadnienia wymaga dalszych badań.

Wpływ promieniowania UV na ługowanie AOX z osadu ściekowego

Jednym z czynników, mogącym wpłynąć na AOX zawarte w osadzie, a jednocześnie występującym w środowisku, jest promieniowanie UV. Dodatkowo promieniowanie to wywołuje jonizację powietrza, której towarzyszy powstawanie ozonu, silnego czynnika utleniającego. Na rys.4 przedstawiono zmiany stężenia AOX w fazie wodnej w zależności od czasu napromieniowania UV



Rys. 4. Wykres zmian AOX w fazie wodnej w zależności od czasu napromieniowania UV
Fig. 4. Changes of AOX in the aqueous phase vs. UV radiation time

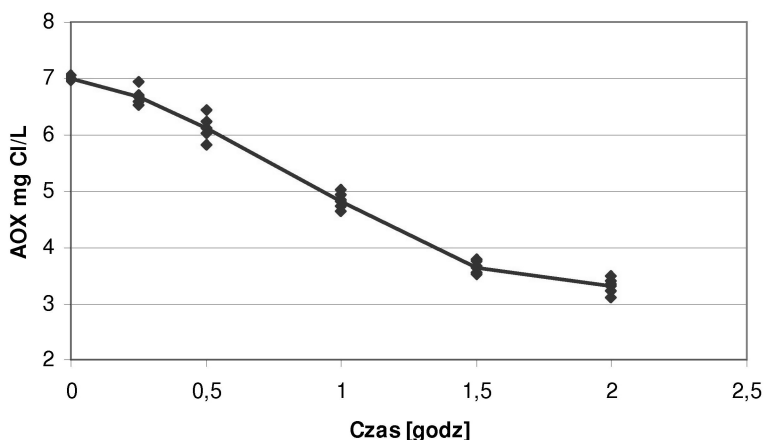
Ilość AOX w roztworze dla próbki naświetlanej przez 0,5 godziny, a następnie poddanej działaniu ultradźwięków wynosi 5,6 mg Cl/L, a dla próbki zerowej tj. nienaświetlanej 6,0 mg Cl/L. Świadczy to o tym, że w wyniku działania promieniowania UV oraz ozonu w próbce osadu zachodzą przemiany, w efekcie których ilość AOX ługowanych do roztworu maleje. Wydłużenie czasu działania UV prowadzi do stopniowej degradacji p-chlorofenolu i zmniejszania się ilości AOX w roztworze, po 4 godzinach naświetlania wartość AOX wynosi 3,7 mg Cl/L. Należy podkreślić, że promieniowanie UV działa przede wszystkim na powierzchnię osadu, ponadto towarzyszy mu wydzielanie się ciepła. Zwiększenie mocy promieniowania i wydłużenie czasu obserwacji jest niemożliwe ponieważ prowadzi do wysuszenia i spieknięcia wierzchniej warstwy osadu.

Zależność (AOX (t)) wylugowanych z osadu naświetlanego promieniami UV od czasu naświetlania (t) opisuje zależność $AOX(t) = AOX(t_0)e^{-bt}$. Wyznaczona funkcja odpowiada równaniu kinetycznemu reakcji pierwszego rzędu. Przyjęte równanie $AOX(t) = 5,96e^{-0,114t}$ dobrze opisuje rzeczywiste za-

leżności uzyskane w wyniku badań laboratoryjnych, co potwierdza współczynnik determinacji R^2 o wartości powyżej 0,95.

Wpływ wyładowań elektrycznych na ługowanie AOX z osadu ściekowego

Osad z wprowadzonym p-chlorofenolem w ilości 500 mg Cl/kg s.m., poddawany był wyładowaniom elektrycznym koncentrowanym na próbce przy napięciu wyjściowym równym 30 kV. Zmiany ilości AOX ługowanych z osadu w funkcji czasu trwania wyładowań przestawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Wykres zmian AOX w fazie wodnej w zależności od czasu trwania wyładowań elektrycznych

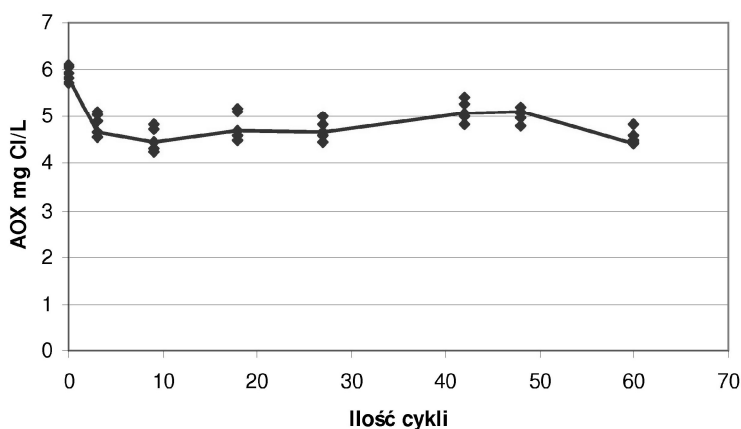
Fig. 5. Changes of AOX in the aqueous phase vs. electric discharge time

Wysokoenergetycznym wyładowaniom elektrycznym towarzyszy powstawanie ładunku przestrzennego o dużej koncentracji. W związku z tym osad znajduje się pod działaniem ładunków penetrujących jego strukturę. Przyłożone napięcie powoduje intensywną jonizację powietrza w przestrzeni elektrodowej, w wyniku której tworzy się ozon bezpośrednio oddziałujący na elementy składowe osadu. W tej sytuacji obserwowany efekt działania jest jeszcze silniejszy niż przy promieniowaniu UV, na co wskazuje ilość AOX wyługowanych do roztworu po 15 minutach wyładowań wynosi 6,6 mg Cl/L. Wydłużenie czasu wyładowań elektrycznych do 1 godziny prowadzi do zmniejszenia się stężenia AOX w roztworze do 4,84 mg Cl/L i przy wydłużeniu czasu obserwuje się dalsze obniżenie stężenia AOX. Po 2 godzinach stężenie wyługowanych AOX osiąga wartość 3,3 mg Cl/L czyli maleje o 50% od wartości maksymalnej. Na tej podstawie można wnioskować, że wysokoenergetyczne wyładowania elektryczne powodują degradację AOX w osadzie ściekowym.

Podobnie jak poprzednio zależność ilości AOX, AOX(t) wylugowanych z osadu poddawanego wyładowaniom elektrycznym od czasu trwania wyładowań (t) opisuje równanie $AOX(t) = AOX(t_0)e^{-bt}$. Przyjęte równanie $AOX(t) = 7,0e^{-0,378t}$ dobrze opisuje rzeczywiste zależności uzyskane w wyniku badań laboratoryjnych, co potwierdza współczynnik determinacji R^2 o wartości powyżej 0,95.

Wpływ zmian temperatury w cyklach zamrażanie/rozmarzanie na ługowanie AOX z osadu ściekowego

Badanie wpływu zmiany temperatury realizowano stosując cykliczne zamrażanie/rozmarzanie w zakresie temperatur $-20 \div +15$ w komorze klimatyzacyjnej. Wyniki badań przedstawiono na rys. 6.



Rys. 6. Wykres zmian AOX w fazie wodnej w zależności liczby cykli zamrażanie/rozmarzanie osadu

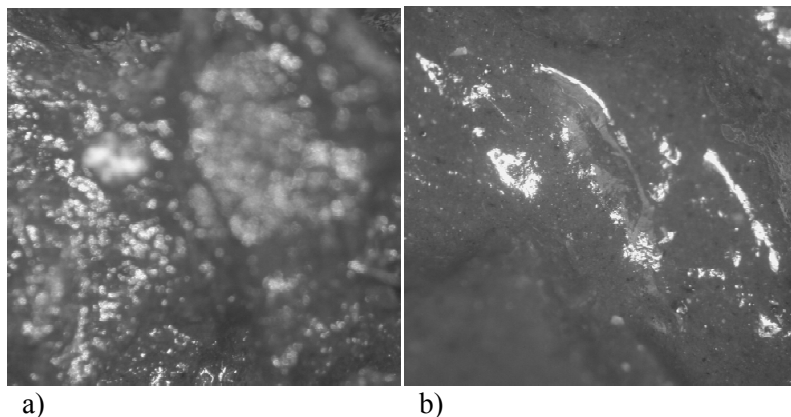
Fig. 6. Changes in the AOX in the aqueous phase vs. the number of freeze-thaw conditioning cycles

Wartość AOX w roztworze dla próbki osadu cyklicznie zamrażanej i rozmrażanej, a następnie zadanej $NaNO_3$ i poddanej działaniu ultradźwięków, kształtuje się na poziomie 4,6 – 5,1 mg Cl/L bez względu na ilość cykli w komorze klimatyzacyjnej. Efektywność ługowania wynosi odpowiednio $41,38 \div 46,45\%$.

W zadanych warunkach badania, zamrażanie/rozmarzanie obserwuje się zmianę konsystencji i struktury (rys. 7) osadu związaną ze zmianą sposobu wiązania wody przez cząstki osadu.

Przedstawione na rysunku 7 fotografie mikroskopowej struktury powierzchni osadu ściekowego wskazują, że w osadzie niepoddanym działaniu czynników fizyko-chemicznych, który posiada konsystencję plastyczną, obecna jest woda kapilarna, adhezyjna związana bezpośrednio z cząstkami osadu, co

widoczne jest na fotografii w postaci jasnych punktów równomiernie rozmieszczonych w całym polu widzenia (rys.7 a). Wielokrotne zamrażanie/rozmarzanie osadu powoduje zmianę jego struktury, która staje się bezpostaciowa, mazisto-błotna. Zniszczeniu ulegają struktury wiążące wodę kapilarną. Woda tworzy nieregularne skupiska na powierzchni (rys.7b).



Rys. 7. Fotografie mikroskopowej struktury powierzchni osadu ściekowego, pow. 25x: a) osad przed działaniem czynników fizyko-chemicznych, b) osad po cyklicznej zamrażaniu/rozmarzaniu.
Fig. 7. Microscopic surface structure of sewage sludge, magnification 25x: a) sludge before the physical-chemical treatment, b) sludge after cyclic freezing-thawing

Dla wykazania statystycznych istotności różnic stężenia AOX ługowanych z osadu do roztworu po cyklicznym zamrażaniu/rozmarzaniu osadu przeprowadzono testy istotności dla hipotezy o jednakowych wartościach średnich przy wykorzystaniu analizy wariancji ANOVA [5]. Weryfikacji poddano dane uzyskane z 5 prób 8-elementowych. Założenia przyjęto jak wcześniej w analizie wariancji dla zmian AOX w zależności od czasu wytrąsania. Analizę przeprowadzono przy poziomie istotności 0,05. Wyniki zamieszczono w tabeli 5.

Wartość testu F wynosi 20,4785, prawdopodobieństwo testowe p jest równe zero, to świadczy o istotności różnic między rozpatrywanymi średnimi i odrzuceniu hipotezy zerowej.

Dla otrzymania informacji, które różnice średnich są istotne wykonano testy porównań wielokrotnych Post-hoc: test RIR Tukeya, Scheffego, Newman-Keulusa, Duncana. W prezentowanej pracy zamieszczono jako przykład arkusz wyników dla testu Scheffego (tabela 6).

Przeprowadzone testy wskazują na istotność statystyczną porównania średnich, różnych grup dla każdego testu innych, w zależności od założeń testu. Wszystkie testy jednak świadczą o istotności różnic stężenia AOX w cyklu 0 (przed zamrożeniem) a pozostałymi cyklami. Potwierdzałoby to hipotezę, że

w trakcie cyklicznego zamrażania/rozmarzania zmieniają się cechy osadu i może zmieniać się również mechanizm sorpcji p-chlorofenolu w osadzie ściekowym. Pozostałe istotne różnice pochodzą od niejednorodności materiału badawczego, jakim jest osad ściekowy.

Tabela 5. Arkusz wyników analizy wariancji

Table 5. Variance analysis results

Analiza wariancji.								
Zaznaczone efekty są istotne z $p < 0,05$								
Zmienna	SS efekt	df efekt	MS efekt	SS błąd	df błąd	MS błąd	F	p
C_{AOX} , µg Cl/L	7,093372	7	1,013339	1,583455	32	0,049483	20,47854	0,0000

gdzie: SS efekt – suma kwadratów pomiędzy grupami, df efekt – liczba stopni swobody pomiędzy grupami, MS efekt – średnie kwadraty pomiędzy grupami, SS błąd – suma kwadratów wewnątrzgrup (resztowa), df błąd – liczba stopni swobody wewnątrz grup (resztowa), MS błąd – średnia suma kwadratów wewnątrz grup, F – wartość testu, p – poziom prawdopodobieństwa testowego.

Tabela 6. Arkusz wyników testu Scheffego dla AOX ługowanych z osadu w funkcji cyklicznego zamrażania/rozmarzania osadu

Table 6. Results of the Scheffe test conducted for the AOXs leached from the sludge vs. cyclic freezing-thawing

Liczba cykli	Test Scheffego; Zmienna: C_{AOX} , µg Cl/L							
	Zaznaczone różnice są istotne z $p < 0,05$							
	0	3	9	18	27	42	48	60
	M=5,9352	M=4,8602	M=4,5236	M=4,8200	M=4,7160	M=5,1270	M=5,0406	M=4,5666
0		0,000009	0,000000	0,000004	0,000001	0,001006	0,000220	0,000000
3	0,000009		0,579615	0,999999	0,992805	0,817311	0,973468	0,733704
9	0,000000	0,579615		0,724247	0,962243	0,029026	0,097275	0,999998
18	0,000004	0,999999	0,724247		0,999081	0,687485	0,923389	0,853478
27	0,000001	0,992805	0,962243	0,999081		0,321121	0,623936	0,991094
42	0,001006	0,817311	0,029026	0,687485	0,321121		0,999729	0,054161
48	0,000220	0,973468	0,097275	0,923389	0,623936	0,999729		0,165059
60	0,000000	0,733704	0,999998	0,853478	0,991094	0,054161	0,165059	

M wyraża wartość liczbowa oznaczanego stężenia AOX

4. Podsumowanie

Z punktu widzenia przydatności osadów ściekowych jako sorbentów ważna jest nie tylko ich zdolność do wiązania zanieczyszczeń i tworzenia pozostałości związanej ale także trwałość tego wiązania. Istotna jest również informacja, jakie czynniki decydują o możliwości wyługowania zaadsorbowanych substancji ponownie do roztworu wodnego. W przyjętych warunkach eksperymentalnych (niskie pH i duża siła jonowa czynnika ługującego) działanie ultradźwięków sprzyjały ługowaniu p-chlorofenolu z osadu. Jednak stwierdzono, że nawet w tych warunkach znaczna część p-chlorofenolu nie jest ługowana do roztworu i zostaje trwale związana w tzw. pozostałość związaną.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na zróżnicowany wpływ badanych czynników na p-chlorofenol w osadzie i efektywność jego ługowania. Czynniki, które mają największy wpływ są promieniowanie UV oraz wysokoenergetyczne wyładowania elektryczne. Wywołują one jonizację powietrza, której towarzyszy powstawanie ozonu i w tej sytuacji p-chlorofenol ulega rozkładowi, a ilość AOX ługowanych do roztworu ulega zmniejszeniu. Obniżenie stężenia p-chlorofenolu dobrze modelowała funkcja opisująca kinetykę reakcji pierwszego rzędu. Współczynnik determinacji powyżej 0,95 potwierdza dobre dopasowanie opisującej funkcji.

Literatura

1. **Liu X., Zhang S., Wu W., Liu H.:** *Metal sorption on soil as affected by the dissolved organic matter in sewage sludge and the relative calculation of sewage sludge application.* J.of Hazardous Materials 149, 399-407, 2007.
2. **Bezák-Mazur E, Dąbek L., Ozimina E.:** *Assessing the migration of organic halogen compounds from sewage sludge to a liquid phase.* Environ. Protec. Eng. 33(2), 45-51, 2007.
3. **Dąbek L., Ozimina E.:** *Wpływ wybranych czynników fizyczno-chemicznych na migrację p-chlorofenolu z osadu ściekowego do fazy wodnej.* Zeszyty Naukowe WBiŚ, seria Inżynieria Środowiska nr 23, Koszalin-Ustronie Morskie, 143-150, 2005.
4. **Dąbek L., Ozimina E.:** *Oznaczenie stężenie związków chlorowcoorganicznych w próbkach środowiskowych z wykorzystaniem parametru AOX.* Aparatura Badawcza i Dydaktyczna, 11 (3), 186-195, 2006.
5. **Stanisz A.:** *Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem STATISTICA PL, t.1.* Stat-Soft Polska Sp. z o.o., Kraków 2006.
6. **Różański L.:** *Przemiany pestycydów w organizmach żywych i w środowisku.* PW-RiL Warszawa, (119), 1992.
7. **Siebielec G., Stuczyński T., Kukła H., Sadurski W.:** *Metal sorption by sewage sludges produced by different Technologies of water treatment and Sludge Stabilization.* Gorban and N.Lepp (eds), Proc. Extended Abstract from the 7th International Conference on Biogeochemistry of Trace Elements, Uppsala, p. 228-22, 2003.

8. **Grzybowski M.:** *Przemiany pestycydów w środowisku glebowym*. Ekonatura, 12, 16-19 (48), 2005.
9. **Lewandowski G.A., DeFilippi L.J.:** *Biological Treatment of Hazardous Wastes*. Edited by Wiley John & Sons, inc. A Wiley Interscience Publication 1998.

Leaching of Organic Halogen Compounds from Sewage Sludge to the Aqueous Phase under Model Conditions

Abstract

Halogens can be very harmful to the environment, which is due to their high durability, poor biodegradability, toxicity (mutagenicity and cancerogenicity) and cumulative toxicity. Their presence and migration should be under stringent control, and their amount needs to be reduced. One of the methods used for removing organic halogens from certain elements of the environment is applying sorbents, especially natural ones, as these are safer, cheap and commonly available. Sewage sludge, which contains organic matter, possesses porous structure and is characterized by good sorption capacity, can be used as an alternative sorbent. Before sewage sludge is applied for this purpose, it is necessary to assess its sorption capacity in relation to organic halogen substances, the stability of bond between the sludge and the substances, and the migration of the substances from the sludge to the water-soil environment.

This work presents test results concerning the leaching of halogens from sewage sludge into the aqueous phase under the influence of selected physical-chemical agents such as variable pH of the aqueous phase, UV radiation, aeration (air barbotage), and temperature changes in the freeze-thaw cycles. The analysis was conducted for sewage sludge from a municipal wastewater treatment plant.

The results show that the analyzed agents have different influence on the content of p-chlorophenol in the sludge and its leaching efficiency. The most important are UV radiation and high-energy electric discharges, as they cause air ionization accompanied by ozone formation. As a result, p-chlorophenol decomposes and the concentration of the AOXs leached into the solution is lower. A decrease in the concentration of p-chlorophenol was well modeled by the function describing the kinetics of a first order reaction. The coefficient of determination is higher than 0.95, which confirms the function suitability.

From the point of view of usefulness of sewage sludge as sorbents not only their ability of contaminants bonding creating bound remains is important but also durability of such bond. Information which factors decide about the possibility of leaching adsorbed substance again to aqueous solution is also essential. Under experimental conditions (low pH and the large ion strength of leaching agent) application of ultrasounds favoured leaching p-chlorophenol from sludge. However it was affirmed, that even under these conditions the considerable part p-chlorophenol is not leached to the solution and becomes permanently bound in so-called bound remains.

Analiza przemian fazowych proekologicznych czynników chłodniczych w minikanalach rurowych¹

*Tadeusz Bohdal, Henryk Charun, Krzysztof Dutkowski
Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

W ostatnich latach wzrosło zapotrzebowanie na prace badawcze w zakresie wymiany ciepła i hydrodynamiki czynników chłodniczych w kanałach o małej średnicy. Jest to wynikiem gwałtownego zapotrzebowania na kompaktowe wymienniki ciepła, stosowane w przemyśle motoryzacyjnym, w medycynie, elektronice, a zwłaszcza w nowoczesnych komputerach. Ciągły wzrost mocy obliczeniowych procesorów komputerowych wymaga odbioru od nich coraz większej ilości ciepła. Dużą wartość gęstości strumienia ciepła na małych powierzchniach może zapewnić wykorzystanie przemian fazowych czynników chłodniczych. Może być realizowany w kanałach rurowych o małej średnicy lub w pakietach złożonych z dużej liczby równoległych kanałów, o różnych kształtach przekroju poprzecznego. Jako kanały o małej średnicy można uznać te, których średnica wewnętrzna jest mniejsza od 3 mm. Kanały rurowe stosowane w wymiennikach ciepła dzieli się na: kanały konwencjonalne – o średnicy hydraulicznej 3 mm i więcej, minikanaly – o średnicy hydraulicznej w zakresie $200\ \mu\text{m} \div 3\ \text{mm}$ i mikrokanaly – odpowiednio $50\ \mu\text{m} \div 200\ \mu\text{m}$.

Podział ten należy traktować, jako umowny. Ciągły rozwój metod badawczych sprawia, że ustalane są nowe granice zakresu średnic, tzw. małych kanałów. W zależności od średnicy kanału rurowego obserwuje się odmienne struktury przepływu dwufazowego, określone dla przemian fazowych czynników. Zagadnienia przedstawione w tej pracy mają istotne znaczenie z następujących powodów:

¹ Praca wykonana w ramach Projektów Badawczych Nr: N 513 012 31/2188 oraz NN 512 2315 33

1. zależności obliczeniowe określone i sprawdzone dla kanałów konwencjonalnych nie mogą być bezkrytycznie przeniesione do zakresu mini- i mikrokanalów,
2. pomimo tego, że przemiany fazowe wrzenia i skraplania czynników są względem siebie procesami odwrotnymi, nie oznacza to ich pełnej symetryczności. Dlatego proponowane do obliczeń korelacje powinny być oddzielnie weryfikowane eksperymentalnie dla tych przemian fazowych,
3. projektanci tzw. kompaktowych wymienników ciepła, w których stosowane są minikanaly rurowe oczekują sprawdzonych korelacji obliczeniowych, niezbędnych do wyznaczenia powierzchni wymiany ciepła,
4. wprowadzenie nowych, proekologicznych zamienników czynników chłodniczych chlorowcopochodnych (freonów – wycofanych już z zastosowań) stwarza dodatkowe problemy w tym zakresie.

Zagadnienia przedstawione w niniejszym opracowaniu dotyczą analizy przydatności proponowanych korelacji do obliczenia oporów przepływu i współczynnika przejmowania ciepła w minikanalach rurowych chłodniczych, kompaktowych skraplaczy i parowników. Analizą objęto pojedyncze minikanaly rurowe, wyłączając układy złożone z wielu minikanalów zasilanych równolegle.

2. Metody określanie spadku ciśnienia czynnika chłodniczego w przepływie dwufazowym podczas wrzenia i skraplania w minikanalach

Wyznaczenie spadku ciśnienia w przepływie dwufazowym w minikanale rurowym, podczas wrzenia i skraplania czynnika chłodniczego stanowi, obok obliczenia pola powierzchni wymiany ciepła, istotny element projektowania wymiennika ciepła. Spadek ciśnienia w przepływie dwufazowym zależy zarówno od udziału objętościowego obu faz (ciekłej i gazowej) mieszaniny, od struktury przepływu oraz od kształtu powierzchni międzyfazowej. Podobnie, jak dla kanałów konwencjonalnych, całkowitą względną stratę ciśnienia można przedstawić w postaci:

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta L}\right)_{TP} = \left(\frac{\Delta p}{\Delta L}\right)_{TPF} + \left(\frac{\Delta p}{\Delta L}\right)_A + \left(\frac{\Delta p}{\Delta L}\right)_H, \quad (1)$$

gdzie:

- $(\Delta p / \Delta L)_{TPF}$ – tarciova strata ciśnienia,
- $(\Delta p / \Delta L)_A$ – strata przyśpieszeniowa,
- $(\Delta p / \Delta L)_H$ – strata hydrostatyczna ciśnienia.

Z uwagi na to, że zdecydowany wpływ wywiera tarciova strata ciśnienia, można w obliczeniach, zwłaszcza inżynierskich pominąć drugi i trzeci składnik sumy po prawej stronie równania (1).

Określenie tarciowego spadku ciśnienia w przepływie mieszaniny dwufazowej dokonuje się stosując różne modele obliczeniowe. Wśród tych modeli, szczególną przydatność w odniesieniu do minikanalów wykazuje model rozdzielony. W oparciu o ten typ modelu stosowane są dwie metody obliczeniowe, to znaczy metoda *Lockharta – Martinelli’ego* oraz metoda *Friedela*, z różnymi ich modyfikacjami.

W metodzie *Lockharta – Martinelli’ego* oblicza się tarciową stratę ciśnienia z zależności [17]:

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta L}\right)_{TPF} = \Phi_l^2 \cdot \left(\frac{\Delta p}{\Delta L}\right)_l, \quad (2)$$

gdzie:

$(\Delta p / \Delta L)_l$ – liniowa strata ciśnienia wywołana jednofazowym przepływem fazy ciekłej

Φ_l^2 – współczynnik zależny od parametru χ *Lockharta-Martinelli’ego* [17].

Ważnym problemem jest jego obliczenie. *Chisholm* [8] wprowadził zapis analityczny wielkości współczynnika Φ_l^2 , na podstawie danych *Lockharta* i *Martinelli’ego*, przedstawionych w ich pracy [17] w postaci graficznej. Proponowany zapis wzoru ma postać:

$$\Phi_l^2 = 1 + \frac{C}{\chi} + \frac{1}{\chi^2}, \quad (3)$$

gdzie:

C – stała.

Uwzględniając charakter przepływu każdej z faz podano wartości stałej C : $C=5$ (przepływ laminarny fazy ciekłej – przepływ laminarny fazy gazowej), $C=10$ (przepływ turbulentny fazy ciekłej – przepływ laminarny fazy gazowej), $C=12$ (przepływ laminarny fazy ciekłej – przepływ turbulentny fazy gazowej) oraz $C=20$ (przepływ turbulentny fazy ciekłej – przepływ turbulentny fazy gazowej).

Metoda *Friedela* [12] opisuje tarciowy spadek ciśnienia przy założeniu, że jest on proporcjonalny do spadku ciśnienia, który miałby miejsce wówczas, gdyby masę przepływającej mieszaniny dwufazowej potraktować, jako masę jednej fazy (np. ciekłej). Wtedy można tarciowy spadek ciśnienia podać w postaci wzoru:

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta L}\right)_{TPF} = \Phi_{lo}^2 \left(\frac{\Delta p}{\Delta L}\right)_{lo}, \quad (4)$$

gdzie:

$$\Phi_{lo}^2 = E + \frac{3,24 \cdot F \cdot H}{Fr^{0,045} \cdot We^{0,035}}, \quad (5)$$

$$E = (1-x)^2 + x^2 \cdot \frac{\rho_l \cdot f_{vo}}{\rho_v \cdot f_{lo}}, \quad F = x^{0,78} \cdot (1-x)^{0,24},$$

$$H = \left(\frac{\rho_l}{\rho_v}\right)^{0,91} \left(\frac{\mu_v}{\mu_l}\right)^{0,19} \left(1 - \frac{\mu_v}{\mu_l}\right)^{0,7}, \quad (6)$$

przy czym Fr jest liczbą Frouda, zaś We liczbą Webera:

$$Fr = \frac{(w\rho)^2}{d \cdot g \cdot \rho_{TPF}^2}, \quad We = \frac{d \cdot (w\rho)^2}{\sigma \cdot \rho_{TPF}}. \quad (7)$$

Gęstość ρ_{TPF} mieszaniny dwufazowej, traktowanej jako homogeniczna, oblicza się ze wzoru:

$$\rho_{TPF} = \left(\frac{x}{\rho_v} + \frac{1-x}{\rho_l}\right)^{-1}. \quad (8)$$

W powyższych wzorach pozostałe symbole oznaczają: d – średnicę wewnętrzną kanału, x – stopień suchości, μ – dynamiczny współczynnik lepkości, ρ – gęstość, $(w\rho)$ – gęstość strumienia masy, σ – napięcie powierzchniowe. Współczynniki tarcia f_{lo} i f_{vo} , przykładowo dla przypadku skraplania w przepływie, określa się dla jednofazowego przepływu w rurze gładkiej z zależności Baroczy [3], o postaci:

$$f_x = 8 \cdot \left[\left(\frac{8}{Re_x}\right)^{12} + \left\{ \left[2,457 \cdot \ln\left(\frac{Re_x}{7}\right)^{0,9} \right]^{16} + \left(\frac{37530}{Re_x}\right)^{16} \right\}^{-1,5} \right]^{1/12}, \quad (9)$$

gdzie indeks dolny $x=vo$ stosuje się w przypadku obliczenia f_{vo} oraz $x = lo$ w obliczeniu f_{lo} ; podobnie odnosi się takie oznaczenie w przypadku wyznaczenia liczby Reynoldsa Re_{lo} i Re_{vo} .

Propozycja *Chena* (2001) [6, 7] stanowi modyfikację korelacji *Friedela*, po wprowadzeniu mnożnika dwufazowego Ω :

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta L}\right)_{TPF} = \left(\frac{\Delta p}{\Delta L}\right)_{\text{wg Friedel}} \cdot \Omega, \quad (10)$$

gdzie:

$$\Omega = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{0,0333 \cdot \text{Re}_{lo}^{0,45}}{\text{Re}_v^{0,09} \cdot (1 + 0,4 \cdot e^{-Bo})} & \text{dla } Bo < 2,5, \\ \frac{We^{0,2}}{2,5 + 0,06Bo} & \text{dla } Bo \geq 2,5 \end{array} \right\}, \quad (11)$$

Bo – liczba *Bonda*.

W pracy *Cavalliniego et al.* [5] podano modyfikację korelacji *Friedela* w postaci:

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta L}\right)_{TPF} = \Phi_{lo}^2 \left(\frac{\Delta p}{\Delta L}\right)_{lo}, \quad (12)$$

gdzie:

$$\Phi_{lo}^2 = E + \frac{1,262 \cdot F \cdot H}{We^{0,1458}}, \quad F = x^{0,6978},$$

$$H = \left(\frac{\rho_l}{\rho_v}\right)^{0,3278} \left(\frac{\mu_v}{\mu_l}\right)^{-1,181} \left(1 - \frac{\mu_v}{\mu_l}\right)^{3,477}. \quad (13)$$

W pracy *Wilsona et al.* (2003) [26] podano modyfikację metody *Lockharta-Martinello*, po wprowadzeniu mnożnika poprawkowego (szczególnie przydatna w obliczeniach skraplania w minikanalach):

$$\Phi_{lo}^2 = 12,82 \cdot \chi_{tt}^{-1,47} (1 - x)^{1,8}. \quad (14)$$

przy czym tarciowa strata ciśnienia w układzie dwufazowym obliczana jest ze wzoru:

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta L}\right)_{TPF} = \Phi_{lo}^2 \left(\frac{\Delta p}{\Delta L}\right)_{lo}, \quad \text{gdzie: } \left(\frac{\Delta p}{\Delta L}\right)_{lo} = \frac{f_{lo}(w\rho)^2}{2d\rho_l}. \quad (15)$$

Garimella et al. (2005-2006) [13] proponują następującą korelację:

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta L}\right)_{TPF} = \frac{1}{2} \cdot f_l \cdot \frac{(w\rho)^2 \cdot x}{\rho_v \phi^{2,5} \cdot d}, \quad (16)$$

gdzie współczynnik tarcia

$$f_l = A \cdot x^a \cdot \text{Re}_l^b \cdot \psi^c \cdot f_l, \quad (17)$$

przy czym:

- dla ruchu laminarnego $\text{Re} < 2100$, $A = 1,308 \cdot 10^{-3}$, $a = 0,427$, $b = 0,930$, $c = -0,121$,
- dla ruchu turbulentnego: $\text{Re} > 3400$, $A = 25,64$, $a = 0,532$, $b = -0,327$, $c = 0,021$.

Wielkość oznaczona we wzorze (17) symbolem ψ oblicza się z zależności:

$$\psi = \frac{j_l \cdot \mu_l}{\sigma}, \quad (18)$$

gdzie:

j_l – tzw. *pozorna prędkość fazy ciekłej*:

$$j_l = \frac{(w\rho) \cdot (1-x)}{\rho_l(1-\phi)}, \quad (19)$$

σ – napięcie powierzchniowe, natomiast ϕ jest stopniem wypełnienia określonym ze wzoru:

$$\phi = \left[1 + \left(\frac{1-x}{x} \right)^{0,74} \left(\frac{\rho_v}{\rho_l} \right)^{0,65} \left(\frac{\mu_l}{\mu_v} \right)^{0,13} \right]^{-1}; \quad (20)$$

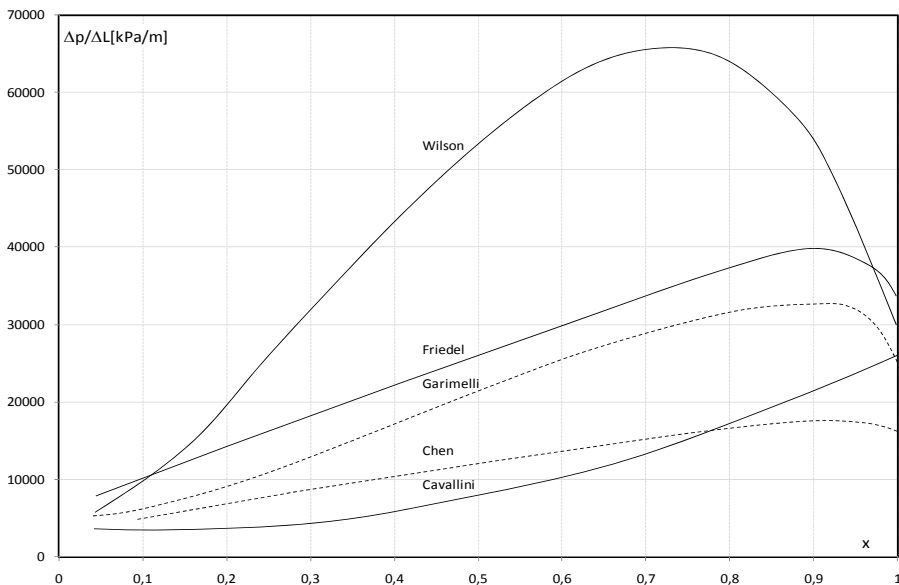
Liczba *Reynoldsa* opisana jest zależnościami:

$$\text{Re}_l = \frac{(w\rho) \cdot d \cdot (1-x)}{(1 + \sqrt{\phi})\mu_l}, \quad \text{Re}_v = \frac{(w\rho) \cdot d \cdot x}{\mu_v \sqrt{\phi}}, \quad (21)$$

a współczynniki tarcia, odpowiednio dla fazy ciekłej i parowej zdefiniowano następująco:

$$f_l = \frac{64}{Re_l}, \quad f_v = 0,316 \cdot Re_v^{-0,25}. \quad (22)$$

Autorzy wykonali przykładowe obliczenia porównawcze, z zastosowaniem korelacji podanych przez *Friedela* (4), *Chena* (10), *Cavallini*'ego (12), *Wilsona* (14) i *Garimella* (16). Na rysunku 1 pokazano interpretację graficzną obliczeń w postaci zależności $(\Delta p / \Delta L)_{TPF} = f(x)$, gdzie x jest udziałem masowym fazy gazowej w mieszaninie dwufazowej (stopień suchości). Zauważa się znaczące rozbieżności wyników obliczeń, co w znacznej mierze utrudnia wybór potrzebnej, poprawnej korelacji. Poszukiwaniu takich korelacji trzeba uwzględnić ich eksperymentalną weryfikację.

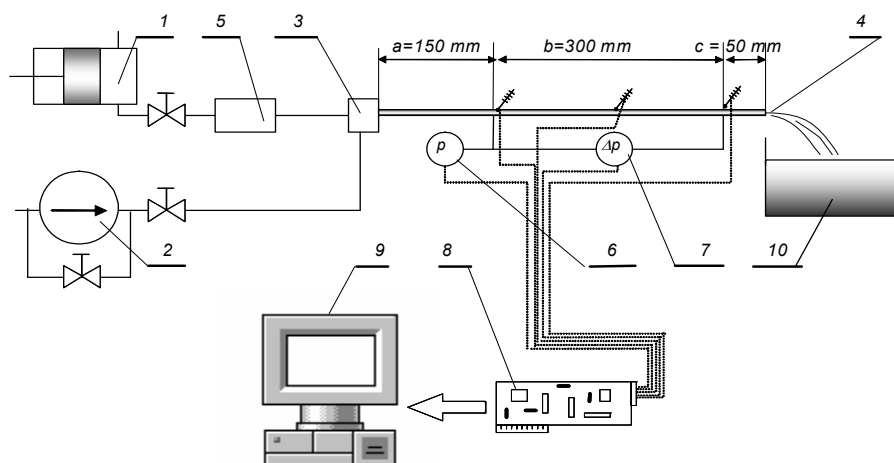


Rys. 1. Zestawienie porównawcze zależności tarcowego oporu przepływu od stopnia suchości x podczas przepływu proekologicznego czynnika chłodniczego R134a w minikanale rurowym o średnicy wewnętrznej $d = 1,4$ mm, $(w\rho) = 400$ kg/(m² · s), $t_k = +40^\circ\text{C}$; w obliczeniach wykorzystano korelacje *Friedela* (4), *Chena* (10), *Cavallini*ego (12), *Wilsona* (14), oraz *Garimella* (16)

Fig. 1. Comparison of the frictional flow resistance depending of dryness level x during condensation of R134a environment-friendly refrigerant in a tubular mini-channel with internal diameter $d = 1.4$ mm, $(w\rho) = 400$ kg/(m² · s), $t_k = +40^\circ\text{C}$; correlations of *Friedel* (4), *Chen* (10), *Cavallini* (12), *Wilson* (14), and *Garimell* (16) were applied in the calculations

2.1. Wyniki eksperymentalnej weryfikacji zależności do obliczenia spadku ciśnienia w minikanalach rurowych

Wykonane zostały badania eksperymentalne, pozwalające na weryfikację zależności opisujących spadek ciśnienia w przepływie dwufazowym w minikanalach rurowych. W tym celu zbudowano stanowisko badawcze, na którym istniała możliwość pomiaru spadku ciśnienia w adiabatycznym przepływie mieszaniny dwufazowej wody i powietrza w minikanalach. Na rysunku 2 przedstawiono schemat stanowiska badawczego.



Rys. 2. Schemat stanowiska badawczego; 1 – sprężarka wraz ze zbiornikiem, 2 – pompa z układem zaworów, 3 – strefa mieszania, 4 – odcinek pomiarowy, 5 – przepływomierz, 6 – czujnik pomiaru ciśnienia, 7 – czujnik pomiaru różnicy ciśnienia, 8 – karta pomiarowa, 9 – komputer, 10 – zbiornik; a, b, c – strefy odcinka pomiarowego

Fig. 2. Schematic diagram of the test stand; 1 – compressor with container, 2 – pump with a set of valves, 3 – mixing zone, 4 – measuring section, 5 – flow meter, 6 – pressure measurement sensor, 7 – pressure difference measurement sensor, 8 – measurement card, 9 – computer, 10 – container, a, b, c – zones of the measuring section

Woda, której wymuszony przepływ generowała mini-pompa zębata 2 (typu *D Series Magnetically Coupled Gear Pump* produkcji firmy *Tuthill Corporation*) doprowadzana była do strefy mieszania 3 i dalej do sekcji pomiarowej minikanalu rurowego 4. Układ zaworów w oprzyrządowaniu pompy 2 służył do regulacji natężenia przepływu wody. Powietrze doprowadzane było i przetła-

czane za pomocą sprężarki 1, przez zawór regulacyjny oraz układ filtrów do przepływomierza masowego *Coriolis 5* (typu *Promass 80A* produkcji firmy *Endress + Hauser*). Zakres pomiarowy przepływomierza wynosił $0 \div 20$ kg/h, co przy klasie przyrządu 0,15 pozwalało na osiągnięcie dokładności $\pm 0,03$ kg/h. Zakres przepływomierza mógł być zmieniany, przez co można było osiągnąć wzrost dokładności pomiaru, przy mniejszym mierzonym natężeniu przepływu. Ważnymi elementami stanowiska do badań przepływu w minikanalach były filtry wody oraz powietrza, co pozwoliło na usunięcie, przede wszystkim, zawartości cząstek stałych w tych czynnikach. Sekcja pomiarowa 4 stanowiła podstawowy element stanowiska pomiarowego.

Całkowitą długość minikanалу pomiarowego podzielono na trzy strefy. Strefa pierwsza (oznaczona na rys. 2 symbolem *a*), zwana stabilizacyjną, miała długość 150 mm, licząc od przekroju wlotowego do minikanalu. Długość odcinka stabilizacji – rozbiegu hydraulicznego – określono na podstawie kryterium podanego w pracy Steinke [21] opisującego bezwymiarową długość $x^+ = f(d_h, Re)$, gdzie Re jest liczbą Reynoldsa, zaś d_h średnicą hydrauliczną (d_h dla kanałów o przekroju kołowym jest równe średnicy wewnętrznej). Minimalna wartość bezwymiarowej długości powinna wynosić $x^+ = 0,05 \div 0,055$. Wykonane obliczenia sprawdzające dla $Re = 2000$ wykazały, że kryterium to zostało spełnione dla $a=150$ mm. Właściwy odcinek pomiarowy stanowiła zaizolowana strefa druga (*b*), o długości 300 mm. Strefa trzecia (symbol *c* na rys.2) miała długość 50 mm i stanowiła odcinek odpływowy. Woda opuszczająca tę strefę wypływała do zbiornika 10. Metodą napełniania zbiornika określano natężenie przepływu wody. Pozwoliła ona na precyzyjny pomiar bardzo małych wartości natężenia przepływu wody. Stwierdzono, że błąd metody nie przekracza $\pm 5\%$ mierzonej wartości.

Sekcja pomiarowa 4 została odpowiednio oprzyrządowana. W odległości 150 mm od przekroju wlotowego i 50 mm od przekroju wypływowego z minikanalu wykonano otwory impulsowe do odbioru ciśnienia wody. Na dopływie do właściwego odcinka pomiarowego (*b*) mierzono za pomocą czujnika 6 ciśnienie wody na dopływie, zaś czujnikiem 7 spadek ciśnienia na długości 300 mm odcinka pomiarowego. Do pomiaru ciśnienia zastosowano piezorezystancyjny czujnik z przetwornikiem (typu *Cerabar M PMP41*) produkcji firmy *Endress+Hauser*, o zakresie pomiarowym $0 \div 1$ MPa w klasie wykonania 0,2 (błąd wskazania czujnika ± 2 kPa). Pomiar spadku ciśnienia wykonano za pomocą czujnika różnicy ciśnienia z przetwornikiem (typ *Deltabar S PMD75* produkcji tej samej firmy), o podstawowym zakresie pomiarowym $0 \div 500$ kPa w klasie 0,075. Zakres pomiarowy czujnika mógł być zmieniony przez odpowiednie jego skalowanie, a dokładność pomiaru różnicy ciśnienia w zakresie podstawowym wynosiła $\pm 0,375$ kPa.

Temperaturę czynnika roboczego na długości odcinka pomiarowego (*b* – rysunek 2) mierzono za pomocą czujników termoelektrycznych typu *K* o średnicy termoelektrod 0,2 mm, rozmieszczonych w przekrojach wlotowym, wypływowym oraz w połowie długości odcinka testowego. Przed ich zamontowaniem wykonano indywidualne charakterystyki, względem termometru wzorcowego o działce elementarnej 0,1°C. Odcinek pomiarowy zaizolowano izolacją silikonową o grubości 10 mm. Wstępne badania układu pomiarowego wykazały, że przepływ czynnika roboczego na długości odcinka pomiarowego można było uznać, jako adiabatyczny. Przetworzone sygnały wielkości mierzonych: natężenia przepływu, ciśnienia i temperatury były rejestrowane przez system akwizycji danych, z zastosowaniem karty pomiarowej 8 (rysunek 2) typu *DaqBord 3005* (16 bit., 1 MHz), współpracującej z komputerem 9.

Badania przeprowadzono w zakresach pomiarowych parametrów adiabatycznego przepływu dwufazowego mieszaniny wody i powietrza podanych w tabeli 1.

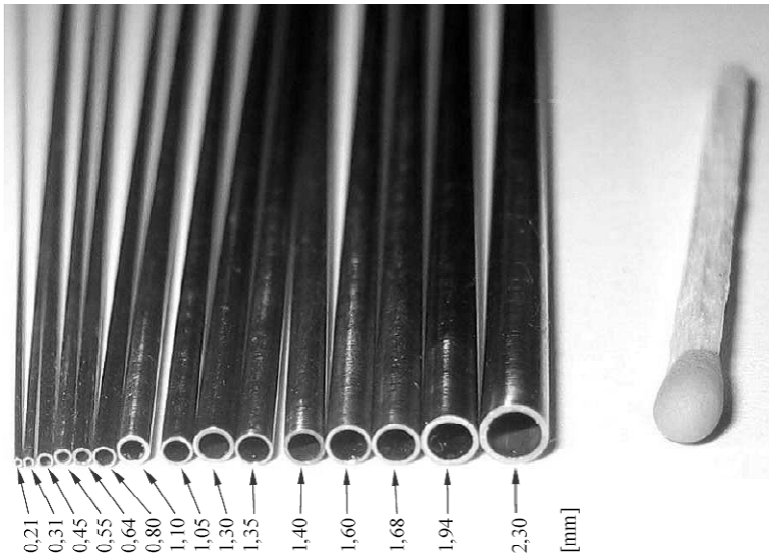
Tabela 1. Zestawienie zbiorcze zakresów wielkości mierzonych eksperymentalnie
Table 1. Overall list of the ranges of the quantities measured experimentally

d_w [mm]	\dot{m}_p [kg/h]	\dot{m}_w [kg/h]	x [-]	j_p [m/s]	j_w [m/s]	(wp) [kg/(m ² ·s)]
1,05	0,032÷0,427	1,47÷18,17	0,0018÷0,2247	3,7÷63,9	0,5÷5,6	587÷5622
1,30	0,011÷0,442	2,03÷34,63	0,0003÷0,1074	0,9÷32,0	0,4÷7,6	481÷7596
1,35	0,052÷0,637	2,21÷30,94	0,0018÷0,1506	3,6÷41,8	0,4÷5,8	455÷5756
1,40	0,034÷0,138	0,65÷35,44	0,0014÷0,1762	2,8÷19,3	0,1÷6,4	139÷6405
1,60	0,020÷0,623	4,26÷59,03	0,0003÷0,0933	1,1÷21,9	0,6÷8,6	683÷8582
1,68	0,034÷0,593	1,99÷58,60	0,0006÷0,1680	1,7÷37,3	0,2÷7,4	280÷7347
1,94	0,042÷0,702	1,67÷47,02	0,0013÷0,0803	2,9÷29,4	0,2÷4,6	174÷4565
2,30	0,063÷0,594	2,58÷53,98	0,0012 ÷0,1137	2,3÷19,9	0,2÷0,3	172 ÷3318

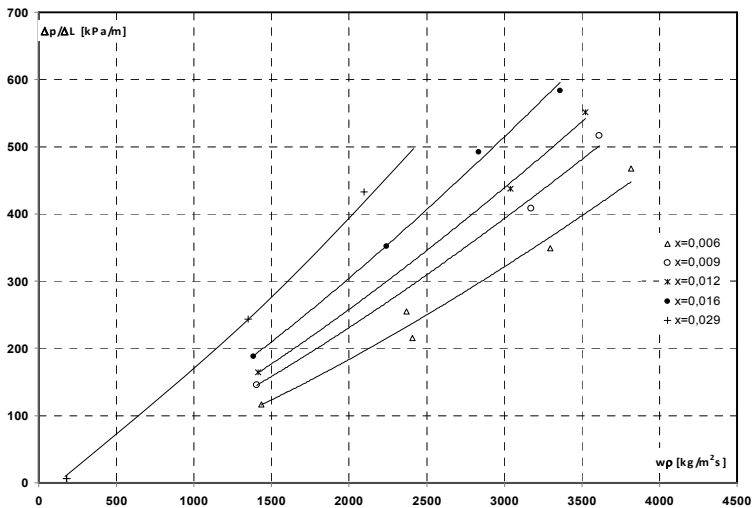
Oznaczenia: masowe natężenie przepływu wody – \dot{m}_w , powietrza – \dot{m}_p , udział masowy powietrza w mieszaninie – x , pozorna prędkość powietrza w minikanale – j_p , pozorna prędkość wody w minikanale – j_w oraz gęstość strumienia masy mieszaniny dwufazowej – (wp) .

Do badań zastosowano minikanaly o przekroju kołowym wykonane ze stali nierdzewnej, o całkowitej długości 500 mm i średnicy wewnętrznej: 1,05 mm, 1,30 mm, 1,35 mm, 1,40 mm, 1,60 mm, 1,68 mm, 1,94 mm oraz 2,30 mm (rysunek 3).

Wykonano badania eksperymentalne spadku ciśnienia w adiabatycznym przepływie mieszaniny dwufazowej woda-powietrze, dla każdego z ośmiu minikanalów rurowych. Dla poszczególnych kanałów sporządzono charakterystyki hydrodynamiczne.



Rys. 3. Widok minikanalów rurowych zastosowanych w badaniach eksperymentalnych
Fig. 3. View of the tubular mini-channels used for the purpose of the experimental research

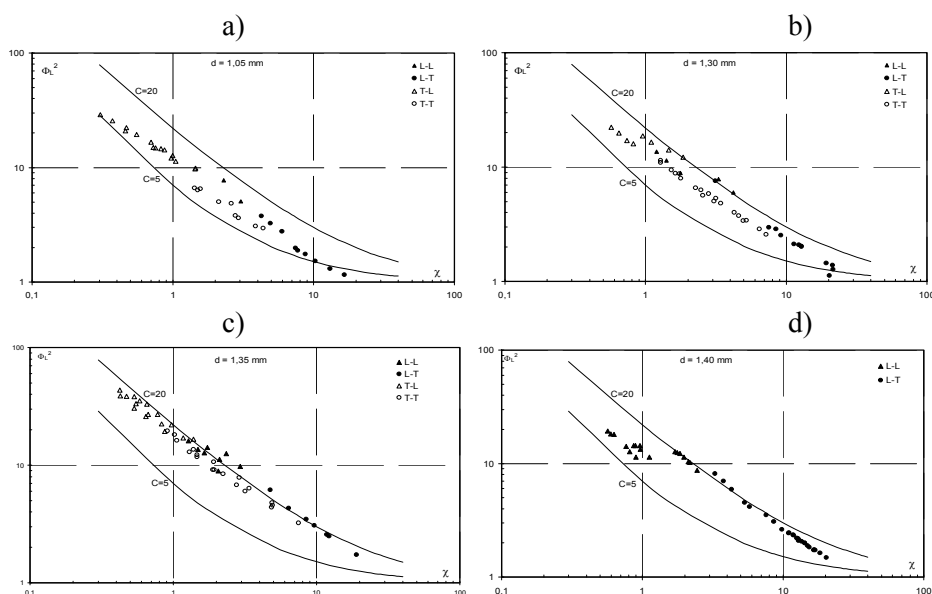


Rys. 4. Przykładowe charakterystyki hydrodynamiczne $(\Delta p/\Delta L) = f(w\rho)$ przy $x = \text{const}$, przepływu adiabatycznego dwufazowej mieszaniny woda – powietrze, w minikanale rurowym o średnicy $d_w = 1,94$ mm

Fig. 4. Sample results $(\Delta p/\Delta L = f(w\rho))$ in tubular mini-channels with internal diameter $d_w = 1,94$ mm

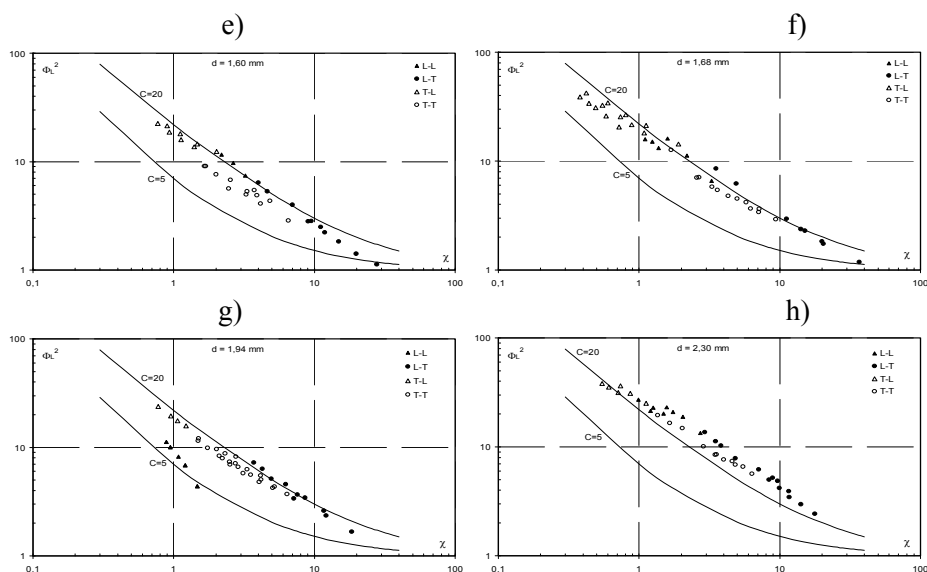
Rysunek 4 przedstawia charakterystykę hydrodynamiczną w postaci zależności $(\Delta p/\Delta L=f(w\rho))$, przy $x = \text{const}$, przykładowo dla minikanалу rurowego o średnicy wewnętrznej $d_w = 1,94$ mm. Analogiczne charakterystyki hydrodynamiczne uzyskano dla innych, badanych średnic minikanalów. Zauważa się, że ze wzrostem średnicy kanału wartości liczbowe spadku ciśnienia są mniejsze.

Wykorzystując uzyskaną bazę 331 danych eksperymentalnych przeprowadzono analizę możliwości zastosowania klasycznych procedur obliczania oporu przepływu czynników dwufazowych, zwłaszcza metody *Lockharta-Martinelli*'ego oraz *Friedela, wykorzystywanych dla kanałów konwencjonalnych, w odniesieniu do minikanalów rurowych. Rys. 5 prezentuje porównanie wyników obliczeń i badań eksperymentalnych współczynnika poprawkowego $\Phi_l^2(3)$, w zależności od parametru Lockharta-Martinelli'ego χ .*



Rys. 5a. Interpretacja graficzna porównania wyników obliczeń i wyników badań eksperymentalnych współczynnika poprawkowego Φ_w^2 od parametru *Martinelli*'ego χ , dla skrajnych wartości stałej $C = 5$ i $C = 20$;
a) $d_w = 1,05$ mm, b) $d_w = 1,30$ mm, c) $d_w = 1,35$ mm, d) $d_w = 1,40$ mm

Fig. 5a. Graphical interpretation of the comparison of the results of calculations and experimental tests for correction factor Φ_w^2 for *Martinelli*'s parameter χ for the extreme values of constant $C = 5$ and $C = 20$; a) $d_w = 1.05$ mm, b) $d_w = 1.30$ mm, c) $d_w = 1.35$ mm, d) $d_w = 1.40$ mm



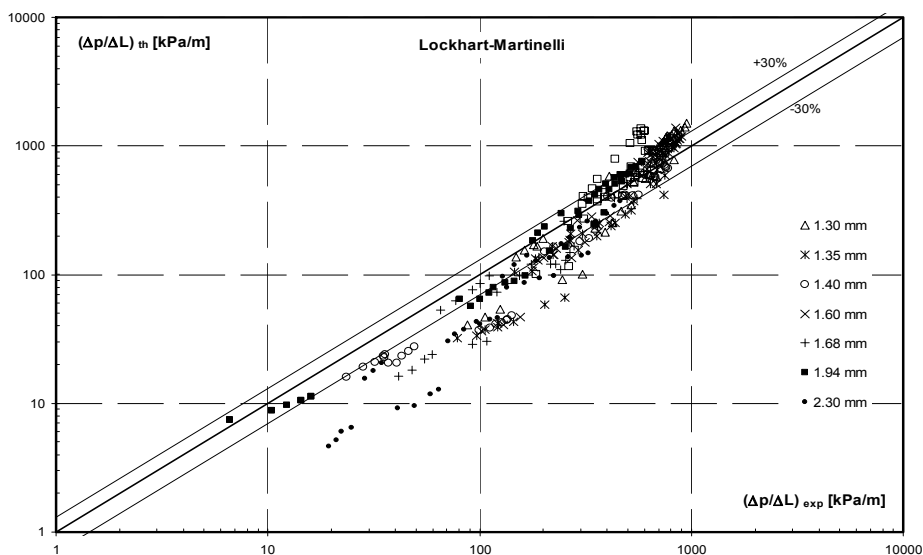
Rys. 5. Interpretacja graficzna porównania wyników obliczeń i wyników badań eksperymentalnych współczynnika poprawkowego Φ_w^2 od parametru *Martinelli'ego* χ , dla skrajnych wartości stałej $C = 5$ i $C = 20$; e) $d_w = 1,60$ mm, f) $d_w = 1,68$ mm, g) $d_w = 1,94$ mm, h) $d_w = 2,30$ mm

Fig. 5. Graphical interpretation of the comparison of the results of calculations and experimental tests for correction factor Φ_w^2 for *Martinelli's* parameter χ for the extreme values of constant $C = 5$ and $C = 20$; e) $d_w = 1.60$ mm, f) $d_w = 1.68$ mm, g) $d_w = 1.94$ mm, h) $d_w = 2.30$ mm

Na rysunku 6 pokazano porównanie wartości eksperymentalnej gradientu ciśnienia z wartością teoretyczną wyznaczoną na podstawie metody *Lockharta-Martinelli'ego*.

Dla minikanalów rurowych o średnicy wewnętrznej $d_w = 1,35 \div 1,94$ mm uzyskano zadowalającą zgodność wyników obliczeń według metody *Lockharta-Martinelli'ego* (2) z wynikami badań eksperymentalnych (rysunek 6); w przedziale $\pm 30\%$, mieściło się 55÷75% wyników badań eksperymentalnych. Można zatem powiedzieć, że wartości eksperymentalne leżą w zakresie $\pm 30\%$ obszaru wyników obliczeń, tak jak dla kanałów konwencjonalnych. Dla pozostałego zakresu średnicy minikanalów zauważono, że odchylenia są znacznie większe; występują one szczególnie w obszarach pośrednich ruchu obu faz. Powyższe obserwacje, dotyczące zastosowania klasycznej wersji modelu *Loc-*

kharta-Martinelli ego dla minikanalów wskazując na ograniczone możliwości użycia tej procedury obliczeniowej.

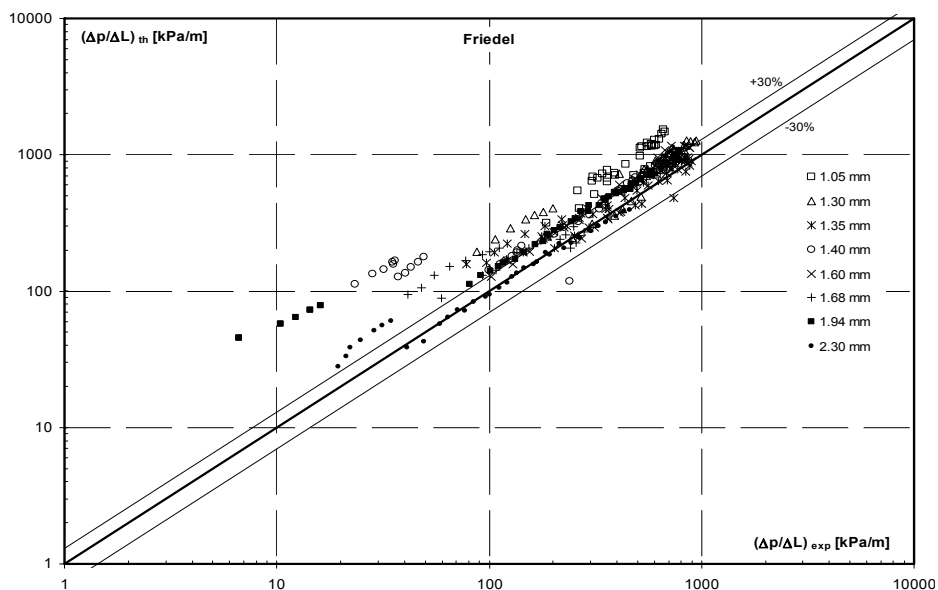


Rys. 6. Porównanie wyników obliczeń tarciowej straty ciśnienia $(\Delta p/\Delta L)_{th}$ opisanej wzorem *Lockharta-Martinelli* ego (2) z wynikami badań eksperymentalnych

Fig. 6. Comparison of the results of the calculations of frictional pressure drop $(\Delta p/\Delta L)_{th}$ described with *Lockhart-Martinelli*'s formula (2) with the results of the experimental tests

Na rysunku 7 pokazano porównanie wartości eksperymentalnej gradientu ciśnienia z wartością teoretyczną wyznaczoną na podstawie metody *Friedela*.

Z wykresu na rysunku 7 wynika, że ze wzrostem średnicy minikanalów przydatność wzoru (10) jest lepsza. Dla średnicy minikanalów $d_w=1,05$ mm, liczba wyników eksperymentu, mieszczących się w przedziale $\pm 30\%$, względem obliczeń ze wzoru *Friedela* (10), nie przekracza 5%; dla minikanalów o średnicy $d_w = 2,30$ mm liczba wyników badań mieszczących się w podanym wyżej przedziale wynosiła już 82%. Stwierdzono przy tym wrażliwość tej metody na zmianę gęstości strumienia masy. Można przypuszczać, że w okresie, gdy autor (*Friedel*) zaproponował swoją korelację, nie dysponowano jeszcze dostatecznie dużą bazą danych doświadczalnych, zwłaszcza dla tak małych wartości natężenia przepływu, jak w badaniach autorów. Według przedstawionych przez autorów porównawczych badań eksperymentalnych wynika, że klasyczna metoda *Friedela* wykazuje małą przydatność w obliczeniach minikanalów.



Rys. 7. Porównanie wyników obliczeń tarciowej straty ciśnienia $(\Delta p/\Delta L)_{th}$ opisanej wzorem *Friedela* (10) z wynikami badań eksperymentalnych

Fig. 7. Comparison of the results of the calculations of frictional pressure drop $(\Delta p/\Delta L)_{th}$ described with *Friedela's* formula (10) with the results of the experimental tests

3. Metody określania współczynnika przejmowania ciepła podczas przemian fazowych czynnika chłodniczego w minikanale rurowym

Przegląd danych literaturowych dotyczących wyznaczania współczynnika przejmowania ciepła podczas wrzenia i skraplania czynników chłodniczych w kanałach rurowych o małej średnicy daje możliwość stwierdzenia, że brak jest jednoznacznych wskazań korelacji najbardziej przydatnych.

3.1. Współczynnik przejmowania ciepła podczas wrzenia czynników chłodniczych w pojedynczym minikanale rurowym

Przeanalizowano ponad dwadzieścia zależności empirycznych proponowanych przez różnych autorów. Pozwalają one wyznaczyć średnią lub lokalną wartość współczynnika przejmowania ciepła w ogrzewanym kanale zależną od wielkości stopnia suchości. Poniżej podano wybrane zależności empiryczne.

Zależność *Trana et al* [22] (R12, R113, $d_w = 2,4$ mm)

$$Nu = (8,4 \cdot 10^5) \cdot (Bo^2 \cdot We_l)^{0,3} \cdot \left(\frac{\rho_v}{\rho_l}\right)^{0,4} \quad (23)$$

Yu et al [30] proponują (badania dla wrzącej wody, $d_w=3$ mm) zależność

$$Nu = (6,4 \cdot 10^5) \cdot (Bo^2 \cdot We_l)^{0,27} \cdot \left(\frac{\rho_v}{\rho_l}\right)^{0,2} \quad (24)$$

Według *Lazarka i Blacka* [16] (R113, $d_w = 3,1$ mm)

$$\alpha = 30 \cdot Re^{0,857} \cdot Bo^{0,714} \cdot \frac{\lambda_l}{d_h} \quad (25)$$

Zależność *Kewa i Cornwella* [15] (R141b, $d_w = 3,69; 2,87; 1,39$ mm) średni współczynnik przejmowania ciepła należy obliczać ze wzoru:

$$\alpha = 30 \cdot Re^{0,857} \cdot Bo^{0,714} \cdot (1-x)^{-0,143} \cdot \frac{\lambda_l}{d_h} \quad (26)$$

Zależność *Warriera et al* [24] (FC84) ma postać:

$$\alpha = E \cdot \alpha_o, \quad (27)$$

gdzie:

$$E = 1 + 6 \cdot Bo^{\frac{1}{16}} - 5,3 \cdot (1 - 855 \cdot Bo) \cdot x^{0,65},$$

$$\alpha_o = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,4} \cdot \frac{\lambda_l}{d_h}$$

Korelacja *Kenninga i Coopera* [14] sprawdzona w przepływie wody wrzącej:

$$\alpha = E \cdot \alpha_o, \quad (28)$$

gdzie:

$$E = 1 + 1,8 \cdot \left(\frac{1}{X_{tt}}\right)^{0,87},$$

$$X_{tt} = \left(\frac{1-x}{x}\right)^{0,9} \cdot \left(\frac{\rho_v}{\rho_l}\right)^{0,5} \cdot \left(\frac{\mu_l}{\mu_v}\right)^{0,1}.$$

α_o określa się dla przepływu jednofazowego cieczy analogicznie jak dla wzoru (5).

Autorzy pracy [4] (R12, R134a) proponują wzór:

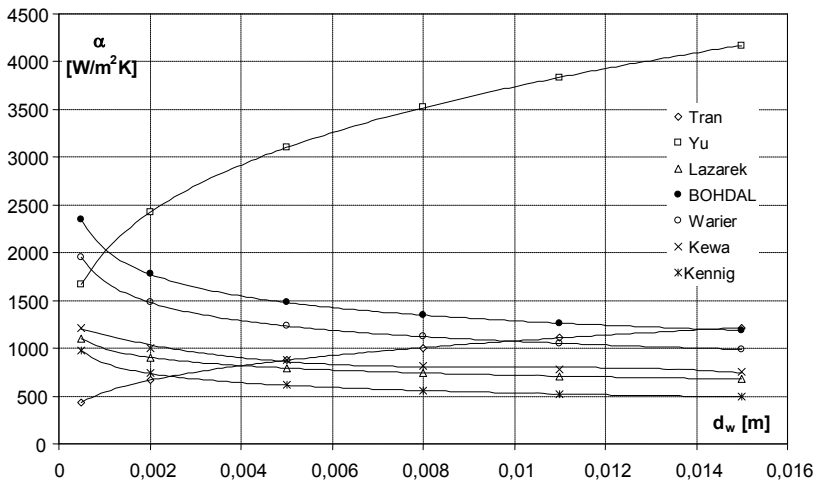
$$\alpha = 19,2 \cdot \text{Re}_o^{0,8} \cdot \text{Ku}^{0,6} \cdot \left(\frac{\rho''}{\rho'} \right)^{0,5} \cdot \frac{\lambda'}{d_h} \quad (29)$$

W zależnościach (29) wykorzystano liczby kryterialne zdefiniowane następująco [4]:

- liczba wrzenia - $Bo = \frac{q}{r \cdot (w\rho)}$,
- liczba Kutateladzego - $Ku = \frac{q}{r \cdot \rho_v \cdot w_l}$,
- liczba Reynoldsa - $\text{Re} = \frac{w_l \cdot d_h}{\nu_l}$,
- liczba Webera - $We = \frac{(w\rho)^2 \cdot d}{\rho_l \cdot \sigma}$.

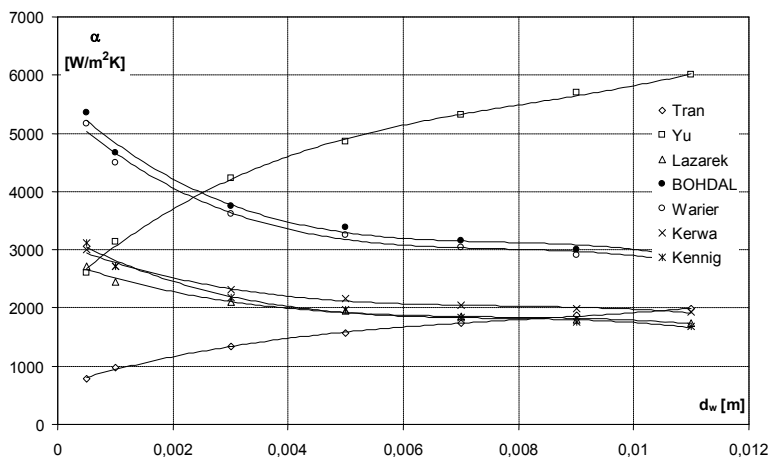
Autorzy niniejszego opracowania przeprowadzili obliczenia porównawcze mające na celu wyznaczenie wartości współczynnika przejmowania ciepła podczas wrzenia proekologicznych czynników chłodniczych w minikanale o przekroju kołowym. Na rysunku 8 podano zależności współczynnika przejmowania ciepła α od średnicy kanału rurowego dla czynnika R134a. Obliczenia wykonane na podstawie pięciu korelacji wskazują, że zmniejszenie średnicy kanału powoduje wzrost wartości współczynnika przejmowania ciepła α . Dotyczy to w szczególności minikanalów ($d < 3$ mm). Obliczenia wykonane według propozycji *Trana* [22] wykazują jednak odmienną zależność.

Przebieg zależności współczynnika przejmowania ciepła α podczas wrzenia czynnika R22 w minikanalach rurowych przedstawiono na rys. 9. Wykonano również obliczenia współczynnika przejmowania ciepła α dla różnych wartości stopnia suchości wrzącego czynnika chłodniczego. Uzyskane wyniki obliczeń porównano z wynikami badań eksperymentalnych wykonanych przez *Parka et al.* [18], co przedstawiono przykładowo na rys. 10. Wynika stąd, że najlepszą zgodność w zakresie stosowanych średnic minikanalów rurowych uzyskano (dla wskazanego zakresu parametrów) w przypadku zależności *Trana* [22] i *Lazarka* [16].



Rys. 8. Zależność współczynnika przyjmowania ciepła α od średnicy wewnętrznej kanału rurowego d_w podczas wrzenia czynnika chłodniczego R134a: $(w\rho) = 100$ $kg/(m^2 \cdot s)$, $q = 5$ kW/m^2 , $T_s = -20^\circ C$

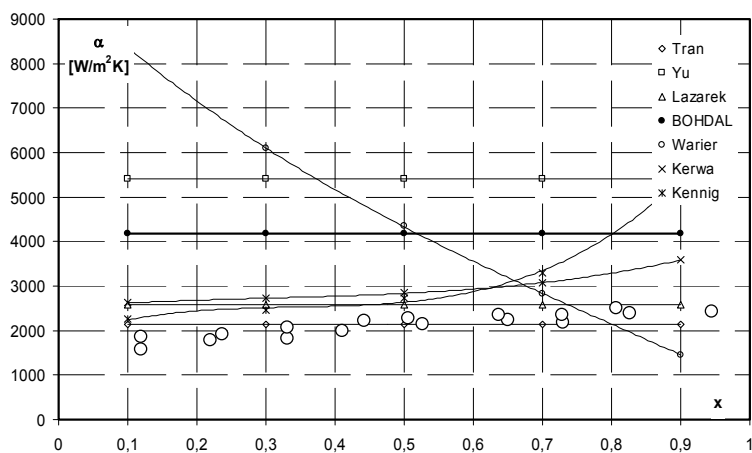
Fig. 8. Dependence of heat transfer coefficient α of the internal diameter of tubular channel d_w when refrigerant R134a is boiling; $(w\rho)=100$ $kg/(m^2 \cdot s)$, $q = 5$ kW/m^2 , $T_s = -20^\circ C$



Rys. 9. Zależność współczynnika przyjmowania ciepła α od średnicy wewnętrznej kanału rurowego d_w podczas wrzenia czynnika chłodniczego R22: $(w\rho) = 300$ $kg/(m^2 \cdot s)$, $q = 10$ kW/m^2 , $T_s = -20^\circ C$

Fig. 9. Dependence of heat transfer coefficient α of the internal diameter of tubular channel d_w when refrigerant R22 is boiling; $(w\rho) = 300$ $kg/(m^2 \cdot s)$, $q = 10$ kW/m^2 , $T_s = -20^\circ C$

Z wykresów zależności $\alpha = f(d_w)$ dla czynników R134a i R22 (rys. 8 i 9) określonych dla stałych poziomów gęstości strumienia masy ($w\rho$), gęstości strumienia ciepła q oraz temperatury nasycenia T_s wynika, że wzrost średnicy wewnętrznej d_w kanału powoduje zmniejszenie wartości współczynnika przejmowania ciepła α . Spadek wartości tego współczynnika dla średnicy $d_w > 0,088$ m jest jednak pomijalnie mały.



Rys. 10. Zależność współczynnika przejmowania ciepła α stopnia suchości x podczas wrzenia czynnika chłodniczego R22: ($w\rho$) = 300 kg/(m²·s), q = 10 kW/m², T_s = +10°C, d_w = 0,0014 m

Fig. 10. Dependence of heat transfer coefficient α of the level of dryness x when refrigerant R22 is boiling; ($w\rho$)=300 kg/(m²·s), q = 10 kW/m², T_s = +10°C, d_w = 0.0014 m

3.2. Współczynnik przejmowania ciepła podczas skraplania czynników chłodniczych w minikanale rurowym

Do obliczenia współczynnika przejmowania ciepła podczas skraplania w minikanalach rurowych proponuje się aktualnie kilka korelacji. Niektóre z nich są znane i sprawdzone dla kanałów konwencjonalnych (na przykład wzory *Akersa* et al., *Shaha*, *Dobsona* i *Chato* oraz *Cavalliniego* et al.), niekiedy z poprawkami empirycznymi dla minikanalów oraz nowe korelacje zbudowane na bazie badań eksperymentalnych skraplania w minikanalach (na przykład *Bandhauera* et al.[2], *Yana* i *Lina* [27], czy też *Yanga* i *Sieha* [29]).

Interesujące badania eksperymentalne skraplania czynnika chłodniczego R134a w minikanale rurowym o średnicy 0,691 mm przedstawiono w pracy *Shina* i *Kima* (2004) [20]. Badania przeprowadzono dla skraplania w pojedyn-

czym minikanale, w zakresie stopnia suchości pary $x = 0,15 \div 0,85$, gęstości strumienia masy ($w\rho$) = 100÷600 kg/(m²·s), gęstości strumienia ciepła $q = 5 \div 20$ kW/m², w temperaturze nasycenia $t_k = +40^\circ\text{C}$. Wyniki badań eksperymentalnych porównano z obliczeniami według korelacji *Shaha* (1979) [19] oraz *Akersa et al.* (1958-59) [1].

Lokalną liczbę *Nusselta* obliczono według korelacji *Shaha*, ze wzoru:

$$Nu = Nu_l \cdot (1-x)^{0,8} \cdot \left(1 + \frac{3,8}{Z^{0,95}}\right), \quad (30)$$

gdzie:

$$Z = \left(\frac{1}{x} - 1\right)^{0,8} \left(\frac{p}{p_{kr}}\right)^{0,4}, \quad (31)$$

$$Nu_l = 0,023 \cdot Pr_l^{0,4} Re_{lo}^{0,8}, \quad (32)$$

$$Re_{lo} = \frac{(w\rho) \cdot d}{\mu_l}, \quad (33)$$

$p_r = p / p_{kr}$ jest ciśnieniem zredukowanym (p_{kr} – ciśnienie krytyczne).

Wielu autorów, w tym [3], biorą pod uwagę korelację *Akersa et al.* [1], w której występują wielkości opisujące tzw. ekwiwalentną liczbę *Reynoldsa* i zastępcze masowe natężenie przepływu czynnika \dot{m}_{ekw} . Wzór *Akersa et al.* proponowany do obliczenia lokalnej liczby *Nusselta* ma postać:

$$Nu = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda_l} = C \cdot Re_{ekw}^n \cdot Pr_l^m, \quad (34)$$

gdzie ekwiwalentna liczba *Reynoldsa* podana jest w postaci zależności:

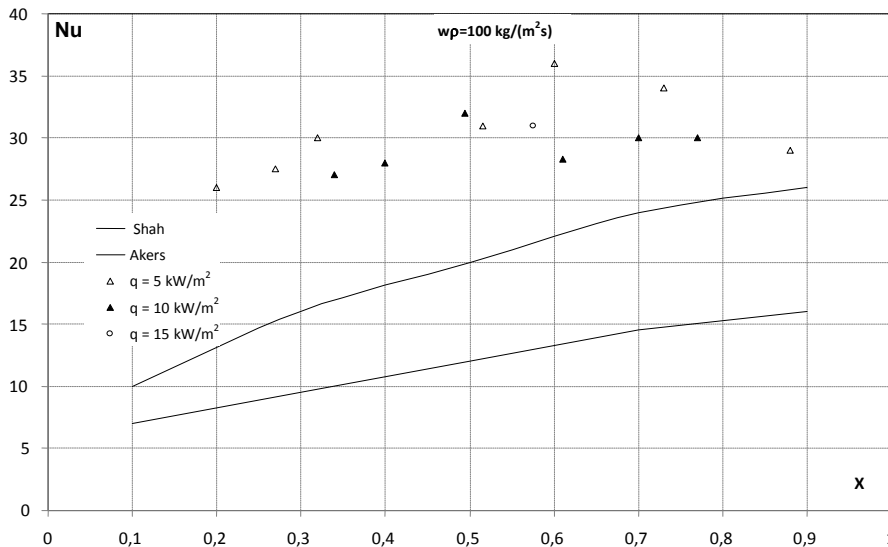
$$Re_{ekw} = \frac{4 \cdot \dot{m}_{ekw}}{\pi \cdot d \cdot \mu_l}, \quad (35)$$

a ekwiwalentne masowe natężenie przepływu czynnika opisuje wzór:

$$\dot{m}_{ekw} = \dot{m} \cdot \left[(1-x) + x \cdot \left(\frac{\rho_l}{\rho_v}\right)^{0,5} \right], \quad (36)$$

w którym \dot{m} oznacza masowe natężenie przepływu mieszaniny dwufazowej. Dla $Re_{ekw} \geq 5 \cdot 10^4$ wartości stałych we wzorze (34) wynoszą $C = 0,0265$, $n = 0,8$, $m = 1/3$, natomiast dla $Re_{ekw} \leq 5 \cdot 10^4$ mamy: $C = 5,03$, $n = 1/3$ i $m = 1/3$.

Na rysunku 11 i 12 przedstawiono wykresy zależności lokalnej liczby *Nusselta* (*Nu*) od stopnia suchości pary *x*, podczas skraplania czynnika chłodniczego R134a, dla stałych poziomów gęstości strumienia ciepła *q* w minikanale o średnicy 0,691 mm, obliczonych według korelacji *Shaha* i *Akersa* et al. Dla porównania wykorzystano wyniki badań eksperymentalnych *Shina* i *Kima* (2004) [20] przeprowadzone w podanych wyżej warunkach.

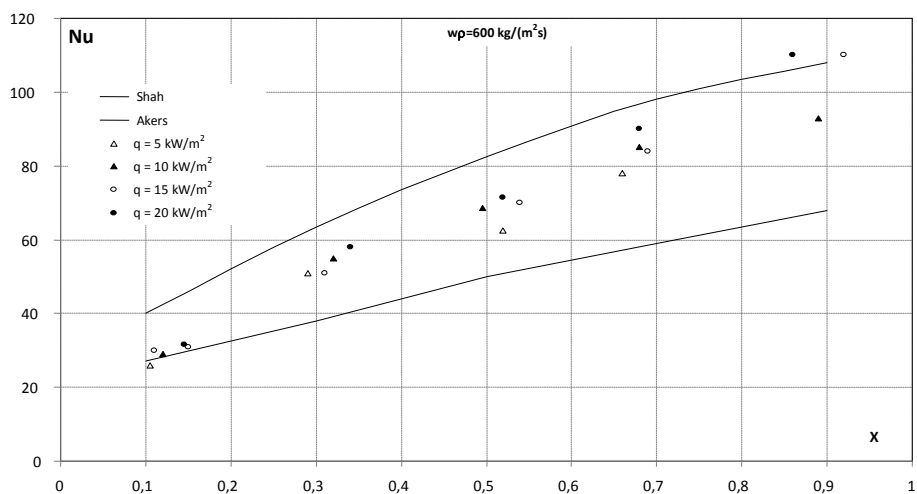


Rys. 11. Porównanie wyników obliczeń lokalnej liczby *Nu* z korelacji *Shaha* i *Akersa* od stopnia suchości pary *x* czynnika chłodniczego R134a, dla gęstości strumienia masy ($w\rho$) = 100 kg/(m²·s), z wynikami badań eksperymentalnych [20] podczas skraplania w minikanale o średnicy $d = 0,691$ mm w temperaturze nasycenia +40°C

Fig. 11. Comparison of the results of the calculations of local number *Nu* in accordance with Shah and Akers' correlation with dryness level *x* of refrigerant R134a, for mass flow density ($w\rho$) = 100 kg/(m²·s) with the results of the experimental tests [20] during condensation in a tubular mini-channel with internal diameter $d_w = 0.691$ mm in saturation temperature +40°C

Stwierdzono, że istnieją relatywnie duże rozbieżności wartości pomierzonych i obliczonych współczynnika przejmowania ciepła według podanych wyżej korelacji. Obliczenia wykonane z zastosowaniem wzorów *Shaha* i *Akersa*

dobrze korespondują z wynikami badań w zakresie $(w\rho)=400\div600\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ – rysunek 12, natomiast dla gęstości strumienia masy poniżej $200\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ rozbieżności są znaczące (rysunek 11). Autorzy [20] podkreślają dużą przydatność porównawczą zależności Akersa. Korelacja ta jest wykorzystywana również w analizach porównawczych przedstawionych w pracach Webba i Ermisa [25], Wanga *et al.* [23] oraz Yanga i Webba [28]. Oprócz wymienionych wyżej prac, w których badano skraplanie czynników chłodniczych w minikanalach należy zwrócić uwagę na pracę Yanga i Sieha [29], w której przedstawiono wyniki badań skraplania czynnika R134a w minikanalach o średnicy wewnętrznej $1\div3\text{ mm}$, w zakresie $(w\rho)=300\div1600\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ oraz stopniu suchości $x=0\div1$.



Rys. 12. Porównanie wyników obliczeń lokalnej liczby Nu z korelacji Shaha i Akersa od stopnia suchości pary x czynnika chłodniczego R134a, dla gęstości strumienia masy $(w\rho) = 600\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$, z wynikami badań eksperymentalnych [20] podczas skraplania w minikanale o średnicy $d = 0,691\text{ mm}$ w temperaturze nasycenia $+40^\circ\text{C}$

Fig. 12. Comparison of the results of the calculations of local number Nu in accordance with Shah and Akers' correlation with dryness level x of refrigerant R134a, for mass flow density $(w\rho)=600\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ with the results of the experimental tests [20] during condensation in a tubular mini-channel with internal diameter $d_w = 0.691\text{ mm}$ in saturation temperature $+40^\circ\text{C}$

W ocenie aktualnie proponowanych procedur do obliczenia współczynnika przejmowania ciepła podczas skraplania czynników chłodniczych w pojedynczych minikanalach trzeba uwzględnić opracowania autorów: Davide del Col [9] oraz Dhanani, Schmidta i Metzgera [10] z 2007 roku. W wymienionych

pracach rekomenduje się wzory: *Shaha* (1979) [19], *Dobsona i Chato* (1998) [11], *Cavalliniego et al.*(2002) [5] oraz *Bandhauera et al.* (2006) [2]. Poniżej przedstawiono opis niektórych korelacji.

Korelacja *Dobsona i Chato* [11] ma ogólną postać:

$$Nu = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda_l} = 0,023 \cdot Re_l^{0,8} \cdot Pr_l^{0,4} \cdot \left(1 + 2,22 / \chi_u^{0,889}\right), \quad (37)$$

Została ona sprawdzona w zakresie: $(w\rho) > 500 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ lub $(w\rho) < 500 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ i $Fr_s > 20$, gdzie Fr_s jest liczbą *Frouda* (dla parametrów nasycenia) opisaną zależnościami:

$$\text{dla } Re_1 \leq 1250: Fr_s = 0,025 \cdot Re_l^{1,59} \cdot \left[\left(1 + 1,09 \chi_u^{0,039}\right) / \chi_u\right]^{1,5} / Ga_l^{0,5}, \quad (38)$$

$$\text{a dla } Re_1 > 1250: Fr_s = 1,26 \cdot Re_l^{1,04} \cdot \left[\left(1 + 1,09 \chi_u^{0,039}\right) / \chi_u\right]^{1,5} / Ga_l^{0,5}, \quad (39)$$

przy czym liczba *Reynoldsa* Re_l zdefiniowana jest wzorem:

$$Re_l = \frac{(w\rho) \cdot (1-x) \cdot d}{\mu_l}, \quad (40)$$

gdzie:

- d – średnica wewnętrzna kanału,
- $(w\rho)$ – gęstość strumienia masy,
- x – stopień suchości pary,
- μ_l – współczynnik lepkości dynamicznej.

Liczbę *Galileusza* (Ga) oblicza się z zależności:

$$Ga = \frac{g \cdot \rho_l^3 \cdot d^3}{\mu_l^2}, \quad (41)$$

gdzie:

- ρ_l – gęstość fazy ciekłej;
- χ_u – parametr *Martinelli ego* opisany wzorem:

$$\chi_u = \left(\frac{\mu_l}{\mu_v}\right)^{0,1} \left(\frac{\rho_v}{\rho_l}\right)^{0,5} \left(\frac{1-x}{x}\right)^{0,9}. \quad (42)$$

We wzorach (8)–(13) indeksy dolne l odnoszą się do fazy ciekłej, zaś v – do fazy gazowej (para).

Współczynnik przejmowania ciepła podczas skraplania w minikanale rurowym opisany według propozycji *Cavalliniego et al.* [5] ma postać:

$$\alpha = \frac{\rho_l \cdot c_{p_l} \cdot \left(\frac{\tau}{\rho_l}\right)^{0,5}}{T^+}, \quad (43)$$

gdzie:

T^+ jest bezwymiarową temperaturą czynnika:

$$T^+ = \left\{ \begin{array}{ll} \lambda^+ \text{Pr}_l, & \text{gd } \delta^+ \leq 5, \\ 5 \cdot \left\{ \text{Pr}_l + \ln \left[1 + \text{Pr}_l \left(\frac{\delta^+}{5} - 1 \right) \right] \right\}, & \text{gd } 5 < \delta^+ < 30, \\ 5 \cdot \left\{ \text{Pr}_l + \ln [1 + 5 \cdot \text{Pr}_l] + 0,495 \cdot \ln \left(\frac{\delta^+}{30} \right) \right\}, & \text{gd } \delta^+ \geq 30 \end{array} \right\}; \quad (44)$$

wielkość λ^+ jest bezwymiarowym współczynnikiem przewodzenia ciepła zdefiniowanym jako:

$$\lambda^+ = \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\text{Re}_l}{2}\right)^{0,5}, \text{ dla } \text{Re}_l \leq 1145, \\ 0,0504 \cdot \text{Re}_l^{7/8}, \text{ dla } \text{Re}_l > 1145 \end{array} \right\}, \quad (45)$$

natomiast obliczeniowe naprężenie styczne τ .

$$\tau = \left(\frac{\Delta p}{\Delta L}\right)_{TPF} \cdot \frac{d}{4}. \quad (46)$$

Według propozycji *Bandhauera* [2] współczynnik przejmowania ciepła α podczas skraplania w minikanale można obliczyć z zależności:

$$\alpha = \frac{\rho_l \cdot c_{p_l} \cdot u^*}{T^+}, \quad (47)$$

gdzie:

T^+ – tzw. turbulentną, bezwymiarową temperaturą opisaną wzorem:

$$T^+ = 5 \text{Pr}_l + 5 \ln \left[\text{Pr}_l \left(\frac{\delta^+}{5} - 1 \right) + 1 \right], \quad \text{jeżeli } \text{Re}_l < 2100, \quad (48)$$

zaś δ^+ jest bezwymiarową grubością filmu skroplin:

$$\delta^+ = \frac{\delta \cdot \rho_l \cdot u^*}{\mu_l}, \quad (49)$$

przy czym grubość filmu δ określa się, znając stopień zapełnienia ϕ czynnika w kanale:

$$\delta = (1 - \sqrt{\phi}) \cdot \frac{d}{2}. \quad (50)$$

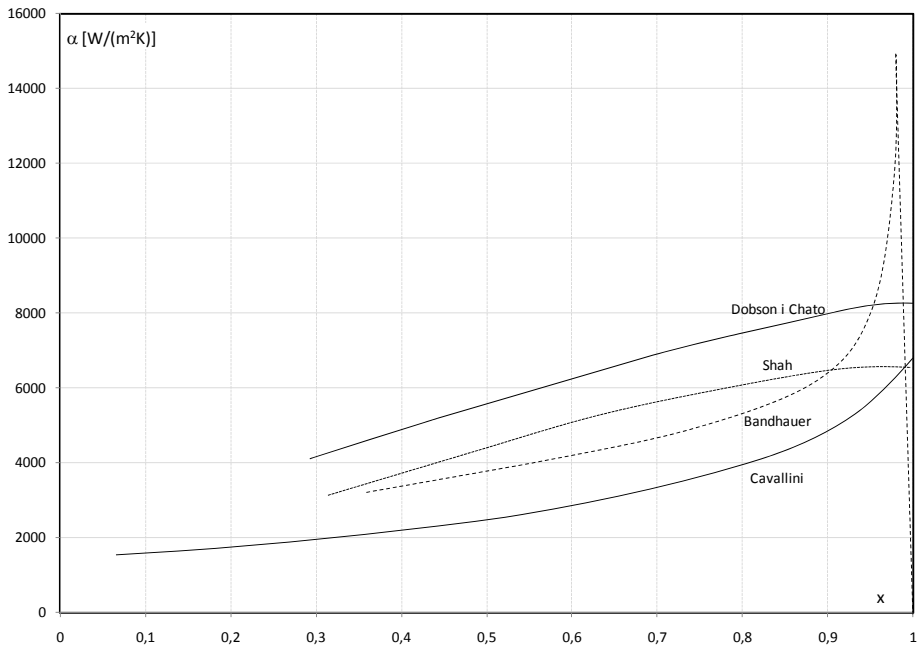
Wielkość oznaczona symbolem u^* jest tzw. zredukowaną prędkością tarcia opisaną wzorem:

$$u^* = \sqrt{\frac{\tau_i}{\rho_l}}, \quad (51)$$

gdzie:

$$\tau_i - \text{naprężenie styczne: } \tau_i = \left(\frac{\Delta p}{\Delta L} \right) \frac{d \cdot \sqrt{\phi}}{4} \quad (50)$$

Na rysunku 13 pokazano przykładowo wykres zależności lokalnego współczynnika przejmowania ciepła α od stopnia suchości x podczas skraplania czynnika chłodniczego R134a w minikanale rurowym o średnicy 2,75 mm, przy gęstości strumienia masy ($w\rho$) = 400 kg/(m²·s) i temperaturze nasycenia +35°C, według obliczeń z korelacji *Cavalliniego*, *Shaha*, *Dobsona* i *Chato* oraz *Bandhauera*. Szczególnie interesujący jest przebieg wykresu $\alpha = f(x)$ – rysunek 13 według korelacji *Bandhauera* różny w odniesieniu do innych autorów. Autor podaje zależność (47) do obliczania wartości α bez określenia zakresu jej stosowności.



Rys. 13. Zależności współczynnika przejmowania ciepła α od stopnia suchości x podczas skraplania czynnika chłodniczego R134a w minikanale rurowym o średnicy $d = 2,75$ mm, przy gęstości strumienia masy ($w\rho$) = 400 kg/(m²·s) i temperaturze nasycenia +35°C, według obliczeń z korelacji *Shaha* (30), *Cavallini* ego (43), *Dobsona i Chato* (37) oraz *Bandhauera* (47)

Fig. 13. Dependence of heat transfer coefficient α of the level of dryness x when refrigerant R134a is condensing in a tubular mini-channel with internal diameter $d_w = 2.75$ mm, with the density of mass flow ($w\rho$) = 400 kg/(m²·s) and the saturation temperature of +35°C, in accordance with the correlations of *Shah* (30), *Cavallini* (43), *Dobson and Chato* (37), as well as *Bandhauer* (47)

4. Podsumowanie

1. W pracy przedstawiono aktualny stan wiedzy w zakresie wykorzystania procedur do obliczenia współczynnika przejmowania ciepła α oraz tarciowego spadku ciśnienia $(\Delta p / \Delta L)_{TPF}$ podczas wrzenia i skraplania proekologicznych czynników chłodniczych w przepływie w pojedynczych minikanalach rurowych. W publikowanej pracy ograniczono liczbę proponowanych korelacji do kilku.
2. Wykonane obliczenia porównawcze z zastosowaniem proponowanych korelacji oraz wyniki badań eksperymentalnych wielu autorów nie pozwalają, na obecnym etapie stanu wiedzy w zakresie badań wrzenia i skraplania w minikanalach, wskazać w sposób jednoznaczny, które ze wzorów i w jakich zakresach dają najlepsze rezultaty.
3. Autorzy twierdzą, że dalsze badania teoretyczne oraz eksperymentalne powinny pozwolić na wskazanie standardowych zależności obliczeniowych. Wynika stąd również, że projektanci kompaktowych miniwymienników chłodniczych (w tym na nowe proekologiczne czynniki chłodnicze) oczekują rozwiązania tego problemu.
4. Prowadzone przez autorów badania wrzenia i skraplania czynników chłodniczych w minikanalach mają, w ich zamierzeniu, przyczynić się do rozwiązania niektórych zagadnień i wypełnienia tej luki informacyjnej.

Literatura

1. **Akers W., Deans O.K., Crosser O.K.:** *Condensation heat transfer within horizontal tubes*. Chemical Engineering Progress Symp. 1959, vol. 55, p.171÷176.
2. **Bandhauer T.M., Agarwal A., Garimella S.:** *Measurement and modeling of condensation heat transfer coefficients in circular microchannels*. Journal of Heat Transfer Transactions of ASME 2006, vol. 128, p.1050÷1059.
3. **Baroczy C.J.:** *Correlation of liquid fraction in two-phase flow with applications to liquid metals*. Chemical Engineering Progress Symposium 1965, vol. 61, no 57, p.179÷191.
4. **Bohdal T., Charun H., Czapp M., Dutkowski K.:** *Wrzenie perspektywicznych czynników w parownikach chłodniczych*. Monografia, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej. Koszalin 1999.
5. **Cavallini A., Censi G., Del Col D., Doretto L., Longo G.A., Rossetto L.:** *Condensation of halogenated refrigerants inside smooth tubes*. HVAC &R Research 2002, vol. 8, no 4, p.429÷451.
6. **Chen I.Y., Yang S., Chang J., Wang C.:** *Two-phase pressure drop of air-water and R410a in small horizontal tubes*. Int. Journal of Multiphase 2001, vol. 27, no 7, p.1293÷1299.

7. **Chen I.Y., Yang K.S., Wang C.C.:** *An empirical correlation for two-phase frictional performance in small diameter tubes.* J. of Heat and Mass Transfer 2002, vol. 45, p.3667÷3671.
8. **Chisholm D.:** *A theoretical basis for the Lockhart-Martinelli correlation for two-phase flow.* Int. J. Heat Mass Transfer 1967, vol. 10, p.1767÷1778.
9. **Del Col D.:** *Condensation in minichannels and microchannels.* Proc. VII Scuola estiva UIT, Tecniche Sperimentali in Termofluidodinamica, Portignano 2007, p.1÷34.
10. **Dhanani H., Schmidt S., Metzger C.:** *Condensation in mini- and microchannels.* Heat and Mass Transfer Laboratory. 2007.
11. **Dobson M.K., Chato J.C.:** *Condensation in smooth horizontal tubes.* I. Heat Transfer, ASME 1998, vol. 120, p.193÷213.
12. **Friedel L.:** *Improved frictional pressure drop correlations for horizontal and vertical two-phase pipe.* 3 R International 1979, vol. 18, no 7, p.485÷491.
13. **Garimella S.A., Agarwal A., Killion J.D.:** *Condensation pressure drop in circular microchannels.* Heat Transfer Engineering 2005, vol. 26, no 3, p.1÷8.
14. **Kenning D.B.R., Cooper M.G.:** *Saturated flow boiling of water in vertical tubes,* Int. J. Heat Mass Transfer 32. 1989. p.445÷458.
15. **Kew P.A., Cornwell K.:** *Confined bubble flow and boiling in narrow spaces,* Proc. 10th Int. Heat Transfer Conference, Brighton 7. 1994. p.473÷478.
16. **Lazarek G.M., Black S.H.:** *Evaporative heat transfer, pressure drop and critical heat flux in a small vertical tube with R-113,* Int. J. Heat Mass Transfer 25. 1982, p.945÷960.
17. **Lockhart R.W., Martinelli R.C.:** *Proposed correlation of data for isothermal two-phase, two-component flow in pipes.* Chemical Engineering Process Symposium Series 1949, vol. 45, No 1, p.39÷48.
18. **Park K.S., Choo W.H., Bang K.H.:** *Flow boiling heat transfer of R-22 in small-diameter horizontal round tubes.* First International Conference on Microchannels and Minichannels 2003, Rochester, New York USA, p.623÷628.
19. **Shah M.M.:** *A general correlation for heat transfer during film condensation inside pipes.* Int. J. of Heat and Mass Transfer 1979, vol. 22, p.547÷556.
20. **Shin J.S., Kim M.H.:** *An experimental study of condensation heat transfer inside a mini-channel with a new measurement technique.* Int. J. of Multiphase Flow 2004, vol. 30, p.311÷325.
21. **Steinke M.E., Kandlikar S.G.:** *Single-phase liquid friction factors in microchannels,* Int. Journal of Thermal Sciences, 45, 2006, pp.1073÷1083;
22. **Tran T.N., Wambsganss M.W., France D.M.:** *Small circular and rectangular channel boiling with two refrigerants,* Int. J. Multiphase Flow, 22. 1996. p.485÷498.
23. **Wang H., Rose J.W.:** *Film condensation in horizontal microchannels: effect of channel shape.* 3 rd International Conference on Microchannels and Minichannels. Toronto 2005.
24. **Warrier G.R., Dhir V.K., Momoda L.A.:** *Heat transfer and pressure drop in narrow rectangular channels,* Exp. Thermal Fluid Sci. 26. 2002. p.53÷64.

25. **Webb R.L., Ermis K.:** *Effect of hydraulic diameter on condensation of R134a in flat extruded aluminum tubes.* J. Enhanced Heat Transfer 2001, vol. 8(2), p.77÷90.
26. **Wilson M.J., Newell T.A., Chato J.C., Ferreira C.A.:** *Refrigerant charge, pressure drop and condensation heat transfer in flattened tubes.* Int. Journal of Refrigeration 2003, vol. 26, no 4, p.442÷451.
27. **Yan Y.Y., Lin T.F.:** *Condensation heat transfer and pressure drop of refrigerant R134a in a small pipe.* Int. J. of Heat and Mass Transfer 1999, vol. 42, p.697÷708.
28. **Yang C., Webb R.L.:** *Condensation of R12 in small hydraulic diameter extruded aluminium tubes with and without micro-fin.* Int. J. Heat and Mass Transfer 1996, vol. 39, p.791÷800.
29. **Yang C.Y., Shieh C.C.:** *Flow pattern of air-water and two-phase R134a in small circular tubes.* Int. Journal of Multiphase 2001, vol. 27, no 7, p.1163÷1177.
30. **Yu W., France D.M., Wambsganss M.W., Hull J.R.:** *Two-phase pressure drop, boiling heat transfer, and critical heat flux to water in a small-diameter horizontal tube,* Int. J. Multiphase Flow, 28. 2002. p.927÷941.

Wykaz stosowanych oznaczeń

c	– ciepło właściwe, J/(kgK)
C	– stała
d, d_w	– średnica wewnętrzna kanału, m
f	– współczynnik tarcia
j	– pozorna prędkość fazy
L	– długość, m
ΔL	– długość odcinka testowego, m
\dot{m}	– masowe natężenie przepływu, kg/s
p	– ciśnienie, Pa
Δp	– spadek ciśnienia, Pa
$\Delta p/\Delta L$	– jednostkowa liniowa strata ciśnienia, Pa/m
q	– gęstość strumienia ciepła, W/m ²
T	– temperatura, °C
u	– prędkość tarcia, m/s
w	– prędkość średnia czynnika, m/s
x	– stopień suchości, udział masowy powietrza w mieszaninie dwufazowej
α	– współczynnik przejmowania ciepła, W/(m ² K)
δ	– grubość, m
λ	– współczynnik przewodzenia ciepła, W/(mK)
μ	– współczynnik lepkości dynamicznej, kg/(ms)
ρ	– gęstość, kg/m ³

σ	–	napięcie powierzchniowe, N/m
τ	–	naprężenia styczne, N/m ²
ϕ	–	stopień zapełnienia
$\Phi_{l(v)}^2$	–	współczynnik poprawkowy oporu przepływu dwufazowego
Ω	–	współczynnik poprawkowy

Indeksy dolne dotyczą:

A	–	przyśpieszeniowej straty ciśnienia
ekw	–	wielkości ekwiwalentnej
exp	–	eksperymentu
H	–	hydrostatycznej straty ciśnienia
k	–	skraplania
kr	–	stanu krytycznego
l	–	fazy ciekłej
lo	–	przyjęcia przepływu dwufazowego jako przepływ cieczy
p	–	stałej wartości ciśnienia, powietrza
r	–	wielkości zredukowanej
s	–	stanu nasycenia
th	–	wielkości teoretycznej, obliczeniowej
v	–	fazy parowej (gazowej)
vo	–	przyjęcia przepływu dwufazowego jako przepływ gazu
w	–	wody

Indeksy górne dotyczą:

+	–	wielkości bezwymiarowej
*	–	wielkości zredukowanej

Stosowane bezwymiarowe liczby kryterialne

Bo	–	liczba wrzenia, liczba Bonda
Fr	–	liczba Frouda
Ga	–	liczba Galileusza
Ku	–	liczba Kutateladzego
Pr	–	liczba Prandtla
Re	–	liczba Reynoldsa
We	–	liczba Webera

Analysis of Phase Transitions of Environment-Friendly Refrigerants in Tubular Mini-Channels

Abstract

The increase of the computing power of computer systems results in the need of an intense cooling of processors, where relatively large amounts of heat energy are released. One of the ways to intensify the heat exchange is the use of phase transitions of the boiling and condensation of refrigerants in the left-run thermodynamic cycle. Considering the small dimensions of electronic elements, there is a requirement to miniaturize the cooling system, where the diameters of the tubular channels are below 3 mm. The present study includes an analysis of the processes of boiling and condensation of environment-friendly refrigerants in tubular mini-channels. Attention was paid to the specificity of these processes, which occur in channels with small and very small diameters in comparison with conventional channels. Dependences were proposed in order to determine the drop of the pressure and the heat transfer coefficient. The results of the research conducted by the author of the study and by other authors were used.

Issues presented in this paper have the essential meaning because of following:

1. computational dependences defined and tested for conventional channels can not be uncritically transferred to the range of mini- and micro-channels,
2. in spite of the fact, that the phase conversions of boiling and condensation refrigerants are, in relation to themselves, opposite processes, this does not mean their symmetricalness. That is why correlations proposed for calculations should be separately experimentally verified for those phase conversions,
3. designers of so-called compact heat exchangers in which tubular mini-channels are applied expect verified calculational correlations, necessary for determination of heat exchange surface,
4. introduction of new, environment-friendly substitutes of halogen refrigerants (freons - already withdrawn) creates additional problems in this range.

Issues presented in this paper concern analysis of usefulness of proposed correlations to calculation of flow resistance and heat transfer coefficient in cooling tubular mini-channels, compact condensers and evaporators. Individual tubular mini-channels were analysed, excluding arrangements composed of many mini-channels parallelly fed.

Executed comparative calculations with application of proposed correlations and the results of many authors experimental investigations do not let currently choose unambiguously, which formula and in which ranges will give the best results.

Authors claim that further theoretical and experimental investigations should allow to find standard computational dependences. This means that also designers of compact cooling mini-exchangers (including new environment-friendly refrigerants) wait for the solution of this problem.

Poprawa ekologicznych wskaźników pracy spalinowych silników tłokowych przez zastosowanie katalizatorów spalania

*V.V. Serdiuk, D.V. Serdiuk, L.A. Ashkinazi
International Academy of Applied Research,
Sankt-Petersburg, Rosja*

1. Wstęp

Zagadnienia ekologiczne w transporcie wodnym stają się coraz bardziej aktualne i ważne. Zaostrzone zostały wymagania stawiane gazom spalinowym okrętowych silników diesla w ramach konwencji MARPOL 73/78. Radykalnym rozwiązaniem w tej sytuacji może stać się zastosowanie katalizatorów spalania.

Katalizatorami spalania nazywamy substancje zmieniające proces spalania (utleniania) paliw. Zaliczane są one do osobnej samodzielnej klasy dodatków zmieniających nie tylko szybkość, ale i sam mechanizm spalania. Wprowadzenie ich do podstawowego paliwa pozwala uzyskać całkiem nowe paliwo o udoskonalonych właściwościach.

Celem zastosowania katalizatorów jest obniżenie energii aktywacji reakcji utleniania zachodzących w komorze spalania silnika spalinowego. Wynikiem obniżenia energii aktywacji jest możliwość prowadzenia procesu utleniania paliwa i zapewnienia zupełności jego spalania w niższej temperaturze. Obniżenie temperatury w komorze spalania powoduje zmniejszenie w niej maksymalnego ciśnienia i łagodzenie mechanicznej pracy silnika. Jednocześnie utrzymuje się wyższe ciśnienie podczas ruchu tłoka w dół, co zapewnia większą zupełność spalania, zmniejszenie emisji szkodliwych substancji ze spalinami i wzrost współczynnika sprawności [1].

Wiadomo, że im wyższa jest temperatura zapłonu paliwa, tym mniejsza jest szybkość jego spalania. Katalizatory spalania zwiększają prędkość spalania składników o wysokiej temperaturze wrzenia [2]. Przy innych jednakowych warunkach przyspieszające działanie katalizatora będzie tym większe, im wol-

niejszy jest niekatalizowany proces spalania. Zatem, maksymalny efekt katalizatorów osiąga się przy spalaniu węglowodorów o wysokiej temperaturze wrzenia [2], czyli właśnie w procesie dopalania paliw, bardzo ważnym w kwestiach sprawności i ekologiczności. Wraz ze wzrostem ciśnienia wpływ katalizatora na szybkość spalania maleje zgodnie z zasadą *Le Chatelier-Brauna*.

Katalizatory spalania stosuje się w stężeniach od 0,001 do 0,01%, co nie zmienia fizyko-chemicznych wartości bazowego paliwa, lecz zapewnia zmianę procesu jego spalania tak, że paliwo kwalifikuje się według innej klasy odpowiadającej spełnieniu norm emisji EURO-2, EURO-3, EURO-4, pod warunkiem, że silnik znajduje się w dobrym stanie technicznym.

Do klasy katalizatorów spalania zaliczane są organiczne związki metali pierwszej, drugiej oraz przejściowej grupy, stosowane w stężeniu roboczym rzędu kilku ppb (części na miliard), w przeliczeniu na zawartość metalu. Tak znikome stężenie katalizatorów spalania praktycznie nie wpływa na zanieczyszczenie komory spalania czy też świec zapłonowych. Artykuł podsumowuje obszerny cykl badań wpływu katalizatorów spalania na wskaźniki sprawności i ekologiczności spalania oleju napędowego przy zastosowaniu dodatku „0010” opracowanego przez Międzynarodową Akademię Badań Stosowanych.

2. Warunki i wyniki badań na stanowiskach badawczych

Przeprowadzono obszerny i rozmaity szereg badań zastosowania aktywnych dodatków na różnych silnikach i paliwach.

Badania przeprowadzone na stanowisku hamownianym wyposażonym w pomocniczy silnik okrętowy 1CzN 9,5/11 o mocy 5kW z liczbą obrotów wału korbowego równą 1500 min^{-1} . Silnik ma konstrukcję z komorą spalania w tłoku. Jako paliwo zastosowano olej napędowy marki L-0,2-40 według GOST 305-82. Analiza wyników badań odpowiadała wymaganiom GOST R 51249-99 „Silniki diesla okrętowe, lokomotywowe i przemysłowe. Emisja szkodliwych składników ze spalinami. Normy i metody określania” oraz GOST R 51250-99 „Silniki diesla okrętowe, lokomotywowe i przemysłowe. Dymność gazów spalinowych. Normy i metody określania”, które zgodne są ze standardem ISO 8178/1.

Wykonane badania dowodzą, że zastosowanie oleju napędowego z katalitycznym dodatkiem ekologicznym „0010” powoduje zmniejszenie zawartości w gazach spalinowych wszystkich produktów niepełnego spalania: CO o $13 \div 25\%$, węglowodorów o $8 \div 30\%$ oraz dymności o $17 \div 52\%$. Zmiana zawartości tlenków azotu w spalinach przy zastosowaniu paliwa z dodatkiem znajduje się w przedziałach błędu pomiaru. Przy tym zmniejszenie zużycia paliwa wyniosło średnio $3,1\%$.

Badania na traktorowym silniku diesla D-46053. Zastosowano olej napędowy L-0,2-40 według GOST 305-82 i zgodnie z Przepisem Nr 49 Europejskiej Komisji Ekonomicznej ONZ (UNECE) „Ujednolicone przepisy w sprawie certyfikacji silników diesla i środków transportu wyposażonych w silniki diesla, ze względu na emitowane przez nie szkodliwe substancje gazów spalinowych”.

Pomiary wykonywano przy częstotliwości obrotów wału korbowego 1500 min^{-1} i ze wzrostem obciążenia silnika od biegu jałowego do maksymalnego obciążenia, a także przy zadanej częstotliwości obrotów wału korbowego 2000 min^{-1} z obniżeniem obciążenia od maksymalnego do biegu jałowego.

Badania wykazały, iż dodatek jest bardziej efektywny przy zwiększeniu mocy niż podczas jej zmniejszenia. Wyjaśnia się to przez skrócenie czasu procesu spalania paliwa wraz ze wzrostem liczby obrotów silnika. W porównaniu z pracą silnika na mniejszych obrotach większa część paliwa w takich warunkach spala się podczas suwu pracy. Jednak wyższy poziom emisji szkodliwych substancji obserwuje się przy częstotliwości 1500 min^{-1} , niż przy 2000 min^{-1} . Można wnioskować, iż z oddalaniem się charakterystyki silnika od tzw. charakterystyki zewnętrznej zachodzi mniej zupełne spalanie na skutek mniejszych wartości współczynnika nadmiaru powietrza λ i mechanicznego współczynnika sprawności [3].

Wyniki obróbki serii pomiarów według przepisu № 49 Europejskiej Komisji Ekonomicznej ONZ (UNECE) przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Emisja szkodliwych składników spalin [g/kW-h]

Table 1. Emissions of harmful substances with flue gases, g/kW-h

Szkodliwa substancja	Olej napędowy	Olej napędowy z 0,01% dodatku „0010”	Zmniejszenie zawartości szkodliwych substancji w gazach spalinowych [%]
Tlenek węgla	1,43	1,23	16,3
Węglowodory	0,49	0,47	4,2
Tlenek azotu	11,33	10,76	5,3

Przedstawione w tabelarycznej formie wyniki pomiarów pozwalają ocenić zgodność pracy silnika z wymaganiami EURO na zasadzie „odpowiada - nie odpowiada” oraz świadczą o ogólnej efektywności działania dodatku, jednak dają za mało informacji, żeby można było ocenić wpływ dodatku na pracę silnika, a także wnioskować o mechanizmie jego działania.

W celu zweryfikowania zdefiniowanej powyżej hipotezy o wpływie dodatku na charakter spalania paliwa przeprowadzono **badania wpływu kompleksowego katalitycznego dodatku „0010” na roboczy proces silnika 2Cz-8,5/11 produkcji firmy „Dagdiesel” z wirową komorą spalania o nominalnej mocy 8,8 kW, zainstalowanym na stanowisku hamownianym, z liczbą obrotów 1500 min^{-1}** . Indykatorowe wskaźniki pracy silnika określano na końcu etapów pracy przy pomocy indykatorowo-komputerowego zespołu IVK-1 na bazie komputera IBM-486, z wykorzystaniem danych o ciśnieniu w cylindrze silnika i synchronicznego impulsu położenia wału korbowego.

Badania wykonano na towarowym paliwie L-0,2-40 według GOST 305-82, oraz na tymże paliwie z 0,01% ekologicznego dodatku „0010” przy obciążeniu silnika równym 75%.

Wyniki badań dowodzą, że stosowanie 0,01% kompleksowego katalitycznego dodatku „0010” w oleju napędowym powoduje obniżenie maksymalnego ciśnienia spalania P_z o 2,12%, kąt maksymalnego wzrostu ciśnienia φ_{max} przesuwają się z $-0,5^\circ$ odnośnie górnego punktu martwego (GMP) na $1,5^\circ$ po GMP. Wynika to ze zmiany charakteru wzrostu ciśnienia.

Wprowadzenie dodatku „0010” powoduje zmniejszenie sprawności indykatorowej o 6,42%, natomiast sprawność mechaniczna zwiększa się o 7,18%, co kompensuje zmniejszenie sprawności indykatorowej. Efektywna sprawność jest o 0,35% wyższa niż podczas pracy na bazowym paliwie. Zużycie paliwa w danym trybie pracy silnika zmniejszyło się o 0,46%, co odpowiada najbardziej ekonomicznym parametrom jego pracy. Zwiększenie sprawności mechanicznej można wyjaśnić przez przedostanie się do komory spalania mniejszej ilości ściernych cząsteczek sadzy, ponieważ paliwo spala się w całości bez powstawania sadzy.

Również ustalono, że aparatura paliwowa jest dobrze przepłukiwana, a wtryskiwanie paliwa odbywa się w obliczeniowy, konstrukcyjny sposób (jak na nowym sprawnym wtryskiwaczu). Potwierdza się to przez zmianę zależności wzrostu ciśnienia – na wykresie powstaje wyraźne ekstremum. Dla silnika z wirową komorą spalania oznacza to, że paliwo ulega zapłonowi jeszcze przed tym, jak się skończy wtrysk [3]. Wtedy w przestrzeni podtłokowej paliwo najpierw pali się ze wzrostem ciśnienia w kierunku kręcenia się wału korbowego, a potem z jego obniżeniem. W przeciwieństwie do tego na zwykłym oleju maksymalna szybkość wzrostu ciśnienia odpowiada początkowi spalania. Poza tym, czas spalania paliwa zmniejsza się, natomiast czas spalania połowy paliwa rośnie. Oznacza to, że paliwo na ogół pali się szybciej, chociaż szybkość spalania zmniejsza się w pierwszym etapie spalania, natomiast rośnie podczas etapu dopalania. Praca silnika staje się „łagodniejsza”, co obniża mechaniczne obciążenie części grupy cylindrowo-tłokowej i przyczynia się do zwiększenia ogólnej trwałości silnika [4÷7].

Ustalono, że w silniku pracującym na oleju z dodatkiem „0010” zmniejsza się zużycie części:

- roboczych tulei cylindrów o 70%,
- pierścieni tłoków 1,5÷3,0 razy.

Jednocześnie kontrolowano emisje spalin. Zawartość szkodliwych składników w gazach spalinowych określano na końcu etapu podczas pracy na paliwie bazowym czy też na paliwie z dodatkiem „0010” przy pomocy analizatora spalin GATU.

W wyniku analizy pomiarów ustalono, że przy pracy silnika diesla na paliwie z dodatkiem „0010” obniża się:

- zawartość w gazach spalinowych:
 - tlenku węgla o 30%;
 - tlenków azotu o 25%;
 - niedopalonych węglowodorów o 100%;
- jednostkowe efektywne zużycie paliwa o 5%.

Otrzymane wyniki zmniejszenia emisji szkodliwych składników dobrze korelują z wynikami testów według GOST i przepisów Europejskiej Komisji Ekonomicznej ONZ (UNECE).

Uzyskane podczas analizy diagramów indykatorowych wnioski o samooczyszczaniu wtryskiwaczy potwierdzono w trakcie badań **na jednocylindrowej sekcji silnika KAMAZ -740** według metodyki [8]. Podczas badań stwierdzono, iż wykorzystanie oleju napędowego z dodatkiem „0010” w stężeniu 0,01% powoduje zmniejszenie koksowania wtryskiwaczy o około 20% i zmniejszenie dymności gazów spalinowych średnio o 10%.

Wykonano również **badania na silniku D-442-24I produkcji Altajskiego zakładu motorowego**. Jest to silnik z zapłonem samoczynnym czterosurowy, czterocylindrowy, z dwoma poziomami mocy, zainstalowany na stanowisku hamownianym typu DS-1036-4N. Moc silnika na 1 poziomie – 115,3 kW (156,8 KM), na 2 poziomie – 98,5 kW (134,4 KM). Nominalna liczba obrotów wynosi 1750 min⁻¹.

Odbiór próbek do pomiaru zawartości szkodliwych składników i dymności wykonywano przez sondy zainstalowane na pomiarowym odcinku przewodu gazów spalinowych. Pomiar stężenia toksycznych składników spalin wykonywano według 13-stopniowego cyklu zgodnie z GOST 17.2.2.05-97 „Przepisy i metody określania emisji szkodliwych substancji ze spalinami diesli traktorów i maszyn rolniczych”.

Badania odbywały się zgodnie z GOST 18509. Pomiar dymności wykonywano według 6-stopniowego cyklu zgodnie z GOST 17.2.2.02-98 „Przepisy i metody pomiaru dymności gazów spalinowych diesli traktorów i maszyn rolniczych”.

Obróbkę danych pomiarów wykonywano zgodnie z rozdziałem 6 GOST 18509-88, rozdziałem 9 GOST 17.2.2.05-97 i rozdziałem 9 GOST 17.2.2.02-98. Należy zwrócić uwagę, że przy pracy silnika na paliwie L-0,2-62 z dodatkiem „0010” obniża się indykatorowy współczynnik sprawności w porównaniu z pracą na czystym paliwie, natomiast efektywny współczynnik sprawności pozostaje niezmienny. Świadczy to o wzroście mechanicznego współczynnika sprawności i dobrze koreluje z wynikami poprzednich badań [9, 10].

Wprowadzenie dodatku „0010” do oleju napędowego L-0,2-62 powoduje zmniejszenie jednostkowej emisji tlenu węgla o 13,1%, węglowodorów o 3,4%, natomiast słabo wpływa na emisje tlenków azotu. Dymność gazów spalinowych silnika diesla D-442-24I zmniejsza się o 8,9÷23,7%.

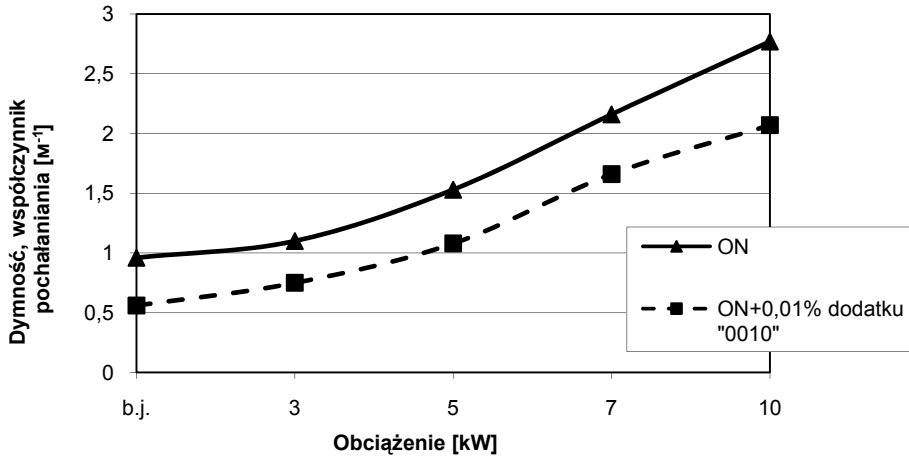
Badania oleju napędowego marki DL na silniku z zapłonem samoczynnym 4Cz 8,5/11. Toksyczność spalin silników diesla w znacznej mierze zależy od charakteru przebiegu procesów zmieszania i spalania paliwa w cylindrach. W celu uzyskania pełnej informacji o jakościowym i ilościowym wpływie składu paliwa i dodatków do niego na charakter procesów roboczego cyklu silnika zbadano jego pracę przy niezmiennym zawartości dodatku „0010” równej 0,01%, na różnych obciążeniach z przedziału: bieg jałowy (b.j.), 3, 5, 7, 10 kW lub na jednym z nich (najczęściej 7 kW), przy ustalonej liczbie obrotów wału korbowego $n=1500 \text{ min}^{-1}$.

Analiz diagramów indykatorowych świadczy, że wprowadzenie dodatku powoduje przemieszczenie diagramu „w prawo” i „w dół”. Ze wzrostem obciążenia silnika efektywność działania dodatku nie zmienia się w całym zakresie mocy (rysunek 1) [9].

Pomiar toksyczności gazów spalinowych wykonywano przy pomocy analizatora spalin „OPTOGAZ-1” z indykacją cyfrową, natomiast pomiar dymności gazów – miernikiem dymności KID-2.

Analiza danych pomiarów świadczy, że zastosowania dodatku „0010”, w zależności od obciążenia, dała następujące wyniki:

- zmniejszenie zużycia paliwa – do 7,5%,
- wzrost sprawności – do 6,2%,
- poprawę ekologicznych parametrów gazów spalinowych:
 - zmniejszenie emisji tlenu węgla do 25,8%,
 - zmniejszenie emisji węglowodorów do 34%,
 - zmniejszenie dymności do 60,5% (rysunek 1).



Rys. 1. Wpływ dodatku katalitycznego na dymność gazów spalinowych
Fig. 1. Influence of catalytic addition on exhaust smoke opacity

Badania paliwa z dodatkiem „0010” na silniku z zapłonem samoczynnym 222D (6CzN 21/21) produkcji zakładu „Wolzski Diesel” wykazały, że w zależności od obciążenia silnika zawartość tlenków azotu w spalinach zmniejsza się o 8÷14%, natomiast dymność o 8÷38%. Jednostkowe zużycie paliwa obniża się o 0,9÷5%.

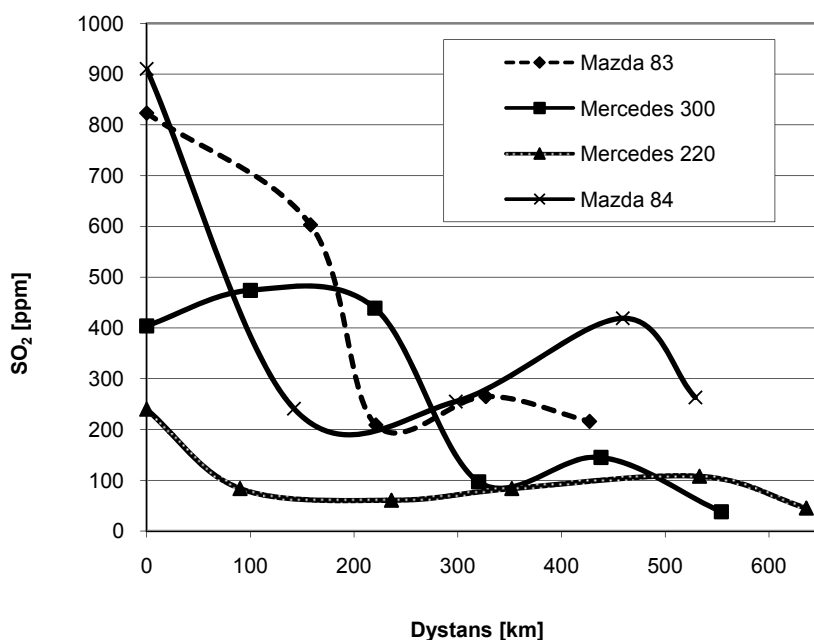
Badania stanowiskowe paliwa L-02-62 z dodatkiem „0010” na silniku z zapłonem samoczynnym M787GM (12CzN18/20) produkcji zakładu „Zvezda” wykazały średnie obniżenie dymności spalin o 5,7%, natomiast zawartość tlenku węgla zmniejszyła się o 4%.

W Centralnym Naukowo-badawczym Instytucie Floty Morskiej (CNIIMF) przeprowadzono stanowiskowe badania pracy silnika z zapłonem samoczynnym 3DNL 170/600 HF firmy „Bolnes” w celu ustanowienia efektywności zastosowania dodatku katalitycznego „0010” ze względu na zmniejszenie toksyczności gazów spalinowych. Silnik diesla 3DNL 170/600 HF dwusuwowy, wodzikowy, z przelotowo-zaworowym przedmuchiowaniem i mieszczonym systemem nadmuchu. Badania wykazały, iż zastosowanie dodatku powoduje zmniejszenie zużycia paliwa o 1,6% i zmniejszenie emisji: tlenku węgla – o 12%, tlenków azotu – o 9%, dymności spalin – o 30%.

3. Warunki i wyniki badań eksploatacyjnych

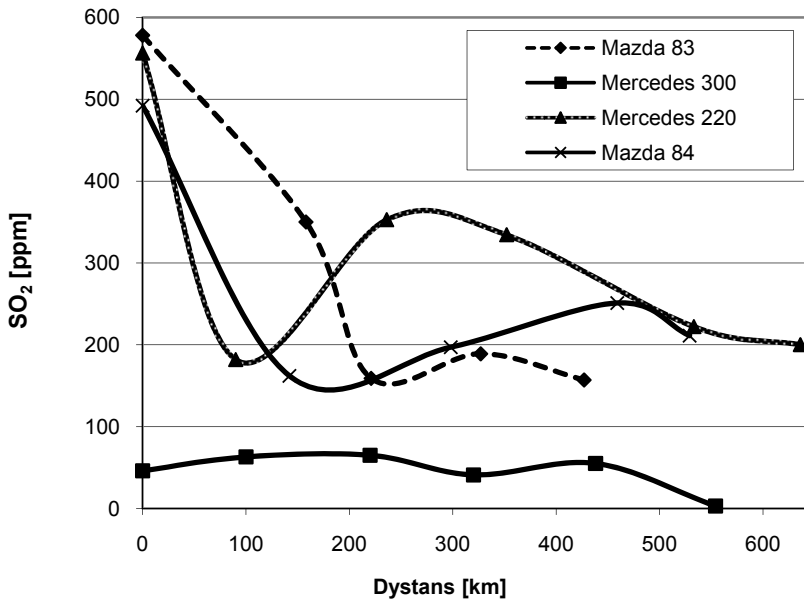
Szczególnie ważne są wyniki badań przeprowadzonych w styczniu 2007 r. w Damaszku podczas eksploatacyjnych testów samochodów z silnikami benzynowymi pracującymi na syryjskim paliwie. Cechami tego paliwa są: duża zawartość siarki (do 1000 mg/kg) i ołowiu (do 13 mg/dm³) oraz wysoka temperatura parowania benzyny. Samochody były testowane na terenie zabudowanym miasta Damaszek w zwykłym trybie eksploatacyjnym.

Przed rozpoczęciem testów na ogrzanych silnikach wykonano pomiary zawartości szkodliwych składników spalin na biegu jałowym przy minimalnych i maksymalnych obrotach silnika. Zmianę zawartości tlenków węgla, azotu, siarki oraz węglowodorów określano przy pomocy analizatora spalin Infralyt EL-A firmy Saxon (Niemcy). Badania wykazały, że w zależności od marki samochodu i technicznego stanu silnika zastosowanie katalizatorów spalania powoduje obniżenie zawartości szkodliwych składników spalin: tlenku węgla – o 29÷76%, węglowodorów – o 26÷70% i tlenków azotu – o 26÷82%. Przykład obróbki danych testów dla dwutlenku siarki podano na rysunku 2 i 3.



Rys. 2. Zmiana emisji SO₂ w trakcie badań eksploatacyjnych na minimalnych obrotach biegu jałowego z zastosowaniem dodatku katalitycznego

Fig. 2. Change of SO₂ emission during operational tests for the minimal engine speed of idling with catalytic addition application



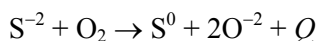
Rys. 3. Zmiana emisji SO₂ w trakcie badań eksploatacyjnych na maksymalnych obrotach biegu jałowego z zastosowaniem dodatku katalitycznego

Fig. 3. Change SO₂ emission during operational tests for the maximum engine speed of idling with catalytic addition application

Na wszystkich samochodach przy obu obciążeniach biegu jałowego obserwuje się stabilne i znaczne obniżenie zawartości SO₂ w spalinach. Najmniej efektywny katalizator spalania zadziałał na silniku samochodu Mazda B-Series (Nr 84), ale i w tym przypadku zmniejszenie emisji SO₂ wyniosło do 70% na minimalnych obrotach i do 60% na maksymalnych obrotach biegu jałowego. Największy efekt zastosowania katalizatora odnotowano na silniku Mercedes 300, gdzie maksymalne zmniejszenie emisji dwutlenku siarki wyniosło ponad 90%.

Zawarte w paliwie związki siarki w postaci organicznych merkaptanów, siarczków i dwusiarczków (w tym w składzie związków hetero-cyklicznych) dość łatwo ulegają rozpadowi wzdłuż łańcucha S–O (energia 83 kcal/mol), S–C (energia 65 kcal/mol) i S–H (energia 54 kcal/mol) [12÷13], po czym reagują z tlenem, utleniając się. Ten właśnie proces katalizowany jest dodatkiem katalitycznym.

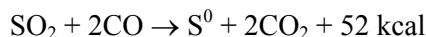
Na wszystkich samochodach zainstalowano sondę lambda utrzymującą stechiometryczny stosunek tlen-paliwo. Przy niedostatku tlenu, siarka siarczynowa spala się nie do SO₂, a do siarki pierwiastkowej według równania [14÷15]:



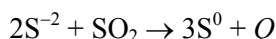
gdzie:

Q – efekt cieplny.

Poza tym wiadomo, że pod wpływem specjalnych katalizatorów w temperaturze powyżej 500°C dwutlenek siarki może wstępować w reakcje z tlenkiem węgla [15]:



W obecności śladów wody, która zawsze występuje w spalinach możliwy jest proces utleniająco-redukcyjny [16]:



Te wszystkie reakcje prowadzą do powstawania pierwiastkowej siarki unoszonej wraz ze spalinami. Dwutlenek siarki jest bardzo szkodliwym związkiem chemicznym zanieczyszczającym powietrze miast przemysłowych; przy stężeniu 0,03÷0,05 mg/dm³ powoduje podrażnienie oczu, gardła oraz choroby dróg oddechowych. Natomiast powstała siarka pierwiastkowa jest jednym z najstarszych środków zwalczania szkodników i chorób roślin w rolnictwie.

Przepis Nr 5 Załącznika VI do Konwencji MARPOL 73/78 oraz Dyrektywa UE 2005/30/WE wprowadzają bardziej zaostrzone ograniczenia zawartości siarki w paliwie (nie więcej niż 1,5%, a od roku 2010 nie więcej niż 0,1%). Jednocześnie wymagania Konwencji MARPOL 73/78 i artykułu 4c Dyrektywy UE 2005/30/WE dają prawo państwom – członkom UE wydawać zezwolenia na zastosowanie procesów technologicznych skierowanych na obniżenie poziomu emisji tlenków siarki, jako alternatywę w stosunku do zastosowania paliwa o niższej zawartości siarki. Zatem zastosowanie ekologicznego katalitycznego dodatku „0010” do paliw o wysokiej zawartości siarki pozwoli na przestrzeganie przepisów dopuszczalnej emisji tlenków siarki ze spalinami silników okrętowych.

W celu porównania naszych wyników w tabeli 2 zestawiono wyniki badań zastosowania dodatku „010” wykonywane przez różne zespoły badawcze.

Tabela 2. Zestawienie wyników zastosowania katalitycznego dodatku „0010”
Table 2. List of applications of catalytic addition „0010”

Obiekt badań i instytucja	Efekt zastosowania dodatku
Silnik diesla 2Cz 10,5/12 SPbGAU, Puszkín	Całkowite znikanie nagarów z części grupy cylindrowo-tłokowej (GCT)
Silnik diesla 2Cz8,5/11 Akademia Marynarki Wojennej, Sankt-Petersburg	Zmniejszenie emisji węglowodorów o 35÷40%, NO _x o 30÷35%. Zmniejszenie zużycia GCT o 70%. Oczyszczanie komór spalania
Silnik diesla G-66, G-72 Jakutenergo, Jakutek	Zmniejszenie jednostkowego zużycia paliwa o 2÷4 g/KM·h
Silnik diesla KAMAZ 5511 „Ruski Diesel”, Sankt-Petersburg	Zmniejszenie emisji CO, węglowodorów i NO _x ze spalinami 3 razy
Silnik diesla KAMAZ-740, Wojskowa Akademia Transportu, Sankt-Petersburg	Zmniejszenie dymności o 62÷100%, zużycia paliwa o 6,25%, emisji NO _x do 22%
Silnik diesla 8CЯ 9,5/10 VITU, Sankt-Petersburg	Zmniejszenie dymności do 60%, węglowodorów do 66%, NO _x do 60%
Autobusy „Ikarus-250” z silnikiem diesla RABA- MAN MZK, Sankt-Petersburg	Zmniejszenie dymności do 90%, CO do 85%, węglowodorów do 66%, zużycia paliwa do 6%, NO _x do 30%. Oczyszczanie komór spalania
Silnik diesla ЧН 9,5/11 CNIDI, Sankt-Petersburg	Zmniejszenie: zużycia paliwa średnio o 3,1%, emisji CO o 13÷25%, węglowodorów o 8÷30%, dymności o 17÷52%
Stanowisko NAMI-2DK NAMI-HIM, Moskwa	Zmniejszenie zużycia paliwa i dymności średnio 10%. Właściwości płuczące – 20%

4. Uwagi końcowe

Wyniki przeprowadzonych badań dowodzą, że zastosowanie katalizatorów spalania ma cały szereg pozytywnych działań na zupełność spalania paliwa niezależnie od jego rodzaju, składu, sposobu wytwarzania mieszaniny paliwo-powietrznej i organizacji procesu spalania. Innymi słowy zastosowanie ekologicznych katalitycznych dodatków do paliw okrętowych automatycznie zapewnia zmniejszenie emisji szkodliwych składników gazów spalinowych niezależnie od składu paliwa i konstrukcji silnika.

Oficjalny dealer firmy „Cummins” (USA) w Rosji firma „NG-Energo” zaleca stosowanie ekologicznego katalitycznego dodatku do oleju napędowego „0010” w silnikach diesla i diesel-generatorach firmy „Cummins”.

Wojskowy Uniwersytet Inżynieryjno-techniczny (Sankt-Petersburg) zaleca stosowanie ekologicznego katalitycznego dodatku do oleju napędowego

„0010” w urządzeniach kogeneracyjnych na bazie silników diesla oraz w celu poprawy pracy reaktorów cieczowych w neutralizatorach spalin silników z zapłonem samoczynnym.

Firma „Split-RVS” produkuje serwisowe oleje napędowe z ekologicznym katalitycznym dodatkiem „0010”, które wykorzystywane są do bezdemontażowego oczyszczania okrętowych silników z zapłonem samoczynnym na okrętach floty morskiej. Natomiast firma „Ruspromremont” wykorzystuje dodatki „0010” i „0011” do bezdemontażowego oczyszczania okrętowych silników spalinowych przed ich obróbką środkami do zwiększenia trwałości.

Wyniki wykonanych badań pozwalają z pewnością rekomendować katalizatory spalania do zastosowania ich w paliwach środków transportu wodnego, zwłaszcza eksploatowanych w obrębie terenu zabudowanego.

Literatura

1. **Skobelev V.N., Melnikov V.A., Agafonov D.Ju., Serdiuk D.V., Ashkinazi L.A.** *Opracowanie i wdrażanie ekologicznych dodatków do paliw*. Materiały II Międzynarodowej konferencji naukowo-praktycznej „Nowe paliwa z dodatkami”. Akademia Badań Stosowanych. Sankt-Petersburg 2002. s.300÷309.
2. **Shadlovskiy A.A.** *Podstawy pirotechniki*. Mashinosroenie. Moskwa 1973. s.320.
3. *Silniki spalinowe*. Teoria roboczych procesów silników tłokowych i kombinowanych. Wydanie 3. Zespół autorów. Mashinostroenie. Moskwa 1971.
4. **Kiuregian S.K.** *Emisyjna spektralna analiza substancji ropopochodnych*. Chemia. Moskwa 1969.
5. **Chankin V.V.** *Spektralna analiza olejów w silnikach transportowych oraz metody kontroli ich stanu bez demontażu*. Transport. Moskwa 1967.
6. *Diagnostyka techniczna okrętowych silników spalinowych*. Akademia Marynarki wojennej. St.-Petersburg 1997.
7. **Matveevskiy R.M., Lahshi V.L., Buyanovskiy A.I., Fuks I.G., Badyshtova K.M.** *Materiały do smarowania. Właściwości antyfrykcyjne i zmniejszające zużycie. Metody badań*. Poradnik. Mashinostroenie. Moskwa 1989.
8. *Metoda oceny skłonności olejów napędowych z dodatkami do koksowania rozpryskiwaczy na stanowisku NAMI-2DK*. NAMI. Moskwa 1985.
9. **Serdiuk V.V. i inni.** *Poprawa ekologicznych właściwości paliw*. Materiały II Międzynarodowej konferencji naukowo-praktycznej „Nowe paliwa z dodatkami”. Akademia Badań Stosowanych. Sankt-Petersburg 2000, s.116÷124.
10. **Dybok V.B. i inni.** *Badania pracy silników*. Paliwa i smary, 2000, Nr 1.
11. **Bashkatowa S.T.** *Dodatki do olejów napędowych*. Chemia. Moskwa 1994.
12. *Ogólna chemia organiczna*. Pod. red.: N.K.Kochetkov i E.Je.Nifantjev. Chemia. Moskwa, 1983, Tom 5.
13. **Matje J., Paniko R.** *Kurs podstaw teoretycznych chemii organicznej*. Mir. Moskwa 1975.
14. *Chemia*. Poradnik. Chemia. Leningrad 1972.

Improvement of Ecological Parameters of Diesel Engines Work by Application of Catalysts

Abstract

Objectives of the presented research are:

- improvement of the environmental parameters of engines through decrease of detrimental substances concentration in exhaust, which occurs due to more complete combustion of fuel;
- removal of carbon deposit from combustion chambers, injection jets and exhaust path;
- preservation of the exhaust chamber design parameters and of the design condition for the fuel combustion;
- stabilization of the engine operation under any load;
- decrease of the engine cylinder-piston group parts deterioration by 70%;
- decrease of fuel consumption amounting to 6%, 5÷7% increase of efficiency factor;
- reduction of thermal and mechanical stresses and of deterioration rate of the cylinder-piston-group and crank-mechanism-group parts;
- extension of the engine maintenance and repair cycle length accompanied by corresponding labour and cost reductions.

Application area: trucks, public transport, passenger cars, rail-road diesel installations, river and ship power installations, self-contained diesel installations, quarry transport.

Concentration of the additive is 0.01% volume, i.e. 100 ml per 1000 liters of fuel, neither physical nor chemical properties of fuel are changed. Additive "0010" decreases the harmful substances concentration in exhaust, as compared to the untreated fuel, by (percent):

Smoke	up to 90
Nitrogene oxides	12÷50
Carbon oxide	20÷85
Hydrocarbons	15÷65
Benz(a)pyrene	25÷40
Aldehydes	15÷60
Sulphur oxides	up to 60
Aerosol	up to 20
Oil mist	up to 20

The State Committee of Russian Federation for Standardization issued the necessary permissions and certificates of approval for diesel fuels "DF EURO", technical specifications TY 0251-002-46978376-99.

Wpływ natlenienia złóż hydrofitowych na efektywność usuwania zanieczyszczeń

*Agnieszka Tuszyńska, Hanna Obarska-Pempkowiak
Politechnika Gdańska*

1. Wstęp

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania hybrydowymi systemami hydrofitowymi. Systemy te budowane są zwykle z kilku złóż o zmiennym przepływie ścieków. W Polsce dotychczas stosowano jedynie konfigurację zaproponowaną przez Brixę i Ariasa (2005) ze złożem z poziomym przepływem ścieków (w jęz. ang. *Horizontal Flow Constructed Welland, HF-CW*) ustawionym na początku biologicznego oczyszczania. Natomiast w Niemczech i Wielkiej Brytanii popularne są również rozwiązania ze złożem z pionowym przepływem ścieków (w jęz. ang. *Vertical Flow Constructed Welland, VF-CW*) na początku procesu biologicznego oczyszczania (Luckner i in., 1998; Mueller i Lutzner, 1999; Plazer i Mauch, 1997; Winter i Goetz, 2004). Udokumentowano, że najbardziej efektywne i stabilne w czasie usuwanie zanieczyszczeń dla obiektów lokalnych obsługujących od 50 do 100 mieszkańców jest możliwe jedynie w Hybrydowych Systemach Hydrofitowych (HSH). Dotychczas wykazano, że złoża trzcinowe typu HF-CW zapewniają dogodne warunki do rozkładu substancji organicznej oraz denitryfikacji. Natomiast złoża VF-CW, dzięki korzystnym warunkom tlenowym wynikającym z pulsacyjnego doprowadzania ścieków, zapewniają nityfikację oraz bardzo wydajną mineralizację substancji organicznej (Felde i Kunst, 1996; Obarska-Pempkowiak i Gajewska, 2003a i 2003b). HSH łączą zalety złóż z pionowym i poziomym przepływem. Dzięki zmiennym warunkom tlenowym zapewniają znacznie lepsze efekty oczyszczania z powierzchni jednostkowej w porównaniu ze złożami jednostopniowymi (Kayser i in., 2001; Cooper, 2004). Skuteczność usuwania substancji organicznej oraz zawiesiny ogólnej w złożach typu HF-CW w obiektach badanych przez Vymazal'a i in. (1998), Brix'a i in. (1998), zmieniała się odpowiednio dla zawiesiny ogólnej od 72,0 do

95,5%, dla BZT₅ od 71,2 do 94,1% oraz dla ChZT od 59,7 do 89,0%. Wg Kottrup'a (1999) skuteczność usuwania substancji organicznej wyrażonej w ChZT w złożach VF-CW zasilanych ściekami bytowymi z częstotliwością 3-12 razy na dobę była wysoka i wynosiła 90,0%. Dla porównania dla podobnych obiektów zasilanych ściekami bytowymi w Belgii Vandaele i in. (1999) uzyskali skuteczność 98,3% dla BZT₅ i 89,1% dla ChZT.

Wielu autorów, m.in. Langergraber (2003), Mueller i Lutzner (1999), Plazer i Mauch (1997), Winter i Goetz (2004) w swoich badaniach wykazało, że blokowanie przestrzeni gazowych w materiale filtracyjnym wskutek dopływu zawiesiny powodowało ograniczenie dopływu tlenu do filtrów gruntowych. Wg Luckner'a i in. (1998) niedostateczne zaopatrzenie złoża w tlen, może spowodować, że pewien ładunek substancji organicznej w złożu nie będzie ulegał biodegradacji, co z kolei jest przyczyną jej akumulacji w wolnych przestrzeniach materiału filtracyjnego. W konsekwencji postępujący proces akumulacji substancji organicznej może doprowadzić do obniżenia efektywności usuwania zanieczyszczeń ze ścieków. Wg Boerner'a i in. (1998) skuteczność usuwania zanieczyszczeń w skolmatowanym złożu hydrofitowym ulegała obniżeniu o 35,0% dla ChZT oraz o 46,0% dla BZT₅ w odniesieniu do początkowych wartości.

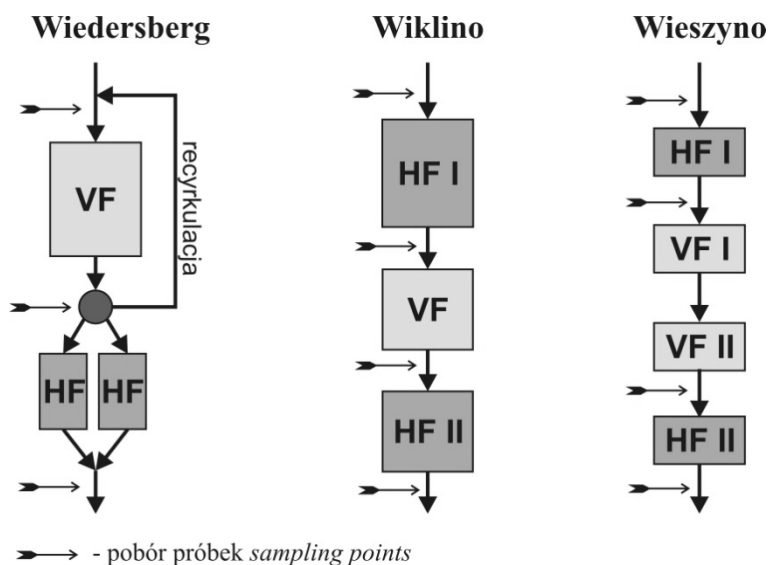
W pracy wykazano, że nie tylko obciążenie, ale również jakość substancji organicznej ma wpływ na szybkość jej rozkładu w złożach trzcinowych i może powodować jej akumulację, co z kolei powoduje obniżenie efektywności usuwania zanieczyszczeń.

2. Obiekty i metodyka badań

Obiekty badań

Na rysunku 1 przedstawiono schematy HSH, w których realizowano badania. Obiekty zlokalizowane w Wiklinie i Wieszynie charakteryzowały się konfiguracją ze złożem HF-CW na początku biologicznego oczyszczania, podczas gdy w obiekcie w Wiedersbergu zastosowano na początku złożo VF-CW. W tabeli 1 podano charakterystykę analizowanych systemów.

Obiekty były zunifikowane w odniesieniu do materiału filtracyjnego, ich głębokości oraz czasu eksploatacji. Różniły się natomiast obciążeniem hydraulicznym i ładunkiem substancji organicznej doprowadzanej ze ściekami bytowymi. Obiekt w Wieszynie charakteryzował się wysokim obciążeniem zarówno złoża HF-CW jak i VF-CW wynoszącym odpowiednio: 40 i 80 mm/d. Natomiast w Wiklinie obciążenie złoża było prawie dwukrotnie niższe.



Rys. 1. Przepływ ścieków oraz stosowane konfiguracje złóż trzcinowych w analizowanych obiektach

Fig. 1. Sewage flow and configurations of the analysed HS beds

Tabela 1. Charakterystyka analizowanych obiektów

Table 1. Characteristics of the investigated facilities

Obiekt	Czas eksploatacji	Konfiguracja	Obciążenie [m ³ /d]	Powierzchnia [m ²]	Głębokość [m]	Wypełnienie	
						Materiał	Średnica d ₁₀ i d ₆₀ , mm
Wiklino/ Polska	7 lat	HF I	18,6	1050	0,6	piasek gruboziar.	0,41 i 1,17
		VF		624	0,4		0,34 i 1,17
		HF II		540	0,6		0,36 i 1,11
Wieszyno/ Polska	6 lat	HF I	24,5	600	0,6	piasek gruboziar.	0,33 i 1,40
		VF		300	0,6		0,30 i 1,27
		HF II		600	0,6		-
Wiedersberg/ Niemcy	7 lat	VF*	22,1	464	0,8	piasek gruboziar.	0,36 i 1,12
		HF		540	0,7		0,40 i 1,35

*) recyrkulacja ścieków

Zakres badań

Badania prowadzono w okresie dwóch lat. Próbkę ścieków pobierano raz w miesiącu. Jakość substancji organicznej obecnej w ściekach określono na podstawie pomiarów stężeń substancji organicznej wyrażonej w ChZT i BZT₅. Specjację substancji organicznej wykonywano w celu określenia udziału i rodzaju rozpuszczonych związków organicznych biologicznie rozkładalnych (S_S) i nierozkładalnych (S_I) oraz zawiesin organicznych biologicznie rozkładalnych (X_S) i nierozkładalnych (X_I), zgodnie z metodyką podaną w niemieckich wytycznych ATV-131 (1995).

Zdolność substancji organicznej do mikrobiologicznego rozkładu określono na podstawie stałej szybkości biodegradacji ścieków (k), wg równania 1.1:

$$k = - \ln[(L_o - BZT_t)/L_o]/t, \quad (1/d) \quad (1.1)$$

gdzie:

L_o – stężenie BZT po stabilizacji substancji organicznej w ściekach, mg O₂/dm³,
BZT_t – aktualne stężenie BZT w czasie t, mg O₂/dm³,
t – czas, d.

Stopień dyspersji ścieków określono na podstawie ilorazu frakcji rozkładalnych biologicznie w postaci zawiesiny (X_S) i substancji rozpuszczonej (S_S): (X_S/S_S).

W celu określenia zdolności materiału filtracyjnego do natlenienia wykonywano pomiary współczynnika dyfuzji tlenu (D_g) w gruncie. Pomiary współczynnika D_g przeprowadzono w niezależnych doświadczeniach, przy użyciu specjalnie do tego celu zbudowanego zestawu pomiarowego (rysunek 2).

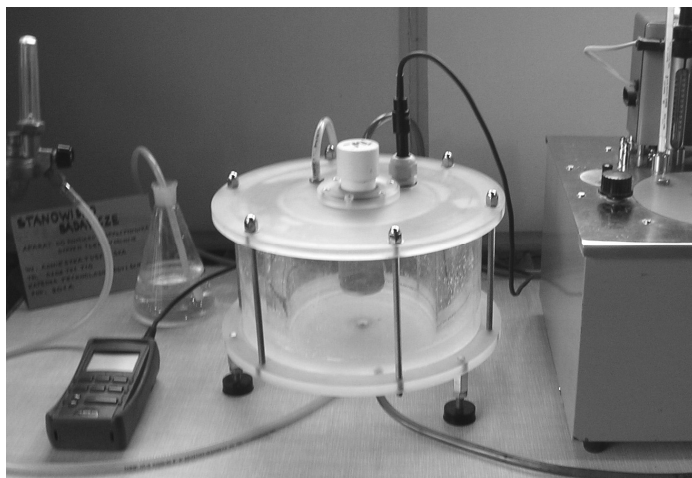
W skład zestawu wchodziła komora, w której wykonywano pomiary stężenia tlenu w czasie. Wartość współczynnika D_g wyznaczono z równania 1.2:

$$D_g = \frac{\ln\{(C_p - C_o)/(C_p - C_t)\}}{s_A \cdot t}, \quad (cm^2 / s), \quad (1.2)$$

gdzie:

D_g – współczynnik dyfuzji tlenu w fazie gazowej gruntu, cm²/s,
C_k – stężenie tlenu w komorze pomiarowej, mg O₂/cm³,
C_p – stężenie tlenu w powietrzu atmosferycznym, mg O₂/cm³,

- C_0 – stężenie tlenu w komorze pomiarowej w czasie $t = 0$, mg/cm^3 ,
 C_t – stężenie tlenu w komorze pomiarowej po czasie t , mg/cm^3 ,
 t – czas, d,
 $S_A = S/h$,
 V – stała aparaturowa, $1/\text{cm}^2$,
 S – powierzchnia próbki gruntu, cm^2 ,
 h – wysokość próbki gruntu, cm,
 V – objętość komory pomiarowej, cm^3 .



Rys. 2. Zestaw do pomiaru współczynnika dyfuzji tlenu
Fig. 2. Set for measurement of oxygen diffusion coefficient

3. Wyniki badań i dyskusja

Obciążenie złóż oraz jakość substancji organicznej obecnej w ściekach

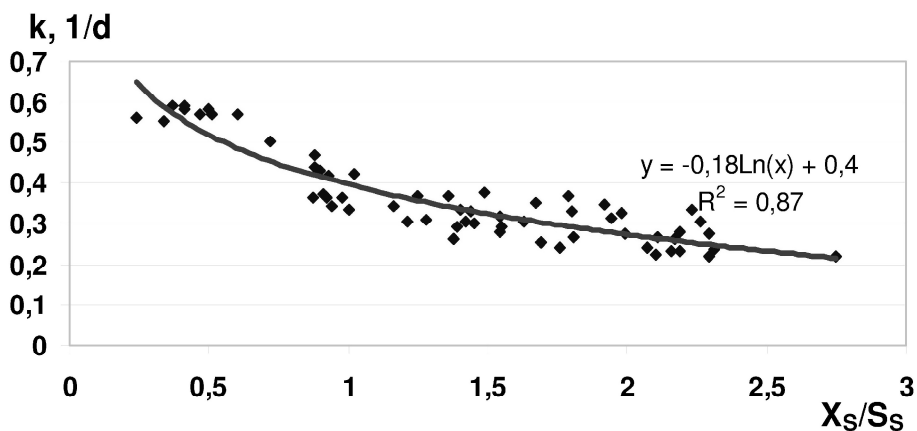
Najwyższym obciążeniem substancją organiczną złóż zarówno HF-CW i VF-CW charakteryzował się obiekt w Wieszynie (tabela 2). Obciążenie ładunkiem substancji organicznej i zawiesiny ogólnej pierwszego złoża HF-CW w Wiklinie było dwukrotnie niższe w porównaniu z Wieszynem i wynosiło odpowiednio: $9,0 \text{ gO}_2/\text{m}^2\text{d}$ dla BZT₅, $14,7 \text{ gO}_2/\text{m}^2\text{d}$ dla ChZT oraz $9,1 \text{ g}/\text{m}^2\text{d}$ dla zawiesiny ogólnej.

Na rysunku 3 przedstawiono wpływ dyspersji (X_S/S_S) ścieków na stałą szybkości biodegradacji ścieków (k). Złóża HF-CW I w polskich obiektach były znacznie bardziej obciążone zawiesiną w porównaniu z Wiedersbergiem.

Tabela 2. Obciążenie frakcjami ChZT w ściekach po kolejnych stopniach oczyszczania, w g/m²d

Table 2. Loadings with COD-fractions after subsequent stages of treatment, g/m²day

Obiekt	Konfiguracja	Obciążenie frakcjami ChZT			
		X _S	X _I	S _S	S _I
Wiklino	HF-CW I	7,8	2,3	4,6	0,6
	VF-CW	0,7	0,4	1,2	0,5
	HF-CW II	0,4	0,08	0,2	0,5
Wieszyno	HF-CW I	20,3	5,2	11,9	2,3
	VF-CW	12,5	4,2	5,7	3,6
	HF-CW II	2,6	0,9	1,0	1,7
Wiedersberg	VF-CW	2,6	1,6	5,2	0,8
	HF-CW	0,2	0,07	0,1	0,4



Rys. 3. Wpływ stopnia dyspersji ścieków (X_S/S_S) na szybkość rozkładu substancji organicznej

Fig. 3. Constant of organic matter biodegradation rate (k) in relation to organic matter dispersion coefficient (X_S/S_S)

W Wiklinie obciążenie złoża HF-CW I frakcją X_S i X_I wynosiło odpowiednio: 7,8 g/m²d i 2,3 g/m²d, zaś w Wieszynie obciążenie jednostkowe złoża było trzykrotnie wyższe zarówno dla frakcji X_S jak również X_I . Również złożo VF-CW w Wieszynie charakteryzowało się najwyższym obciążeniem jednostkowym frakcją zawiesinową (X_S) oraz frakcją substancji rozpuszczonych (S_S) rozkładalnych biologicznie.

Wysokie obciążenie złóż zawiesinami trudnorozkładalnymi oraz nie podatnymi na rozkład biologiczny było przyczyną blokowania przestrzeni gazowych materiału filtracyjnego. Natomiast ścieki dopływające do złóż stanowiących ostatni element oczyszczania w Wiklinie (złóżce HF-CW) i Wiedersbergu (złóżce HF-CW) charakteryzowały się wysokim udziałem substancji rozpuszczonych stabilnych, tzw. substancji refrakcyjnych (S_1). Dotychczas w literaturze pojawiły się pewne doniesienia dotyczące dopuszczalnych obciążeń złóż hydrofitowych substancją organiczną powyżej których następuje kolmatacja filtrów. Podane wartości różnią się jednak znacznie między sobą (tabela 2).

W tabeli 3 porównano obciążenie substancją organiczną w analizowanych obiektach w porównaniu z wartościami podanymi w literaturze.

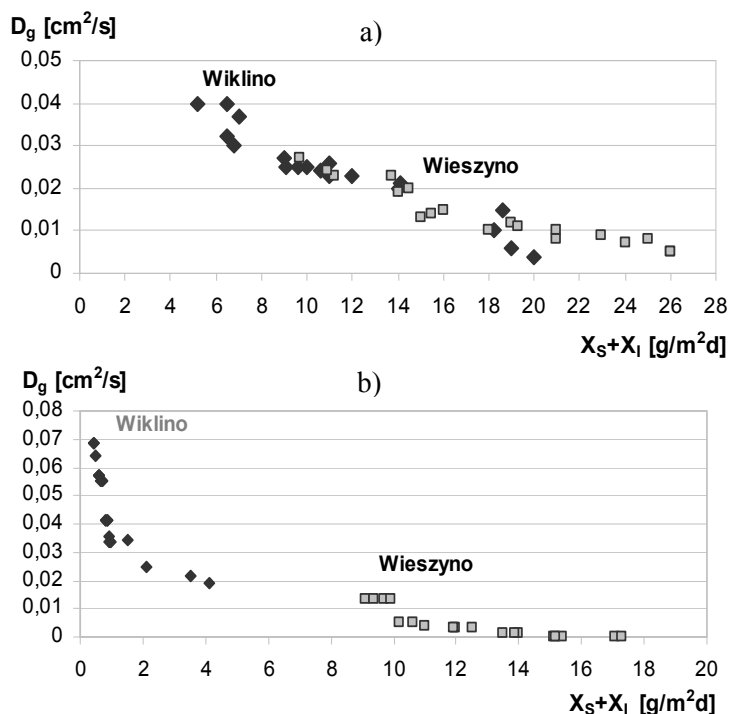
Tabela 3. Porównanie średnich obciążeń substancją organiczną złóż z wartościami uzyskanymi w innych systemach hydrofitowych, g/m^2d

Table 3. Comparison of average loadings with organic matter with values from literature, g/m^2day

Obiekt	Obciążenie substancją organiczną wyrażoną wChZT
Wiklino	8,0÷14,7
Wieszyno	30,0÷38,0
Wiedersberg	0,9÷12,4
Wg [6]	5,0
Wg [12]	20,0÷30,0
Wg [8]	80,0

Wpływ obciążenia złóż substancją organiczną na ich natlenienie

Na rysunku 4 przedstawiono wpływ obciążenia zawiesiną organiczną na dopływ tlenu do złóż typu HF-CW i VF-CW w systemach hybrydowych. Wzrost obciążenia złóż od 0,8 do 26,0 g/m^2d powodował obniżenie wartości współczynnika dyfuzji od 0,07 do 0,003 cm^2/s . Wg Kowalika (2001) grunty charakteryzujące się wartościami niższymi od $D_g \leq 2,0 \cdot 10^{-2} cm^2/s$ są niedostatecznie natlenione i powinny zostać wyeliminowane z intensywnych nawodnień. Analizowane złoża HF-CW uzyskały krytyczną wartość D_g , gdy obciążenie zawiesiną organiczną wynosiło 14,0 g/m^2d , podczas gdy dla złóż VF wartość ta była ponad trzykrotnie niższa i wynosiła 4,0 g/m^2d . Na tej podstawie można było przyjąć uzyskane wartości jako dopuszczalne obciążenia zawiesiną organiczną. Z uzyskanej zależności opisującej wpływ zawiesiny organicznej na natlenienie złóż (rys. 4) stwierdzono, że złożo typu VF-CW w oczyszczalni w Wiklinie było nawadniane ściekami w dawkach nie przekraczających określonych dopuszczalnych obciążeń. Natomiast w Wieszynie zarówno w złożu HF-CW jak i VF-CW zostały przekroczone dopuszczalne wartości obciążeń.



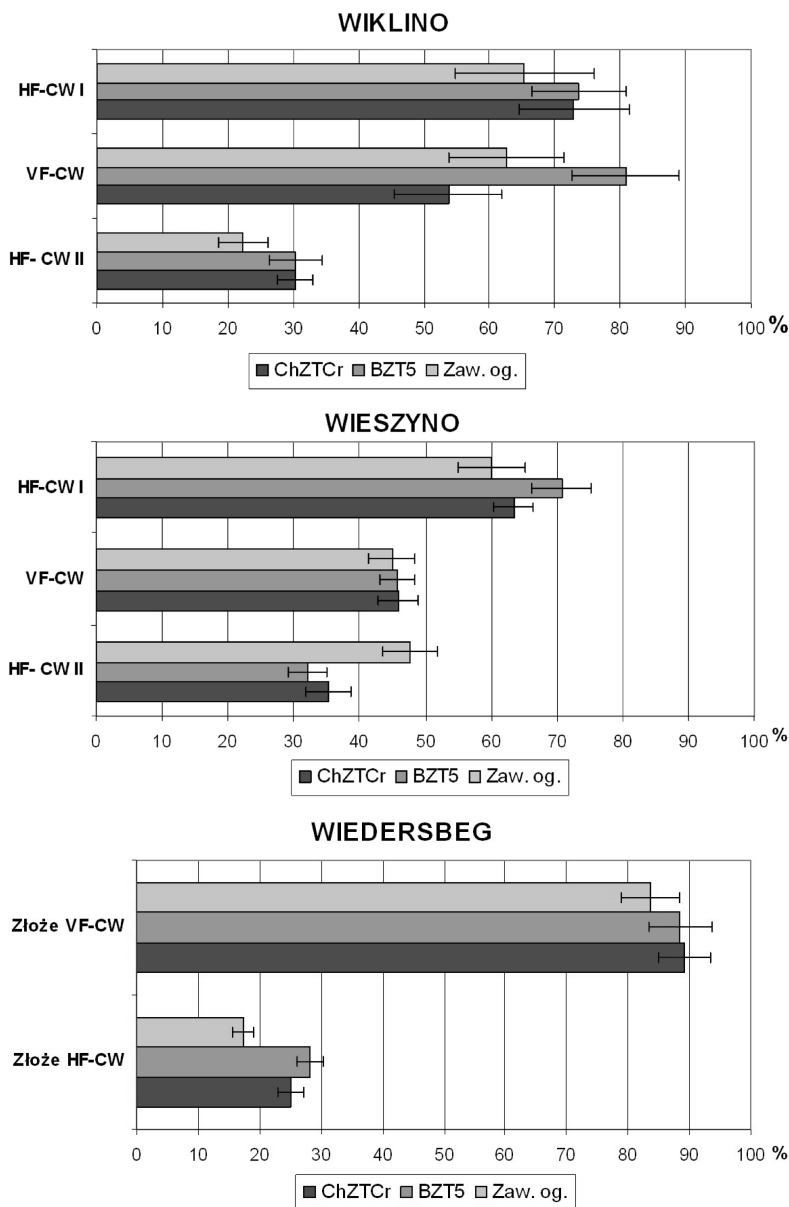
Rys. 4. Wpływ obciążenia zawiesiną organiczną złóż typu: a) HF-CW i b) VF-CW na ich natlenienie

Fig. 4. Oxygen diffusion coefficient D_g in a) HF and b) VF-filters as a function of loading with organic suspended solids

Uzyskane wyniki potwierdziły spostrzeżenia m.in. Wintera i Goetla (2004), że dopływ tlenu do gruntu uzależniony jest nie tylko od obciążenia substancją organiczną, ale również od stężeń i wielkości cząstek dopływającej substancji organicznej.

Efektywność usuwania zanieczyszczeń

Przeprowadzone badania umożliwiły określenie efektywności usuwania zanieczyszczeń w złożach (rysunek 5). Wykazano m.in., że niższej skuteczności usuwania zanieczyszczeń w złożu HF-CW I w Wieszyńcu i Wiklinie towarzyszyło niższe natlenienie gruntu (Tuszyńska i Obarska-Pempkowiak, 2006). W oczyszczalni w Wiedersbergu w złożu typu VF-CW efektywność usuwania ChZT, BZT₅ oraz zawiesiny ogólnej była bardzo wysoka i wynosiła odpowiednio: 89,2%, 88,5% i 83,6%. Zapewnienie warunków aerobowych w złożu VF-CW umożliwiło rozkład doprowadzonej zawiesiny organicznej.



Rys. 5. Efektywność usuwania substancji organicznej oraz zawiesiny ogólnej ze ścieków po kolejnych stopniach oczyszczania w analizowanych HSH
Fig. 5. Effectiveness of organic matter and TSS removal after subsequent treatment stages in analysed HS

4. Wnioski

Na podstawie uzyskanych rezultatów dotyczących wpływu stężeń i jakości substancji organicznej na dopływ tlenu oraz efektywności usuwania zanieczyszczeń, sformułowano następujące wnioski:

1. Wzrost obciążenia złóż rozkładalną zawiesiną organiczną (X_S) i niepodatną na rozkład biologiczny (X_I) powodował obniżenie dopływu tlenu określonego na podstawie pomiarów współczynnika D_g .
2. Na podstawie zależności $D_g = f(X_S + X_I)$ można określić dopuszczalne obciążenie złóż hydrofitowych substancją organiczną. W analizowanych systemach dopuszczalne obciążenie zawiesiną organiczną wynosiło dla złóż typu HF-CW $\leq 14,0 \text{ g/m}^2\text{d}$ zaś dla złóż typu VF-CW $\leq 4,0 \text{ g/m}^2\text{d}$.
3. W złożach, w których wartości obciążeń były poniżej wartości dopuszczalnych efektywność usuwania zanieczyszczeń wynosiła średnio: 71,2% dla BZT₅, 62,4% dla ChZT i 59,2% dla zawiesiny ogólnej.

Literatura

1. Arbeitsblatt ATV-A131. Bemessung und Betrieb von einstufigen Belebungsanlagen ab 5000 Einwohnergleichwerten. St. Augustin, 1995.
2. **Boerner T., von Felde K., Gschloessl E., Gschloessl T., Kunst S., Wissing F.:** *Constructed wetlands for wastewater treatment in Europe*. (Ed. J. Vymazal, H. Brix, P.F. Cooper, M.B. Green, R. Haberl), The Netherlands, Leiden: Backhuys Publishers, 169÷190, 1998.
3. **Brix H., Schierup H H., Lorenzen B.:** *Design criteria for BOD₅-removal in constructed reed beds*. W: International Conference on Design and Operation of Small Wastewater Treatment Plant (Ed. H. Odegaard). Trondheim, Norway, 407÷414, 1998.
4. **Brix, H., Arias, C.A.:** *Danish guidelines for small-scale constructed wetland systems for onsite treatment of domestic sewage*. Water Science and Technology, vol. 51 nr 9, 1÷9, 2005.
5. **Cooper P.:** *The performance of Vertical Flow Constructed Wetland systems with special reference to the significance of Oxygen Transfer and Hydraulic Loading Rates*. W: 9th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, Avignon (France), 26÷30th of September, 153÷163, 2004.
6. **Felde K., Kunst S.:** *N- and COD-removal in vertical flow systems*. Proceedings of 5th International Conference on Wetland System for Water pollution Control. Universitaet fuer Bodenkultur Wien and International Association on Water Quality, 1/8-8, 1996.
7. **Kayser K., Kunst S., Fehr G., Voermanek H.:** *Nitrification in reed beds-capacity and potential control methods*. World water congress, published at the IWA, Berlin, Germany, 2001.

8. **Kottrup C.:** *Die Pflanzenkläranlage der Norddeutschen Naturschutzakademie auf Hof Mohr- Betrieb und Untersuchungsergebnisse.* NNA Berichte, Band 5, Heft 3, 25÷34, 1999.
9. **Kowalik P.:** *Ochrona środowiska glebowego.* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 257, 2001.
10. **Langergraber G., Haberl R., Laber J., Pressl A.:** *Evaluation of substrate clogging processes in vertical flow constructed wetlands.* Water Science & Technology Vol 48, No 5, 25÷34, 2003.
11. **Loeffler H.:** *Das Pflanzenbeet- Klärverfahren Phytofilt, theoretische Grundlagen-praktische Anwendung.* NNA- Berichte Nr 5. Schneverdingen, 1992.
12. **Luckner L., Luetzner K., Mueller V.:** *Theoretische Grundlagen zur Bemessung von Pflanzenkläranlagen.* Dresdner Berichte, Band 12, 19÷46, 1998.
13. **Mueller V., Luetzner K.:** *Zur Verstopfungssicherheit bei Pflanzenkläranlagen.* Korrespondenz Abfall und Abwasser 46 (5), 701÷719, 1999.
14. **Obarska-Pempkowiak H., Gajewska M.:** *The removal of nitrogen compounds in hybrid wetland systems.* Polish Journal of Environmental Studies 12(6), 739÷746, 2003 (a).
15. **Obarska-Pempkowiak H., Gajewska M.:** *The Dynamics of Proceses Responsible for Transformation of Nitrogen Compounds in Hybrid Wetlands Systems in a Temperate Climate.* Wetlands- nutrients, metals and mass cycling (Ed.) J. Vymazal Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands, 129÷142, 2003 (b).
16. **Platzer C., Mauch K.:** *Soil clogging in vertical flow reed beds – mechanisms, parameters and... solutions?* Water Science&Technology, 35 (5), 13÷20, 1997.
17. **Tuszyńska A., Obarska-Pempkowiak H.:** *Wpływ substancji organicznej na natlenienie i efektywność usuwania zanieczyszczeń w złożach hydrofitowych.* Monografia. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 74, 2006.
18. **Vandaele S., Thoeys C., Van Eygen B., De Gueldre G.:** *Swwtp's in Flanders (Belgium): Standard approach and experiences with constructed reed beds, 1999.*
19. **Vymazal J., Brix H., Cooper P.F., Haberl R., Perfler R., Laber J.:** *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Europe.* W: Removal mechanisms and types of constructed wetlands. The Netherlands, Lieden: Backhuys Publishers, 17÷66, 1998.
20. **Winter K., Goetz D.:** *Einfluss der Abwasserzusammensetzung auf die Kolmationsneigung vertical durchstroemter Bewachsener Bodenfilter.* KA-Abwasser und Abfall, Nr 51, 961÷966, 2004.

Influence of Oxygenation of Hydrophyte Beds on Effectiveness of Pollutants Removal

Abstract

In the recent years the increase of interest in the combined (hybrid) constructed wetland systems has been observed. These systems are composed of two or more filters with mixed vertical and horizontal flow of sewage. Hybrid constructed wetlands require smaller unit areas and secure higher efficiency of pollutants removal. In Poland up till now the configuration with Horizontal Flow Constructed Wetland (HF-CW) at the beginning of treatment system has been only used. Opposite configuration with Vertical Flow Constructed Wetland (VF-CW) at the beginning of biological process are applied mainly in Germany and the United Kingdom.

It is proved in literature that pores clogging because of organic suspended solids limits oxygen flux to filters. Moreover oxygen demand caused by organic matter decomposition can cause anaerobic conditions to occur in soil and significantly decrease organic matter decomposition processes. Insufficient supply of oxygen to beds can cause lack of biodegradation of part of organic matter in beds and its accumulation in free spaces of the filtration material or on its surface. Process of organic matter accumulation can lead to decrease of pollutants removal effectiveness and even decreased period of beds operation.

The aim of this paper is to evaluate not only organic loads applied to beds but also both the organic matter quality in the influent and accumulation in soil.

Investigations were carried out in three hybrid constructed wetlands with sub-surface flow of domestic sewage. These systems were composed of HF-CW and VF-CW flow filters planted with reed. Analysed objects were uniform in relation to their construction (material, depth and time of operation) but they had different hydraulic loadings. Object in Wieszyno has the highest loading of both horizontal and vertical beds, equal to 40.0 and 80.0 mm/day, respectively. While loadings of HF and VF beds in Wiklino were twice lower.

Quality of organic matter was estimated on the basis of its speciation according to German guideline ATV 131 (1995). Fractions of dissolved organic compounds easily degradable (S_s) and non-degradable (S_i) as well as organic suspension hardly degradable (X_s) and non-degradable (X_i) were determined.

It was proved that the decomposition rate of organic matter was determined by proportions of X_s and X_i fractions. On the basis of the function between the diffusion coefficient and suspended organic matter $D_g = f(X_s + X_i)$, it was shown that the object in Wieszyno underwent colmatation because inflow of oxygen was below the critical for sufficient supply of oxygen value of diffusion coefficient in soil (D_g). On the basis of the obtained results organic matter permissible loadings for both VF and HF beds were established. For HF beds the load is equal to 14.0 g/m²day and for VF beds it is lower than 4.0 g/m²day.

Obserwacje rozwoju wierzby energetycznej w 2007 roku

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

1. Wstęp

Biomasa jest głównym potencjalnym źródłem energii odnawialnej. Zapotrzebowanie na biomasę stałą dla energetyki systemowej i ciepłej w Polsce do 2020 roku wyniesie 17,47 mln ton [Grzybek 2004]. Wykorzystanie odłogowanych gruntów ornych do założenia plantacji wierzby energetycznej, stwarza szansę poprawy bilansu biomasy w Polsce. Może to być jednak ograniczone przez niską ich produktywność w stosunku do plonu reprezentatywnego – 8,0 t·ha⁻¹ suchej masy z hektara (Dz. U. z 2007 nr 55 poz. 364). Ograniczenia te powodują konieczność rozpoznania warunków uprawy roślin energetycznych w różnych regionach Polski. Prac takich do tej pory jest mało [Faber 2005, Faber i in. 2007, Jadczyzyn 2006, Styszko i Kustra 2006, Styszko i in. 2007, Stolarzski i in. 2007, Szczukowski i Tworkowski 2005, Tworkowski i in. 2007]. Do rejonów potencjalnie nadających się do uprawy roślin energetycznych zalicza się obszary z opadami rocznymi >575 mm i glebami kompleksów 4, 5, 8, 9 i 3z. W województwie zachodniopomorskim gleb takich jest dużo, ale są one głównie wykorzystywane do produkcji rolniczej, a grunty wyłączonych z produkcji rolniczej zajmowały w 2006 roku 103 tys. ha [Husejko 2007]. Są to przeważnie gleby lekkie zaliczone do klas V, VI i VIz. Gleby te można również przeznaczyć pod uprawę roślin energetycznych w rejonach o opadach rocznych przekraczających 575 mm.

Gatunki wierzby mają zróżnicowania wymagania wodne i glebowe [Dubas i in. 2004]. Przy zakupie materiału nasadzeniowego wierzby (zrezy) dokonano wyboru klonów pod kątem ich zróżnicowanych wymagań glebowych. Dlatego cełowym było sprawdzenie produktywności oferowanych klonów przy ich uprawie na glebie lekkiej na Pomorzu Środkowym.

Celem pracy była ocena odrastania karp dziewięciu klonów wierzby krzewiastej (*Salix viminalis*) w trzecim roku po sadzeniu w okolicach Koszalina.

2. Materiał i metoda

Doświadczenie polowe z dziewięcioma klonami wierzby zakupionymi w szkółce dr J. Dubasa w Jeleniej Górze, założono wiosną 2005 roku (Styszko i Kustra 2006). Zimą 2005/2006 roku skoszono pierwszoroczne odrosty pędów.

Doświadczenie założono metodą losowanych podbloków w układzie zależnym w trzech powtórzeniach. Podblokami I rzędu były cztery kombinacje nawozowe, a II rzędu – dziewięć klonów wierzby. Poletko miało powierzchnię 34,5 m² (2,3 x 15,0 m). W ramach kombinacji nawozowych zastosowano w 2006 roku: objekty bez nawożenia (a), nawożone kompostem w ilości 15 t·ha⁻¹ (b), nawożone kompostem i hydrofoską 16 w dawce 562,5 kg·ha⁻¹ (tj. N – 90 kg·ha⁻¹, P₂O₅ – 90 kg·ha⁻¹ i K₂O – 90 kg·ha⁻¹) (c) oraz nawożone kompostem i hydrofoską 16 w dawce 1125,0 kg·ha⁻¹ (tj. N – 180 kg·ha⁻¹, P₂O₅ – 180 kg·ha⁻¹ i K₂O – 180 kg·ha⁻¹) (d). W marcu 2007 roku zastosowano ponownie nawożenie hydrofoską 16 na kombinacjach nawozowych „c” i „d” z pominięciem kompostu. Do badań włączono klony wierzby: 1047 (A), 1054 (B), 1023 (C), 1013 (D), 1052 (E), 1047D (F), 1056 (G), 1018 (H) i 1033 (K).

Podczas wegetacji w 2007 roku wykonano obserwacje rozwoju wierzby na 10 roślinach środkowego rzędu na każdym poletku, dokonując pomiarów wysokości pędów i ich grubości (31 V, 31 VII i 30 IX), liczby pędów w krzaku (31 V i 30 IX) oraz zasychania liści w skali 1-9 (30 VI i 17 IX). Pomiar grubości pędów wykonano suwmiarką na wysokości 10 cm od ziemi. Przy zamieraniu liści i pędów stosowano następujące kryteria: 9 – liście oraz pędy żywe i zielone, a 1 – liście oraz pędy martwe i brunatne. Wykonano analizy wariancji oraz oceniono strukturę procentową komponentów wariacyjnych. Istotność efektów oceniono testem F.

Warunki pogodowe w okresie IV÷IX 2007 roku charakteryzują dane z automatycznej stacji meteorologicznej IHAR Bonin oddalonej w linii prostej o 10 km od pola doświadczalnego w Kościernicy (tabela 1).

3. Wyniki i dyskusja

Wegetacja wierzby w 2007 roku rozpoczęła się w II dekadzie kwietnia. Warunki atmosferyczne w okresie IV÷IX podano w tabeli 1.

Tabela 1. Dane meteorologiczne dla Bonina k. Koszalina w okresie kwiecień÷wrzesień 2007 według IHAR Bonin

Table 1. Meteorological data for Bonin (near Koszalin, Northern Poland) in the period April-September 2007, according to IHAR Bonin

Miesiąc	Suma opadu		Średnia dobowa temperatura powietrza		Współczynnik Sielanianowa
	mm	procent normy z wielolecia	°C	odchylenie od normy wielolecia	
Kwiecień	34,6	73	8,8	2,0	1,31
Maj	75,0	113	13,9	1,6	1,74
Czerwiec	126,6	129	17,3	2,3	2,43
Lipiec	203,6	232	17,0	-0,2	3,86
Sierpień	74,2	81	17,8	0,7	1,35
Wrzesień	99,8	108	12,9	-0,1	2,58
Kwiecień-wrzesień	613,8	127	14,7	1,1	2,28

* wielolecie z okresu 1977÷2006

W okresie tym spadło 613,8 mm opadów, co stanowiło 127% normy z wielolecia 1977÷2006. Rozkład opadów był nierównomierny w okresie wegetacji. Głęboka susza wystąpiła w II i III dekadzie kwietnia, a okres posuchy – w III dek. maja i I dek. czerwca oraz w II dek. lipca i sierpnia. W pozostałym okresie panowała pogoda wilgotna z opadami przekraczającymi normę z wielolecia. Średnia temperatura dobowa za okres IV÷IX wyniosła 14,7°C i była wyższa od 1,1°C niż w wieloleciu.

Na podstawie analiz statystycznych ustalono, że dominujący wpływ okresu wegetacji wykazano dla długości, grubości, liczby pędów w krzaku oraz zamierania liści, mniejszy klonów, a najmniejszy kombinacji nawozowych (tabela 2). Przy długości i grubości pędów znaczenie miało także współdziałanie klonów z nawożeniem.

Dane liczbowe o wpływie badanych czynników na długość i grubość, liczbę pędów oraz zamieranie liści zestawiono w tabeli 3. Istotne efekty wystąpiły w odniesieniu do klonów i terminów obserwacji.

Tabela 2. Wpływ badanych czynników na zmienność cech w doświadczeniu polowym w 2007 roku

Table 2. Influence of examined factors on changeability of features in field experiment in 2007

Komponent wariacyjny	Poziomy czynnik	Struktura procentowa komponentów wariacyjnych			
		długość pędów	grubość pędów	liczba pędów*	zamieranie liści*
Terminy obserwacji (A)	2*, 3	47,0**	95,3*	2,9	64,6*
Kombinacje nawozowe (B)	4	0,7	0,2	0,0	0,0
Klony wierzby (C)	9	8,0***	0,3***	9,6***	7,7**
Suma współdziałań		3,9	0,4	2,5	15,4
w tym: wsp. BA		0,0	0,1	0,0	0,0
CB		3,9***	0,3**	0,0	0,0
CA		0,0	0,0	2,5	15,4***
CBA		0,0	0,0	0,0	0,0
Czynniki losowe		40,4	3,8	85,0	12,3
Suma		100,0	100,0	100,0	100,0

Istotność przy poziomie ufności: * $\alpha=0,05$; ** $\alpha=0,01$; *** $\alpha=0,001$;

W III terminie obserwacji (30 IX) pędy osiągnęły długość przeciętnie 283 cm z wahaniami pomiędzy klonami od 315,8 cm (klon 1023) do 239,4 cm (klon 1056) oraz przeciętną grubość 13,9 mm z wahaniami pomiędzy klonami od 14,1 mm (klon 1047) do 12,8 mm (klon 1018). W połowie września liście wierzby zaczęły zasychać poza klonem 1033, u którego nadal pozostawały intensywnie zielone. Z pośród pozostałych klonów mniej liści zasychało u klonów 1013 i 1056 niż u klonów 1047, 1054, 1023, 1052, 1047D, i 1018.

Tabela 3. Wpływ badanych czynników na parametry łąnu wierzby w 2007 roku
Table 3. Influence of examined factors on parameters of willow crops in 2007

Badany czynnik	Poziomy czynnik	Analizowane cechy			
		długość pędów	grubość pędów	liczba pędów	zamieranie liści
Terminy obserwacji (A)	I	187,6	10,8	6,90	9,00
	II	259,4	13,5	6,00	7,98
	III	283,0	13,9	-	-
	NIR _{0,05}	25,6**	2,3*	0,94	0,62*
Kombinacje nawozowe (B)	a	235,8	12,2	7,05	8,45
	b	230,3	12,1	6,55	8,52
	c	252,0	13,0	6,24	8,48
	d	255,2	13,6	5,98	8,51
	NIR _{0,05}	31,7	1,6	1,63	0,15
Klony wierzby (C)	A	271,4	13,7	6,12	8,44
	B	250,9	12,9	5,69	8,31
	C	270,7	13,2	5,81	8,25
	D	233,5	13,5	9,85	8,69
	E	247,9	12,5	6,05	8,33
	F	244,6	13,2	6,13	8,31
	G	203,2	11,5	6,68	8,71
	H	236,0	12,4	5,84	8,38
	K	231,7	11,9	5,93	9,00
	NIR _{0,05}	14,6***	0,7***	1,85***	0,14***
Średnia doświadczenia	-	243,3	12,8	6,46	8,49

*Istotność przy poziomie ufności: * $\alpha=0,05$; ** $\alpha=0,01$; *** $\alpha=0,001$; dla NIR podano wartość liczbową tylko dla poziomu ufności $\alpha=0,05$*

Nawożenie kompostem z osadem komunalnych w stosunku do obiektów bez nawożenia spowodowało przy:

- długości pędów u klonów: wzrost u klonu 1054, a spadek u klonów 1047D, 1018 i 1044,
- grubości pędów – spadek u klonów 1047D i 1033.

Nawożenie kompostem i hydrofoską 16 w dawce 562,5 kg·ha⁻¹ w stosunku do obiektów bez nawożenia spowodowało:

- przy długości pędów: brak reakcji u klonów – 1047, 1013, 1052, 1047D; 1056, 1018 i 1033, a wzrost u klonów – 1054 i 1023,
- przy grubości pędów: brak reakcji u klonów – 1047, 1054, 1013, 1052, 1047D, 1056, 1018 i 1033, a wzrost u klonu – 1023.

Nawożenie kompostem i hydrofoską 16 w dawce $1125,0 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ w stosunku do obiektów z dawką $562,5 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ spowodowało w odniesieniu do:

- długości pędów: brak reakcji u klonów – 1054, 1023, 1013, 1052, 1047D, 1056, 1018 i 1033, a wzrost u klonów – 1047,
- grubości pędów: brak reakcji u klonów – 1054, 1013, 1047D, 1056, 1033, spadek u klonu – 1023, a wzrost u klonów – 1047, 1052, 1018.

Przebieg pogody w 2007 roku był inny niż w 2006 roku. W lipcu 2006 roku wystąpiła głęboka susza a w sierpniu spadło 233,2 mm opadu. Natomiast w 2007 roku susza wystąpiła tylko na początku wegetacji, a w późniejszym okresie występowały na przemian okresy z bardzo dużą ilością opadów i okresy posuchy. W okresie IV÷IX w 2006 roku spadło 510,4 mm opadów, a w 2007 roku – 613,8 mm. Średnia dobowa temperatura powietrza w wymienionym okresie była wyższa w 2006 roku ($15,1^{\circ}\text{C}$) niż w 2007 ($14,7^{\circ}\text{C}$).

Pomiary biometryczne oraz obserwacje rozwojowe wierzby w latach 2006 i 2007 pokazały, że zarówno w pierwszym roku upraw produkcyjnych [2006] jak i w drugim (2007) – na glebie lekkiej nie uzyskano zróżnicowania przyrostów wierzby na długość i grubość pod wpływem nawożenia kompostem z osadów komunalnych oraz hydrofoską 16. Powodem tego mogły być bardzo duże ilości opadów w sierpniu 2006 roku (233,2 mm) oraz w 2007 roku w czerwcu (126,6 mm) i lipcu (203,6 mm). Mogło to spowodować wypłukanie poza system korzeniowy wierzby mineralnych form azotu oraz przyswajalnego potasu i fosforu zastosowanych w hydrofosce 16.

Mimo mało zauważalnego efektu przeciętnego nawożenia kompostem i hydrofoską 16, wystąpiła reakcja klonów na nawożenie. Trudno jest wytłumaczyć powód negatywnego wpływu nawożenia kompostem na wzrost pędów wierzby u kilku klonów np. 1047D, 1018, 1033 i 1044. Tylko u nielicznych klonów (1054, 1018, 1023 i 1033) nawożenie kompostem z osadów komunalnych oraz hydrofoską 16 w dawce niższej ($562,5 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) spowodowało przyrost pędów na długość i grubość w stosunku do obiektu bez nawożenia. Wyższa dawka hydrofoski 16 ($1125,0 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) w stosunku do niższej jej dawki zróżnicowała klony w ten sposób, że trzy klony (1018, 1047 i 1052) zareagowały przyrostem długości i grubości pędów, trzy - spadkiem (1013, 1023 i 1047D) a pozostałe klony (1054, 1056 i 1033) nie wykazały reakcji.

4. Podsumowanie i wnioski

1. Podczas wegetacji wierzby w okolicach Koszalina w okresie kwiecień – wrzesień 2007 roku panowały bardziej korzystne warunki pogodowe niż w analogicznym okresie 2006 roku.
2. W połowie września 2007 roku liście wierzby zaczęły zasychać poza klonem 1033, u którego nadal pozostawały intensywnie zielone. U pozostałych klonów wierzby więcej liści zaschło u klonów 1018, 1023, 1047, 1047D, 1052 i 1054 niż u klonów 1013 i 1056.
3. Dominujący wpływ na przyrosty długości i grubości pędów miał okres wegetacji wierzby, mniejszy – klony i ich współdziałanie z kombinacjami nawozowymi, a bardzo mały – kombinacje nawozowe.
4. Brak wpływu nawożenia w 2007 roku na przyrosty długości i grubości pędów wierzby mógł zostać spowodowany wypłukaniem poza system korzeniowy mineralnych form azotu oraz przyswajalnego potasu i fosforu przez intensywne opady deszczu w czerwcu i lipcu.
5. Wystąpiło też duże zróżnicowanie klonów w przyrostach długości i grubości pędów w kombinacjach nawozowych. Zależności te nie są takie jak oczekiwano, gdyż część klonów reagowała zahamowaniem wzrostu po zastosowaniu kompostu z osadów komunalnych.
6. W 2007 roku wyraźnie lepszymi klonami pod względem przyrostów długości pędów okazały się klony A (1047) i C (1023), a gorszym – klon G (1056).

Literatura

1. **Dubas J.W., Grzybek A., Kotowski W., Tomczyk A.:** *Wierzba energetyczna – uprawa i technologie przetwarzania*. Wyższa Szkoła Ekonomii i Administracji w Bytomiu, Bytom, 138 s., 2004
2. **Faber A.:** *Potencjał uprawy roślin energetycznych w Polsce*. Wieś Jutra, 7(84), 21-22, 2005.
3. **Faber A., Kuś J., Stasiak M.:** *Rośliny energetyczne dla różnych siedlisk*. [W:] *Biomasa dla elektroenergetyki i ciepłownictwa – Szanse i problemy*. Wydawnictwo „Wieś Jutra” sp. z o.o. Warszawa, 26-32, 2007.
4. **Grzybek A.:** *Prognoza wykorzystania odnawialnych źródeł energii w sektorze rolnym na tle przemian*. [W:] *Rozwój energii odnawialnej na Pomorzu Zachodnim*. Praca zbior. pod red. Piotra Lewandowskiego i Władysława Nowaka, Koszalin 8-9 grudnia 2004, 211-218, 2004.
5. **Husejko W.:** *Znaczenie Odnawialnych Źródeł Energii w rozwoju obszarów wiejskich woj. zachodniopomorskiego*. Międzynarodowa Konferencja „Odnawialne źródła energii w Polsce w perspektywie do 2020 r.” Koszalin 2007. 23-24.10.2007.
6. **Jadczyzyn J.:** *Lokalizacja przestrzenna plantacji*. [W:] *Ciechanowicz W., Szczukowski S (red). Paliwa i energia XXI wieku*. WSiLZ. Oficyna wydawnicza WIT. Warszawa, 218-230, 2006.

7. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 14 marca 2007 r. w sprawie *plonów reprezentatywnych roślin energetycznych*. Dz. U. z 2007 r. nr 55 poz. 364.
8. **Styszko L., Kustra W.:** *Obserwacje rozwojowe wierzby genotypów wierzby krzewiastej w okolicach Koszalina*. Koszalińskie Studia i Materiały Nr 9, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin, 73-80, 2006.
9. **Styszko L., Fijałkowska D., Sztyma M.:** *Obserwacje rozwojowe klonów wierzby krzewiastej w 2006 roku w okolicach Koszalina*. Zesz. Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska, nr 23. Politechnika Koszalińska, 819-825, 2007.
10. **Stolarski M., Szczukowski S., Tworkowski J.:** *Ocena produktywności wierzby (*Salix spp.*) pozyskiwanej w krótkich rotacjach w dolinie dolnej Wisły*. [W:] *Biomasa dla elektroenergetyki i ciepłownictwa – Szanse i problemy*. Wydawnictwo „Wieś Jutra” sp. z o.o. Warszawa, 93-99, 2007.
11. **Szczukowski S., Tworkowski J.:** *Perspektywy produkcji wierzby wiciowej w Polsce*. *Wieś Jutra*, 7(84), 28-30, 2005.
12. **Tworkowski J., Szczukowski S., Stolarski M.:** *Charakterystyka biomasy wierzby jako paliwa*. [W:] *Biomasa dla elektroenergetyki i ciepłownictwa – Szanse i problemy*. Wydawnictwo „Wieś Jutra” sp. z o.o. Warszawa, 82-84, 2007.

Developmental Observations of Energetic Willow in 2007

Abstract

Utilization of fallow arable soils for establishing energetic willow plantations, creates the chance of the biomass balance improvement in Poland. The paper presents results of developmental observations of energetic willow in the third year after planting.

During vegetation of willow in Koszalin region in the period April–September 2007 there were more profitable weather conditions than in analogous period of 2006. In mid September 2007 leaves of willow began to dry out except for clone 1033, which still had intensely green leaves. Within remaining willow clones more leaves dried out of clones 1018, 1023, 1047, 1047D, 1052 and 1054 than of clones 1013 and 1056. Predominant influence on increase of sprouts length and thickness had length of willow vegetation period, lower – clones and their co-operation with fertilizer combinations, and very low – fertilizer combinations. The lack of fertilization influence in 2007 on increases of willow sprouts length and thickness might have been caused by high precipitation in June and July, which washed out from root system of willows mineral forms of nitrogen as well as available potassium and phosphorus. There was also large diversification of clones in the increases of sprouts length and thickness in fertilizer combinations. These dependences are not as expected, because some clones reacted with curb of growth after applying compost from municipal sewage sludge.

Stan badań w Polsce nad wykorzystaniem mikroorganizmów do odzysku metali z rud i odpadów

*Ewa Karwowska, Maria Łebkowska
Politechnika Warszawska*

Biohydrometalurgia polega na zastosowaniu mikroorganizmów do ługowania metali z pozabilansowych rud, odpadów, koncentratów i osadów. Procesy te służą ochronie środowiska oraz stanowią metodę odzysku metali drogich oraz rzadko występujących w przyrodzie.

Problematyką biohydrometalurgii w Polsce zajmuje się kilka ośrodków naukowych, w tym zespół z Uniwersytetu Warszawskiego (Skłodowska A., Ostrowski M., Matlakowska R.), Politechniki Wrocławskiej (Sadowski Z., Jażdżyk E., Uryga A.), często we współpracy z Uniwersytetem Opolskim (Farbyszewska T., Farbyszewska-Bajer J.) oraz zespół z Politechniki Śląskiej (Pacholewska M., Bator J.) m. in. także w kooperacji z Uniwersytetem Opolskim. Prace badawcze w zakresie biohydrometalurgii podejmowane są również przez Akademię Górniczo-Hutniczą w Krakowie, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski (Klimiuk E., Kuczajowska-Zadrożna M.) i Politechnikę Warszawską (Łebkowska M., Karwowska E). Prace w zakresie biometalurgii podjęto również w Uniwersytecie Łódzkim (Długoński J.) i w Politechnice Łódzkiej (Ledakowicz S.).

Rozwój tej dziedziny w kraju zapoczątkowały badania Skłodowskiej i współpracowników prowadzone na złożach siarczkowych rud miedzi w Zagłębiu Lubińsko-Głogowskim, głównie z użyciem odpadów poflotacyjnych stanowiących zagrożenie dla środowiska naturalnego. Przeróbka siarczkowych rud miedzi – kowelinu i chalkozynu, zawartych w minerałach dolomitowych i wapniowych w Polsce powoduje powstanie 25 milionów ton odpadów po procesie flotacji rocznie [1]. Zastosowanie kwasu siarkowego do odzysku metali z tego odpadu byłoby nieekonomiczne; wymagałoby zużycia 50 kg na tonę przy wydajności 30 kg miedzi, ogółem należałoby zużyć 1100 ton H_2SO_4 . Stąd też Kunicki, Ostrowski i Skłodowska opatentowali metodę ługowania mikrobiologicznego miedzi z alkalicznych odpadów poflotacyjnych przy użyciu węgla brunatnego.

Początkowo zespół autorów Uniwersytetu Warszawskiego zajmował się wyjaśnieniem mechanizmów adhezji i oddziaływań na granicy faz: powierzchnia minerału-komórki mikroorganizmów-faza ciekła. Pierwsze publikacje dotyczyły bakteryjnych i chemicznych tzw. wzorów ługowania rud zawierających siarczki miedzi [2]. Badania prowadzono z użyciem dzikich szczepów bakterii *Thiobacillus neapolitanus* w hodowlach stacjonarnych z dodatkiem rudy jako źródła energii, przy pH 7,5. Obserwowano, za pomocą mikroskopu skaningowego, powstawanie błony biologicznej na powierzchni rudy i przyleganie komórek do jej cząstek. Dalsze badania [3] wskazały, że istotną rolę w bioługowaniu miedzi z rud siarczkowych pełnią egzopolimery produkowane przez komórki bakterii, które modyfikują ładunki na powierzchni i zmieniają zależności pomiędzy potencjałem powierzchni komórek i powierzchnią substratu (rudy). Stwierdzono, że powierzchnia komórek bakterii ma charakter hydrofilowy niezależnie od potencjału powierzchniowego. Komórki przylegają do cząstek rudy miedzi naładowanej ujemnie (ziarna mineralne np., krzemionka) i hydrofobowej (ziarna minerałów rudnych po adsorpcji czynników flotacyjnych) a egzopolimery wpływają na interakcje pomiędzy komórkami a powierzchnią rudy. Oddziaływanie egzopolimerów podczas bioługowania polega na zwiększaniu hydrofobowości powierzchni rudy (w porównaniu do jej hydrofobowości w środowisku wodnym) zależnie od stężenia egzopolimerów [4]. Skład egzopolimerów określono za pomocą chromatografii (GC-MS); wykryto nasycone i nienasycone kwasy tłuszczowe o długości łańcuchów do C24, nasycone i nienasycone węglowodory do C34 i składniki sterolowe. We wszystkich próbkach stwierdzono obecność kwasu 1,2-benzodikarboksylogowego. Egzopolimery powodowały stworzenie niszy umożliwiającej ługowanie kwaśne w środowisku alkalicznym [1]. W czasie prac doświadczalnych prowadzonych przez zespół Skłodowskiej wyizolowano z odpadów poflotacyjnych 34 szczepy bakterii, w tym aktywny *Bacillus insolitus* nr 26. Stwierdzono, że komórki bakterii uczestniczące w bioługowaniu miedzi z odpadów poflotacyjnych wykazują ujemny ładunek powierzchniowy, z nielicznymi wyjątkami. Produkowane egzopolimery oddziałują na granicy faz substrat-ciecz-komórka. W ich obecności następuje zjawisko mostkowania pomiędzy powierzchniami o charakterze hydrofilowym i hydrofobowym; po wykorzystaniu substratu następuje desorpcja komórek wywołana odpychaniem komórki od powierzchni rudy, ponieważ obie posiadają ujemny ładunek powierzchniowy. Stąd też proces bioługowania jest możliwy, jeśli pomiędzy cząstkami rudy i komórkami pojawiają się związki organiczne wydzielane do przestrzeni międzyfazowej. Dalsze badania [5] nad składem egzopolimerów produkowanych przez mikroorganizmy zasiedlające rudy miedzi wykazały obecność także estrów kwasów aromatycznych, znanych jako surfaktanty i plastyfikatory. Egzopolimery były odporne na hydrolizę kwasową, a ich produkcja przez komórki była największa w podłożu mineralnym ubogim w nutrieny. Stwierdzono obecność chemicznych komponentów egzopolime-

rów w cząstkach czarnych łupków występujących w osadach poflotacyjnych. W okresie 2003÷2007 zespół Skłodowskiej prowadził badania nad bakteriami utleniającymi żelazo i siarkę w osadach ściekowych [6]. Wyizolowano między innymi szczepy zdolne do zakwaszania podłoża *Acidithiobacillus ferrooxidans* i *Acidithiobacillus thiooxidans*. Do badań fenotypowych i genotypowych wytypowano 2 szczepy *A. ferrooxidans*, zidentyfikowane techniką FISH (fluorescent in situ hybridization). Szczepy hodowano w osadzie ściekowym i na podłożu mineralnym określając szybkość wzrostu, ultrastruktury, zawartość cytochromów i innych białek we frakcjach komórkowych. Stwierdzono zjawisko adaptacji chemolitoautotroficznego kwasolubnego szczepu *A. ferrooxidans* do wzrostu w osadach ściekowych, w obecności związków organicznych.

Grupa badawcza z Politechniki Wrocławskiej zajmowała się biosorpcją metali, biomodyfikacją powierzchni mineralnej i wykorzystaniem tego zjawiska w procesie flotacji, a także bioługowaniem metali z koncentratów arsenowych i z odpadów poflotacyjnych. Sadowski w wsp.[7] stwierdzili, że flotacja grzybniami promieniowców *Streptomyces pilosus* znacznie wzrasta w obecności zaadsorbowanych na komórkach jonów ołowiu (II), natomiast obniża się przy braku jonów Pb (II) zakumulowanych na komórkach, nawet w obecności SDS – dodecylsiarczanu sodu. Z kolei badania nad flotacją odpadów magnezytu wykazały, że grzyby *Aspergillus niger* produkują organiczny depresant powodujący hamowanie flotacji [8]. W procesie tym następuje adhezja komórek na powierzchni minerału oraz tworzenie kompleksów pomiędzy jonami magnezu na powierzchni minerału i kwasami – cytrynowym i szczawiowym, wytwarzanymi przez *A. niger*. Stwierdzono także, że podobne efekty powodują wybrane aminokwasy (arginina, asparagina i metionina) oraz sole kwasów organicznych – cytrynowego i szczawiowego. Bioakumulacja licznych metali ze ścieków po wytopie i oczyszczaniu miedzi przy zastosowaniu sinicy *Spirulina sp.* wykazała, że efektywność zateżnienia metali na biomacie była w zakresie 80÷4250-krotnie [9]. Przy znacznych objętościach powstających ścieków (7000m³/dobę) i śladowych stężeniach metali metodę biosorpcji uznano za niezwykle tania.

Problematykę biohydrometalurgii podjęto w badaniach nad bioługowaniem arsenu i żelaza z odpadów mineralnych arsenonośnych (lelingitu, arsenopiryty) zawierających złoto (0,1÷9 mg Au/t rudy) Początkowo wyizolowano ze złoża Złoty Stok bakterie *Thiobacillus ferrooxidans* i *T. thiooxidans* z wód i zwałowisk odpadów poeksploatacyjnych okręgu złotostockiego – Dolny Śląsk [10]. Następnie bakterie *T. ferrooxidans* adaptowane do wzrostu w obecności składników mineralnych zastosowano do biooksydacji koncentratu arsenowego z domieszką złota pochodzącego z odpadów kopalnianych. Doświadczenia nad bioługowaniem prowadzono przy użyciu frakcji wielkości 0,5÷0,125 mm i 0,045 mm. Stwierdzono, że biooksydacja rud arsenowych (ze złotem) następuje kolejno w etapach: utlenienie żelaza i wymywanie produktu oraz utlenienie

As (III) do As (V). Odzysk arsenu był wydajny z obu frakcji różniących się wielkością cząstek. Mikroorganizmy biorące udział w procesie tolerowały wysokie stężenia arsenu [11].

W dalszych pracach przeprowadzono eksperymenty nad efektem błony polisacharydowej pokrywającej drobno rozdrobioną frakcję odpadów w procesie bioutleniania arsenopiryty. Zastosowano dekstrynę jako sztuczną błonę oraz zaszczepienie bakteriami *Acidithiobacillus ferrooxidans* wyizolowanymi z rejonu kopalni Złoty Stok [12]. We wnioskach autorzy stwierdzili, że poprzez sztuczny biofilm zachodzi dyfuzja tlenu z współczynnikiem $D_f = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, a powierzchnia arsenopiryty zwiększa się z 1,62 do 42,68 m^2/g , co stanowi 7,24-krotny wzrost w porównaniu do procesu biooksydacji bez udziału błony polimerowej. Uznano więc, że aby uzyskać znaczną wydajność bioutleniania odpadów arsenopirytowych niezbędna jest obecność organicznej błony wielkocząsteczkowej na stałej powierzchni odpadu.

Zespół Sadowskiego i wsp. prowadził badania nad bioługowaniem metali z koncentratów poflotacyjnych z zawartością miedzi i złota z kopalni Polkowice oraz z kopalni miedzi Lubin. Z koncentratów poflotacyjnych przy udziale szczepów *Thiobacillus ferrooxidans* udało się odzyskać 86% miedzi (przy 12%÷15% stężeniu cząstek stałych odpadu w hodowlach ługujących). Dodatek 3% piryty zwiększał wydajność procesu [13]. W badaniach nad mikrobiologicznym (przy udziale *Acidithiobacillus ferrooxidans*) wymywaniem kobaltu z produktów poflotacyjnych z kopalni Lubin stwierdzono, że najważniejszym parametrem wpływającym na ekstrakcję zarówno kobaltu jak i miedzi oraz arsenu jest początkowy rozmiar cząstek mineralnych. Im mniejsze są wymiary tych cząstek, tym proces jest bardziej efektywny [14]. Zaproponowano semi-empiryczny model kinetyki bioługowania do opisu ekstrakcji metali z badanych próbek, uwzględniający między innymi masę i średnicę cząstek. Szubert i wsp. [15] zaproponowali model przedstawiający zależność odzysku miedzi od powierzchni cząstek mineralnych. Wraz ze wzrostem powierzchni rudy z 4,5 m^2/g do 13,74 m^2/g można odzyskać 84% miedzi. Potwierdza to wcześniejsze badania nad efektywnością bioługowania w zależności od wymiarów cząstek rudy. Dalsze prace zespołu Sadowskiego i wsp. poświęcono kinetyce procesu bioługowania miedzi w małych kolumnach i reaktorach. Uznaje się, że 2 podstawowe systemy są stosowane w tym procesie: cząstki rozproszone (mieszane) oraz stacjonarne złoża stałe, przez które przepływa ciecz ługująca. W doświadczeniach zastosowano cząstki rudy z kopalni Lubin o średnicach 34,1÷43,3 μm z zawartością odpowiednio 7,04% i 2,32% miedzi. Do urządzeń wprowadzano jako zaszczepienie heterotrofy – promieniowce *Streptomyces setonii* i autotrofy – *Acidithiobacillus ferrooxidans* – szczep wyizolowany z kopalni Złoty Stok. Szybkość bioługowania była zbliżona w obu typach reaktorów. Stwierdzono jednak, że w urządzeniu kolumnowym wypełnionym trocinami proces zachodził efektywniej [16].

Grupa badawcza z Politechniki Śląskiej zajmowała się problematyką bioługowania metali z poflotacyjnych koncentratów blendy cynkowej (sfalerytu), miedzi z koncentratu chalkopirytu i galeny (z Pb). W Polsce działają dwie kopalnie - Pomorzany i Trzebieńka, w których wydobywa się rudy Zn-Pb. Przeróbka rud i produkcja koncentratów sfalerytowych i galenowych prowadzona jest przez Zakłady Górniczo-Hutnicze Bolesław S.A. i Trzebieńka S.A. [17]. Rudy siarczkowe zawierają Zn około 3,3% i Pb około 1,2%. Przerób rudy metodami flotacyjnymi wynosi 2,6÷2,7 mln t/r. Powstające odpady poflotacyjne (1,5÷1,6 mln ton) są gromadzone na składowiskach; składają się z minerałów węglanowych, głównie dolomitu i kalcytu.

Pacholewska [19] uzyskała znaczną wydajność ekstrakcji cynku ze sfalerytu stosując mieszaną hodowlę *Acidithiobacillus ferrooxidans* i *A. thiooxidans*. Metoda biohydrometalurgiczna została zastosowana do ługowania koncentratu chalkopirytu; stwierdzono, że bakterie tolerują wysokie stężenia miedzi (II) do 4 g/l. Pacholewska [20] zaprezentowała także wyniki badań nad bioługowaniem poflotacyjnych koncentratów galenowych zawierających 80% PbS oraz inne składniki jak sfaleryt, piryty, markazyt przy udziale *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Uzyskano 48% konwersję siarki w kwas siarkowy a jako produkt reakcji słabo rozpuszczalny $PbSO_4$. Związek ten i siarka elementarna tworzyły pasywną błonę obniżającą penetrację komponentów i tlenu w głąb ziaren galeny. W pracy Pacholewskiej i wsp. (17) wykazano, że na składowiskach odpadów poflotacyjnych z produkcji koncentratów Pb-Zn pod wpływem bakterii siarkowych i żelazowych może dochodzić do przemian fazowych minerałów występujących w odpadach i do zwiększenia ilości metali ciężkich uwalnianych do środowiska. Jako roztwory ługujące użyto pożywki stymulujące aktywność bakterii żelazowych i siarkowych.

Wśród badaczy zajmujących się bioługowaniem metali z rud miedzi okręgu Lubin, z odmiany litologicznej łupkowej, należy wymienić pracowników Uniwersytetu Opolskiego, m.in. Farbiszewską i Farbiszewską-Kiczma. Stwierdzono, że łupki miedzionośne ulegają bioługowaniu w środowisku kwaśnym przy udziale *Acidithiobacillus ferrooxidans* i *A. thiooxidans*. Najszybciej następuje wyługowanie miedzi, a po jej 50% usunięciu rozpoczyna się bioługowanie niklu. Sfaleryt (ZnS) ługuje się słabo, a galena – bardzo trudno [21]. Z łupków miedzionośnych wyizolowano bakterie heterotroficzne *Bacillus cereus* i *B. amyloliquefaciens*, biorące udział w procesach bioługowania miedzi, cynku i niklu [22]. W kolejnych badaniach zastosowano bioługowanie z czarnych łupków, dwuetapowe, z użyciem bakterii autotroficznych i heterotroficznych. Zaobserwowano, że powierzchnia rudy staje się bardziej podatna na bioługowanie przez autotrofy po zasiedleniu cząstek bakteriami heterotroficznymi [23].

W Akademii Górniczo-Hutniczej prowadzono badania nad wpływem wybranych czynników fizyko-chemicznych na efektywność procesu bioługo-

wania odpadów poflotacyjnych przy wykorzystaniu grzybów pleśniowych z gatunku *Aspergillus niger* [24]. Jako obiekt doświadczalny wybrano składowisko odpadów poflotacyjnych Gilów, zawierających między innymi miedź. Grzyby pleśniowe *A. niger* wytwarzały znaczne ilości kwasów organicznych i wydzierały je poza komórkę. Uzyskano odzysk miedzi w około 80÷88%.

Mikrobiologiczne usuwanie metali ze ścieków przemysłowych stanowi odrębną grupę zagadnień w porównaniu do eliminacji metali z pozabilansowych rud i koncentratów na drodze biolugowania. Proces obejmuje dwie fazy : biosorpcję oraz desorpcję metali, którą można prowadzić środkami chemicznymi – kwasami mineralnymi, dodatkiem EDTA, ale także przy udziale mikroorganizmów. Badania nad biosorpcją i desorpcją metali ze ścieków przy zastosowaniu osadu czynnego prowadził zespół Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego. Kuczajowska-Zadrożna [25] wykazała, że osad czynny charakteryzuje się małą pojemnością sorpcyjną, ale dużym powinowactwem do kumulacji kadmu. Alginyan stosowany do immobilizacji osadu czynnego ma dużą pojemność sorpcyjną ale małe powinowactwo do metalu; większą skuteczność sorpcji kadmu na alginianie można uzyskać poprzez wymieszanie alginianu z alkoholem poliwinylowym [26]. Ługowanie metali z osadu za pomocą kwasów nieorganicznych zmniejsza jego aktywność w cyklach sorpcja-desorpcja.

Prace nad eliminacją wybranych metali ciężkich ze ścieków przy zastosowaniu osadu czynnego podjęto w Politechnice Warszawskiej [27÷29]. Karwowska [27] stwierdziła, że miedź, nikiel i ołów ulegają sorpcji z efektywnością do 190 mg/g s.m. osadu. Miedź, nikiel i ołów usuwano ze ścieków z wydajnością od 60% dla Ni do ponad 90% dla Cu i Pb. Skuteczność eliminacji metali była wysoka zarówno w warunkach statycznych jak i dynamicznych. Uzyskane wyniki badań zostały potwierdzone z użyciem oryginalnych ścieków galwanizerskich [28].

Porównanie efektywności sorpcji metali na drodze biologicznej i chemicznej wykazało większą skuteczność metod biologicznych. Biosorpcja metali takich jak ołów i miedź zachodziła wydajniej na osadzie czynnym aniżeli na kationicie Amberlite IR120 (dla ołowiu) i kationicie Wofatyt KPS – dla miedzi i niklu [29]. Desorpcja metali przy zastosowaniu mikroorganizmów utleniających związki siarki [27] wynosiła 90% (Cu), 89% (Ni) i 99% (Pb).

Badania nad biosorpcją i biolugowaniem metali ciężkich przeprowadzono z wykorzystaniem nadmiernego osadu czynnego z oczyszczalni w Częstochowie [30]. W pierwszym etapie zastosowano beztlenowy proces z udziałem bakterii redukujących siarczany a następnie proces tlenowy z bakteriami *Thiobacillus ferrooxidans*.

Problematyka usuwania metali ze ścieków przemysłowych i z osadów ściekowych została zaprezentowana w monografii Łebkowskiej i Karwowskiej [31]. Kontynuacją zagadnień związanych z eliminacją metali ze ścieków i od-

padów zajęła się Karwowska [32] prowadząc badania nad biosorpcją i bioługowaniem metali ze ścieków i szlamów galwanizerskich, praktycznie po raz pierwszy w kraju. Autorka wykazała, że metoda bioługowania pozwala na usunięcie ze szlamów w okresie 3 tygodni 97% miedzi, 84% ołowiu, 100% cynku i 45% chromu. Badania prowadzone w Politechnice Warszawskiej umożliwiły opracowanie dwóch zgłoszeń patentowych:

- Sposób mikrobiologicznego usuwania metali ze ścieków i osadów ściekowych Zastrzeżenie patentowe P.350834 z dn. 23.11.2001.
- Bioreaktor do usuwania metali ze ścieków przemysłowych (Zastrzeżenie w przygotowaniu).

Przemysłowe metody biosorpcji i bioługowania stosowane na świecie omówiono także w publikacjach [31, 33, 34].

Warto przytoczyć interesującą publikację Pacholewskiej i Batora dotyczącą rozwoju przemysłowych technologii bioługowania rud i koncentratów metali [35]. Autorzy podali wykaz biotechnologii BIOX (biooxidation) stosowanych w przemyśle, m.in. do odzysku złota, metodę Geobiotics – do wzbogacania rud metali szlachetnych, proces GeoCoat – do ługowania koncentratów siarczkowych rud zawierających złoto, proces BioCap – do odzysku miedzi, proces BRISA – także do odzysku miedzi, technologia HydroZinc – do bioługowania siarczkowych rud cynku. Podkreślili korzyści wynikające ze stosowania procesów biohydrometalurgii, które coraz częściej zastępują klasyczne metody pirometalurgiczne, a są związane z niskim zużyciem energii, wyeliminowaniem zagrożeń wynikających z emisji ditlenku siarki oraz toksycznych związków arsenu i rtęci. Konstruuje się nowe typy reaktorów biologicznych, zwiększa stopień automatyzacji i kontroli bioprocessów zachodzących w stosach, zwalach, kadziach i bioreaktorach. Należy jednak zwrócić uwagę, że rozwój tych metod związany jest z koniecznością zagospodarowania odpadów i ochroną środowiska a nie z ceną metali; koszt produkcji niektórych metali z rud jest znacznie niższy od ceny metali odzyskanych z odpadów.

Reasumując osiągnięcia krajowe w procesach biologicznego odzyskiwania metali z pozabilansowych rud i odpadów należy stwierdzić, że prace w tym zakresie, choć wartościowe i prowadzone na światowym poziomie, nie zostały wdrożone w przemyśle. Większość z nich dotyczyła badań laboratoryjnych w małej skali. Zajmowano się głównie odpadami flotacyjnymi z kopalni miedzi Lubin, Polkowice, Rudna oraz koncentratami galenowymi, blendy cynkowej i chalkopiryty jak również zawierającymi złoto odpadami arsenowymi – lelingitem i arsenopirytem, a także ostatnio szlamami galwanizerskimi. Prowadzono nieliczne badania nad usuwaniem metali z osadów ściekowych – z osadu czynnego i z osadu po fermentacji metanowej. W niewielu przypadkach łączono biosorpcję metali i bioługowanie – jako etap końcowy eliminacji metali ze ścieków.

Wydaje się konieczne, aby Polska dołączyła do krajów stosujących przemysłowe procesy biohydrometalurgiczne, szczególnie do odzysku miedzi i cynku oraz do usuwania metali z odpadów i osadów ściekowych.

Literatura

1. **Ostrowski M., Skłodowska A.:** *Acid leaching in alkaline environment*. Bulletin of the Polish Academy of Sciences. Biological Sciences, 44, 3÷4, 279÷283, 1996.
2. **Ostrowski M., Skłodowska A.:** *Bacterial and chemical leaching pattern on copper ores of sandstone and limestone type*. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 9, 328÷331, 1993.
3. **Skłodowska A., Matlakowska R.:** *Relative surface charge, hydrophobicity of bacterial cells and their affinity to substrate during copper bioleaching from post-flotation wastes*. Biotechnology Letters, 20, 3, 229÷233, 1998.
4. **Skłodowska A., Matlakowska R.:** *Influence of exopolymers produced by bacterial cells on hydrophobicity of substrate surface*. Biotechnology Techniques, 11, 11, 837÷840, 1997.
5. **Skłodowska A., Matlakowska R., Bal K.:** *Extracellular polymer produced in the presence of copper minerals*. Geomicrobiology Journal, 22, 65÷73, 2005.
6. **Matlakowska R., Skłodowska A.:** *Adaptive responses of chemolithoautotrophic acidophilic *Acidithiobacillus ferrooxidans* to sewage sludge*. Journal of Applied Microbiology, 102, 1400-1407, 2007.
7. **Sadowski Z., Golab Z., Smith R.W.:** *Flotation of *Streptomyces pilosus* after lead accumulation*. Biotechnology and Bioengineering, 37, 10, 955÷959, 1991.
8. **Gawel J., Maliszewska I., Sadowski Z.:** *The effect of biopretreatment on the flotation recovery of magnesite tailings*. Minerals Engineering, 10, 8, 813÷824, 1997.
9. **Chojnacka K., Chojnacki A., Górecka H.:** *Trace element removal by *Spirulina* sp. from copper smelter and refinery effluents*. Hydrometallurgy, 73, 147÷153, 2004.
10. **Sadowski Z., Farbiszevska T., Farbiszevska-Bajer J.:** *Izolowanie bakterii z rodzaju *Thiobacillus* ze złoża złotostockiego*. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 33, 191÷199, 1999.
11. **Sadowski Z., Jażdżyk E., Farbiszevska T., Farbiszevska-Bajer J.:** *Biooxidation of mining tailings from Złoty Stok*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 34, 47÷56, 2000.
12. **Jażdżyk E., Sadowski Z.:** *Effect of artificial polymer film on biooxidation of arseno-pyrite wastes*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 37, 69÷76, 2003.
13. **Sadowski Z., Jażdżyk E., Karas H.:** *Bioleaching of copper ore flotation concentrates*. Minerals Engineering, 16, 51÷53, 2003.
14. **Uryga A., Sadowski Z., Grotowski A.:** *Bioleaching of cobalt from mineral products*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 38, 291÷299, 2004.
15. **Szubert A., Łupiński M., Sadowski Z.:** *Application of shrinking core model to bioleaching of black shale particles*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 40, 211÷225, 2006.

16. **Sadowski Z., Szubert A.:** *Comparison of kinetics of black shale bioleaching process using stationary and agitated systems.* Physicochemical Problems of Mineral Processing, 41, 387÷395, 2007.
17. **Pacholewska M., Cabala J., Cwalina B., Sozańska M.:** *Środowiskowe uwarunkowania procesów (bio)ługowania metali z odpadów po flotacyjnych rud cynkowo-olowiowych.* Rudy Metale R52, 6, 337÷342, 2007.
18. **Pacholewska M.:** *Microbial leaching of blende flotation concentrate using Acidithiobacillus ferrooxidans and Acidithiobacillus thiooxidans.* Physicochemical Problems of Mineral Processing, 37, 57÷68, 2003.
19. **Pacholewska M., Farbiszewska T.:** *Chalcopyrite concentrate leaching using sulphur- and iron- oxidizing bacteria.* Polish Journal of Chemical Technology, 5, 4, 40÷43, 2003.
20. **Pacholewska M.:** *Bioleaching of galena flotation concentrate.* Physicochemical Problems of Mineral Processing, 38, 281÷290, 2004.
21. **Farbiszewska T., Farbiszewska-Kiczma J., Bąk M.:** *Biological extraction of metals from a polish black shale.* Physicochemical Problems of Mineral Processing, 37, 51÷56, 2003.
22. **Farbiszewska-Kiczma J., Farbiszewska T., Bąk M.:** *Bioleaching of metals from polish black shale in neutral medium.* Physicochemical Problems of Mineral Processing, 38, 252÷258, 2004.
23. **Grobelski T., Farbiszewska-Kiczma J., Farbiszewska T.:** *Bioleaching of polish black shale.* Physicochemical Problems of Mineral Processing, 41, 259÷264, 2007.
24. **Kisielowska E., Kasińska-Piłut E., Jaśkiewicz J.:** *Badania nad wpływem wybranych czynników fizyko-chemicznych na efektywność procesu biologicznego odzysku metali z odpadów po flotacyjnych przy wykorzystaniu grzybów pleśniowych z gatunku Aspergillus niger.* Górnictwo i Geoinżynieria, 31, 3/1, 247÷255, 2007.
25. **Kuczajowska-Zadrożna M.:** *Efektywność usuwania kadmu w procesach sorpcji i biosorpcji.* Praca doktorska, Katedra Inżynierii Ochrony Środowiska UWM, Olsztyn, 2000.
26. **Klimiuk E., Kuczajowska-Zadrożna M.:** *The effect of poly(vinyl)alcohol on cadmium adsorption and desorption from alginate adsorbents.* Polish Journal of Environmental Studies, 11, 375÷384, 2002.
27. **Karwowska E.:** *Usuwanie wybranych metali ciężkich ze ścieków przy zastosowaniu osadu czynnego.* Praca doktorska. Wydział Inżynierii Środowiska PW, 2000.
28. **Karwowska E., Lebkowska M.:** *Usuwanie miedzi i niklu ze ścieków galwanizerskich metodą biosorpcji.* Mikroczyszczenia w środowisku w świetle przepisów Unii Europejskiej. Wyd. Politechnika Częstochowska, 2000.
29. **Karwowska E., Lebkowska M., Kasiura K., Różańska B.:** *Usuwanie ołowiu ze ścieków z zastosowaniem biomasy mikroorganizmów.* Materiały VI Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Technicznego „Biotechnologia Środowiskowa” w ramach 14 sekcji I Krajowego Kongresu Biotechnologii, Wrocław, 1999.
30. **Gąsiorek J.A.:** *Removal of heavy metals from excessive activated sludge.* Polish Journal of Chemical Technology, 4, 3, 8÷12, 2002.
31. **Lebkowska M., Karwowska E.:** *Usuwanie metali ciężkich ze ścieków przemysłowych i z osadów ściekowych.* Monografie. Seria Wodociągi i Kanalizacja nr 10. Wyd. PZiITS, Warszawa 2003.

32. **Karwowska E.:** *Mikrobiologiczne procesy usuwania metali ze ścieków i szlamów galwanizacyjnych*. Prace naukowe. Inżynieria Środowiska, 51. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2007.
33. **Klimiuk E., Łebkowska M.:** *Biotechnologia w ochronie środowiska*. PWN, Warszawa 2004.
34. **Błaszczak M.K.:** *Mikroorganizmy w ochronie środowiska*, PWN, Warszawa 2007.
35. **Pacholewska M., Botor J.:** *Rozwój przemysłowych technologii bioługowania rud i koncentratów metali*. Rudy Metale R49, 4, 2004.

State of Knowledge in Poland on Microorganisms Application in Metals Recovery From Ores and Wastes

Abstract

The paper presents information about the research works in Poland concerning microbiological processes of heavy metals bioleaching from ores, wastes and sewage sludge. Main scientific centers working on biohydrometallurgy, including Warsaw University, Silesian University and Wrocław University of Technology were taken into account. The basic waste materials applied in biohydrometallurgical processes are low-grade ores, post-flotation wastes, concentrates and sewage sludge. In Poland the experiments were carried out using copper ores and flotation wastes, arsenic concentrates, magnesite and arsenopyrite wastes, zinc and galena concentrates. The research work covered a bioleaching mechanisms observation, estimation of the process effectiveness as well as the determination of bacterial strains active in the bioleaching process. Some results of biohydrometallurgical studies of other research centers, (University of Opole, University of Warmia and Mazury and Warsaw University of Technology) were also presented. The advantages of biohydrometallurgical methods application, in comparison with conventional methods of metals recycling were pointed out.

Recapitulating Polish achievements in the processes of biological regaining of metals from low-grade ores and waste, it should be affirmed, that works in this range, though valuable and carried out on the world level, they were not introduced in the industry. The majority of investigations concerned only laboratory tests in the small scale. They were carried out mainly on flotation wastes from copper mines in Lubin, Polkowice, Rudna and concentrates of galenit, zinc blende and chalcopirite as well as on loellignite and arsenopyrite – arsenic waste containing gold, and also recently sludge from galvanization. Few investigations on removal of metal from sewage sludge (activated sludge and sludge after methane fermentation) were carried out. Combined biosorption of metals and bioleaching - as the final stage of elimination of metals from sewage – was also applied in few cases.

It seems necessary, so that Poland joins group of countries applying industrial biohydrometallurgical processes, particularly to recovery of copper and zinc and to removal of metals from wastes and sewage sludge.

Wpływ obciążenia osadu ładunkiem zanieczyszczeń organicznych na wzrost wybranych grup bakterii podczas procesu oczyszczania odcieków ze składowiska odpadów w SBR¹

*Mirosław Szyłak-Szydłowski, Anna Grabińska-Łoniewska
Politechnika Warszawska*

1. Wprowadzenie

Zagadnienie rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń mikrobiologicznych w powietrzu i wodach powierzchniowych w pobliżu biologicznych oczyszczalni odcieków pochodzących ze składowisk odpadów innych niż obojętne i niebezpieczne (określane skrótowo jako komunalne) nie jest do chwili obecnej w pełni poznane. Nie koresponduje to z wagą problemu wobec faktu, iż ten sposób zagospodarowania odpadów dotyczy aż 64,86% powstających odpadów organicznych, szacowanych w krajach WE na 2 500 mln ton rocznie (Skalmowski, 2001). Dotychczasowe badania w tej dziedzinie zmierzały do wytypowania wskaźników mikrobiologicznych wpływu składowisk odpadów na powietrze, określenia stopnia jego zanieczyszczenia pod względem mikrobiologicznym w otoczeniu składowisk oraz zasięgu ich oddziaływania (Kulig, 1983, 2004; Litwin i Pawłowska, 1979; Wieczorek, 1998, Traczewska i Karpińska-Smulikowska, 2000). Problem skażenia wód podziemnych związkami chemicznymi zawartymi w odciekach składowiskowych omawiany był między innymi przez Szymańskiego (1995). Brak danych literaturowych odnośnie bakteriologii procesu biologicznego oczyszczania odcieków, z uwzględnieniem dynamiki ich usuwania w tym procesie i akumulacji w kłaczkach osadu czynnego wybranych grup bakterii biorących udział w biodegradacji zanieczyszczeń

¹ Praca była częściowo finansowana przez KBN/MNiI Grantem Promotorskim Nr 2 P04G 008 28.

organicznych i będących wskaźnikami zanieczyszczenia pod względem sanitarnym, motywował autorów niniejszej pracy do podjęcia badań w tym zakresie. Badania te stanowiły także podstawę do oszacowania ewentualnego wpływu na stan sanitarny środowiska odcieków odpływających z SBR i powstającego w procesie oczyszczania nadmiernego osadu czynnego.

2. Cel i zakres badań

Celem badań bakteriologicznych było określenie wpływu obciążenia osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń organicznych (B_x) na rozwój w nim wybranych grup bakterii będących wskaźnikami stopnia rozkładu związków organicznych i zanieczyszczenia pod względem sanitarnym. Założeniem tych badań było ustalenie zakresu B_x , przy którym zachodzi eliminacja tych bakterii z odcieków połączona z ich akumulacją w kłaczkach osadu oraz oszacowanie stopnia zagrożenia sanitarnego dla środowiska przy jego ewentualnym wykorzystaniu do celów rolniczych. Wskaźnikami stopnia rozkładu zanieczyszczeń organicznych występujących w odciekach, była ogólna liczba heterotroficznych bakterii psychrofilnych (HBP) i bakterii sporowych (BS), a zanieczyszczenia pod względem sanitarnym: bakterie mezofilne (BM), bakterie z rodziny *Enterobacteriaceae*, termotolerancyjne bakterie grupy coli (TBGC) oraz *Clostridium perfringens*.

3. Materiał i metody badań

Próbki odcieków i osadu czynnego

Do badań stosowano odcieki odprowadzane systemem drenażowym do studni zbiorczej znajdującej się przy składowisku odpadów innych niż obojętne i niebezpieczne tzw. komunalnych zlokalizowanym w południowo-wschodniej części miasta Otwocka. Składowisko funkcjonuje od 1998 r., a planowane zakończenie eksploatacji przewidywane jest na rok 2012. Deponowane są na nim odpady komunalne w ilości powyżej 20 Mg/d. Podłoże izolowane jest geomembraną HDPE ogr. 2mm. Odpady składowane są na działkach o miąższości 1,5÷2 m, natomiast warstwy izolacyjne charakteryzują się miąższością 0,15 m. Na terenie składowiska prowadzony jest monitoring wód odciekowych oraz ilości wytworzonego gazu składowiskowego, a także stanu zanieczyszczenia wód powierzchniowych i podziemnych w pobliżu składowiska. Odcieki te charakteryzowało ChZT w wielkości 3080 mg O₂/dm³, zawartość ogólnego węgla organicznego 1254 mg C/dm³, BZT₅/ChZT – 0,181, SO₄²⁻ – 160 mg SO₄²⁻/dm³, SO₄²⁻/Cl⁻ – 0,074, 0,163 mg Cu/dm³, 2,065 mg Zn/dm³, 0,207 mg Pb/dm³, 0,017 mg Cd/dm³, 0,216 mg Cr/dm³, 0,003 mg Hg/dm³, przewodność właściwa 19,5 mS/cm i odczyn 7,5 (cyt. za Grabińska-Łoniewska, 2007).

Proces oczyszczania odcieków w mieszaniu ze ściekami komunalnymi przy różnym ich udziale procentowym, prowadzono w SBR o pojemności roboczej $6,9 \text{ dm}^3$ wyposażonym w mieszadło oraz system napowietrzania drobnopęcherzykowego, zapewniający stężenie tlenu w wielkości $2 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Jako zaszczerpienie reaktora zastosowano osad czynny z oczyszczalni ścieków komunalnych w Piasecznie pod Warszawą. Stężenie osadu w reaktorze utrzymywane było w zakresie $3\div 4 \text{ g}/\text{dm}^3$. W osadzie tym zawartość zawieszin lotnych wynosiła średnio 67%, a mineralnych 33%. Proces prowadzono przy obciążeniu osadu (B_x) w zakresie $0,23\div 1,64 \text{ mg ChZT}/\text{mg d}$, uzyskiwanym przez zwiększenie procentowego udziału odcieków (1, 3, 5, 10, 20 i 30%) w mieszaniu ze ściekami syntetycznymi przygotowanymi zgodnie z recepturą podaną przez Klimiuk i Wojnowską-Baryła (1996) (dalej nazywanej umownie ściekami). Układ pracował w systemie trzech 8 godzinnych cykli na dobę. Każdy z nich składał się z 45 minutowej fazy napełniania, 30 minutowej fazy mieszania, 2 godzinnej i 10 minutowej fazy napowietrzania, 45 minutowej fazy mieszania, 1 godzinnej i 50 minutowej fazy napowietrzania, 1 godzinnej i 30 minutowej fazy sedymentacji i 30 minutowej fazy dekantacji (w tym dekantacja 25 minut i 5 minut fazy martwej). Reaktor pracował w temperaturze pokojowej ($20\div 22^\circ\text{C}$) przez 9 miesięcy. Badania bakteriologiczne w zakresie podanym niżej, przeprowadzono po dwutygodniowym okresie prowadzenia procesu po zmianie wielkości B_x .

Badania bakteriologiczne

Liczbę HBP, BS, BM, TBGC i *Cl. perfringens* oznaczano zgodnie z metodyką podaną w podręczniku Grabińskiej-Łoniewskiej (1999), a ogólną liczbę bakterii z rodziny *Enterobacteriaceae* w publikacji Grabińskiej-Łoniewskiej (2007). Posiewy próbek ścieków dozowanych i odpływających z reaktora wykonywano z próbek naturalnych, a osadu czynnego – z próbek rozdrobnionych w dezintegratorze ultradźwiękowym MD20, przy amplitudzie = $20 \mu\text{m}$ w ciągu 40 sekund.

Podawanie wyników

Liczebność BBP, BS i BM w próbkach ścieków dopływających i odpływających z reaktora podawano w przeliczeniu na jtk/ml, a w osadzie czynnym w przeliczeniu na jtk/mg sm. Liczbę *Cl. perfringens* w próbce 100 ml, z uwagi na zastosowanie w etapie wstępnym podłoża namnażającego, oznaczano z wykorzystaniem rozkładu Poissona. Opisuje on wyniki eksperymentów polegających na zliczaniu zdarzeń występujących losowo, ale z określoną przeciętnie częstością. Pozwala określić prawdopodobieństwo wystąpienia wyniku ujemnego (nieobecności bakterii) i obliczenie liczebności bakterii w próbce.

Prawdopodobieństwo wystąpienia wyniku zerowego (braku bakterii) oblicza się z zależności:

$$P_{(0)} = \frac{1}{e^{\mu}}$$

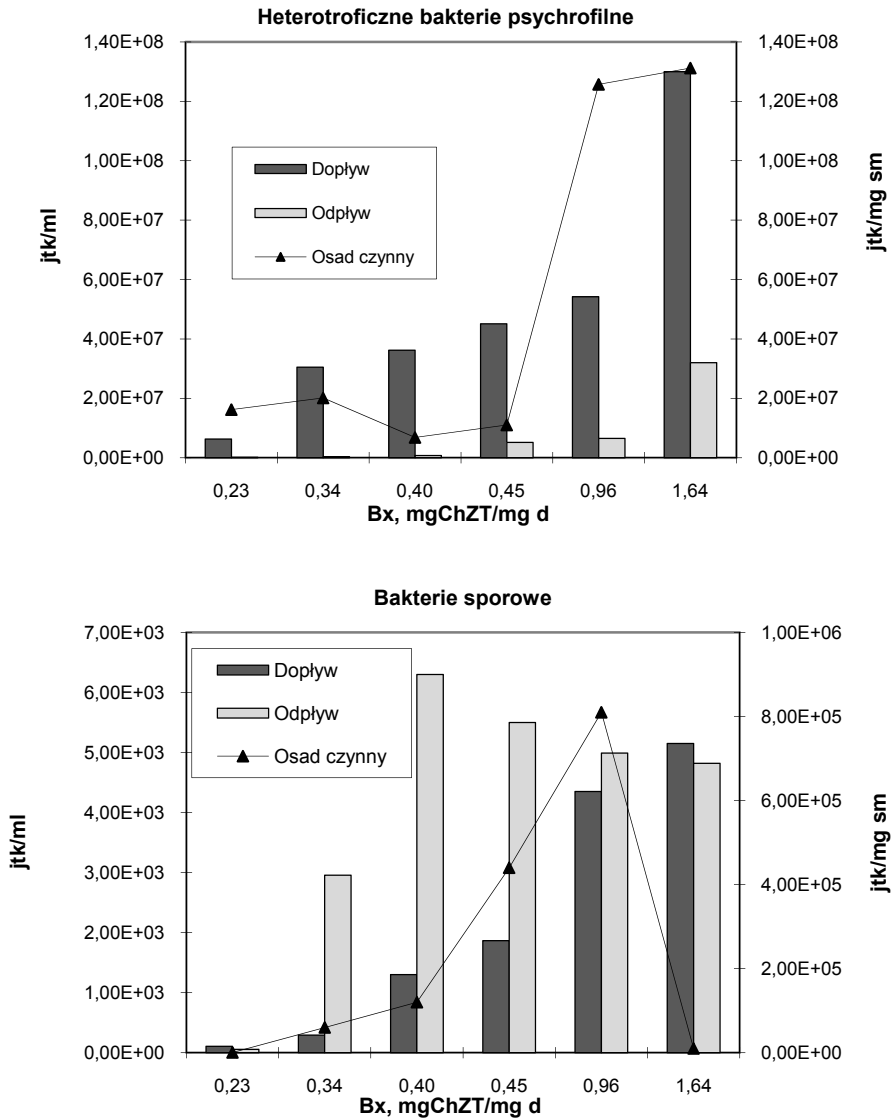
Wariancja charakteryzuje stopień rozproszenia (zmienności) wyników.

4. Wyniki badań i dyskusja

Proces oczyszczania odcieków prowadzony w ramach pracy Szyłak-Szydłowski (2008) wykazał, że przy przyjętym reżimie technologicznym pracy SBR uzyskać można 74÷71% efektywność usuwania zanieczyszczeń wyrażonych w ChZT (stężenie w dopływie, odpowiednio, 632÷1059 mg O₂/dm³) przy Bx w zakresie, odpowiednio, 0,23÷0,45 mg ChZT/mg·d. Azot amonowy w stężeniu do 292 mg N-NH₄/dm³ usuwany był w 99%÷97% przy Bx w zakresie 0,23÷0,96 mg ChZT/mg d. Jednocześnie zachodził proces symultanicznej denitryfikacji obrazowany 93% efektywnością usuwania N_{og}. Osad czynny wykazywał cechy osadu wpracowanego do oczyszczania odcieków przy Bx w zakresie 0,23÷0,45 mg ChZT/mg d. Jego biocenozę stanowiły bakterie zooglealne i nitkowate, pierwotniaki *Mastigota* nd., *Diffflugia* nd., *Aspidisca* sp., *Lionotus* sp., *Oxytricha* sp., *Opercularia* sp., *Tokophrya* sp. i wrotki. Przy wartościach krytycznych Bx (0,96÷1,64 mg ChZT/mg d), przy których gwałtownie spadła efektywność podczyszczania odcieków, biocenozę osadu stanowiły jedynie bakterie zooglealne i nitkowate, grzyby strzępkowe oraz *Mastigota* nd. i *Opercularia* sp (Szyłak-Szydłowski i Grabińska-Łoniewska, 2008).

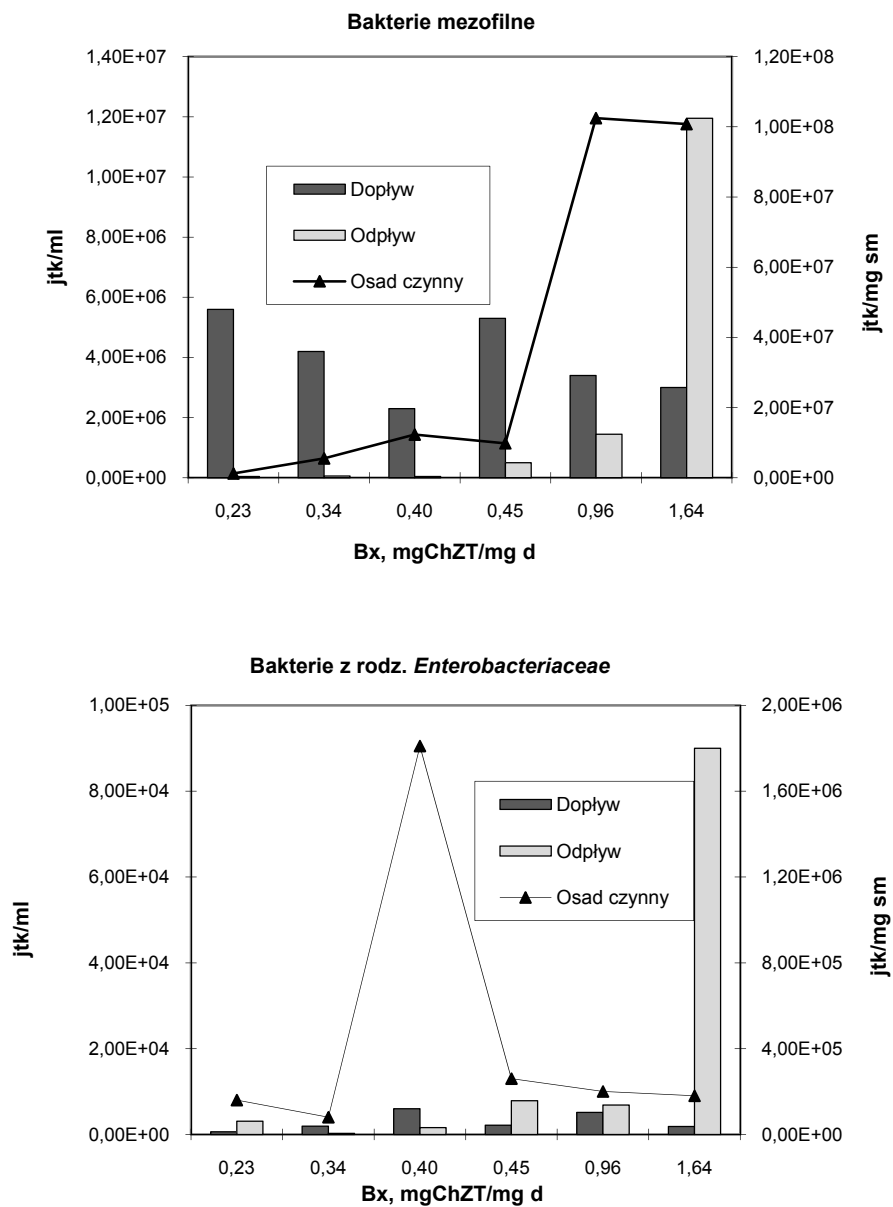
Przeprowadzone badania ścieków dopływających i odpływających z reaktora oraz osadu czynnego zaadaptowanego do procesu oczyszczania wykazały, iż głównymi zanieczyszczeniami bakteriologicznymi odcieków dodawanych do syntetycznych ścieków bytowych były heterotroficzne bakterie psychrofilne (HBP) i bakterie mezofilne (BM). Przy 1% dodatku odcieków do ścieków syntetycznych ich liczebność wynosiła, odpowiednio, 63·10⁵ i 56·10⁵ jtk/ml. Mniej licznie w odciekach występowały bakterie sporowe (BS) (107 jtk/ml) i bakterie z rodziny *Enterobacteriaceae* (650 jtk/ml). Najmniej liczną grupę bakterii stanowiły termotolerancyjne bakterie grupy coli (TBGC) (23 jtk/100 ml) i *Cl. perfringens* (185 jtk/100 ml). Podobne zależności pomiędzy liczebnością oznaczanych grup bakterii jak w odciekach, stwierdzono w osadzie czynnym zaadaptowanym do ich oczyszczania (średnio, HBP – 135·10⁵ jtk/mg sm, BM – 72·10⁵ jtk/mg sm, BS – 29·10⁴ jtk/mg sm, bakterie z rodziny *Enterobacteriaceae* – 18·10⁴ jtk/mg sm, TBGC – 50 jtk/mg sm i *Cl. perfringens* – 22 jtk/mg sm).

Wpływ Bx na dynamikę usuwania badanych grup bakterii w procesie oczyszczania odcieków i ich akumulację w osadzie czynnym scharakteryzowano poniżej (rys. 1).



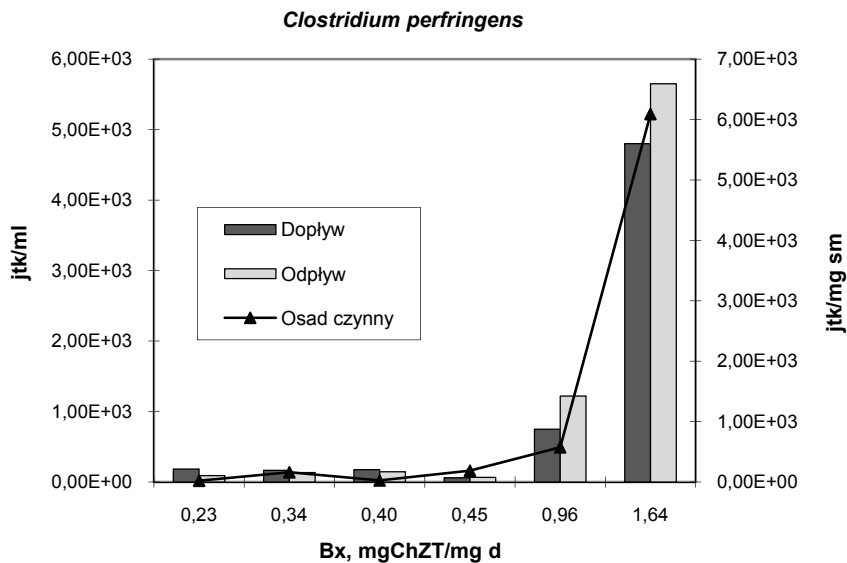
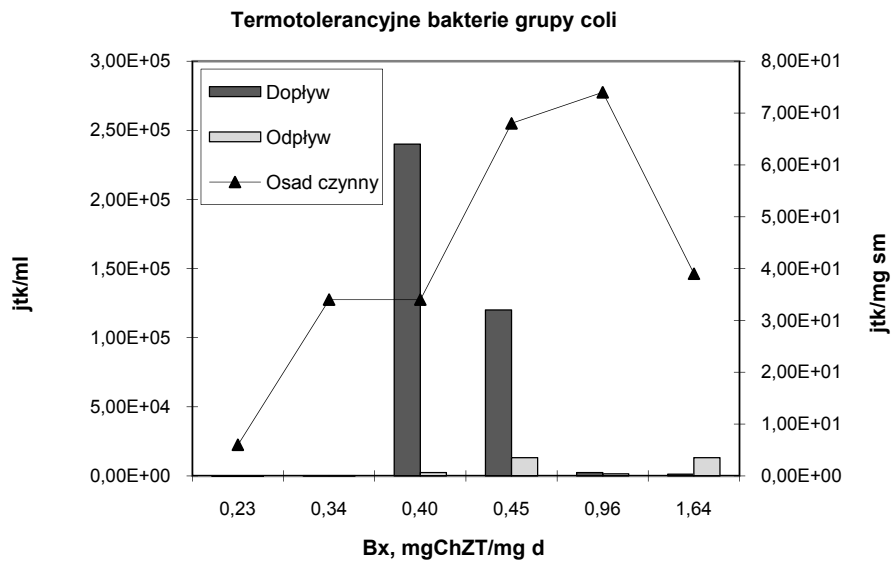
Rys. 1. Liczebność różnych grup bakterii w dopływie, odpływie, i osadzie czynnym podczas procesu podczyszczania odcieków prowadzonym w reaktorze SBR w zależności od obciążenia osadu ładunkiem zanieczyszczeń (B_x)

Fig. 1. Number of different groups of bacteria in influent, effluent and activated sludge during leachates pretreatment in SBR depending on sludge loading with contaminants (B_x)



Rys. 1. c.d.

Fig. 1. cont.



Rys. 1. c.d.
Fig. 1. cont.

Heterotroficzne bakterie psychrofilne (HBP)

Liczebność HBP w dopływie do reaktora wzrastała wraz ze zwiększaniem B_x , od średniej wartości $63 \cdot 10^5$ jtk/ml przy $B_x = 0,23$ mg ChZT/mg d do $1\ 300 \cdot 10^5$ jtk/ml, kiedy B_x wynosiło 1,64 mg ChZT/mg d.

Sukcesywne zwiększanie się ilości tych bakterii z $18 \cdot 10^4 \div 78 \cdot 10^4$ jtk/ml wraz ze wzrostem B_x odnotowano również w odpływie z reaktora SBR, przy czym wysokoefektywną ich eliminację uzyskano przy B_x w zakresie $0,23 \div 0,40$ mg ChZT/mg d (97÷98%). Nieznaczne pogorszenie stopnia ich usuwania (88%) odnotowano po zwiększeniu B_x do $0,45 \div 0,96$ mg ChZT/mg d, przez zwiększenie udziału odcieków w mieszaniu ze ściekami syntetycznymi do 10 i 20%. Liczba HBP w odpływie zwiększyła się do $515 \cdot 10^4 \div 654 \cdot 10^4$ jtk/ml. Dalsze pogorszenie efektywności eliminacji tych bakterii do 74% stwierdzono przy $B_x=1,64$ mg ChZT/mg d, przy którym ich liczba w odpływie wzrosła prawie pięciokrotnie, ($3\ 200 \cdot 10^4$ jtk/ml).

Z analizy ilości HBP w osadzie czynnym wynika, iż jej wzrost o $39 \cdot 10^5$ jtk/mg sm nastąpił przy zwiększeniu B_x z 0,23 do 0,34 mg ChZT/mg d. Nieznaczny spadek do $68 \cdot 10^5$ i $110 \cdot 10^5$ jtk/mg sm stwierdzono przy B_x , odpowiednio 0,40 i 0,45 mg ChZT/mg d. Średnio, przy zakresie B_x wynoszącym $0,23 \div 0,45$ mg ChZT/mg d liczebność omawianej grupy bakterii w osadzie czynnym wynosiła $135 \cdot 10^5$ jtk/mg sm. Gwałtowny wzrost akumulacji komórek tych bakterii w osadzie czynnym nastąpił po zwiększeniu udziału odcieków w mieszaniu ze ściekami bytowymi do 20% ($B_x=0,96$ mg ChZT/mg d). Liczba HBP wzrosła wówczas ponad dziesięciokrotnie, do $1\ 257 \cdot 10^5$ jtk/mg sm. Przy $B_x=1,64$ mg ChZT/mg d nastąpiło wymywanie komórek tych bakterii z osadu czynnego, obrazowane wydatnym zwiększeniem ich ilości w odpływie.

Bakterie sporowe (BS)

Analiza liczebności BS w ściekach dozowanych do reaktora wykazała sukcesywny wzrost ich ilości wraz ze wzrostem B_x z 0,23 do 1,64 mg ChZT/mg d w przedziale $107 \div 5\ 150$ jtk/ml.

Eliminację tych bakterii wynoszącą 49% stwierdzono jedynie przy $B_x=0,23$ mg ChZT/mg d. Począwszy od $B_x=0,34$ mg ChZT/mg d aż do $B_x=1,64$ mg ChZT/mg d liczebność tych bakterii w odpływie gwałtownie wzrosła, utrzymując się w zbliżonym zakresie, a.m. $2\ 955 \div 6\ 300$ jtk/ml (średnio, $4\ 913$ jtk/ml). Zatem w przypadku tej grupy bakterii wymywanie z osadu czynnego nastąpiło już przy $B_x=0,34$ mg ChZT/mg d. Przy tym obciążeniu, które uznać można za „krytyczne”, nastąpiła także akumulacja tych bakterii w kłaczkach osadu. Przy zakresie $B_x=0,34 \div 1,64$ mg ChZT/mg d, BS występowały w liczbie wynoszącej średnio $29 \cdot 10^4$ jtk/mg sm. Gwałtowne obniżenie ich liczby w osadzie do $1 \cdot 10^4$ jtk/mg sm stwierdzono przy $B_x=1,64$ mg ChZT/mg d.

Bakterie mezofilne (BM)

Liczebność BM w dopływie do reaktora była na ogół stała, będąc w zakresie $23 \cdot 10^5 \div 56 \cdot 10^5$ jtk/ml, niezależnie od ilości dodawanych odcieków ($1 \div 30\%$) do ścieków syntetycznych, a tym samym od wielkości stosowanego B_x . Fakt ten można wytłumaczyć zmienną ilością tej grupy bakterii w naturalnych odciekach.

W ściekach odpływających z SBR liczebność BM przy obciążeniu osadu ładunkiem zanieczyszczeń w przedziale $0,23 \div 0,40$ mg ChZT/mg d była stabilna (średnio ok. $5 \cdot 10^4$ jtk/ml), jak również utrzymywała się duża skuteczność ich usuwania w procesie oczyszczania odcieków ($98 \div 99\%$). Po zwiększeniu B_x do $0,45$ mg ChZT/mg d odnotowano wzrost liczebności BM w odpływie, który stwierdzono również dla wartości $B_x = 0,96 \div 1,64$ mg ChZT/mg d. Pogorszyła się skuteczność ich usuwania: przy wartościach $B_x = 0,45$ wynosiła ona 90% , ale po zwiększeniu B_x do $0,96$ mg ChZT/mg d spadła do 55% , zaś przy $B_x = 1,64$ mg ChZT/mg d ilość tych bakterii w ściekach odpływających z reaktora była blisko czterokrotnie wyższa, niż w mieszaninie dopływającej do SBR. Podobnie, jak w przypadku bakterii psychrofilnych, przy tej wartości obciążenia rozpoczęło się wymywanie komórek z osadu.

Badania liczebności BM w osadzie czynnym wykazały jej wzrost przy zakresie $B_x = 0,23 \div 0,40$ mg ChZT/mg d z $12 \cdot 10^5$ do $123 \cdot 10^5$ jtk/mg sm, podczas gdy przy $B_x = 0,45$ mg ChZT/mg d nastąpiło nieznaczne zmniejszenie ich ilości do $98 \cdot 10^5$ jtk/mg sm. Przy omawianym zakresie B_x wynoszącym $0,23 \div 0,45$ mg ChZT/mg d liczebność tych bakterii w osadzie wynosiła średnio $72 \cdot 10^5$ jtk/mg sm. Zwiększenie obciążenia osadu ładunkiem zanieczyszczeń do $0,96$ i $1,64$ mg ChZT/mg d spowodowało znaczny, ponad dziesięciokrotny wzrost ich akumulacji w osadzie, do, odpowiednio, $1\,025 \cdot 10^5$ i $1\,008 \cdot 10^5$ jtk/mg sm.

Bakterie z rodziny Enterobacteriaceae

Liczba bakterii z rodziny *Enterobacteriaceae* w dopływie do reaktora przy B_x wynoszącym $0,23$ mg ChZT/mg d, była niewielka i nie przekraczała 650 jtk/ml. Przy zwiększaniu procentowego udziału odcieków w mieszaninie z syntetycznymi ściekami bytowymi w zakresie $3 \div 30\%$, co odpowiadało B_x , odpowiednio, $0,34 \div 1,64$ mg ChZT/mg d, ilość tych bakterii wahała się od $1\,950$ do $6\,000$ jtk/ml. Wartości te nie korespondowały z procentowym udziałem odcieków w mieszaninie ze ściekami syntetycznymi, co należy łączyć ze zmienną ilością tych bakterii w odciekach naturalnych.

Badania ścieków odpływających z reaktora wykazały, że ilość omawianej grupy bakterii przy zakresie $B_x = 0,23 \div 0,34$ mg ChZT/mg d była rzędu $250 \div 310$ jtk/ml, co dawało $52 \div 86\%$ skuteczność ich usuwania ze ścieków.

Zwiększenie wartości B_x do 0,40 mg ChZT/mg d skutkowało wzrostem liczebności omawianej grupy bakterii w odpływie do 1 605 jtk/ml, bez wyraźnego wpływu na skuteczność ich usuwania w procesie oczyszczania. Począwszy od $B_x=0,45$ mg ChZT/mg d zaobserwowano gwałtowne wymywanie tych bakterii z osadu przejawiające się wielokrotnie wyższymi ich ilościami w odpływie aniżeli w ściekach dopływających.

W osadzie czynnym liczba bakterii tej grupy była na ogół wyrównana (wyjątek stanowiło $B_x=0,40$ mg ChZT/mg d), mieszcząc się w zakresie $8 \cdot 10^4 \div 26 \cdot 10^4$ jtk/mg sm (średnio $18 \cdot 10^4$ jtk/mg sm), niezależnie od opisanych wyżej fluktuacji ilości w odpływie i związanej z tym skuteczności usuwania w procesie podczyszczania.

Termotolerancyjne bakterie grupy coli (TBGC)

Liczba TTBGC w dopływie do reaktora wzrastała w przedziale wartości $B_x=0,23 \div 0,40$ mg ChZT/mg d, od 23 NPL/100 ml do 240 000 NPL/100 ml, po przekroczeniu której ilość tych mikroorganizmów zaczęła spadać aż do wartości 1 320 NPL/100 ml przy $B_x=1,64$ mg ChZT/mg d. Fluktuacje liczby tej grupy bakterii w dopływie do SBR należy wiązać podobnie jak w przypadku bakterii mezofilnych i z rodziny *Enterobacteriaceae* ze zmienną ich ilością w naturalnych odciekach.

Analiza liczebności TBGC w odpływie wykazała zwiększenie się ich ilości od 23 NPL/100 ml przy $B_x=0,23$ mg ChZT/mg d do 13 200 NPL/100 ml, którą odnotowano dla $B_x=0,45$ mg ChZT/mg d. Po dodaniu 20% odcieków do mieszaniny ze ściekami bytowymi ($B_x=0,96$ mg ChZT/mg d) ilość tych bakterii spadła do 1 510 NPL/100 ml. Przy $B_x=0,40 \div 0,45$ mg ChZT/mg d, efektywność ich usuwania wynosiła $99 \div 90\%$, a przy $B_x=0,96$ mg ChZT/mg d nie przekraczała 74%. Zwiększenie B_x do 1,64 mg ChZT/mg d skutkowało wzrostem ilości tych bakterii w odpływie z reaktora do 13 200 NPL/100 ml, co świadczyło o wymywaniu ich z kłaczków osadu.

Zatem, można przyjąć, iż podczas trwania procesu oczyszczania odcieków w reaktorze SBR zachodziła kumulacja TBGC w kłaczkach osadu czynnego do wartości obciążenia osadu ładunkiem zanieczyszczeń wynoszącej 0,96 mg ChZT/mg d. Przy badanym zakresie B_x liczebność tych bakterii w kłaczkach osadu wynosiła na ogół 50 jtk/mg sm.

Clostridium perfringens.

Liczba bakterii *Cl. perfringens* w ściekach dopływających do reaktora wahała się w przedziale 160 \div 185 jtk/100 ml dla $B_x=0,23 \div 0,45$ mg ChZT/mg d. Ilość ta wzrosła po dodaniu 20% udziału odcieków w mieszaninie ze ściekami

bytowymi ($B_x=0,96$ mg ChZT/mg d) do 750 jtk/100 ml, zaś kiedy B_x miało wartość 1,64 mg ChZT/mg d, zwiększyła się aż do 4 800 jtk/100 ml. Podobną tendencję stwierdzono w ściekach odpływających z SBR – przy $B_x=0,23\div0,45$ mg ChZT/mg d ilość tych bakterii wahała się w przedziale 165÷145 jtk/100 ml i wzrosła do 1 220 jtk/100 ml i 5 650 jtk/100 ml przy B_x , odpowiednio, 0,96 i 1,64 mg ChZT/mg d. Usuwanie *Cl. perfringens* w 48÷17% stwierdzono przy B_x wynoszącym, odpowiednio, 0,23÷0,40 mg ChZT/mg d. Przy $B_x=0,45$ mg ChZT/mg d, ilość tych bakterii w dopływie i odpływie z SBR była taka sama, zatem nie zachodziło ich usuwanie w procesie oczyszczania. Wymywanie tych bakterii z kłaczków osadu stwierdzono przy $B_x=0,96$ i 1,64 mg ChZT/mg d.

Analiza zawartości tych bakterii w osadzie czynnym wykazała, że dla $B_x=0,23\div0,40$ mg ChZT/mg d ich ilość była średnio 20 jtk/mg sm. Po zwiększeniu B_x do 0,45 mg ChZT/mg d wzrosła do 187 jtk/mg sm, natomiast zwiększenie wartości B_x do 0,96 mg ChZT/mg d skutkowało zwiększeniem ilości *Cl. perfringens* w osadzie do 574 jtk/mg sm, a do 1,64 mg ChZT/mg d aż do 6 090 jtk/mg sm.

5. Wnioski

Z analizy uzyskanych wyników badań liczebności bakterii w ściekach dopływających i odpływających z reaktora wynika, że skuteczność ich usuwania w procesie oczyszczania przy różnych wartościach B_x kształtowała się odmiennie w odniesieniu do poszczególnych ich grup. HBP i BM usuwane były w 90÷99% w procesie prowadzonym przy $B_x=0,23\div0,40$ mg ChZT/mg d, a TBGC przy 0,40÷0,45 mg ChZT/mg d. Przeprowadzony proces oczyszczania odcieków cechowała znacznie mniejsza skuteczność usuwania bakterii z rodziny *Enterobacteriaceae* (52÷59% przy $B_x=0,23\div0,40$ mg ChZT/mg d), *Cl. perfringens* (48÷17% przy $B_x=0,23\div0,40$ mg ChZT/mg d), a szczególnie BS (49% przy $B_x=0,23$ mg ChZT/mg d).

W odniesieniu do różnych grup bakterii zróżnicowana była także dynamika ich akumulacji w kłaczkach osadu czynnego oraz wymywania z kłaczków do odpływu. I tak, w przypadku:

- HBP i BM zwiększona akumulacja w kłaczkach osadu miała miejsce przy $B_x=0,96\div1,64$ mg ChZT/mg d, a wymywanie przy $B_x=1,64$ mg ChZT/mg d;
- BS – szybka akumulacja w kłaczkach połączona z ich wymywaniem do odpływu następowała już przy $B_x=0,34$ mg ChZT/mg d;
- bakterii z rodziny *Enterobacteriaceae* j.w. przy $B_x=0,40$ mg ChZT/mg d, wymywanie szczególnie intensywne przy $B_x=1,64$ mg ChZT/mg d;

- TBGC – akumulacja w kłaczkach osadu wzrastała sukcesywnie ze zwiększeniem wartości Bx , przy czym wymywanie z kłaczków osadu następowało szczególnie intensywnie przy $Bx=1,64$ mg ChZT/mg d;
- *Cl. perfringens* – zwiększona akumulacja komórek w kłaczkach osadu, jak i ich wymywanie z osadu przy $Bx=0,96 \div 1,64$ mg ChZT/mg d.

Zaobserwowane zmiany w dynamice akumulacji bakterii w osadzie i ich wymywania z osadu nie można interpretować zależnościami pomiędzy μ (specyficzna szybkość wzrostu mikroorganizmów) i D (stopień rozcieńczenia wyrażony w Q/V , czyli równoważny obciążeniu hydraulicznemu reaktora), bowiem zwiększenie wartości Bx w niniejszej pracy uzyskiwano nie przez zwiększenie wartości D , lecz przez zwiększanie procentowego udziału odcieków w mieszaninie. Należy je wiązać raczej ze specyfiką wzrostu tych mikroorganizmów takimi jak wytwarzanie substancji polimerycznych w ścianie komórkowej, zdolność do agregacji komórek bądź z wpływem zmieniających się w reaktorze warunków abiotycznych na wzrost (nagromadzenie metali ciężkich oraz substancji trudno rozkładalnych, w tym węglowodorów). Koresponduje to z obserwowanym zniknięciem mikrofauny osadu przy $Bx = 0,96$ mg ChZT/mg d (Szyłak-Szydłowski i Grabińska-Łoniewska, w druku). Porównanie uzyskanych wyników badań bakteriologicznych z danymi innych autorów jest niemożliwe, z uwagi na ich brak w literaturze fachowej.

Przeprowadzone badania pozwalają wnioskować, że zarówno odcieki odpływające z SBR jak i nadmierny osad czynny powstający w procesie oczyszczania, pod względem liczebności badanych grup bakterii nie stanowi zagrożenia sanitarnego dla środowiska. Pełne rozeznanie w tym względzie może być jednak uczynione dopiero po wykonaniu badań nad występowaniem i liczebnością w tych biotopach gatunków bakterii i grzybów mikroskopowych chorobotwórczych dla zwierząt ciepłokrwistych i człowieka.

Literatura

1. **Grabińska-Łoniewska A. (Red.):** *Ćwiczenia laboratoryjne z mikrobiologii ogólnej*. Oficyna Wydawnicza PW ISBN 83-7207-136-5, Warszawa 1999.
2. **Grabińska-Łoniewska A., Kulig A., Pajor E., Skalmowski A., Rzemek W., Szyłak-Szydłowski M.:** *Physico-chemical and microbiological characteristics of leachates from Polish municipal landfills*. Env. Eng., Dudzińska and Pawłowski (Eds) Taylor and Francis Group. London 2007.

3. **Grabińska-Loniewska A., Kulig A., Pajor E., Skalmowski A., Rzemek W., Szyłak-Szydłowski M.:** *Charakterystyka fizykochemiczna i mikrobiologiczna odcieków z różnych składowisk odpadów innych niż obojętne i niebezpieczne.* Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, II Kongres Inżynierii Środowiska, materiały, tom 2, Lublin 2005.
4. **Grabińska-Loniewska A., Wardzyńska G., Pajor E., Korsak D., Boryń K.:** *Transmission of specific groups of bacteria through water distribution system.* Polish J. Microbiol. 2007.
5. **Klimiuk E., Wojnowska-Baryła J.:** *The influence of hydraulic retention time on the effectiveness of phosphate compound removal in the Phoredox System.* Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczo-Technicznej w Olsztynie. Olsztyn 1996.
6. **Kulig A.:** *Emisja zanieczyszczeń mikrobiologicznych w obiektach gospodarki komunalnej.* Materiały Naukowe Seminariów Instytutu Inżynierii Środowiska PW. Warszawa 1983.
7. **Kulig A.:** *Metody pomiarowo-obliczeniowe w ocenach oddziaływania na środowisko obiektów gospodarki komunalnej.* Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa 2004.
8. **Litwin B., Pawłowska L.:** *Wpływ wysypisk na środowisko w świetle badań Instytutu Kształtowania Środowiska.* Materiały Seminarium PZITS nr 242, nt. "Unieszkodliwianie odpadów metodą wysypisk sanitarnych". Warszawa-Lublin 1979.
9. **Skalmowski K.:** *Kompostowanie odpadów komunalnych, modele rozwiązań technologicznych.* Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej, Inżynieria Środowiska z 39, Oficyna PW. Warszawa 2001.
10. **Szymański K.:** *Ocena zanieczyszczenia wód podziemnych.* Monografia Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Koszalińska nr 53. Koszalin 1995.
11. **Szyłak-Szydłowski M.:** *Efektywność usuwania wybranych grup mikroorganizmów chorobotwórczych i potencjalnie chorobotwórczych w procesie oczyszczania odcieków ze składowiska odpadów w mieszaninie ze ściekami komunalnymi.* Prace Naukowe PW. Inżynieria Środowiska. Oficyna Wyd. PW. Warszawa 2008.
12. **Szyłak-Szydłowski M., Grabińska-Loniewska A., Reynaerts M., Skrzypiec M.:** *Wpływ obciążenia osadu czynnego na efektywność podczyszczania odcieków w reaktorze SBR,* Zeszyty Naukowe Wydziału BiŚ Politechniki Koszalińskiej Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska, Koszalin. Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Koszalińskiej. Koszalin 2007.
13. **Szyłak-Szydłowski M., Grabińska-Loniewska A.:** *Formation of the activated sludge biocenosis during landfill leachate pre-treatment in SBR.* Archives Env. Protection 2008, in press.
14. **Traczewska T.M., Karpińska-Smulikowska J.:** *Wpływ wysypiska odpadów komunalnych na jakość mikrobiologiczną powietrza.* Ochrona Środowiska 2000
15. **Wieczorek A.:** *Emisje towarzyszące kompostowaniu.* Ochrona powietrza i problemy odpadów 1998.

Influence of Sludge Loading with Contaminants on the Growth of Selected Groups of Bacteria During Landfill Leachate Pretreatment in SBR

Abstract

Assessment of the influence of activated sludge loading with organic contaminants (Bx) on the development in it of selected groups of bacteria, which are indexes of decomposition degree of organic compounds and sanitary contamination, was the aim of conducted biological investigations. Determination of Bx range, in which elimination from leachate of those bacteria connected with their accumulation in flocules of activated sludge takes place as well as estimation of level of sanitary threat for the environment when it is used in agriculture were aims of these investigations. Indexes of degree of organic contaminants decomposition occurring in leachates were: general number of heterotrophic psychrophilic bacteria (HBP) and sporeforming bacteria (BS), and sanitary contamination were: mesophilic bacteria (BM), bacteria from *Enterobacteriaceae* family, thermotolerant bacteria of cola group (TBGC) and *Clostridium perfringens*.

Leachate used in investigations were piped off with drainage system to cumulative well located near landfill of wastes other than inert and dangerous, so-called municipal situated in the south-east part of Otwock city. Landfill functions from 1998 and the planned end of exploitation is anticipated in the year 2012. Municipal wastes in the quantity over 20 Mg per day are deposited in it.

Dominating group of bacteria both in leachates and activated sludge adapted to their pretreatment constituted heterotrophic psychrophilic (HPB) and mesophilic bacteria (MB). Less numerous were sporeforming bacteria (BS) and the bacteria from the class *Enterobacteriaceae*. The greatly lower numbers of thermotolerant coliform bacteria (TCB) and *Cl. perfringens* were stated. Among the studied groups of bacteria – HPB, BM, TCB and bacteria from class *Enterobacteriaceae* showed the most stable growth in activated sludge. The washing out of these bacteria occurred at the maximal studied $Bx = 1.64 \text{ mgCOD mg}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Less stable growth characterized *Cl. perfringens* (washing out at $Bx = 0.96 \text{ mgCOD mg}^{-1} \text{ d}^{-1}$). Fast washing out of SB ($Bx = 0.34 \text{ mgCOD mg}^{-1} \text{ d}^{-1}$) took place. The number of these groups of bacteria in activated sludge and effluent from SBR don't constitute a sanitary impedence for environment.

Conducted investigations allow to state, that both leachates outflowing from SBR as well as excessive activated sludge coming into being in the process of treatment, taking into consideration size of investigated bacteria groups does not make up sanitary threat for the environment. However full distinguishing in this issue may be made just after executing investigations on occurrence and size in those biotopes of bacteria and microscopic fungi pathogenic for warm-blooded animals and human.

Biomonitoring miejskiego odcinka Dzierżęcinki z wykorzystaniem makrozoobentosu w celu renaturyzacji koryta rzeki

*Magdalena Lampart-Kałużniacka, Anna Celińska-Spodar
Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

Wraz z przyjęciem przez Unię Europejską Ramowej Dyrektywie Wodnej 2000/60/UE, nastąpiły zmiany w metodyce prowadzenia biomonitoringu środowisk wodnych. Oprócz ujednoczenia systemu oceny jakości wód dla wszystkich krajów członkowskich, Dyrektywa narzuca również obowiązek prowadzenia badań wybranych elementów biotycznych takich jak np. skład gatunkowy, liczebność i struktura wiekowa ichtiofauny, przynależność taksonomiczna, liczebność, biomasa zoobentosu, fitoplanktonu czy makrofitów. Są to niewątpliwie korzystne postanowienia, bo pozwalają na uzyskanie informacji na temat jakości nie tylko samej wody, ale całego środowiska, informują o długotrwałych, zwłaszcza negatywnych oddziaływaniach zanieczyszczeń na bioindykatory oraz ich reakcji na substancje toksyczne (Kamiński i in., 1998). W związku z tym, że większość organizmów wskaźnikowych odpowiedzialna jest za obieg materii, podjęcie trudu ich obserwacji, poznania procesów fizjologicznych i wymagań w stosunku do różnych czynników, umożliwia poznanie stanu środowiska oraz jest niezbędne przy próbie zrozumienia procesów występujących w ekosystemach i wykorzystywania ich w oczyszczaniu wód (Hartmann, 1999).

Makrozoobentos, czyli bioindykatory bentosowe, to organizmy zwierzęce przystosowane do życia na dnie zbiorników i cieków. Są one bardzo ważnym elementem tych ekosystemów. Konsumują zarówno zakumulowaną jak i wytworzoną przez producentów materię oraz tą pochodzącą z działalności człowieka. Często pełnią rolę filtratorów oraz są pokarmem dla ryb i ptaków (Błachuta i in., 2002).

Jednym z czynników prowadzących do degradacji środowisk wodnych, była tzw. melioracja i regulacja rzek. Zabiegi takie jak: budowa stopni wodnych, prostowanie koryta, osuszanie terenów zalewowych – pozbawiły większość cieków ich walorów przyrodniczych i w zasadniczy sposób wpłynęły na zubożenie ich bioróżnorodności gatunkowej. Dlatego obecnie wiele wysiłku wkłada się w celu tzw. renaturyzacji cieku. Są to kompleksowe procedury działania, przekształcenia, zabiegi wykonawcze i pielęgnacyjne jak również samoczynne procesy przyrodnicze, których celem jest możliwie maksymalne przywrócenie rzece jej stanu naturalnego lub jeśli jest to nieosiągalne, stworzenie korzystnych warunków życia dla fauny i flory (Klesza i in., 2004).

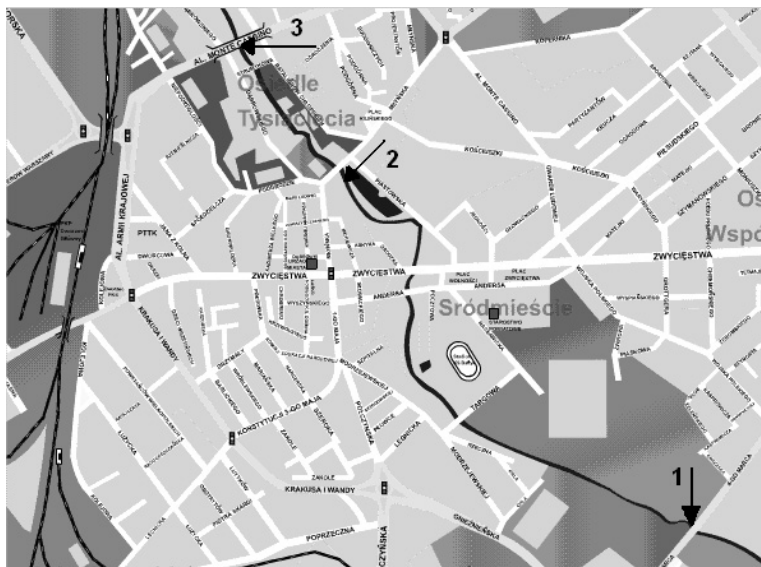
Decydujące znaczenie dla renaturyzacji cieków wodnych ma ukształtowanie przekroju poprzecznego podłoża. Dno jest środowiskiem życia wielu organizmów, które przetwarzają znajdujące się w wodzie substancje organiczne, czyli w znacznej mierze odpowiadają za zdolność cieku do samooczyszczania. Ocenę stopnia degradacji ekosystemu rzecznoego można dokonać w oparciu o makrozoobentos, wykorzystując wskaźniki biotyczne.

Jednocześnie należy pamiętać, iż na terenach zdominowanych przez życie i działalność człowieka, prace mające na celu przywracanie charakteru rzeki sprzed okresu rozwoju miasta są w praktyce nie możliwe (Żelazo i Popek, 2002). Można jednak zabiegać o wprowadzenie zróżnicowanych elementów habitatowych, które niewątpliwie przyczynią się do zwiększenia bioróżnorodności fauny dennej.

2. Charakterystyka obszaru badań i metodyka poboru prób

Rzeka Dzierżęcinka to jedyny naturalny ciek przepływający przez Koszalin. Ma swoje źródło w licznych wysiękach znajdujących się w lasach na północny-wschód od leśniczówki Zacisze w Nadleśnictwie Manowo. Na ósmym kilometrze od źródeł rzeka wpada do jeziora Lubiatowskiego. Dzierżęcinka kończy swój bieg wpływając do jeziora Jamno, które połączone jest z Morzem Bałtyckim. Długość Dzierżęcinki wynosi 26 km a powierzchnia zlewni to 130 km². Na zanieczyszczenie wód największy wpływ mają: zrzut ścieków z oczyszczalni w Boninie, dopływ zanieczyszczeń rowami melioracyjnymi pomiędzy Boninem a ulicą 4go Marca w Koszalinie oraz ścieki z kanalizacji deszczowej w obrębie Koszalina.

Do badań makrozoobentosu wybrano trzy stanowiska usytuowane w miejskiej części cieku (rysunek 1).



Rys. 1. Pobór prób makrozoobentosu Dzierżęcinki w 2006 roku; stanowisko nr 1 – 4go Marca, stanowisko nr 2 – przed młynem, stanowisko nr 3 – wiadukt. Źródło: www.koszalin.pl

Fig. 1. Macrozoobenthos sampling points in 2006; site 1 – at 4 Marce street, site 2 – near the mill, site 3 – vicinity of bridge. Source: www.koszalin.pl

Stanowisko nr 1 „4go Marce” znajduje się na trzynastym kilometrze rzeki w obrębie Koszalina. Szerokość Dzierżęcinki w tym miejscu wynosi około 5 m a głębokość około 1 m. Woda płynie tu stosunkowo wolno. Brzegi po obu stronach nurtu są dość płaskie. Osady denne muliste.

Stanowisko nr 2 „przed młynem” zlokalizowane zostało w Parku Książąt Pomorskich, w sąsiedztwie stawu miejskiego. Dzierżęcinka w tym miejscu płynie wolno, jej głębokość wynosi około 0,5 m a szerokość 7,0 m. Dno na tym odcinku jest piaszczyste (jesienią piaszczysto-muliste). Kilkadziesiąt metrów od miejsca poboru prób znajduje się most z progiem piętrzącym.

Stanowisko nr 3 „wiadukt” znajduje się pomiędzy ulicami Dąbrowskiego i Batalionów Chłopskich, pod wiaduktem. Dzierżęcinka płynie tu prostym, nie meandrującym korytem. Jej głębokość wynosi około 70 cm a szerokość 5 m. Skarpy nachylone 2:3 i porośnięte lepiężnikami. Dno ma charakter piaszczysto – kamienisty.

Poboru prób makrozoobentosu dokonano trzykrotnie tj.: 27 marca, 23 czerwca oraz 7 października 2006 roku. Za każdym razem, przy pomocy siatki bentosowej, pozyskiwano ze stanowiska 4 próbki jakościowe i jedną próbkę ilościową fauny dennej. W konsekwencji pobrano w czasie trwania badań 45

próbek. Każda z nich była płukana na sicie i umieszczana w szczelnych, etykietowanych pojemnikach, gdzie konserwowano je 4% roztworem formaliny. Dalsze prace polegające na określeniu przynależności taksonomicznej, zagęszczenia liczebności i biomasy prowadzono w laboratorium Katedry Biologii Środowiskowej, wykorzystując klucze do oznaczeń makrozoobentosu (Galewski, 1990; Galewski i in., 1978; Jażdżewski, 1975; Kasprzak, 1981; Piechocki, 1979; Stańczykowska, 1997). Następnie na podstawie uzyskanych wyników dokonano oceny stanu ekologicznego rzeki poprzez obliczenie następujących wskaźników biotycznych: wskaźnik TBI (Trent Biotic Index); wskaźnik saprobowy S (Saprobe Index S), wskaźnik BMWP-PL (Biological Monitoring Working Party, przystosowany do wód polskich); wskaźnik EPT (stosunek rzędów owadów: *Ephemeroptera* jętek, *Plecoptera* -widelnic i *Trichoptera* - chruściki), co zgodne jest z metodyką proponowaną przez Błachutę i in. (2002).

3. Wyniki badań

W prowadzonych badaniach zebrano 3901 sztuk organizmów makrozoobentosu, należących do 28 taksonów. Największy udział procentowy posiadały ślimaki *Gastropoda* a najmniejszy ważki *Odonata*, skąposzczety *Oligochaeta* i widelnice *Plecoptera* (rysunek 2) Całkowita biomasa pozyskanych osobników wyniosła 67,38 grama, co dało średnią biomasę 5,99 g/m² natomiast średnie zagęszczenie wyniosło 347 szt./m².

Maksymalne zagęszczenie organizmów (3780 szt/m²) zanotowano 07.10.2006 na stanowisku 1 przy ulicy 4-go Marca. Było ono wynikiem bardzo liczego występowaniem kielża zdrojowego (*Gammarus pulex*), który stanowił ponad 91% organizmów w próbie. Również stosunkowo duże zagęszczenie odnotowano na stanowisku trzecim, gdzie dominowały skąposzczety *Oligochaeta*. Najmniejsze zagęszczenie natomiast zaobserwowano na stanowisku drugim (tabela 1).

Największą biomasę stwierdzono w próbach jesiennych. Dominowały tam oprócz kielża *Gammarus pulex*, ślimaki: *Bitynia sp.* – zagrzebka, *Pisidium sp.* – groszkówka, *Sphaerium sp.* – gałeczka. oraz *Planorbarius* – zatoczek, czyli organizmy posiadające dość ciężką muszlę. Natomiast najmniejszą biomasę zanotowano w próbach letnich, które były także najmniej liczne.

Tabela 1. Zagęszczenie (szt./m²) i biomasa (g/m²) makrozoobentosu w Dzierżęcince podczas badań w 2006

Table. 1. Congestion (piece/m²) and biomass (g/m²) of noted macrozoobenthos taxons in the Dzierżęcinka river, during the research in 2006

Takson	Data poboru próby 27.07.2006					
	Stanowisko 1		Stanowisko 2		Stanowisko 3	
	Zagęszczenie szt/m ²	Biomasa g/m ²	Zagęszczenie szt/m ²	Biomasa g/m ²	Zagęszczenie szt/m ²	Biomasa g/m ²
<i>Gammarus pulex</i>	164	2,936	12	0,424	20	0,876
<i>Asellus aquaticus</i>			16	0,160	12	0,128
<i>Calopteryx virgo</i>			16	0,160		
<i>Hydropsyche sp.</i>						
<i>Limnephilus sp.</i>	72	1,168	16	0,352		
<i>Bithynia sp.</i>	36	45,272	32	2,908	172	10,436
<i>Pisidium sp.</i>			12	0,420	8	0,616
<i>Sphaerium sp.</i>					12	0,308
<i>Gyraulus sp.</i>	16	0,820			12	0,832
<i>Anisus voretz</i>					8	0,548
<i>Lymnaea sp.</i>					4	0,208
<i>Viviparus sp.</i>					44	12,348
<i>Hirudo medicinalis</i>					116	5,772
<i>Haemopsis sanguisuga</i>					12	0,208
<i>Helobdella stagnalis</i>	20	0,012	16	0,036	12	0,080
<i>Glossiphonia sp.</i>					40	0,816
<i>Chironomidae</i>	72	0,112	52	0,384	124	0,664
<i>Oligochaeta sp.</i>			256	1,064	2208	4,316
SUMA	380	50,320	412	5,748	2804	38,156

Tabela 1. cd.

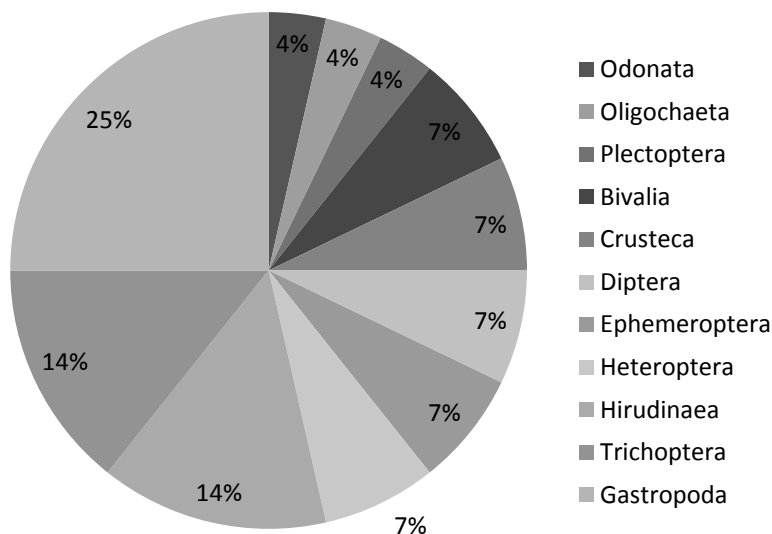
Table. 1. cont.

Takson	Data poboru próby 23.06.2006					
	Stanowisko 1		Stanowisko 2		Stanowisko 3	
	Zagęszczenie szt/m ²	Biomasa g/m ²	Zagęszczenie szt/m ²	Biomasa g/m ²	Zagęszczenie szt/m ²	Biomasa g/m ²
<i>Gammarus pulex</i>	408	0,660			48	0,204
<i>Asellus aquaticus</i>			4	0,008	4	0,044
<i>Hydropsyche sp.</i>	12	0,032				
<i>Perlodoes</i>	4	0,004				
<i>Aphelocheirus aestivalis</i>	8	0,148				
<i>Corixidae</i>	4	0,008				
<i>Calopteryx virgo</i>	16	0,032				
<i>Rhetrogena semicolorata</i>	4	0,024				
<i>Psychoda sp.</i>					4	0,004
<i>Polycentropus flavomaculatus</i>	4	0,036				
<i>Bithynia sp.</i>			48	4,928	96	4,892
<i>Pisidium sp.</i>			24	0,860	8	0,100
<i>Sphaerium sp.</i>			76	1,992	64	1,904
<i>Gyraulus sp.</i>	4	0,048	24	0,096	16	0,436
<i>Lymnaea sp.</i>	12	0,996			20	0,300
<i>Haemopsis sanguisuga</i>					12	0,388
<i>Glossiphonia sp.</i>			4	0,044	4	0,008
<i>Chironomidae</i>	304	0,496	108	0,136	876	0,820
<i>Oligochaeta sp.</i>	120	0,152	104	0,044	1484	0,904
SUMA	900	2,636	392	8,108	2636	10,004

Tabela 1. cd.

Table. 1. cont.

Takson	Data poboru próby 07.10.2006					
	Stanowisko 1		Stanowisko 2		Stanowisko 3	
	Zagęszczenie szt/m ²	Biomasa g/m ²	Zagęszczenie szt/m ²	Biomasa g/m ²	Zagęszczenie szt/m ²	Biomasa g/m ²
<i>Gammarus pulex</i>	3460	41,99	52	1,344	116	2,144
<i>Asellus aquaticus</i>	72	0,984	28	0,120	16	0,164
<i>Calopteryx virgo</i>	8	0,440	8	0,084	4	0,068
<i>Hydropsyche sp.</i>			4	0,112	16	0,364
<i>Ecnomidae</i>					8	0,508
<i>Notonecta sp.</i>	28	0,624				
<i>Baetis sp.</i>			8	0,068		
<i>Bithynia sp.</i>	4	0,800	120	7,528	68	4,744
<i>Pisidium sp.</i>	8	0,024	20	0,648	12	1,200
<i>Sphaerium sp.</i>					124	10,31
<i>Gyraulus sp.</i>			36	0,252	8	0,520
<i>Anisus voretz</i>	12	0,152			8	0,340
<i>Lymnaea sp.</i>	4/8	0,2/0,3	12/4	0,5/0,5		
<i>Viviparus sp.</i>			16	15,48		
<i>Planorbarius</i>			32	15,32	4	8,064
<i>Hirudo medicinalis</i>	4	0,128	12	0,584	32	1,272
<i>Haemopsis sanguisuga</i>	4	0,512	48	4,764	64	6,148
<i>Helobdella stagnalis</i>			20	0,068	16	0,836
<i>Glossiphonia sp.</i>	8	1,024	48	2,328	32	0,624
<i>Chironomidae</i>	64	0,352	72	0,116	28	0,076
<i>Oligochaeta sp</i>	96	0,260	1260	0,920	1930	4,548
SUMA	3780	47,828	1800	50,704	2500	42,41



Rys. 2. Procentowy udział taksonów makrozoobentosu w Dzierżęcince, podczas badań 2006 roku

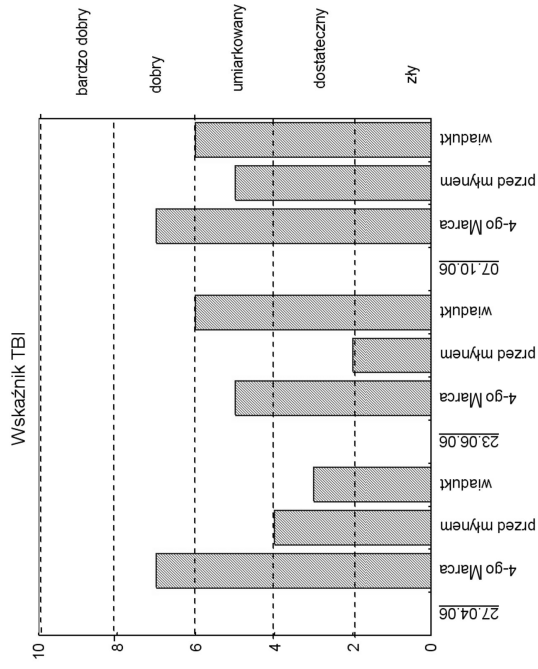
Fig. 2. Macrozoobenthos taxons percentage share in the Dzierżęcinka river, during the research in 2006

Wykorzystując wskaźnik TBI, stwierdzono najlepszy stan ekologiczny rzeki w punkcie poboru prób nr 1, czyli na ulicy 4go Marca. Dwukrotnie osiągnął on wartość równą 7, co oznacza stan dobry. Najgorsze warunki stwierdzono na stanowisku drugim. Latem wskaźnik TBI wyniósł zaledwie 2, co równie jest złym warunkom ekologicznym ciek w tym miejscu (rysunek 3).

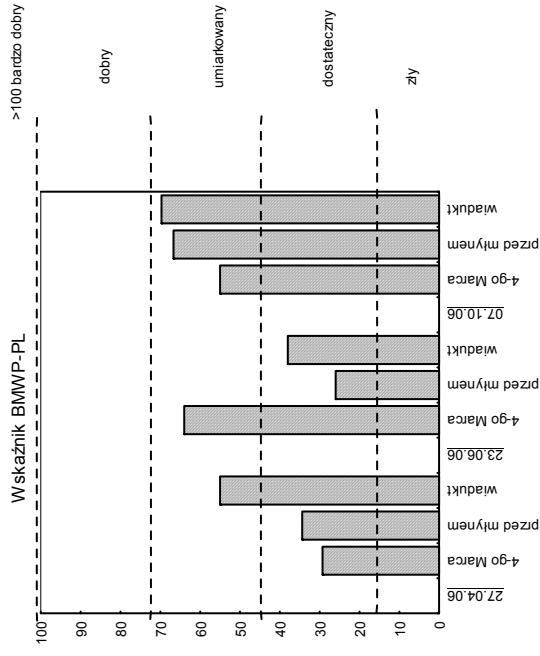
Podobnie wyniki uzyskane dla wskaźnika saprobowego S, wskazują, że najkorzystniejsze warunki istnieją na stanowisku 1. Za każdym razem, ten odcinek rzeki otrzymywał ocenę stanu ekologicznego dobrą. Na podstawie prób pobranych w parku i na ulicy Batalionów Chłopskich stan wody uznano za umiarkowany (wiosną i jesienią) a dostateczny (latem) (rysunek 4).

Na podstawie wskaźnika BMWP-PL najkorzystniejsze warunki ekologiczne panują na odcinku rzeki przy stanowisku nr 3. Podobnie wygląda sytuacja na stanowisku nr 1 (wskaźnik niższy wiosną, ale wyższy latem). Jedynie stanowisko 2 „przed młynem” dwa razy otrzymało dostateczną ocenę stanu ekologicznego wód (rysunek 5).

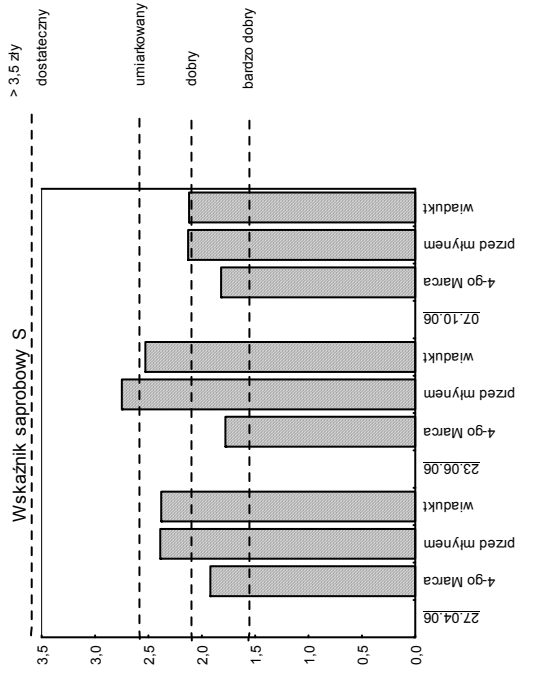
Analizując wskaźnik EPT, nie stwierdzono zadawalających wyników. Najwyższa zanotowana wartość to 0,33 przy ulicy 4go Marca 23.06.06. Poza tym, aż czterokrotnie wskaźnik EPT był równy 0 (rysunek 6).



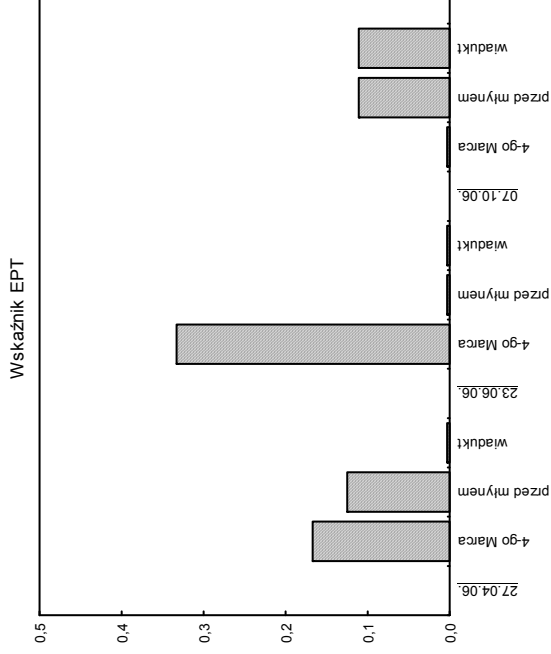
Rys. 3. Zestawienie wartości wskaźnika TBI w Dzierżęcince, podczas badań w 2006 roku
Fig. 3. TBI values in the Dzierżęcinka river, during the research in 2006



Rys. 4. Zestawienie wartości wskaźnika saprobowego S w Dzierżęcince, podczas badań w 2006 roku
Fig. 4. Saprobe index S values in the Dzierżęcinka river, during the research in 2006



Rys. 5. Zestawienie wartości wskaźnika BSMW-PL w Dzierżęcince, podczas badań w 2006 roku
Fig. 5. BSMW-PL index values in the Dzierżęcinka river, during the research in 2006



Rys. 6. Zestawienie wartości wskaźnika EPT w Dzierżęcince, podczas badań w 2006 roku
Fig. 6. EPT index values in the Dzierżęcinka river, during the research in 2006

4. Dyskusja

Stan wód Dzierżęcinki określony za pomocą wskaźników ekologicznych TBI, BMWP-PL i S z wykorzystaniem makrozoobentosu oscylował między złym a dobrym. W przypadku wskaźnika EPT, sytuacja okazała się jeszcze gorsza, ponieważ nielicznie notowano w próbach pożądane larwy owadów z trzech rzędów (*Ephemeroptera* jęteki, *Plectoptera* -widelnice i *Trichoptera* – chruściki), które są wrażliwe na zanieczyszczenia.

Najmniej zadawalający stan wód stwierdzono na stanowisku drugim. Odnotowano tu znikomą bioróżnorodność, czyli najmniejszą liczbę organizmów i taksonów. Najgorsze wyniki otrzymano w czerwcu. Wówczas stwierdzono obecność ośliczki *Asellus aquaticus* przy braku kielża, co świadczy, o dużym udziale zanieczyszczeń organicznych w środowisku wodnym (Turoboyski, 1979). Wartość wskaźnika TBI wynosiła zaledwie 2, co sklasyfikowało stan wód jako zły. W letnich próbach nie zanotowano jętek, chruścików, ważek ani widelnic, dlatego wartość wskaźnika EPT wyniosła 0. Na stanowisku tym dominującym typem organizmów bentosowych były mięczaki, a zwłaszcza gatunki charakterystyczne dla wód wolno płynących, β -mezosaprobowych. Drugą pod względem różnorodności grupę stanowiły pijawki. W kwietniu i we wrześniu wystąpiła nawet typowa dla wód α -mezosaprobowych *Helobdella stagnalis*. Jednak najbardziej licznie notowano *Oligochaeta*, czyli organizmy wytrzymałe na ubytki tlenu i związane ze złymi warunkami ekologicznymi ekosystemu (Błachuta i in., 2002).

Niską ocenę wód Dzierżęcinki na stanowisku drugim można przypisać kilku czynnikom. Są to przede wszystkim bliskość centrum miasta i ulicy Młyńskiej (jednej z najruchliwszych w Koszalinie) oraz wyloty kanalizacji deszczowej. Nie bez znaczenia jest fakt życia w Dzierżęcince i w stawie miejskim licznych kaczek oraz łabędzi. Fekalia wydzielane przez występujące w dużej ilości zwierzęta, istotnie wpływają na zmianę warunków życia w cieku (Kajak, 1998).

Na stanowisku pierwszym dominującą rolę pełnił kielż zdrojowy *Gammarus pulex*. Jest to gatunek pospolity, żyjący najczęściej w rzekach, charakterystyczny dla strefy β -mezosaprobowej. Największe zagęszczenie kielża miało miejsce jesienią, kiedy to całkowicie dominował nad pozostałymi taksonami. Według Stańczykowskiej (1997) wzrost liczebności tylko jednego gatunku, który odbywa się kosztem zmniejszenia różnorodności stanowi sygnał o zanieczyszczeniu środowiska. Taki stan ekosystemu oznacza, że mamy do czynienia z ubogimi warunkami siedliskowymi (Zdoliński, 2006). Potwierdzeniem tego

było nieliczne występowanie pożądanych larw owadów z rzędów *Ephemeroptera*, *Plectoptera* i *Trichoptera*, i niskie wartości wskaźnika ETP. Powodem, takiej sytuacji mogą być: lokalizacja punktu poboru prób tuż przy dość ruchliwej ulicy, co wiąże się z prawdopodobnym przenikaniem do wód zanieczyszczeń ropopochodnych ze spalania paliw, wyloty kolektorów wód deszczowych, które mogą wносить pewne zanieczyszczenia do rzeki, oraz wody dopływające rowami melioracyjnymi pomiędzy miejscowością Bonin a Koszalinem.

Porównując niniejsze badania z analizami Zielińskiego (1998), stwierdza się pewną poprawę stanu ekologicznego Dzierżęcinki na stanowisku pierwszym. Spowodowane jest to modernizacją oczyszczalni ścieków w Boninie oraz poprawą świadomości ekologicznej rolników i stosowaniem optymalnych dawek nawozów, co ograniczyło spływ związków biogenych rowami melioracyjnymi. Jednakże w wodach Dzierżęcinki nadal panują słabe warunki tlenowe. Potwierdzeniem tego było liczne występowanie populacji larw *Chironomus sp.* – charakterystycznych dla rzek zanieczyszczonych (Zdoliński i Lampart-Kałużniacka, 2007).

Stwierdzone na stanowisku pierwszym organizmy bentosowe w większości należą do pospolitych i powszechnie występujących w wodach β -mezosaprobowych. Znalaziono jednak kilka gatunków, które mają większe wymagania co do stanu ekologicznego wody a zwłaszcza preferują dobre warunki tlenowe. Należą do nich jętka *Rhitogena semicolorata* i pluskwiak *Aphelecheirus aestivalis*. Niestety są to zaledwie pojedyncze sztuki. dlatego stan ekologiczny Dzierżęcinki nie był najlepszy, o czym świadczyło liczne występowanie larw *Chironomidae sp.*

Największą bioróżnorodność stwierdzono na stanowisku trzecim. Odłowiono tu największą liczbę gatunków organizmów bentosowych – zarówno wiosną, latem jak i jesienią. Zapewne fakt ten związany jest z dnem, które w tym miejscu na charakter piaszczysto-kamienisty. Według Allana (1998) podłoża o zróżnicowanym uziarnieniu charakteryzują się większym bogactwem gatunków niż dno jednorodne, dlatego na stanowisku trzecim pojawiły się, choć w małych ilościach, chruściki *Hydropsyche sp.*, *Ecnomidae* oraz ważka *Calopteryx virgo*, co skutkowało podwyższeniem wartości wszystkich wskaźników biotycznych. Niepokojące jednak jest stwierdzenie dość dużego zagęszczenia skąposzczetów *Oligochaeta sp.*, organizmów związanych z wodami zanieczyszczonymi. Analizując skład gatunkowy prób, uwagę zwraca także fakt minimalnego występowania gatunków z rzędu *Ephemeroptera*, *Plectoptera* i *Trichoptera*. Brak tych organizmów wskazuje na niewysoką jakość wody w Dzierżęcince. Rzeka ta, zanim dotrze do stanowiska trzeciego, przepływa przez dużą część miasta i poddawana jest znacznym wpływom antropogenicznym. Pod

wpływem czynników pochodzenia ludzkiego traci ze swojego składu gatunki najbardziej wrażliwe na zanieczyszczenia i przekształcenia naturalnego ekosystemu. Jednakże, odnosząc się do badań Zielińskiego (1998), przy końcowym – miejskim odcinku Dzierżęcinki, można było organoleptycznie stwierdzić poprawę jakości ciek, biorąc pod uwagę informacje z 1998 roku mówiące, że woda w tym miejscu była bardzo mętna i miała nieprzyjemny zapach.

Aby zwiększyć różnorodność biologiczną organizmów bentosowych, należy podjąć pewne działania w kierunku urozmaicenia środowiska ich życia. Istotnym aspektem może okazać się planowana modernizacja kanalizacji deszczowej – odmulenie, oczyszczenie, wymiana lub remont zniszczonych wylotów. Te działania powinny wpłynąć pozytywnie na jakość wód Dzierżęcinki, a co za tym idzie na rozwój organizmów bardziej wrażliwych na zanieczyszczenia, o mniejszym zakresie tolerancji. Renaturyzacja koryta poprzez wprowadzenie zróżnicowanych elementów habitatowych, takich jak głazy, kamienie, osypiska żwirowe, zwalone pnie drzew, podmyte systemy korzeniowe i gałęzie, będzie stwarzać w rzekach odpowiednie warunki do żerowania, odpoczynku czy ukrycia się przed drapieżnikami (Żelazo i Popek, 2002). Odtwarzanie tych elementów na jednolitych pod względem morfologii dna odcinkach rzeki Dzierżęcinki, spowoduje wzbogacenie ciek w większą ilość gatunków zoo-bentosowych, co będzie miało zasadnicze znaczenie dla przedbiegu procesów samooczyszczania wody i zmniejszy negatywne skutki działalności człowieka na funkcjonowanie ekosystemu wodnego Dzierżęcinki (Karolewski, 1981).

Literatura

1. **Allan J.D.:** *Ekologia wód płynących*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998.
2. **Blachuta J., Żuławska J., Brzostek-Nowakowska J., Martynko-Pluta E., Miłuch J., Kassyk W., Wierchowiska E., Berendt I., Zakościelna A.:** *Raport. Monitoring wód powierzchniowych województwa zachodniopomorskiego. Makrozoobentos*. Maszynopis w WIOŚ. Szczecin 2002.
3. **Galewski K.:** *Chrzęszcze (Coleoptera). Rodzina Kałużnicowate (Hydrophilidae). Fauna Ślaskowa Polski*. PWN. Warszawa 1990.
4. **Galewski K., Trande E.:** *Chrzęszcze (Coleoptera). Rodziny Pływakowate (Dytiscidae), Flisakowate (Halplidae), Mokrzelicowate (Hydrobiidae), Krętakowate (Gyrinidae). Fauna Ślaskowa Polski*. PWN. Warszawa-Poznań 1978.
5. **Hartmann L.:** *Biologiczne oczyszczanie ścieków*. Wydawnictwo Instalator Polski, Warszawa 1999.

6. **Jażdżewski K.:** *Morfologia, taksonomia i występowanie w Polsce kielży z rodzaju Gammarus Fabr. i Chaetogammarus Mart. (Crustacea, Amphipoda)*. Acta Univ. Lodz. 1975.
7. **Kajak Z.:** *Hydrobiologia – limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych*. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 1998. 355.
8. **Kamiński M., Kołodziejczyk A., Kopreski P.:** *Klucz do oznaczania słodkowodnej makrofauny bezkręgowej dla potrzeb bioindykacji stanu środowiska*. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa 1998.
9. **Karolewski M. A.:** *Specyfika i status ekologiczny miasta*. Wiadomości Ekologiczne, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, Tom XXVII, Zeszyt 1: 1981.
10. **Kasprzak K.:** *Skąposzczety wodne, I. Klucze do oznaczania bezkręgowców Polski*, 4. PWN. Warszawa 1981.
11. **Klesza K., Wawręty R., Czoch K.:** *Renaturyzacja rzek*. Towarzystwo na rzecz Ziemi. Kampania na rzecz przyjaznych środowisku metod ochrony przeciwpowodziowej. Oświęcim 2004.
12. **Piechocki A.:** *Mięczaki (Mollusca). Ślimaki (Gastropoda). Fauna słodkowodna Polski z.7.* PWN. Warszawa 1979.
13. **Stańczykowska A.:** *Ekologia naszych wód*. Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne. Warszawa 1997.
14. **Turoboyski L.:** *Hydrobiologia techniczna*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1979.
15. **Zdoliński P.:** *Monitoring biologiczny jakości wód powierzchniowych na podstawie makrobentosu według zasad Ramowej Dyrektywy Wodnej Unii Europejskiej*. Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej, Katedra Biologii Środowiskowej. 2005.
16. **Zdoliński P., Lampart-Kaluźniacka M.:** *Biological monitoring of the surface Pomeranian rivers (North Poland) on the basis of the macroinvertebrates*. Oceanological and Hydrobiological Studies. Vol. XXXVI. Sup.4. 2007.
17. **Zieliński P.:** *Próba oceny jakości wód rzeki Dzierżęcinki na podstawie badań zoobentosu*. Technikum Budowlane Zespołu Szkół Budowlanych im. Bronisława Łukowskiego w Koszalinie. Koszalin 1998.
18. **Żelazo J., Poppek Z.:** *Podstawy renaturyzacji rzek*. Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2002.

Źródła internetowe:

1. <http://www.koszalin.pl>

Results of Biological Monitoring in Order to Renaturalize the Riverbed of the Dzierżęcinka River in its Urban Part, Conducted Using Macrozoobenthos

Abstract

Biomonitoring of the Dzierżęcinka river, a natural watercourse passing through Koszalin, was conducted in 2006. Three sites were selected, at which macrozoobenthos was three times extracted using 0.5mm mesh benthic net. 45 samples were taken. 5 qualitative and quantitative samples from each site, 4 of the former and 1 of the latter type.

Analysis consisted of taxonomic affiliation, number and biomass of extracted organisms. Basing on the research results the ecological condition of the investigated parts of the Dzierżęcinka river was determined with the use of the following indices: TBI (Trent Biotic Index), Saprobe Index S, BMWP-PL index (Biological Monitoring Working Party which has been adapted to the Polish conditions), the EPT index (*Ephemeroptera* to *Plectoptera* to *Trichoptera*)

First site was situated at the spout point of the Dzierżęcinka river to Koszalin, at 4-Marca street. The ecological condition of the waters oscillated between average for BMWP-PL to good for TBI and the Saprobe Index S. At the same time the EPT index reached low values, which signifies small number of desirable insect larvae sensitive to pollutants. The reason for this mediocre watercourse condition at this site may be a busy street adjacent to the research site, which is the source of partial contamination of water with pollutants from petroleum incineration, waterdrain collectors, which may introduce certain pollutants into the river and waters coming through drainage ditches between Bonin and Koszalin.

Second site was situated in the center of the city near the mill. It has the lowest grade in all ecological indices. The lowest number of organisms, in addition to the minimal number of taxons was observed here. The cause of such a poor state may be the closeness of the city center and the Młyńska street (one of the busiest streets in Koszalin), waterdrains, numerous water birds in the nearby pond whose droppings undoubtedly negatively influence the functioning of water flow.

Third site, situated in the vicinity of the bridge, shows satisfactory BMWP-PL, TBI and S indices. Despite these values, the site was characterized by the greatest biodiversity during all dates of research. The reason for this is the sandy and pebbly riverbed, which provides proper ecological niches for a greater number of macrozoobenthic species. Thus it seems, that in order to broaden biodiversity of benthic organisms, actions toward diversifying their environment should be taken. For that reason renaturalization of the Dzierżęcinka riverbed should be based on introduction of varied habitat elements such as: rocks, pebbles, gravel slide-offs, fallen tree-trunks, washed root systems and branches, which create proper conditions for feeding, rest and hiding from predators. Recreation of those elements in respect of bottom morphology parts of the Dzierżęcinka river, will enrich the river in greater number of zoobenthic species, which will influence the self-purification process of the water and the circulation of matter in the ecosystem.

Walory florystyczne, użytkowe i przyrodnicze słonaw przymorskich

Henryk Czyż, Teodor Kitczak
Akademia Rolnicza, Szczecin

1. Wstęp

Zbiorowiska roślinne w siedliskach przymorskich, mogą w naszym klimacie stanowić wartościowe gospodarcze i ciekawe florystycznie użytki zielone. Zbiorowiska halofilne są dość rzadkie na terenie Polski i to nie tylko na terenach śródlądowych, ale także i na nadmorskich, choć sama flora słonorośli naszego kraju jest dość bogato reprezentowana. Zbiorowiska te zwykle zajmują rozległe, płaskie obniżenia deluwialne, wilgotne, o odczynie zbliżonym do obojętnego, znajdujące się u ujścia leniwie płynących rzek: Świny, Dziwny, Regi, Redy i Wisły [6, 9]. Najlepiej wykształcone zbiorowiska, z udziałem słonorośli, występują na wyspach Wolin i Uznam, u ujścia Regi oraz nad Zatoką Pucką [2]. Ciekawe zbiorowiska halofilne występują na Wyspie Karsiborska Kępa [11]. Zdaniem wielu autorów w warunkach małego zasolenia podłoża zbiorowiska halofilne mają charakter nietrwały. W siedliskach zalewanych są one bardzo często wypierane przez *Phragmites australis*, a w siedliskach wilgotnych – przez *Agrostis stolonifera* [9].

Celem przeprowadzonych badań było określenie składu florystycznego oraz wartości użytkowej i przyrodniczej zbiorowisk roślinnych, ukształtowanych w warunkach oddziaływania wód słonych.

2. Metodyka i warunki badań

Badania przeprowadzono w latach 2003–2005 na użytkach zielonych, stanowiących obszar ujścia rzeki Regi, około dwóch kilometrów od brzegu Morza Bałtyckiego. Według Szafera [12] w geobotanicznym podziale Polski,

teren ten znajduje się w Dziale Bałtyckim oraz w pododdziale – Pas Równin Przymorskich i Wysoczyzn Pomorskich.

Po wstępnej charakterystyce geobotanicznej wybrano do analiz szczegółowych użytki zielone zlokalizowane na glebie mułowo-murszowej (typ – gleby murszowe) i mineralno-murszowej (typ – gleby murszowate). Charakteryzują się one słabo kwaśnym odczynem, znaczną zawartością materii organicznej, korzystnym stosunkiem C:N, bardzo niską zawartością rozpuszczalnego w HCl, o stężeniu $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$, P i K oraz od niskiej do średniej – Mg i podwyższoną zawartością siarki, sodu, a także podwyższonym zasoleniem. Zasolenie w wierzchniej warstwie gleby mułowo-murszowej wynosiło od 3,36 do $13,80 \text{ g NaCl dm}^{-3}$, a gleby mineralno-murszowej 8,40 do $14,64 \text{ g NaCl dm}^{-3}$ [7].

Analizowany teren znajduje się w bezpośrednim sąsiedztwie rzeki Regi. Specyficzne zbiorowiska roślinne, z udziałem halofilów, wykształciły się pod wpływem zasolonej wody, która przenika w głąb łąki w wyniku tzw. cofki. Wiosną na tym terenie występują zalewy powierzchniowe. W terminie zbioru pierwszego pokosu (termin pobierania prób) poziom wody gruntowej układał się na głębokości 50 do 60 cm na glebie mułowo-murszowej i od 30 do 50 cm na glebie mineralno-murszowej.

Na wydzielonych powierzchniach pobierano w terminie zbioru I pokosu próby roślinne do analiz florystycznych runi, wykonywanych metodą botaniczno-wagową. Wartość użytkową runi poszczególnych zbiorowisk określono na podstawie liczb wartości użytkowej (Lwu) [5], a walory przyrodnicze według liczb waloryzacyjnych (Lwp) [8].

3. Wyniki badań

Badaniami objęto użytki zielone porośnięte roślinnością łąkowo-pastwiskową, od kilku lat wyłączone z użytkowania rolniczego. Ogólnie na analizowanych powierzchniach dominowały trawy, a wśród nich: *Agrostis stolonifera*, *Poa pratensis*, *Festuca rubra*, *Poa trivialis* oraz *Glyceria fluitans*. Wśród halofitów wyróżnił się *Juncus gerardi*.

Rozmieszczenie zbiorowisk zależało od warunków siedliskowych. O dużej zależności charakteru zbiorowiska roślinnego od warunków siedliskowych świadczą badania przeprowadzone na Wyspie Karsiborska Kępa [11, 13] oraz rezerwatu częściowego roślinności solniskowej „Władysławowo” [3].

Skład florystyczny runi, ukształtowanej na glebie mułowo-murszowej, przedstawiono w tabeli 1. Na tym obiekcie stwierdzono 32 gatunki roślin, z czego 11 gatunków należało do grupy traw, 15 gatunków do grupy ziół i chwastów, 5 do turzyc i sitów oraz 1 gatunek z roślin motylkowych. W runi tego obiektu odnotowano 4 gatunki halofilów, są to: *Juncus gerardi*, *Plantago maritima*, *Triglochin palustre*, *Triglochin maritimum*. We wszystkich trzech

latach badań największy udział w masie runi stanowiły trawy. Na drugim miejscu uplasowały się turzycy i sity. Najmniejszy udział stanowiły rośliny motylkowate, reprezentowane tylko przez jeden gatunek – *Trifolium repens*. W roku 2003, charakteryzującym się najmniejszą ilością opadów, kształtowało się zbiorowisko typu *Agrostis stolonifera* 28,0% runi. W 2004 r., w którym wystąpiły największe opady, zwiększył się do 41,9% runi udział dominanta *Agrostis stolonifera*. W roku 2005, o średnich opadach dominującym gatunkiem była *Poa pratensis* 21,1%, ze znacznym udziałem *Poa trivialis* 19,0%. Wraz ze wzrostem warunków wilgotnościowych zwiększał się w runi udział traw, natomiast zmniejszał się turzyc i sitów oraz ziół i chwastów. Analizując występowanie gatunków w poszczególnych latach stwierdzono, że tylko pięć gatunków *Trifolium repens*, *Glyceria fluitans*, *Agrostis stolonifera*, *Carex nigra*, i *Potentilla anserina* występowało we wszystkich latach.

Na glebie mineralno-murszowej stwierdzono 38 gatunków roślin, w tym 12 gatunków traw, 11 gatunków z grupy turzycy i sity, 1 gatunek z grypy roślin motylkowatych oraz 14 gatunków z grupy zióła i chwasty (tab. 1). Na tej glebie w roku 2003, o najmniejszych opadach, kształtowało się zbiorowisko typu *Juncus gerardi*, ze znacznym udziałem *Festuca rubra* (22,0% runi) i *Agrostis stolonifera* (11,0%). Ze słonorośli, obok dominanta, wystąpiły *Glaux maritima*. W warunkach największych opadów (2004 rok), z analizowanych lat, stwierdzono zbiorowisko *Carex appropinquata* z *Festuca rubra*. W zbiorowisku tym turzycy i sity stanowiły aż 55,6% runi ogólnej. Ze słonorośli występował *Glaux maritima*. W roku 2005, charakteryzującym się przeciętną ilością opadów, szatę roślinną zdominowała *Festuca rubra*. W tych warunkach stwierdzono najwięcej gatunków traw, które łącznie stanowiły 67,8% runi. Udział turzyc i sitów wynosił 11,6%, a rośliny motylkowate, reprezentowane przez *Trifolium repens* 8,6%. Halofity, z następującymi gatunkami: *Juncus gerardi*, *Triglochin maritima*, *Glaux maritima*, stanowiły 6,1% runi.

Tabela 1. Skład florystyczny runi łąkowej (%)

Table 1. Floristic composition (%) of sward meadows

Gatunki	Gleba mułowo-murszowa			Gleba mineralno-murszowa		
	Lata			Lata		
	2003	2004	2005	2003	2004	2005
<i>Agropyron repens</i>	–	7,4	–	–	–	0,4
<i>Agrostis stolonifera</i>	28,0	41,9	15,0	11,0	3,9	4,0
<i>Alopecurus ganiculatus</i>	6,0	6,8	–	–	–	2,1
<i>Deschampsia caespitosa</i>	3,0	–	8,4	–	2,5	0,2
<i>Festuca pratensis</i>	–	–	–	–	–	6,5

Tabela 1. cd.

Table 1. cont.

<i>Festuca rubra</i>	1,0	–	4,6	22,0	16,6	42,2
<i>Glyceria fluitans</i>	19,0	15,3	10,0	1,0	–	2,5
<i>Glyceria maxima</i>	–	–	0,1	–	–	–
<i>Holcus lanatus</i>	–	–	–	–	3,7	–
<i>Phalaris arundinacea</i>	–	10,8	–	–	–	0,4
<i>Phleum pratense</i>	–	–	6,0	–	–	–
<i>Phragmites australis</i>	–	–	–	–	–	6,3
<i>Poa pratensis</i>	–	–	21,1	–	–	1,6
<i>Poa trivialis</i>	1,0	–	19,0	0,6	–	1,6
RAZEM TRAWY	58,0	82,2	84,2	34,6	26,7	67,8
<i>Carex appropinquata</i>	–	–	–	–	16,7	–
<i>Carex disticha</i>	–	6,5	–	–	16,3	–
<i>Carex flacca</i>	–	–	–	–	2,1	–
<i>Carex gracilis</i>	9,0	–	–	–	–	–
<i>Carex nigra</i>	7,0	2,4	2,2	11,0	–	–
<i>Carex panicea</i>	–	–	–	–	–	1,7
<i>Carex ripara</i>	–	–	–	–	1,5	–
<i>Carex vulpina</i>	–	–	–	–	–	1,7
<i>Eleocharis palustris</i>	16,0	–	0,1	8,0	8,5	6,5
<i>Juncus articulatus</i>	–	–	–	–	10,5	–
<i>Juncus conglomeratus</i>	–	–	–	–	–	0,4
<i>Juncus gerardi</i>	–	1,8	1,1	36,5	–	1,3
RAZEM TURZYCE I SITY	32,0	10,7	3,4	55,5	55,6	11,6
<i>Trifolium repens</i>	0,1	0,6	1,0	0,3	1,3	8,6
RAZEM ROŚLINY MOTYLKOWATE	0,1	0,6	1,0	0,3	1,3	8,6
<i>Caltha palustris</i>	0,1	–	–	–	–	–
<i>Cerastium an/ense</i>	–	3,6	–	–	0,5	–
<i>Cirsium arvense</i>	–	–	1,0	–	–	–
<i>Cirsium palustre</i>	–	–	–	–	0,9	–
<i>Galiom palustre</i>	–	–	–	–	0,2	–
<i>Glaux maritima</i>	–	–	–	4,0	3,9	3,6
<i>Leontodon autumnalis</i>	0,1	–	–	–	–	–
<i>Leontodon hispidus</i>	–	–	–	–	0,9	–
<i>Lychnis fios-cuculi</i>	0,1	–	2,3	–	–	–
<i>Lysimachia nummularia</i>	–	–	–	0,3	–	–
<i>Plantago major</i>	–	–	–	–	0,4	–
<i>Plantago maritima</i>	–	–	2,3	–	–	–
<i>Plantago media</i>	0,1	–	–	–	–	–

Tabela 1. cd.
Table 1. cont.

<i>Plantago winteri</i>	–	–	–	0,2	–	–
<i>Polygonum bistorta</i>	–	–	–	–	0,2	–
<i>Potentilla anserina</i>	3,0	1,6	1,9	5,0	8,5	6,6
<i>Ranunculus acer</i>	–	0,7	0,7	–	–	–
<i>Ranunculus flammula</i>	0,7	–	1,4	–	–	–
<i>Ranunculus repens</i>	–	–	0,1	–	–	–
<i>Rumex crispus</i>	–	–	–	0,1	–	–
<i>Rumex acetosa</i>	–	–	1,6	–	–	–
<i>Senecio vulgaris</i>	–	–	0,1	–	–	0,6
<i>Triglochin maritimum</i>	5,8	–	–	–	–	1,2
<i>Triglochin palustre</i>	–	0,6	–	–	–	–
<i>Varinica chamaedrys</i>	–	–	–	–	0,9	–
RAZEM ZIOŁA I CHWASTY	9,9	6,5	11,4	9,6	16,4	12,0

Uogólniając uzyskane wyniki, obrazujące strukturę szaty roślinnej stwierdzonych zbiorowisk, należy stwierdzić, że łąki przymorskich, z udziałem halofilów, charakteryzują się udziałem traw, w tym *Agrostis stolonifera* i *Festuca rubra*. Z roślin motylkowatych powszechnie, chociaż w małych ilościach, wystąpiła *Trifolium repens*. W grupie turzyc dominowała *Carex nigra* i *Eleocharis palustris*, a w grupie zioła i chwasty – *Potentilla anserina*. Wśród halofilów należy wyróżnić *Juncus gerardi* i *Glaux maritima*.

Występujące zbiorowiska roślinne przedstawiają mierną wartość użytkową runi na glebie mułowo-murszowej i od ubogiej do miernej na glebie mineralno-murszowej. Jeżeli chodzi o walory przyrodnicze, to ocenione one zostały jako umiarkowanie duże na glebie mułowo-murszowej i od umiarkowanie średnich do dużych – na glebie mineralno-murszowej. O znaczących walorach użytkowych i przyrodniczych słonaw informuje wielu autorów [1, 4, 10, 11].

Tabela 2. Wartość użytkowa (Lwu) i walory przyrodnicze (Lwp) badanych zbiorowisk
Table 2. Utilitarian (Lwu) and nature value value (Lwp) of plant communities

Gleba	Lata					
	2003		2004		2005	
	Lwu	Lwp	Lwu	Lwp	Lwu	Lwp
mułowo-murszowa	mierna	umiarkowanie duże	mierna	umiarkowanie duże	mierna	umiarkowanie duże
mineralno-murszowa	uboga	średnio umiarkowane	uboga	średnio umiarkowane	mierna	duże

4. Wnioski

1. Zróżnicowane warunki siedliskowe na analizowanym terenie miały istotny wpływ na charakter szaty roślinnej, a mianowicie na glebie mułowotorfowej ukształtowały się zbiorowiska roślinne typu *Agrostis stolonifera* oraz *Poa pratensis* z *Poa trivialis*, a na glebie mineralno-murszowej zbiorowiska typu *Juncus gerardi*, *Carex appropinquata*, z *Festuca rubra* oraz *Festuca rubra*.
2. Występujące zbiorowiska roślinne charakteryzowały się zbliżoną wartością użytkową – od ubogiej do miernej i podobnymi walorami przyrodniczymi – umiarkowanie dużymi.
3. Obecność małej ilości gatunków słonolubnych (*Juncus gerardi*, *Triglochin maritima*, *Glaux maritima*, *Triglochin palustre*, *Plantago maritima*) uzasadnia utrzymanie ekstensywnej gospodarki pastwiskowej lub kośno-pastwiskowej, co zapewni ochronę czynną halofilów, przy jednoczesnym pozyskiwaniu paszy.

Literatura

1. **Bosiacka B.**: *Zagrożona roślinność solniskowa w granicach miasta Kołobrzeg*. Chrońmy przyrodę ojczystą, 55, 4, 1999.
2. **Czubiński Z.**: *Zagadnienia geobotaniczne Pomorza*, Badania fizjograficzne nad Pol. Zach., 4, 1951.
3. **Czyż H., Niedźwiecki E., Trzaskoś M., Michalkiewicz J.**: *Charakterystyka zbiorowisk roślinnych ukształtowanych w warunkach oddziaływania wód słonych*. Roczn. Akad. Rol. W Poznaniu, CCCXLII, 23, 63-72, 2002.
4. **Czyż H., Kitczak T., Trzaskoś M.**: *Floristic composition, natura and practical value of plant cover with the participation of halophyte in the Rega river Halley*. W: *Salt grasslands and coastal meadows*, (pod redakcją Henryka Czyża), Wyd. AR w Szczecinie, 85-90, 2006. In: „Salt grasslands and coastal meadows” 103-108, 2006.
5. **Filipek J.**: *Projekt kwalifikacji roślin łąkowych i pastwiskowych na podstawie liczb wartości użytkowej*. Post. Nauk Rol. 4, 59-68, 1973.
6. **Kulesza W.**: *Zarys stosunków fitogeograficznych i fitosocjologicznych nad Polskim morzem*. Bad. Geogr., 14, 43-63, 1934.
7. **Niedźwiecki E., Wojcieszczuk T., Malinowski R., Meller E., Szewa E.**: *Chemical properties of silos of the Rega river valley in the vicinity of Włodarka under the meadow vegetation with the participation of halophytes*. W: „Salt grasslands and coastal meadows”, (pod redakcją Henryka Czyża), Wyd. AR w Szczecinie, 85-90, 2006.
8. **Oświt J.**: *Metoda przyrodniczej waloryzacji mokradeł i wyniki jej zastosowania na wybranych obiektach*. IMUZ Falenty, 3-32, 2000.

9. **Piotrowska H.:** *Z badań nad roślinnością halofilną Wysp Wolin i Uznam*. Przyroda Polski Zachodniej, 1/ 2, 1957.
10. **Piotrowska H.:** *Nadmorskie zespoły solniskowe w Polsce i problemy ich ochrony*. Ochrona Przyrody, 39, 1974.
11. **Sagin P.:** *Cenne składniki szaty roślinnej Karsiborskiej Kępy (Wsteczna Delta Świny) i problemy ich ochrony*. Folia Univ. Agric. Stetin. 197 (75), 283-287, 1999.
12. **Szafer W.:** *Szata roślinna Polski*. Tom 1; Państwowe Wyd. Naukowe, Warszawa, 309-317, 1972.
13. **Trzaskoś M., Czyż H., Jakubowski P.:** *Floristic composition of sward depending on soil water conditions*. Fol. Univ. Agric. Stetin. 203 Agricultura (80), 59-66, 1999.

Floristic, Utilitary And Natural Values of Salt-Grasslands on the Sea Coast

Abstract

Halophilic communities are significantly rare in Poland, not only in the inland areas, but also coastal, although the flora of halophyte species of our country is widely represented. Usually those communities cover extensive, flat deluvial depressions, with pH about 7, located at the mouths of slowly flowing rivers: Świna, Dziwna, Rega, Reda and Wisła [6, 9]. The most developed communities, with participation of halophyte flora, are located on Wolin and Uznam islands, at Rega mouth and at Pucka Bay [2].

The studies were carried out in years 2003-2005 on grasslands in the mouth of Rega River about 2 km from the Baltic Sea coast. The studied grasslands were situated on mud-mursh and mineral-mursh soil. The samples of plants were taken during the first cut and analysed by weight. During taking the samples the level of ground water was on 50-60 cm in mud-mursh soil and 30-50 cm in mineral-mursh soil. These kinds of soil are described as slightly sour, with very low content of: dissolvable HCl (in concentration $0.5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), P, K; from low to medium content of Mg; higher content of: S, Na and salinity.

The utility value of the sward was assessed on basis of the utility value numbers (Lwu) [5], and natural value was evaluated using the valorization numbers (Lwp) [8].

Varied conditions of habitat on the analysed area had a critical influence on the structure of plant cover, namely there developed communities of *Agrostis stolonifera* and *Poa pratensis* with *Poa trivialis* on mud-mursh soil, and communities of *Juncus Gerardi* and *Carex appropinquata* with *Festuca rubra* and *Festuca rubra* on mineral-mursh soil. These communities were qualified as approximate utility value (from poor to mediocre) and as moderate great natural value.

Because of the large participation of halophyte species (*Juncus gerardi*, *Triglochin maritima*, *Glaux maritima*, *Triglochin palustre*, *Plantago maritima*) in the studied sward, it is very important to keep extensive management as mowing and grazing which would actively protect the halophytes as well as give fodder.

Efektywność usuwania substancji tłuszczowych w układzie oczyszczania ścieków miejskich

*Adam Boguski
Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

Tłuszcze pełnią wiele ważnych funkcji w żywych organizmach [1-3], ale są również przyczyną niekorzystnych zjawisk w środowisku przyrodniczym oraz w układach oczyszczania ścieków.

W układach oczyszczania ścieków miejskich przyjęto pewne kanony. Zakłada się, że substancje tłuszczowe i olejowe w dużym stopniu usuwane są przy pomocy procesów fizycznych realizowanych w mechanicznym stopniu oczyszczania [4]. Natomiast pozostała ilość tłuszczów i olejów ulega degradacji w urządzeniach biologicznego stopnia oczyszczania.

W rzeczywistości skuteczność usuwania tłuszczów i olejów ze ścieków w urządzeniach stopnia mechanicznego jest niewystarczająca. Jest to spowodowane między innymi tym, że znaczna ilość tego typu substancji dopływa do oczyszczalni w formie emulsji i przedostaje się do biologicznej części oczyszczalni [5]. Ponadto należy zwrócić uwagę, że w urządzeniach mechanicznego stopnia oczyszczania następuje tylko wydzielanie tłuszczów i olejów ze ścieków, zaś ich bezpieczna utylizacja jest w praktyce kłopotliwa i najczęściej wymaga zastosowania procesów biologicznych lub chemicznych.

Dla skutecznej biodegradacji substancji tłuszczowych wymagany jest długi czas reakcji lub wysoka temperatura, zapewniająca szybką hydrolizę lipidów [5]. Parametry pracy klasycznych urządzeń osadu czynnego, stanowiących stopień oczyszczania biologicznego w większości miejskich oczyszczalni, nie spełniają tych wymogów. Dlatego istnieje prawdopodobieństwo, że substancje tłuszczowe i olejowe nie ulegają biodegradacji lub ulegają tylko częściowej biodegradacji w klasycznych układach oczyszczania ścieków miejskich, co

może powodować odprowadzanie znacznych ilości tego typu substancji do odbiorników ścieków oczyszczonych.

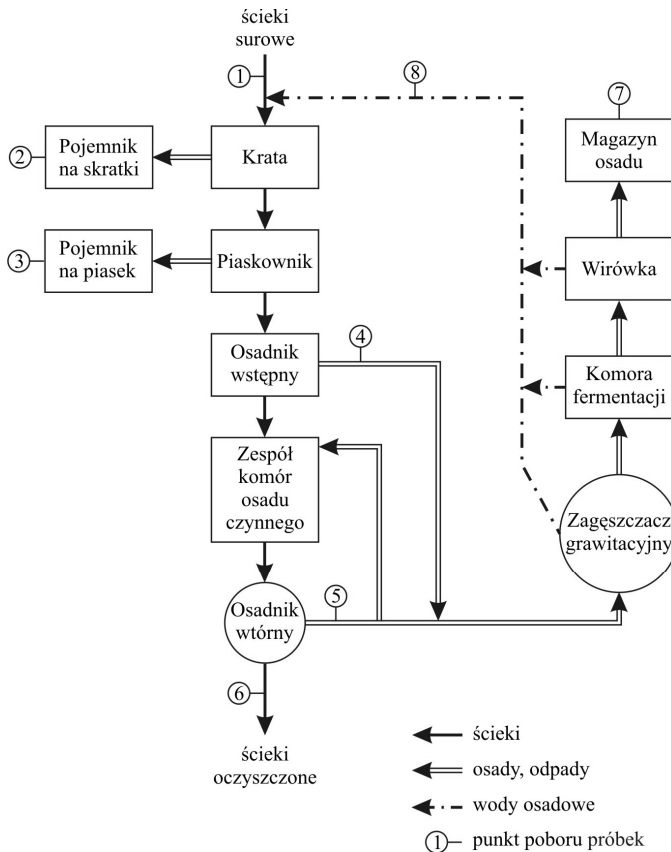
Odpywające z oczyszczalni substancje tłuszczowe i olejowe tworzą cienką, przezroczystą błonę na powierzchni wody i roślin wodnych, która ogranicza wymianę gazów, zakłócając tym samym funkcjonowanie ekosystemów wodnych [6]. W przypadku odprowadzania ścieków do ziemi następuje kolmatacja porów glebowych i znaczne ograniczenie aktywności mikroorganizmów aerobowych.

Oprócz negatywnego wpływu na odbiorniki ścieków, dopływające w strumieniu ścieków surowych tłuszcze i oleje są powodem zakłóceń technologicznych i problemów eksploatacyjnych w oczyszczalniach ścieków. Poważny problem stanowi osad pływający w komorach osadu czynnego. Ustalono, że osad pływający powstaje między innymi na skutek dopływu do komór tłuszczów, które sprzyjają rozwojowi niektórych rodzajów bakterii nitkowatych, np. *Actinomyces* (*Nocardia*), *Microthrix parvicella* [6-8]. Jednocześnie wiadomo, że niektóre bakterie, np. *Nostocoida limicola*, wytwarzają lipidy i inne substancje hydrofobowe na powierzchni swoich komórek, co sprzyja tworzeniu się osadu pływającego [8]. Nieco innym problemem jest występowanie osadu pływającego na powierzchni zwierciadła ścieków w osadnikach wtórnych. Jest to związane z przedostawaniem się osadu pływającego z komór osadu czynnego, ale również z tzw. biologiczną deemulgacją. Emulgatory ulegają biodegradacji w komorach osadu czynnego [9] i w efekcie następuje wypływanie na powierzchnię zwierciadła ścieków w osadniku wtórnym tłuszczów i olejów, które wcześniej występowały w formie emulsji. Ponadto odpywające ze stopnia biologicznego substancje tłuszczowe i olejowe przyczyniają się do kolmatacji filtrów, wymienniczy jonowych oraz pogorszenia pracy innych urządzeń stosowanych w dalszych stopniach oczyszczania ścieków.

W obowiązujących w Polsce przepisach dotyczących odprowadzania ścieków do środowiska [10] określono dopuszczalne stężenie substancji ekstrahujących się eterem naftowych (50 mg/dm^3), ale wartość ta dotyczy ścieków przemysłowych. Rutynowo kontrolowanym wskaźnikiem w oczyszczonych ściekach miejskich jest ChZT_{Cr} . Wskaźnik ten oprócz innych związków organicznych wyraża również zawartość tłuszczów i olejów. W większości miejskich oczyszczalni ścieków wartość ChZT_{Cr} ścieków oczyszczonych nie przekracza dopuszczalnych wartości, dlatego problemowi tłuszczów w strumieniu ścieków miejskich poświęca się zbyt mało uwagi.

2. Cel, zakres i metodyka badań

Celem przeprowadzonych badań było określenie skuteczności usuwania tłuszczów i olejów w miejskiej oczyszczalni ścieków. Na rys. 1 przedstawiono uproszczony schemat technologiczny analizowanej oczyszczalni wraz z punktami poboru próbek do badań.



Rys. 1. Uproszczony schemat technologiczny analizowanej oczyszczalni
Fig. 1. Simplified flow chart of the analysed sewage treatment plant

Badania prowadzono w miejskiej oczyszczalni o średnim przepływie ścieków 26000 m³/d. Przeprowadzono 7 serii badań. W każdej serii badań oszacowano dobowe ładunki zanieczyszczeń tłuszczowych i olejowych w strumieniu ścieków surowych i oczyszczonych oraz w odpadach i osadach powstających w procesie oczyszczania ścieków. Ładunki w strumieniu ścieków suro-

wych i oczyszczonych określano na podstawie uśrednianych próbek całodobowych, ładunki w strumieniu osadów na podstawie trzech próbek pobieranych z każdego analizowanego strumienia osadów, a ładunki w odpadach na podstawie przygotowanych prób reprezentatywnych. Ładunki substancji tłuszczowych i olejowych w wodach osadowych określano na podstawie pojedynczych próbek pobieranych w czasie odprowadzania wód nadosadowych z zagęszczaczy i otwartej komory fermentacji (WKFo) oraz odcieków z wirówek.

Zawartość substancji tłuszczowych i olejowych określano metodą półmikroekstrakcji w aparacie Soxhleta z wykorzystaniem eteru naftowego.

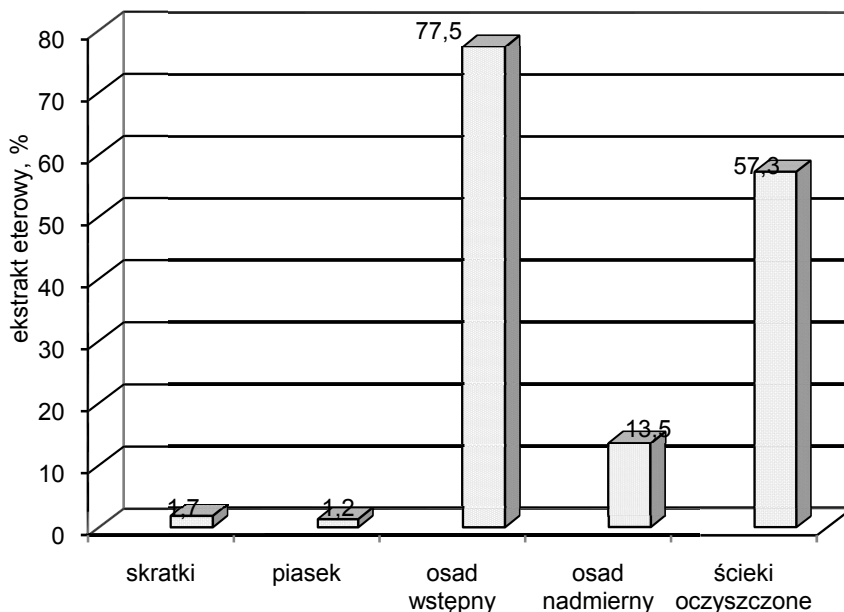
3. Omówienie wyników badań

Analizując wyniki przeprowadzonych badań (tab. 1, rys. 2) można stwierdzić, że średnia efektywność usuwania substancji tłuszczowych i olejowych ze ścieków wynosiła 42,7%. Największy ładunek wspomnianych substancji był usuwany wraz z osadem wstępnym. Znaczące, aczkolwiek mniejsze, ilości substancji tłuszczowych i olejowych były usuwane w strumieniu osadu nadmiernego. Natomiast wraz ze skratkami i piaskiem usuwano niewielkie ładunki tłuszczów i olejów, w porównaniu do strumieni osadowych. Uzyskane wyniki wskazują, że dobowe ładunki substancji tłuszczowych i olejowych zawarte w odpadach i osadach oraz w oczyszczonych ściekach łącznie przewyższały o około 50% dobowy ładunek tych substancji zawarty w strumieniu ścieków surowych. Wynika to z faktu, że do ciągu ściekowego zwracane są wody osadowe niosące znaczny ładunek substancji tłuszczowych i olejowych.

Tabela 1. Dobowy ładunek substancji ekstrahujących się eterem naftowym

Table 1. Day loadings of substances extractable with petroleum ether

Rodzaj medium	Dobowy ładunek substancji ekstrahujących się eterem naftowym, kg/d			
	średni	minimum	maksimum	odchyl. stand.
ścieki surowe	2204,56	1335,89	5198,83	1345,31
skratki	37,53	6,02	69,04	20,46
piasek	27,01	3,02	44,92	15,63
osad wstępny	1708,80	1478,90	1987,80	168,13
osad nadmierny	298,12	156,26	439,98	89,69
ścieki oczyszczone	1262,26	370,55	4618,25	1509,82
osad odwodniony	369,06	297,20	436,50	53,39
wody osadowe	1005,54	679,40	1502,80	279,26



Rys. 2. Procentowy udział substancji ekstrahujących się eterem naftowym w odpadach wydzielanych ze ścieków oraz w ściekach oczyszczonych w odniesieniu do zawartości w strumieniu ścieków surowych

Fig. 2. Percentage share of substances extractable with petroleum ether in wastes separated from sewage and treated sewage in relation to their content of raw sewage

Porównanie średnich wartości dobowych ładunków tłuszczów i olejów wprowadzanych z osadem wstępnym i osadem nadmiernym do urządzeń gospodarki osadowej ze średnimi dobowymi ładunkami w osadzie odwodnionym oraz w wodach osadowych wskazuje na znaczący ubytek tłuszczów i olejów (31,5%) w trakcie przeróbki osadu (tab. 1, rys 3). Prawdopodobnie ubytek ten był wynikiem mikrobiologicznego rozkładu w komorze fermentacji. Jednocześnie widać, że 50% dobowej ilości substancji tłuszczowych i olejowych doprowadzanych do ciągu osadowego powraca do ciągu ściekowego wraz z wodami osadowymi.

Bilans zanieczyszczeń tłuszczowych (tab. 2, rys. 3) wskazuje, że w ciągu ściekowym nie następuje biodegradacja tłuszczów i olejów. Różnica między średnimi ładunkami substancji tłuszczowych i olejowych doprowadzanych i odprowadzanych z układu wynosiła 3,9% jest to wartość mniejsza od dopuszczalnego błędu stosowanej metody analitycznej, dlatego można uznać, że ładunki analizowanych substancji w zestawionych strumieniach ścieków, odpa-

dów i osadów bilansują się. Większość bakterii ma zdolności rozkładu tłuszczów i olejów [11], jednak słaba rozpuszczalność tych substancji w temperaturze otoczenia ogranicza szybkość ich rozkładu [5,6].

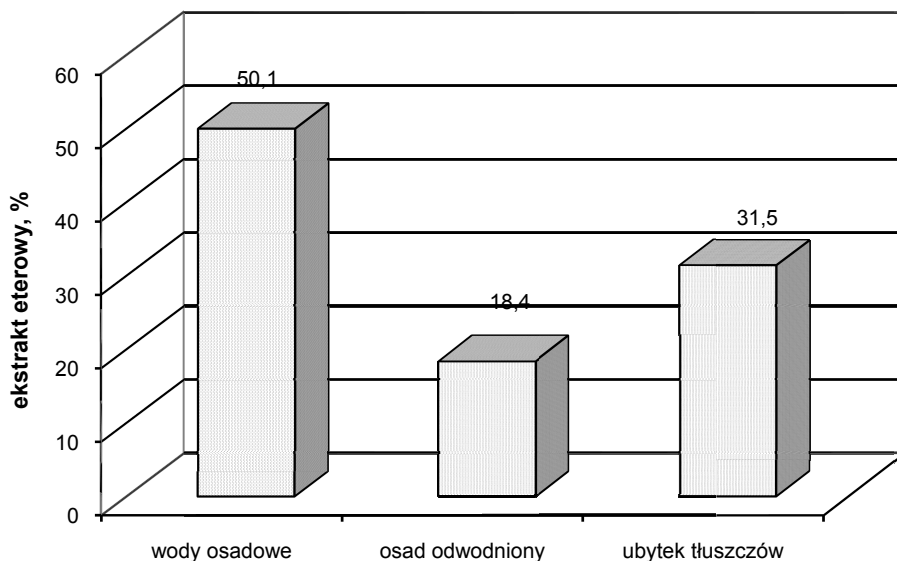
Wykazany brak skutecznego rozkładu analizowanych substancji w biologicznej części oczyszczalni można tłumaczyć tym, że czas biodegradacji tłuszczów i olejów przez mikroorganizmy osadu czynnego jest dłuższy od czasu hydraulicznego zatrzymania mieszaniny ścieków i osadu czynnego w biologicznym stopniu oczyszczania. Prawdopodobnie zachodzi tylko sorpcja tłuszczów i olejów na kłaczkach osadu czynnego i ich usunięcie w strumieniu osadu nadmiernego, podobnie jak w przypadku biologicznie nierozkładalnych, nierozpuszczonych związków organicznych [12]. Efektywną biosorpcję lipidów przy znikomej ich degradacji odnotowano podczas badań nad oczyszczaniem emulsji mlecznej w procesie beztlenowego osadu granulowanego [13].

Tabela 2. Bilans substancji ekstrahujących się eterem naftowym wprowadzanych i usuwanych z ciągu ściekowego

Table 2. Balance of substances extractable with petroleum ether introduced and removed from sewage treatment line

Dopływ		Usunięcie/odpływ	
Ścieki/wody os.	Ładunek, kg/d	Ścieki/odpady	Ładunek, kg/d
ścieki surowe	2204,56	skratki	37,53
wody osadowe	1005,54	piasek	27,01
		osad wstępny	1708,80
		osad nadmierny	298,12
		ścieki oczyszczone	1262,26
Suma	3210,10	Suma	3333,72

Podsumowując uzyskane wyniki można stwierdzić, że zmniejszenie zawartości substancji tłuszczowych i olejowych w oczyszczonych ściekach odprowadzanych z miejskich oczyszczalni można realizować poprzez usuwanie tego typu substancji z wód osadowych recyrkulowanych do ciągu ściekowego.



Rys. 3. Alokacja i rozkład substancji ekstrahujących się eterem naftowym w urządzeniach gospodarki osadowej wyrażone w odniesieniu do zawartości w strumieniu osadów mieszanych (wstępny i nadmierny)

Fig. 3. Allocation and decay of substances extractable with petroleum ether in sludge treatment line in relation to the content in mixed sludge stream (preliminary and surplus sludge)

Od dawna stosuje się sposób zmniejszania ilości tłuszczów i olejów w ściekach miejskich poprzez ich usuwanie „u źródła”, przed wprowadzeniem ścieków do kanalizacji miejskiej [14]. Jest to rozwiązanie słuszne, ale w praktyce często nie zapewnia skutecznej eliminacji wspomnianych substancji ze względu na ograniczoną sprawność odtłuszczaczy i odolejaczy stosowanych w zakładach przemysłowych odprowadzających znaczne ilości tłuszczów i olejów, między innymi w formie zemulgowanej. Ponadto ze względów sanitarnych kłopotliwa jest eksploatacja odtłuszczaczy w obiektach gastronomicznych i dlatego często nie stosuje się takich urządzeń w restauracjach, małych jadalniach i tym podobnych obiektach. Natomiast ograniczenie ilości tłuszczów i olejów wprowadzanych do kanalizacji z gospodarstw domowych jest praktycznie nierealne. Dlatego istnieje potrzeba analizy układów stosowanych do oczyszczania ścieków miejskich pod względem możliwości zwiększenia efektywności usuwania substancji tłuszczowych i olejowych.

4. Wnioski

1. Efektywność usuwania substancji tłuszczowych i olejowych ze ścieków w analizowanej miejskiej oczyszczalni o klasycznym układzie technologicznym wynosi około 40%,
2. Największe ładunki tłuszczów i olejów są usuwane wraz z osadem wstępnym i nadmiernym,
3. Około 50% usuwanych wraz z osadami tłuszczów i olejów powraca do ciągu ściekowego wraz z wodami osadowymi,
4. Degradacja substancji tłuszczowych zachodzi w komorze fermentacji a nie w ciągu ściekowym.

Literatura

1. **Gomółka E., Szaynok A.:** *Chemia wody i powietrza*. Wydanie IV. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1997.
2. **Czerwiński W.:** *Fizjologia roślin*. Wydanie piąte, PWN, Warszawa 1981.
3. **Ewy Z.:** *Zarys fizjologii zwierząt*. Wydanie piąte, PWN. Warszawa 1980.
4. **Cywiński B., Gdula S., Kempa E., Kurbiel J., Ploszański H.:** *Oczyszczanie ścieków miejskich. Podstawy technologiczne i projektowanie oczyszczalni*. tom 1. Arkady. Warszawa 1972.
5. **Becker P., Köster D., Popov M. N., Markossian S., Antranikian G., Märkl H.:** *The biodegradation of olive oil and the treatment of lipid-rich wool scouring wastewater under aerobic thermophilic conditions*. Water Research, 33, (3): 653-660, 1999.
6. *Wastewater Engineering. Treatment and Reuse*. Fourth Edition, Metcalf & Eddy, International Edition, Boston 2003.
7. **Frigon D., Guthrie R. M., Bachman G. T., Royer J., Bailey B., Raskin L.:** *Long-term analysis of a full-scale activated sludge wastewater treatment system exhibiting seasonal biological foaming*. Water Research, 40, (5): 990-1008, 2006.
8. **Lemmer H.:** *Przyczyny powstawania i zwalczania osadu spęczniałego*. Cykl monografii ATV. Wydawnictwo Seidel-Przywecki. Szczecin 2000.
9. **Mohan P. K., Nakhla G., Yanful E. K.:** *Biokinetics of biodegradation of surfactants under aerobic, anoxic and anaerobic conditions*. Water Research, 40, (3): 533-540, 2006.
10. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Dz. U. Nr 137 poz. 984.
11. **Mudryk Z.:** *Mikroflora bakteryjna*. Rozdział w pracy zbiorowej „*Jezioro Gardno*”. Pomorska Akademia Pedagogiczna w Słupsku. Słupsk, 65-68, 2003.
12. **Szetela R., Dymaczewski Z.:** *Modyfikacja obecnej postaci modelu osadu czynnego ASM 2d*. Ochrona Środowiska, 1(84): 3-8, 2002.

13. **Putruy R., Lettinga G.:** *Digestion of a milk-fat emulsion*. Bioresource Technology, 61, (2): 141-149, 1997.
14. **Koziorowski B.:** *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*. WNT. Warszawa 1980.

Efficiency of Grease Substances Removal in a Municipal Sewage Treatment Plant

Abstract

Development of civilization brought about the excessive amounts of grease in certain places, like in case of other compounds essential in biosphere, what is the reason of disadvantageous phenomena in natural environment. The significant source of grease substances is wastewater. The wastewater treatment standards worked out in the past do not assure the appropriate protection of wastewater receivers from excessive inflow of grease substances. Regarding this fact more attention should be paid to lipids removal in municipal sewage treatment plants, although Polish regulations do not force such action. Apart from influencing wastewater receivers fats and oils contained in raw wastewater stream cause technological disturbances and operational problems in the treatment plants. One of the most serious problems in activated sludge systems is rising sludge.

For determination of grease and oil removal efficiency the mentioned substances content was analysed in raw and treated sewage streams, wastes and sludges from municipal sewage treatment plant with classical technological system. Grease and oil concentration was determined by Soxhlet extraction with petroleum ether.

Obtained results show that average grease substances removal was 42.7%. The biggest loading of the substances was removed with primary sludge. Significant, but lower amounts of grease and oil were removed in waste activated sludge stream. More-over 31.3% loss of grease and oil was found during the sludge treatment. Probably it was the effect of microbiological degradation in the digestion tank. It was also found that 50% of day loading of grease substances, introduced to sludge treatment line was returned with sludge waters to raw sewage inflow. The balance of obtained results shows there is no grease and oil degradation in wastewater treatment line. Too short hydraulic retention time of wastewater and activated sludge mixing in biological stage may be the reason. Probably only sorption of grease and oil on activated sludge flocks occurs and removal in waste activated sludge stream. Partial degradation occurs in sludge treatment facilities. Analyses carried out show the possibility of decrease of grease and oil substances content in municipal sewage treatment plant effluents through removal of that substances from sludge waters returning to sewage treatment line.

Wstępna ocena wpływu zbiornika Mściwojów na przepływy w rzece Wierzbiak i głębokości zwierciadła wody gruntowej w terenach przyległych

*Czesław Szafrąński, Paweł Stefanek
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań*

1. Wstęp

Polska ma najgorszy bilans wodny w Europie i dlatego też prawidłowa gospodarka wodą w naszym kraju jest podstawowym czynnikiem optymalnego rozwoju gospodarczego. Dalszy dynamiczny rozwój, zwłaszcza rolnictwa, spowoduje zwiększenie zapotrzebowania na wodę. Dlatego też niezbędne jest podjęcie szeregu zintegrowanych działań mających na celu zarówno ochronę, jak i zwiększenie zasobów wodnych [13]. Z punktu widzenia optymalnego gospodarowania zasobami wodnymi istotne znaczenie mają zbiorniki retencyjne, które pozwalają na regulację odpływu. W Polsce łączna pojemność zbiorników wynosi ponad 4 mld m³, co stanowi 6,5% odpływu rocznego [11]. Zbiorniki wykonuje się zarówno dla zaspokojenia różnych potrzeb gospodarczych, przyrodniczych i rekreacyjno-sportowych, jak również w celu ochrony przeciwpodziowej i przeciwpowodziowej.

Wyniki dotychczasowych badań przeprowadzonych przez wielu badaczy wskazują, że zbiorniki wodne wywierają znaczny wpływ na otaczające środowisko przyrodnicze [1, 2, 7, 9]. Wraz z rozpoczęciem piętrzenia wody w zbiornikach retencyjnych następowała pewna zmiana warunków hydrologicznych funkcjonowania systemów wodnych. Polegała ona na zmniejszeniu amplitudy wahań stanów wody w rzece i przepływów oraz na wzroście głębokości zwierciadła wód gruntowych i wilgotności gleb w bezpośrednim otoczeniu zbiornika [3, 6].

Poza budową dużych zbiorników retencyjnych należy podjąć działania mające na celu zwiększenie małej retencji powierzchniowej oraz retencji glebowej na terenach nieurbanizowanych. Według Kędziory [4] jednym z najefektywniejszych narzędzi jest takie kształtowanie struktury krajobrazu, które prowadzi do wzbogacenia środowiska w elementy sprzyjające gromadzeniu i ochronie wody oraz przedłużające jej przebywanie w krajobrazie. Do takich elementów należy zaliczyć piętrzenie jezior, małe zbiorniki wodne, stawy rybne, mokradła, torfowiska, łąki i lasy oraz podwyższenie głębokości zwierciadła wód gruntowych [12].

Celem pracy jest wstępna ocena wpływu zbiornika Mściwojów na regulację przepływów w rzece Wierzbiak oraz na głębokości zwierciadła wody gruntowej w terenach przyległych.

2. Metodyka badań

W pracy przedstawiono wyniki ośmiomiesięcznych badań i obserwacji terenowych prowadzonych w zlewni zbiornika retencyjnego Mściwojów. Szczegółowe badania i obserwacje terenowe rozpoczęto od lipca 2007 roku. Obejmowały one między innymi: prowadzenie codziennej rejestracji stanów wody w zbiorniku, pomiary stanów wód w ciekach zasilających zbiornik (Wierzbiak, Zimnik) oraz na jego odpływie. Pomiary te wykonywano w przekrojach wodowskazowych umieszczonych powyżej oraz poniżej zbiornika Mściwojów. W przekrojach tych zainstalowane są łaty wodowskazowe. Pomiary stanów wód na rzece Wierzbiak wykonywano w km 37+560 oraz 35+325 biegu rzeki. Pomiary stanów w Zimniku wykonywano w przekroju umieszczonym w km 0+750 biegu rzeki powyżej zbiornika Mściwojów. W celu uzyskania wyników przepływów wód skorzystano ze wzoru Manninga [10]

$$Q = \frac{1}{n} \cdot R_h^{2/3} \cdot I^{1/2} \cdot F$$

gdzie:

R_h – promień hydrauliczny,

n – współczynnik szorstkości,

I – spadek hydrauliczny,

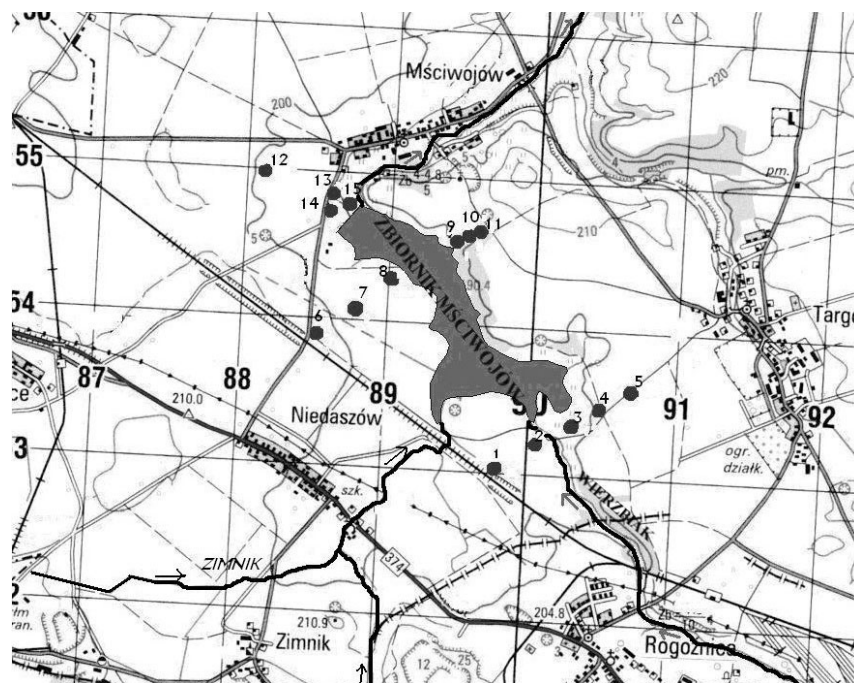
F – pole powierzchni przekroju poprzecznego koryta.

Prowadzono także okresowe pomiary głębokości zwierciadła wód gruntowych w zlewni bezpośredniej zbiornika Mściwojów z częstotliwością raz na tydzień (rysunek 1). Studzienki zostały rozmieszczone w trzech przekrojach: powyżej zbiornika (studzienki od 1 do 5), na zboczach doliny zbiornika (stu-

dzienki od 6 do 11) oraz poniżej zapory w dolinie ciek Wierzbiak (studzienki od 12 do 15). Przy wyznaczaniu tych przekrojów i lokalizacji studzienek kierowano się zasadą, aby reprezentowały one wszystkie jednostki gleb i rodzaje użytków jakie występują na danym terenie wokół zbiornika. Przebieg warunków meteorologicznych w okresie badań omówiono na podstawie danych uzyskanych ze stacji meteorologicznej w Legnicy, należącej do IMGW we Wrocławiu.

3. Charakterystyka zbiornika retencyjnego Mściwojów i jego zlewni

Zbiornik retencyjny Mściwojów jest zlokalizowany na terenie Dolnego Śląska, na rzece Wierzbiak (rys. 1). Do eksploatacji został oddany w 2000 roku. Głównym jego przeznaczeniem jest rolnicze wykorzystanie, ale pełni również funkcję przeciwpowodziową i przeciwpożarową.



Rys. 1. Lokalizacja zbiornika Mściwojów na rzece Wierzbiak

Fig. 1. Location of Mściwojów water reservoir on Wierzbiak river

Czaszę zbiornika stanowi dolina Wierzbiaka i Zimnika w obszarze zalewu powstałego w wyniku przegrodzenia zaporą ziemną w km 35+375 biegu Wierzbiaka. Długość czaszy w linii osi doliny Wierzbiaka i Zimnika w obszarze zalewu stałego i powodziowego wynosi odpowiednio 1800 m i 2250 m.

Podstawowe parametry zbiornika i zlewni rzeki Wierzbak zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Podstawowe parametry zbiornika Mściwojów i zlewni rzeki Wierzbak według projektu zbiornika Mściwojów [8].

Table 1. Basic parameters of Mściwojów water reservoir and Wierzbak river catchment according to project of Mściwojów water reservoir [8]

Parametr <i>Parameter</i>	Wartość <i>Value</i>
Maksymalna powierzchnia zalewu <i>Maximum catchment area</i>	57,07 ha
Przepływ średni niski <i>Mean low flow</i>	SNQ – 0,032 m ³ · s ⁻¹
Rzędna najwyższego poziomu piętrzenia <i>Datum of highest water lifting</i>	PPQ – 194,50 m.n.p.m
Rzędna normalnego piętrzenia <i>Datum of normal water lifting</i>	NPP – 193,35m n.p.m.
Głębokość średnia przy NPP <i>Average depth at NPP</i>	2,0 m
Głębokość maksymalna przy NPP <i>Maximum depth at NPP</i>	4,85 m
Powierzchnia zalewu przy normalnym piętrzeniu <i>Area of flooding at normal water lifting</i>	34,95 ha
Maksymalna pojemność zbiornika <i>Maximum capacity of water reservoir</i>	1,35 mln m ³
Pojemność zbiornika przy normalnym piętrzeniu <i>Water reservoir capacity at normal water lifting</i>	0,735 mln m ³
Powierzchnia zlewni w przekroju zapory zbiornika „Mściwojów” <i>Catchment area up to cross-section of Mściwojów water reservoir dam</i>	47 km ²
Długość zlewni <i>Catchment length</i>	L = 10,7 km
Średnia szerokość zlewni <i>Average catchment width</i>	l = 10,7 km
Wskaźnik rozwinięcia działu wodnego <i>Watershed unfolding indicator</i>	1,35
Średnia wysokość zlewni <i>Average catchment height</i>	265,07 m n.p.m.
Średni spadek zlewni <i>Average catchment gradient</i>	2,26%
Spadek podłużny rzeki Wierzbak <i>Longitudinal gradient of Wierzbak river</i>	0,3%

Na odcinku od zapory do ujścia Zimnika czaszę zbiornika stanowi ryna polodowcowa. Szerokość czaszy waha się od 150 do 250 m. Powyżej ujścia Zimnika szerokość doliny wzrasta do 350m. Spadki prawostronnego zbocza w przekroju zapory kształtują się około 15%, a na pozostałym terenie wahają się od 10 do 20%. Zbocze lewostronne charakteryzuje się nachyleniem od 0.6 do 1%. W górnej części czaszy zbiornika dno doliny zdecydowanie poszerza się, obejmując obydwie ciek Wierzbiak i Zimnik.

Badany teren położony jest w makroregionie Przedgórze Sudeckiego (332.1) w mezoregionie Wzgórze Strzegomskich 332.11 [5]. Zlewnia zbiornika obejmuje teren podgórski, jej powierzchnia wynosi 47 km². Czasza zbiornika znajduje się w pobliżu wsi Mściwojów (odległość od zbiornika ok. 0,2 km), Nienaszów (odl. 1,1 km) i Targoszyn (odl. 1,25 km). Są to tereny pagórkowate, użytkowane rolniczo. Spośród wymienionych miejscowości w strefie bezpośredniego oddziaływania zbiornika znajduje się wieś Mściwojów, położona poniżej zapory ziemnej. Nienaszów usytuowany jest po lewej stronie zalewu a Targoszyn po prawej – leżą one wyżej niż rzędna lustra wody zbiornika. Prawy brzeg rzeki, w przekroju zapory i w środkowej części, stanowi wysoczyzna, wzniesiona od około 5 do 10 m ponad poziomem piętrzenia. Po lewej stronie zbiornika teren łagodnie wznosi się do góry i jest użytkowany rolniczo, z przewagą gruntów ornich, gdyż są to dobre ziemie uprawne. Teren w części cofkowej zbiornika, otaczający teren stanowią przeważnie nadmiernie uwilgotnione użytki zielone. Z map glebowo-rolniczych gminy Mściwojów wynika, że na terenach użytków rolnych występują następujące jednostki typologiczne: gleby brunatne, bielcowe, czarne ziemie oraz mady. Prawie całą powierzchnię gminy zajmują użytki rolne. Gleby są urodzajne - zalicza się je do klas botanicznych II-IV.

Na terenie badań występują zasadniczo dwa poziomy wodonośne [8] Poziom zwierciadła wody gruntowej występujący na terenie dna doliny rejonu zapory i całej czaszy zbiornika związany jest z występowaniem utworów przepuszczalnych zalegających pod cienką przypowierzchniową warstwą utworów spoistych. Warstwę przepuszczalną stanowią pospółki z domieszką piaszczystych namulów organicznych, pyłów oraz pospółki gliniaste z udziałem podobnych żwirów i piasków.

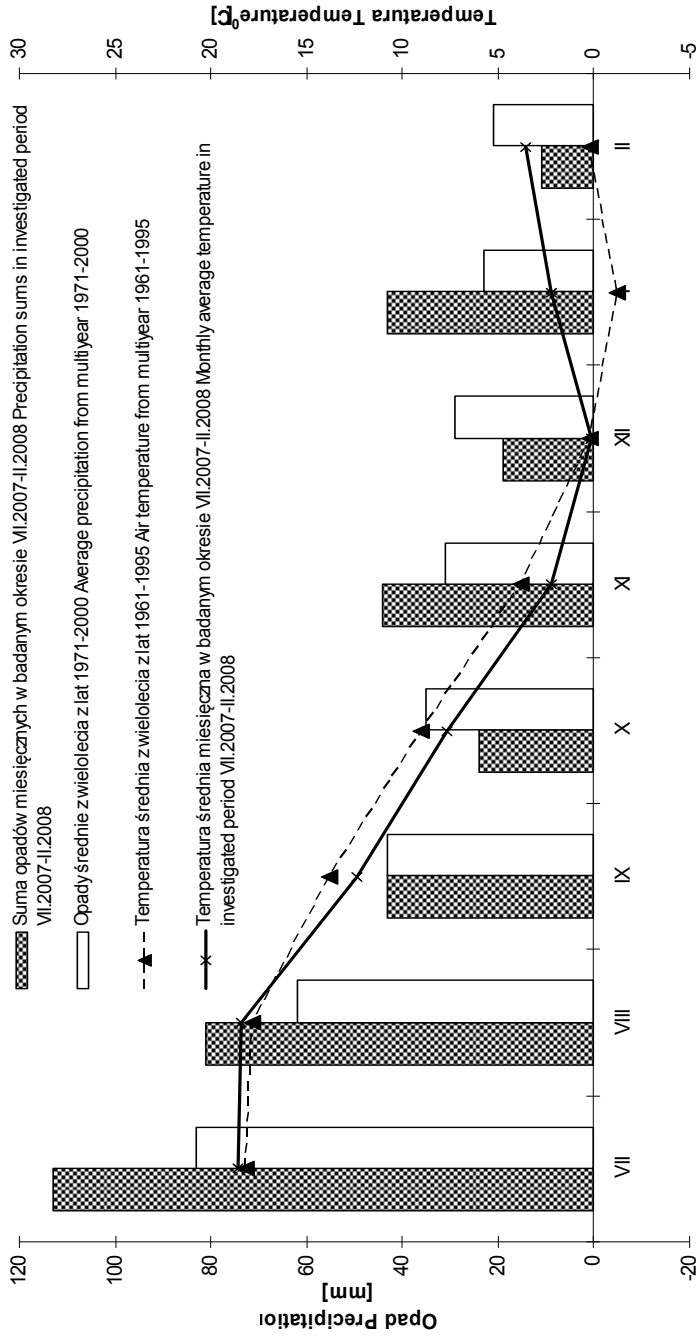
Najbliższa stacja meteorologiczna IMGW we Wrocławiu gdzie mierzone są opady i temperatury powietrza, znajduje się w Legnicy. Rozkład opadów w półroczu zimowym i letnim oznacza się nieregularnością. Na opady zimowe przypada 35% opadu rocznego, a na letnie pozostałe 65% [14]. Średnia roczna temperatura powietrza w stacji meteorologicznej Legnica obliczona dla roku hydrologicznego 2006/2007 wyniosła 9,2°C. Najchłodniejszymi miesiącami był styczeń (-0,8°C) i luty (0,1°C), a najcieplejszym czerwiec (18,4°C) i lipiec (21°C).

4. Wstępna analiza otrzymanych wyników badań

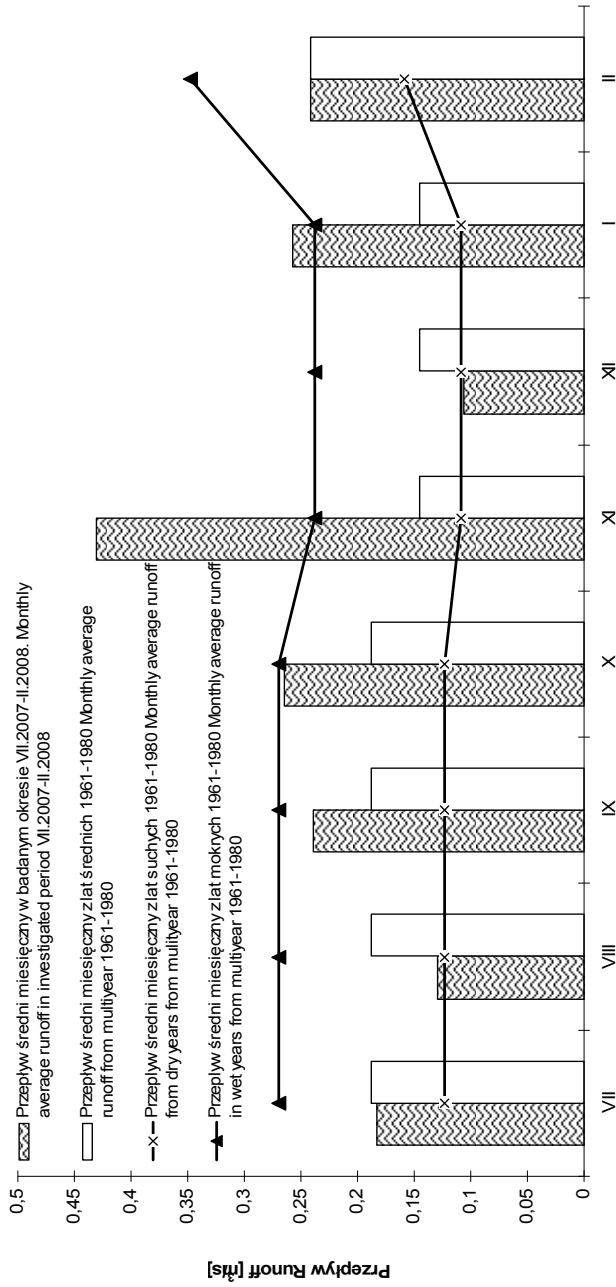
Szczegółowe badania terenowe na wybranym obiekcie rozpoczęto w lipcu 2007 roku. W miesiącu tym suma opadów wynosiła 113 mm i była wyższa o 30 mm od średniej z wielolecia dla tego miesiąca (rys. 2). Średni miesięczny przepływ wody na rzece Wierzbak w przekroju km 35+325 wynosił $0,183 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Pomimo istotnie wyższej (o 30 mm) od średniej z wielolecia sumie opadów w lipcu, średni przepływ w tym miesiącu był zbliżony do otrzymanego dla tego okresu w latach średnich (rys. 3). W kolejnych trzech badanych miesiącach półrocza letniego 2007 roku, w których opady wynosiły odpowiednio 81, 43, 24 mm, przepływy średnie osiągały wartość od $0,129$ do $0,265 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Początek półrocza zimowego 2007/2008 był wilgotny. W listopadzie suma opadów wynosiła 44 mm i przekraczała średnią z wielolecia o 13 mm, a średnia miesięczna temperatura powietrza osiągnęła wartość $2,2^\circ\text{C}$ i była o $1,6^\circ\text{C}$ niższa od średniej z wielolecia. Przepływ średni w tym miesiącu wynosił $0,431 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ i był wyższy o $0,166 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ od otrzymanego w październiku, a także wyższy o około $0,20 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ od przepływu pomierzonego w listopadzie w latach mokrych. Tak istotny wzrost przepływu w listopadzie 2007 roku spowodowany był odkręceniem zasuw na upuszczenie dennym w celu opróżnienia zbiornika i przygotowanie go do okresu zimowego. W grudniu suma opadów wynosiła 19 mm i była niższa od średniej z wielolecia o 10 mm, a średnia miesięczna temperatura powietrza osiągnęła wartość $0,2^\circ\text{C}$ i była zbliżona do średniej z wielolecia. Średni przepływ w tym miesiącu osiągnął wartość $0,1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ i był zbliżony do otrzymanego w grudniu w latach suchych. Bardzo ciepły i mokry był styczeń 2008 roku. Przy opadach 43 mm i średniej miesięcznej temperaturze powietrza $2,2^\circ\text{C}$, przepływ średni w tym miesiącu wynosił $0,257 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ i był wyższy o $0,1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ od pomierzonego w styczniu w latach mokrych (rys. 3).

Natomiast w lutym opad był niższy od średniej z wielolecia o 11 mm, a średnia miesięczna temperatura powietrza była wyższa o $3,4^\circ\text{C}$. Przepływ średni w tym miesiącu wynosił $0,242 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ i był analogiczny jak obliczony dla tego miesiąca, w latach średnich.

Przeprowadzone badania wykazały, że w omawianym okresie poza przebiegiem warunków meteorologicznych, rodzajem pokrywy glebowej i ukształtowaniem terenu, istotny wpływ na wielkość głębokości zwierciadła wód gruntowych w studzienkach ma ich odległość od zbiornika Mściwojów. W okresie od lipca 2007 do lutego 2008 roku minimalne głębokości zwierciadła wody gruntowej w studzienkach zlokalizowanych w odległości do 50 m od zbiornika wahały się od 91 do 185 cm poniżej powierzchni terenu (rys. 4). Natomiast w studzienkach usytuowanych powyżej 100 m głębokości zwierciadła układały się znacznie niżej i osiągały wartość od 126 do 318 cm.

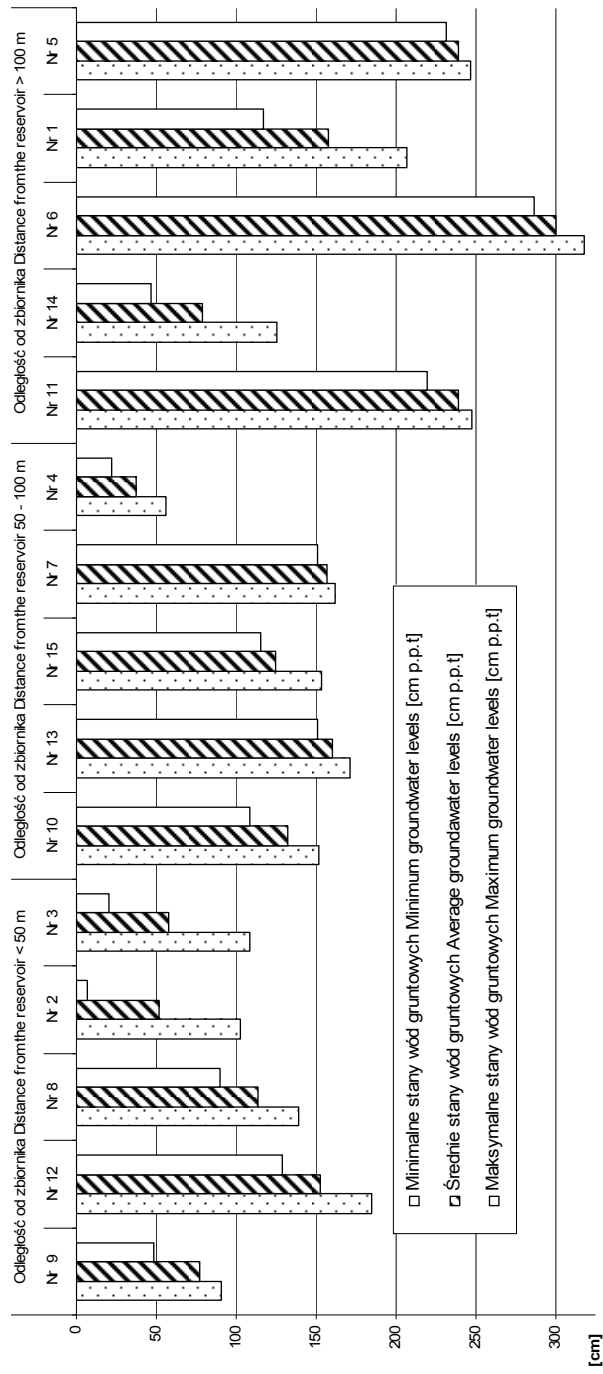


Rys. 2. Przebieg miesięcznych sum opadów atmosferycznych (mm) i średnich miesięcznych temperatur powietrza (°C) w badanym okresie od lipca 2007 do lutego 2008 roku na tle średnich z wielolecia dla Stacji Meteorologicznej w Legnicy
Fig. 2. Course of monthly precipitation sums (mm) and average air temperature (°C) in investigated period from July 2007 to February 2008 against multiyear average from Legnica Meteorological Station



Rys. 3. Średnie miesięczne przepływy ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) w przekroju zapory w badanym okresie od lipca 2007 roku do lutego 2008 roku na tle średnich miesięcznych przepływów z lat suchych, średnich i mokrych

Fig. 3. Average monthly runoff ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) at dam cross-section in investigated period from July 2007 to February 2008 against multiyear average runoff in dry, mean and wet years



Rys. 4. Minimalne, średnie i maksymalne miesięczne głębokości zwierciadła wody gruntowej (cm) w badanym okresie w studzienkach zlokalizowanych w różnej odległości od zbiornika
Fig. 4. Minimum, average and maximum monthly groundwater levels (cm) in analyzed wells located in a different distance from the reservoir

Maksymalne głębokości zwierciadła wody gruntowej w badanym okresie wystąpiły również w studzienkach położonych w odległości do 50 m i wynosiły od 7 do 129 cm, podczas gdy w studzienkach usytuowanych w odległości od 50 do 100 m od zbiornika wahały się od 22 do 151 cm, a w studzienkach zlokalizowanych powyżej 100 m osiągały wartość od 47 do 287 cm poniżej powierzchni terenu. O korzystnym wpływie wody spiętrzonej w zbiorniku Mściwojów na stabilizację głębokości zwierciadła wody gruntowej w terenie bezpośrednio przyległym świadczą również obliczone amplitudy wahań tych głębokości w okresie od lipca 2007 do lutego 2008 roku, a także średnie głębokości zwierciadła wody gruntowej dla tego okresu. W studzienkach położonych do 50 m amplituda wahań głębokości zwierciadła wody gruntowej w badanym okresie wyniosła 178 cm, natomiast w studzienkach oddalonych ponad 100 m od zbiornika amplituda ta była o 93 cm wyższa i osiągnęła wartość 271 cm. Średnia głębokość zwierciadła wody gruntowej w analizowanym okresie wynosiła od 91 cm (w studzienkach zlokalizowanych do 50 m) do 122 cm w studzienkach położonych w przedziale od 50 do 100 m od zbiornika. Natomiast w studzienkach usytuowanych powyżej 100 m głębokości ta była istotnie niższa i osiągnęła wartość 203 cm poniżej powierzchni terenu.

5. Podsumowanie

Wstępne wyniki badań wykazały, że budowa zbiornika wodnego Mściwojów wpłynęła korzystnie na gospodarkę wodną w górnej części zlewni rzeki Wierzbiak. Przeprowadzone w okresie od lipca 2007 do lutego 2008 roku pomiary stanów wody w przekroju hydrometrycznym zlokalizowanym na odpływie ze zbiornika, a następnie na ich podstawie obliczenia przepływów w tym przekroju wskazują, że zbiornik ten wpłynął na wyrównanie przepływów wody w rzece Wierzbiak. Na przykład w mokrym lipcu 2007 roku, w którym suma opadów wyniosła 113 mm i przekraczała o 30 mm średnią z wielolecia dla tego miesiąca, średni miesięczny przepływ wynosił $0,183 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ i był zbliżony do otrzymanego dla tego okresu z lat średnich. Przy braku zbiornika retencyjnego w latach wcześniejszych, średni miesięczny przepływ w lipcu z lat mokrych (1961-1980) był prawie o połowę wyższy i osiągnął wartość $0,27 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Powodowało to częste podtopienia terenów bezpośrednio przyległych do rzeki Wierzbiak i stwarzało duże zagrożenie powodziowe w dolnym odcinku tej rzeki.

Stwierdzono także pozytywny wpływ zbiornika Mściwojów na głębokości zwierciadła wód gruntowych w przyległych terenach. Badania wykazały, że amplituda wahań głębokości zwierciadła w terenach oddalonych do 50 m od zbiornika wyniosła 178 cm i była o 93 cm niższa od otrzymanej (271 cm) w studzienkach usytuowanych powyżej 100 m od zbiornika. O korzystnym wpływie zbiornika na stabilizację głębokości zwierciadła wody gruntowej,

a tym samym na zwiększenie retencji glebowej w terenach bezpośrednio przyległych świadczą również średnie głębokości zwierciadła wody gruntowej obliczone dla badanego okresu. W studzienkach zlokalizowanych do 50 m od zbiornika średnia głębokość zwierciadła wody gruntowej wyniosła 91 cm, natomiast w studzienkach położonych powyżej 100 m głębokości zwierciadła była zdecydowanie niższa i osiągnęła wartość 203 cm poniżej powierzchni terenu.

Krótki okres szczegółowych badań i obserwacji terenowych nie pozwala na sformułowanie konkretnych wniosków. Badania te będą kontynuowane w kolejnych latach hydrologicznych, co umożliwi również przeanalizowanie wpływu wysokości i rozkładu opadów atmosferycznych na wielkości przepływów oraz ich zmienność w badanych przekrojach hydrometrycznych rzeki Wierzbiak. Wykonane zostaną również szczegółowe badania wierzchnich warstw gleb występujących w górnej zlewni tej rzeki oraz przeprowadzone zostaną okresowe pomiary jakości wód w rzece Wierzbiak, w zbiorniku Mściwojów i wód gruntowych w terenach przyległych. Przeprowadzone w ten sposób kilkuletnie badania i obserwacje terenowe pozwolą na szczegółową ocenę wpływu zbiornika retencyjnego Mściwojów na regulację przepływów w rzece Wierzbiak, na ochronę przeciwpowodziową i zwiększenie zasobów wodnych w tej zlewni, a także na jakość wody odpływającej ze zbiornika.

Literatura

1. **Czamara W., Kurek W., Orzechowska E., Wojarnik. K.:** *Wpływ zbiornika Mietków na środowiska przyrodnicze doliny Bystrzycy*. Materiały konferencji naukowo-technicznej nt. "Eksploracja i oddziaływanie dużych zbiorników nizinnych na przykładzie zbiornika wodnego Jeziorsko. Wyd. AR Poznań, 131-141, 1999.
2. **Dziwoński Z.:** *Rolnicze zbiorniki retencyjne*. Warszawa, PWN, 1973.
3. **Górnika A., Piekarski M.:** *Charakter i zasięg wpływu zbiornika zaporowego Siemianówka na ekosystem Narwi*. Materiały konferencji naukowo-technicznej nt. "Eksploracja i oddziaływanie dużych zbiorników nizinnych na przykładzie zbiornika wodnego Jeziorsko. Wyd. AR Poznań, 279-289, 1999.
4. **Kędziora A.:** *Ochrona środowiska w gospodarce przestrzennej*. Wyd. Prodrak, Poznań 2005.
5. **Kondracki J.:** *Geografia regionalna Polski*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998.
6. **Mioduszewski W.:** *Ochrona i kształtowanie zasobów wodnych w krajobrazie rolniczym*. Wyd. IMUZ Falenty, 1999.
7. **Mioduszewski W.:** *Małe zbiorniki wodne*. Wyd. IMUZ Falent, 2006.
8. **Projekt zbiornika Mściwojów.:** *Maszynopis*. Instytut Inżynierii Środowiska, Akademia Rolnicza we Wrocławiu, Wrocław, lipiec 1995.
9. **Radczyk L., Olearczyk D.:** *Małe zbiorniki retencyjne jako element poprawy bilansu wodnego zlewni użytkowanej rolniczo*. Zesz. Nauk. AR w Krakowie, s.Inżynieria Środowiska, z.23, 139-148, 2002.

10. **Sobota J.:** *Hydraulika, tom I.* Wydawnictwo AR we Wrocławiu, 161 -193, 1994.
11. *Strategia gospodarki wodnej 2005.*: Ministerstwo Środowiska. Dokument przyjęty przez Radę Ministrów, Warszawa, 13 września 2005.
12. **Szafrąński Cz., Korytowski M.:** *Gospodarka wodna zlewni śródlęsnego oczka wodnego.* Roczn. AR Poznań, 357, 557-564, 2004.
13. **Szafrąński Cz.:** *Zasoby wodne Polski i ich ochrona.* W monografii: *Zasoby przyrodnicze szansą zrównoważonego rozwoju.* Red. J. Nowacki, Wyd. AR Poznań, 67-75, 2007.
14. **Wiatkowski M.:** *Wpływ zbiorników wstępnych na zmiany jakości wód retencjonowanych w zbiornikach głównych.* Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, 29-34, 2006.

Preliminary Evaluation of the Impact of Mściwojów Storage Reservoir on Wierzbiak River Runoff and Groundwater Levels in Surrounding Area

Abstract

The main aim of this paper is to evaluate the impact of the reservoir on regulating the flow of Wierzbiak river and groundwater levels in the neighbouring area. The paper contains the results of investigation and reconnaissance carried out at the area of Mściwojów storage reservoir from July 2007 to February 2008. Mściwojów storage reservoir is located in Lower Silesia, near Wierzbiak river, at 35 + 375 of the river flow. The reservoir has been in use since year 2000. The main purpose of the reservoir is agricultural use but it also has some fire-fighting and flood control functions. The basement researches contain: measurement of water level in Wierzbiak river and the storage reservoir, groundwater levels measurement in neighbouring area of the reservoir as well as measurement of the speed of water flow in designated hydrometric cross-sections.

The initial results of the researches indicate that Mściwojów storage reservoir has a significant impact on regulating the runoff at Wierzbiak river. A positive effect of reservoir on the groundwater levels in neighbouring areas has been also observed.

The short period of detailed investigations and field observations does not allow to formulate of concrete conclusions. These investigations will be continued in next hydrological years which will also make possible analysing the influence of height and distribution of precipitation on values of flux and their variability in the studied hydrometric cross-sections of the Wierzbiak river. Detailed examinations of the top layers of soils in the upper catchment this river and periodical measurements of water quality in the Wierzbiak river, in the Mściwojów reservoir and groundwaters in neighbouring terrains will be also executed. Several years' investigations and field observations conducted this way will allow to give the detailed opinion on the influence of Mściwojów storage reservoir on regulation of fluxes in the river Wierzbiak, on flood protection and enlargement of water resources in this catchment, and also on the quality of water running off from the reservoir.

Handel emisjami jako instrument ekonomiczny polityki ekologicznej. Analiza zalet i wad instrumentu

Wojciech Piontek

Akademia Techniczno-Humanistyczna, Bielsko-Biala

Edyta Sidorczuk-Pietraszko

Wyższa Szkoła Ekonomiczna, Białystok

Wprowadzenie

Odpowiadając na nasilające się zjawiska zmian klimatu – będące w powszechnej ocenie konsekwencją gospodarczej działalności człowieka – w 1992 roku sporządzono Ramową Konwencję Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu sygnowaną w 1994 roku podczas Konferencji w Rio de Janeiro. Postanowienia zawarte w Konwencji Klimatycznej zostały skonkretyzowane w Protokole z Kioto [8] sygnowanym w 1997 roku. Na mocy powyższych dokumentów kraje sygnatariusze zobowiązały się do osiągnięcia redukcji gazów cieplarnianych w stosunku do przyjętych dla nich lat bazowych. Ze względu na kryteria efektywności ekonomicznej, jak i globalny charakter zagrożeń powodowanych emisją gazów cieplarnianych realizacja zobowiązań określonych Protokołem z Kioto jest prowadzona poprzez:

- a) działania bezpośrednie polegające na redukcji emisji w kraju będącym sygnatariuszem Protokołu oraz na zalesianiu i przywracaniu lesistości,
- b) mechanizmy elastyczne (wspomagające działania bezpośrednie) polegające na pozyskiwaniu redukcji dokonanych w państwach trzecich i ich rozliczaniu jako redukcje własne. Do mechanizmów elastycznych należą handel emisjami (Emission Trading – IET), mechanizm wspólnych wdrożeń (Joint Implementation – JI), mechanizm czystego rozwoju (Clean Development Mechanism – CDM).

Ogromnym problemem przeszkadzającym efektywnemu wdrożeniu gospodarki emisjami, a w szczególności redukcji gazów spalarnianych jest panująca obecnie i lobbowana przez kraje o wysokim stopniu rozwoju technologii – tendencja spalania odpadów przemysłowych, w tym także odpadów zwierzęcych, drobiowych, rybnych i sadów z oczyszczalni ścieków [1, 2, 3, 4, 5]. Budowa spalarni odpadów stoi w jednoznacznej sprzeczności z ogólnie rozumianymi działaniami proekologicznymi, zmierzającymi do przeciwdziałania tzw. efektowi cieplarnianemu; negatywne zwiększanie efektu cieplarnianego determinuje wzrost emisji, głównie dwutlenku węgla CO₂, stanowiący zasadniczy składnik ekranu w stratosferze, który blokuje odpływ energii cieplnej promieni słonecznych odbitych od Ziemi w kosmos.

Podstawowymi działaniami podejmowanymi przez państwa będące stronami Protokołu w celu realizacji zobowiązań powinny być działania zaliczane do działań bezpośrednich. Mechanizmy elastyczne winny zaś pełnić funkcję uzupełniającą. Ich stosowanie podyktowane jest przesłankami ekonomicznymi, a w szczególności dążeniem do redukcji kosztów realizacji zobowiązań. W artykule dokonano analizy funkcjonowania obydwu grup instrumentów z punktu widzenia redukcji emisji oraz skutków ekonomicznych, w tym oddziaływania na tempo rozwoju gospodarczego.

Instrumenty ekonomiczne polityki klimatycznej

Funkcjonujące w większości państw instrumenty polityki ekologicznej zbudowane są w oparciu o dwie wzajemnie uzupełniające się grupy instrumentów. Pierwszą stanowią instrumenty prawne definiujące podstawowe normy środowiskowe i obowiązki podmiotów korzystających ze środowiska przyrodniczego. Druga grupa to instrumenty ekonomiczne generujące efektywność ekonomiczną działań proekologicznych. W grupie instrumentów ekonomicznych wyróżnić można:

- a) instrumenty oparte na fundamencie podatków ekologicznych (w Polsce mających formę opłat i kar ekologicznych),
- b) instrumenty wykorzystujące mechanizm rynkowy.

W ramach instrumentów opartych na fundamencie podatków ekologicznych stosowane są instrumenty sankcyjne oraz instrumenty motywacyjne. Będące podstawą systemu podatki i opłaty ekologiczne kształtują ekonomiczną efektywność przedsięwzięć proekologicznych. Dodatkowe obciążenia finansowe z nich wynikające stwarzając bodziec do podejmowania działań redukujących emisję zanieczyszczeń i w konsekwencji zmniejszania dodatkowych obciążeń. Podatki ekologiczne stają się źródłem finansowania stosowanych instrumentów motywacyjnych. Dokonująca się redystrybucja środków finansowych spełnia wymogi sprawiedliwości formalnej.

Podstawowym instrumentem wykorzystującym mechanizm rynkowy, jest handel emisjami. Zgodnie z postanowieniami Protokołu z Kioto handel emisjami jest instrumentem, poprzez który umożliwiono stronom Konwencji obrót jednostkami przyznanej emisji (AAU). Jednostki emisji będące przedmiotem obrotu stanowią nadwyżki uzyskane w wyniku podjętych działań redukujących emisję w danym państwie, a także nadwyżki wynikające z niepełnego wykorzystania przyznanego limitu (przykładowo w następstwie spowolnienia rozwoju gospodarczego). W ujęciu teoretycznym podstawowa różnica pomiędzy podatkami ekologicznymi i handlem emisjami dotyczy niepewności co do osiągnięcia zamierzonych efektów, jak i kosztów realizacji celu. Handel emisjami gwarantuje ilościową redukcję zanieczyszczeń przy niepewnych kosztach. Limit emisji zostaje określony administracyjnie, ceny możliwych do pozyskania w wyniku mechanizmów elastycznych pozwoleń emisji kształtowane są przez mechanizm podaży i popytu.

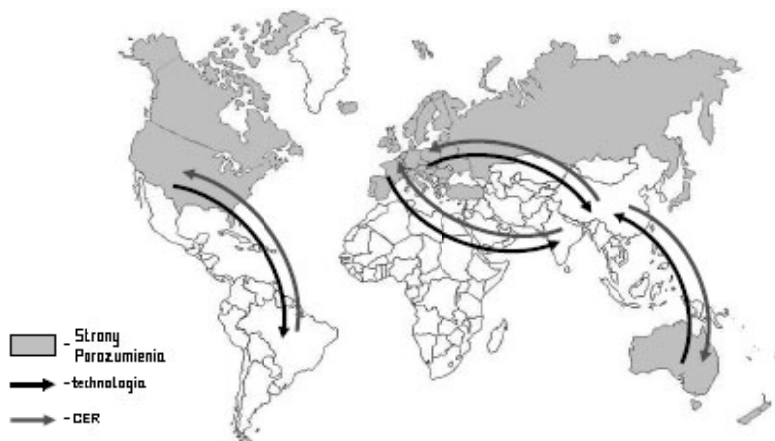
W odróżnieniu od handlu emisjami, podatki ekologiczne charakteryzują się niepewnością co do realizacji celu – wpływu instrumentu na wielkość emisji – przy jednoczesnej przewidywalności kosztów ponoszonych przez podmioty korzystające ze środowiska [9]. Podatki ekologiczne pozostawiają podmiotom gospodarczym swobodę wyboru w zakresie podejmowania przedsięwzięć redukujących emisję. Emisja dokonywana przez podmiot limitowana jest zdolnością danego podmiotu do uiszczenia przewidzianych prawem opłat. Im dotkliwsze są obciążenia wynikające z opłat, tym podmiot silniej jest motywowany do działań redukujących emisję. Różnice te mają szczególnie istotny wpływ na makroekonomiczne konsekwencje stosowania wymienionych instrumentów. Fakt, iż produkcja i rozwój państw pozostają w ścisłej korelacji z dokonywaną emisją sprawia, iż handel emisjami należy traktować jako potencjalny instrument kształtowania (limitowania) rozwoju społeczno-gospodarczego państw.

Zgodnie z artykułem 6 Protokołu z Kioto mechanizm wspólnych wdrożeń jest prawem stron porozumienia do przekazywania lub sprzedaży pomiędzy sobą jednostek redukcji emisji powstałych w wyniku realizacji projektów mających na celu redukcję emisji gazów cieplarnianych przez kraj-inwestora w kraju-biorcy. Wymiana jednostek może się odbywać po spełnieniu określonych przez Protokół warunków.

Mechanizm czystego rozwoju jest instrumentem podobnym do mechanizmu wspólnych wdrożeń. Upoważnia państwa będące stroną Protokołu do realizacji inwestycji ograniczających emisję w krajach niebędących stroną Protokołu i wykorzystywanie uzyskanych jednostek redukcji – uniknięcia emisji (tzw. jednostek poświadczonej redukcji CER) do rozliczenia wykonania własnych zobowiązań wynikających z Protokołu. Realizowane projekty mogą mieć charakter przedsięwzięć „początku rury”, „końca rury” i przedsięwzięć pochłaniających gazy cieplarniane. Możliwość rozliczenia uzyskanych jednostek CER uwarunkowana jest spełnieniem licznych wymogów formalnych, wśród których

między innymi wymienić można: państwo realizujące musi wywiązywać się z zobowiązań przewidzianych Protokołem z Kioto, redukcja emisji będąca efektem przedsięwzięcia musi być dodatkową redukcją w stosunku do sytuacji, w której projekt CDM nie zostałby podjęty, środki finansowe przeznaczone na projekt nie mogą stanowić środków już przeznaczonych na pomoc dla państwa-gospodarza projektu, przedsięwzięcie musi gwarantować długotrwałe i mierzalne efekty [5].

Przepływ technologii i jednostek CER w ramach mechanizmu czystego rozwoju przedstawia mapa na rys. 1.



Rys. 1. Przepływ technologii i jednostek CER [2]

Fig. 1. Transfer of technology and CER units [2]

W skali świata głównymi dostawcami technologii, a zarazem biorcami CER są Unia Europejska, Rosja, Australia, Nowa Zelandia, Kanada. Przedsięwzięcia realizowane są w Chinach, Indiach, Brazylii, Ameryce Środkowej. Dominują przedsięwzięcia realizowane w sektorze energetycznym, rolnictwie, transporcie, przedsięwzięcia związane ze zmianą procesów produkcyjnych, jak również działania polegające na zalesianiu i przywracaniu lesistości.

Realizacja projektów w ramach mechanizmu czystego rozwoju wiąże się z występowaniem zarówno korzyści, jak i zagrożeń zarówno po stronie kraju inwestora, jak i kraju inwestycji. Realizowane projekty inwestycyjne generują jednostki CER w ograniczonym okresie. Inwestor ma możliwość wyboru jednej z dwóch opcji rozliczenia jednostek:

- a) rozliczenia jednostek przez maksymalny okres 7 lat, z możliwością dwukrotnego odnowienia lub rozliczenia jednostek przez maksymalny okres 10 lat bez możliwości odnowienia,

- b) w przypadkach realizacji przedsięwzięć polegających na zalesianiu gruntów przez maksymalny okres 20 lat z możliwością dwukrotnego odnowienia lub 30 lat bez możliwości odnowienia [5].

Pierwszy ze wskazanych wariantów daje inwestorom możliwość rozliczania jednostek w istotnie dłuższym czasie, potencjalnie zwiększając efektywność przedsięwzięcia. Wiąże się jednak z ryzykiem nieuzyskania decyzji o odnowieniu i utraty oczekiwanej efektywności przedsięwzięcia. W drugiej opcji wyższy poziom bezpieczeństwa przekłada się na niższy poziom potencjalnych zysków z przedsięwzięcia.

Wspólnotowa polityka klimatyczna

Europejska polityka klimatyczna zbudowana została na fundamencie celów i zobowiązań wynikających z Konwencji Klimatycznej ONZ, Protokołu z Kioto, Protokołu z Marakeszu, jak również Strategii Lizbońskiej. Ustanawiając szósty wspólnotowy program działań w zakresie środowiska naturalnego przewidziany do realizacji w latach 2002÷2012, Parlament Europejski i Rada Europy wyznaczyły cztery priorytety działań Wspólnoty Europejskiej w dziedzinie ochrony środowiska. Należą do nich zmiany klimatu, przyroda i zróżnicowanie biologiczne, środowisko naturalne, zdrowie i jakość życia oraz zasoby naturalne i odpady. Głównym celem działań Wspólnoty w obszarze zmian klimatu – przewidzianym do realizacji w okresie 10 lat i dłuższym – jest ustabilizowanie stężenia gazów cieplarnianych, na poziomie który nie będzie prowadził do zmian klimatu, utrzymanie maksymalnego wzrostu temperatury globalnej o 2°C powyżej poziomów przedindustrialnych i stężenia CO₂ poniżej 550 ppm. Cele te osiągnięte powinny zostać w drodze zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych przez Wspólnotę jako całość o 8% w stosunku do poziomu z roku 1990 w latach 2008÷2012 i dalszego ograniczania globalnej emisji gazów o 70% w porównaniu z emisją z roku 1990. Wymienione cele o charakterze nadrzędnym Wspólnota Europejska realizuje poprzez wywiązywanie się z międzynarodowych zobowiązań, ograniczanie emisji gazów cieplarnianych przez sektor energetyczny (w tym poprzez wzrost wykorzystania energii odnawialnej, wzrost znaczenia kogeneracji), zmniejszenie emisji dokonywanej przez pozostałe sektory gospodarki, transport, mieszkalnictwo. Podejmowanym działaniom zapobiegającym antropogenicznym zmianom klimatu towarzyszą działania dostosowujące do następstw zaistniałych już zmian klimatu.

Kształtując europejską politykę klimatyczną i dokonując wyboru instrumentów jej realizacji nie uwzględniono szeregu istotnych uwarunkowań, które decydują o jej efektywności i konsekwencjach jej prowadzenia dla Europy. Warunkiem koniecznym osiągnięcia wskazanych celów – słusznym i w pełni pożądanym – jest stosowanie jednakowych reguł i zasad przez wszystkie kraje świata. Problem zmian klimatu jest problemem globalnym, co

sprawia iż pojedyncze państwa (grupy państw) nie są zdolne do jego rozwiązania. Niespełnienie tego koniecznego warunku efektywnego przeciwdziałania zmianom klimatu prowadzi do powstawania niekorzystnych zjawisk ekonomiczno-społecznych, których obiektem staje się Europa prowadząca rygorystyczną politykę klimatyczną. Należy zwrócić uwagę, iż działaniom Unii Europejskiej na rzecz ograniczania emisji gazów cieplarnianych nie towarzyszą analogiczne działania podejmowane przez największych światowych emitentów.

Podstawowym instrumentem europejskiej polityki klimatycznej jest handel emisjami. Instrument powstał w Stanach Zjednoczonych, gdzie w odróżnieniu od Europy w realizacji polityki ekologicznej nie wykorzystuje się podatków ekologicznych. Ze względu na ograniczone doświadczenia w stosowaniu handlu emisjami niedostatecznie rozpoznane są warunki, jak również ekonomiczno-społeczno-ekologiczne konsekwencje jego stosowania. Dotychczas nie zostały wypracowane obiektywne i jednoznaczne metody określania zapotrzebowania gospodarek na emisję gazów cieplarnianych, jak również zasady podziału limitów emisyjnych pomiędzy poszczególne sektory gospodarki czy przedsiębiorstwa. Jako przykładowe metody szacowania zapotrzebowania gospodarek na emisję można wskazać tożsamość Kaya [3] oraz wykorzystywaną przez Komisję Europejską model PRIMES [6].

Tożsamość Kaya jest przykładem zastosowania często stosowanego podejścia do analizy zjawisk związanych z emisją, tzw. IPAT (Impact = Population x Affluence x Technology, wpływ = ludność x dobrobyt x technologia). Analogiczne podejście może być stosowane także w przypadku innych emisji, przy ewentualnej modyfikacji czynników składowych. Zależność ta, oprócz swej prostoty, ma też szereg innych właściwości pożytecznych z punktu widzenia poznawczego. Pozwala ona rozłożyć badane zjawisko na określone czynniki sprawcze, umożliwiając analizę i łatwe porównywanie szeregu scenariuszy.

Zależność nie opisuje związku przyczynowo-skutkowego, a poszczególne czynniki sprawcze są wzajemnie powiązane. Przykładowo przy wysokim tempie wzrostu gospodarczego i towarzyszącej mu wysokiej stopie inwestycji następuje przyspieszona zmiana technologiczna, a w efekcie zmniejsza się energochłonność gospodarki i związane z tym emisje.

Tożsamość Kaya w swym oryginalnym kształcie, opisuje emisję CO₂ jako zmienną zależną od czterech czynników: emisyjności wytwarzania energii, energochłonności PKB, PKB na 1 mieszkańca oraz wielkości populacji:

$$C = \frac{C}{E} \times \frac{E}{Y} \times \frac{Y}{P} \times P$$

gdzie:

C – emisja CO₂, E – zużycie energii w gospodarce,
Y – PKB, P – ludność.

Prawdziwe jest również (dla dowolnego regionu lub całego świata) w określonym przedziale czasu równanie:

$$\frac{dC}{C} = \frac{d(C/E)}{C/E} + \frac{d(E/Y)}{E/Y} + \frac{d(Y/P)}{Y/P} + \frac{dP}{P}$$

a zatem tempo zmian emisji CO₂ jest zależne od zmian energochłonności gospodarki i emisyjności wytwarzania energii (czyli cech strukturalnych poszczególnych gospodarek) oraz tempa wzrostu PKB per capita oraz tempa wzrostu liczby mieszkańców.

Przedstawioną zależność wykorzystano w analizach zapotrzebowania na emisję CO₂ przeprowadzonych między innymi przez instytucje:

1. World Resources Institute – T. Herzog; K.A. Baumert, J. Pershing: *Target: Intensity. An Analysis of Greenhouse Gas Intensity Targets*, Washington DC, November 2006.
2. Energy Information Administration, U.S. Department of Energy, *Energy Outlook 2001*.
3. Intergovernmental Panel on Climate Change *Special Report on Emissions Scenarios*, Nebojsa Nakicenovic and Rob Swart (Eds.), 2000 [7].

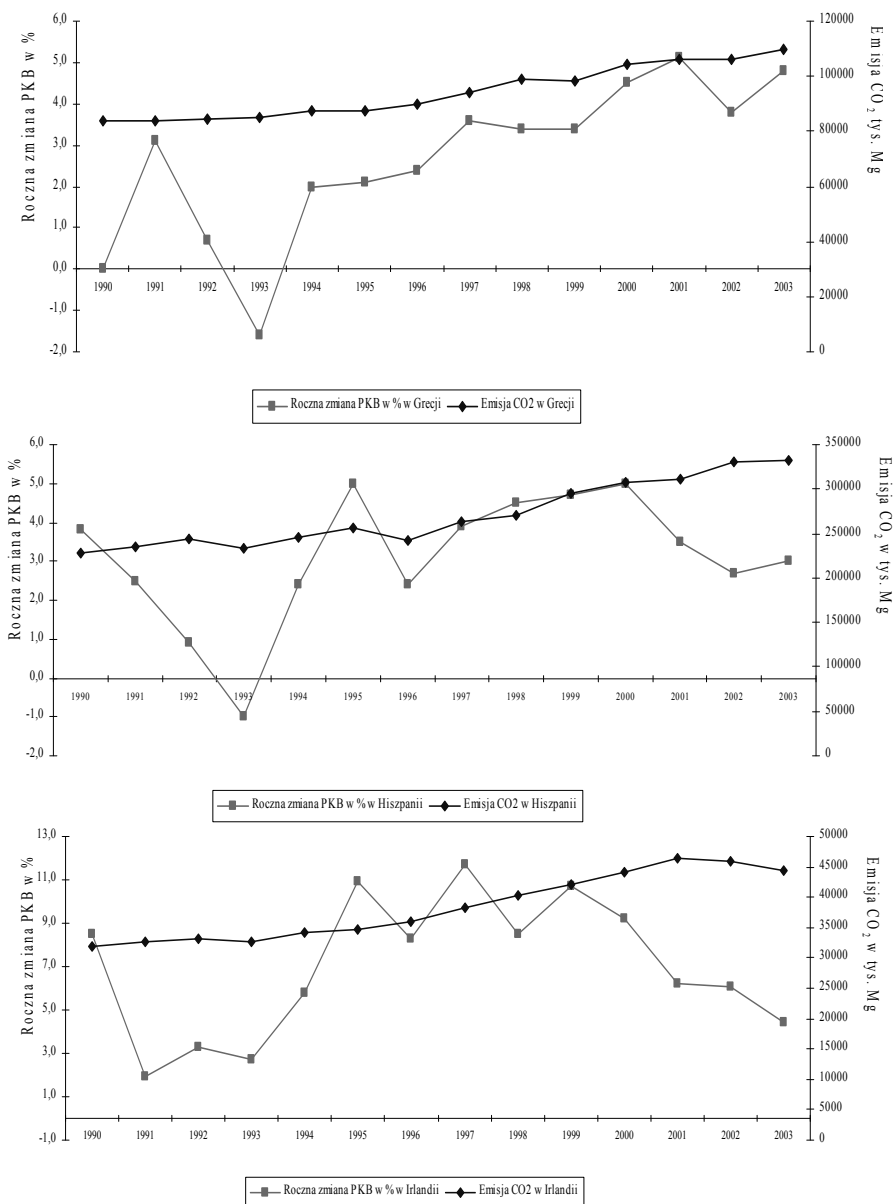
Model PRIMES jest modelem wykorzystywanym do określania stanu równowagi rynkowej na rynku energii w krajach Unii Europejskiej. Równowagę rynkową określa się poprzez wyznaczanie poziomu ceny dla każdego rodzaju energii, przy którym podaż energii jest równa zgłaszanemu na nią popytowi. Równowaga na rynku jest stała (w każdym z okresów), ale powtarza się z upływem czasu w dynamicznych warunkach. Model znajduje zastosowanie w prognozowaniu, tworzeniu scenariuszy, jak również stanowi pomoc w analizie skutków prowadzonych polityk w takich obszarach rynku energii jak rezultaty polityki energetycznej, bezpieczeństwo dostaw, zanieczyszczenie środowiska, polityka cenowa, opodatkowanie, nowe technologie i odnawialne źródła, efektywność energetyczna, alternatywne paliwa, handel energią [6].

Konsekwencją oparcia europejskiej polityki klimatycznej na handlu emisjami jest wprowadzenie do porządku prawnego Wspólnoty instrumentu istotnie różniącego się od instrumentów dotychczas stosowanych, przy jednoczesnym odrzuceniu rozwiązań już funkcjonujących w Państwach Członkowskich bez względu na ich efektywność. Przykładem może być działający w Polsce system instrumentów ochrony środowiska oparty na podatkach ekologicznych który był i jest systemem efektywnym i skutecznym. Potwierdzeniem tego jest istotna poprawa stanu środowiska w minionych dwudziestu latach, skala dotychczas zrealizowanych przedsięwzięć proekologicznych, jak również wywiązanie się przez Polskę – jako jedno z nielicznych państw – z zobowiązań przyjętych w Protokole z Kioto.

Wspólnotowa polityka klimatyczna została wypracowana w okresie przed rozszerzeniem Wspólnoty. Jest zatem dostosowana do Wspólnoty charakteryzującej się istotnie większą spójnością społeczno-gospodarczą, w stosunku do Wspólnoty po rozszerzeniu z lat 2004 i 2007. Problem powyższy jest istotny ze względu na możliwości wywiązywania się poszczególnych Krajów Członkowskich z nałożonych na nie wymogów środowiskowych. Możliwości realizacji przedsięwzięć redukujących emisję w istotnym stopniu są zdeterminowane przez poziom rozwoju gospodarczego i technologicznego. Kraje lepiej rozwinięte, bogatsze mają większe możliwości realizacji przedsięwzięć ograniczających emisję gazów cieplarnianych. Wyrównywanie różnic rozwojowych pomiędzy nowymi i starymi krajami Unii wymaga inwestycji, które pociągają za sobą wzrost emisji gazów cieplarnianych. Nałożenie na nowe Kraje Członkowskie rygorystycznych norm emisyjnych praktycznie uniemożliwia wyrównywanie różnic w poziomie rozwoju, co jest sprzeczne z prowadzoną przez Wspólnotę polityką spójności. Dynamiczny rozwój społeczno-gospodarczy krajów przystępujących do Wspólnoty Europejskiej przed Polską, w każdym przypadku wiązał się ze wzrostem emisji. Porównanie emisji CO₂ z tempem zmian PKB w Grecji, Hiszpanii i Irlandii (w państwach do których Polska jest najczęściej porównywana) przedstawia wykres na rys. 2.

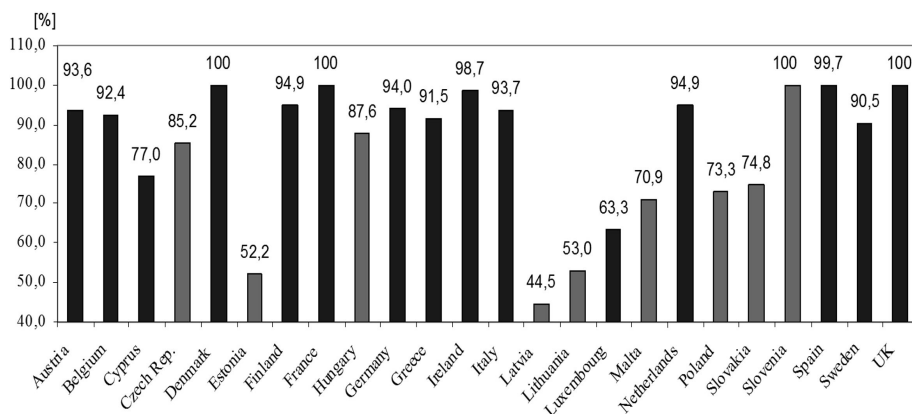
We wszystkich analizowanych państwach wzrostowi gospodarczemu towarzyszył wzrost emisji CO₂. Na przyrost emisyjności nie miały wpływu okresowe załamania koniunktury. Podkreślenia wymaga fakt, iż w żadnym z analizowanych państw nie nastąpiła stabilizacja, a tym bardziej redukcja całkowitej emisji. Niewielki spadek emisji CO₂ zauważalny jest w Irlandii od roku 2001, co jest bezpośrednio związane z istotnym spadkiem tempa wzrostu gospodarczego. Wzrostowi całkowitej emisji CO₂ w poszczególnych państwach towarzyszyły: w Grecji nieznaczna 10% redukcja emisyjności PKB, w Hiszpanii stabilizacja emisyjności PKB, w Irlandii spadek emisyjności PKB. Równe traktowanie przez Komisję Europejską państw członkowskich wymaga zagwarantowania nowym państwom członkowskim (w tym Polsce) jednakowych warunków rozwoju wyrażających się między innymi wzrostem dopuszczalnej emisji CO₂. Niespełnienie tego warunku należy traktować jako naruszenie podstawowych zasad, na których zbudowana została Unia Europejska.

Zgodnie z obowiązującym prawodawstwem Wspólnotowym podstawą handlu emisjami w Unii Europejskiej jest dokonywany przez Komisję Europejską przydział pozwoleń emisji oraz limitów wykorzystywania mechanizmów elastycznych. Zasady przydziału – aczkolwiek sformalizowane – mają charakter arbitralny, a kryteria tego przydziału są wysoce dyskusyjne. Potwierdzeniem powyższej oceny może być analiza przydziału pozwoleń emisji na lata 2008÷2012 (KPRU II). Relację poziomów emisji wnioskowanych przez poszczególne kraje do emisji przyznanej przedstawia wykres na rys. 3.



Rys. 2. Emisja CO₂ w Grecji, Hiszpanii i Irlandii na tle tempa zmian PKB w latach 1990÷2003 [7]

Fig. 2. Emission of CO₂ in Greece, Spain and Ireland against GDP changes ratio in years 1990÷2003 [7]



Rys. 3. Relacja poziomu emisji przyznanej przez Komisję Europejską do emisji wnioskowanej przez Państwa Członkowskie

Fig. 3. Relation between emission level granted by European Commission and emission petitioned by Member Countries

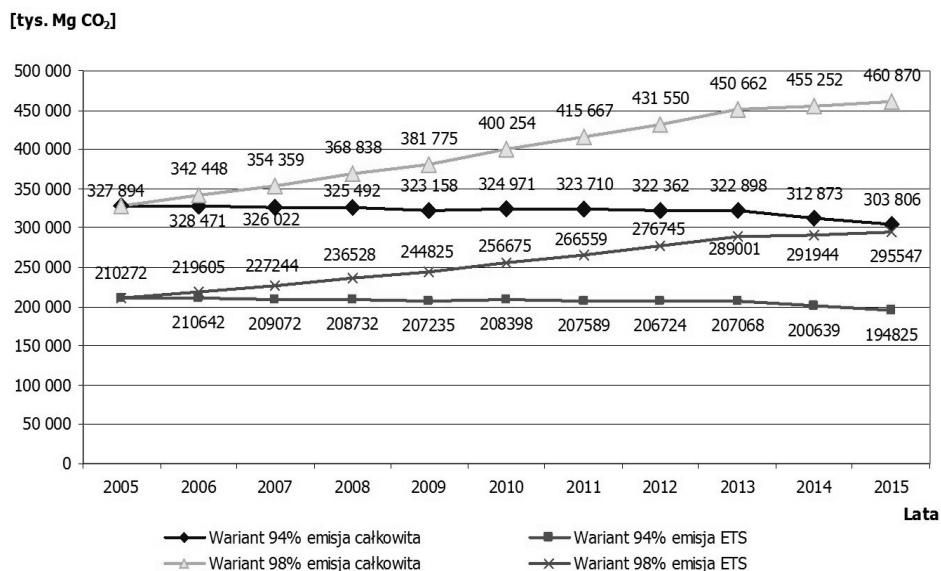
Źródło: opracowanie własne na podstawie decyzji Komisji Europejskiej w sprawie narodowych planów alokacji na lata 2008÷2012 (IP/06/1650, IP/07/51, IP/07/136, IP/07/247, IP/07/412, IP/07/415, IP/07/459, IP/07/501, IP/07/613, IP/07/667, IP/07/749, IP/07/1131, IP/07/1274).

W wyniku podjętych przez Komisję decyzji średnia redukcja emisji w stosunku do poziomu wnioskowanego przez poszczególne Kraje Członkowskie wyniosła 9,3%, w tym średni poziom redukcji w krajach „starej” UE wynosi 6,6%, w „nowych” Krajach Członkowskich 28,1%. Pomijając fakt dysproporcji w poziomie redukcji wnioskowanej emisji pomiędzy „starymi” i „nowymi” państwami Wspólnoty, należy zwrócić uwagę, iż w dokonanym przydziale pozwoleń emisji kryterium wypełnienia zobowiązań wynikających z Protokołu z Kioto nie zostało uwzględnione. Polsce – państwu, które wypełniło zobowiązania z Protokołu – zredukowano poziom dopuszczalnej emisji w stosunku do wnioskowanego o 26,7%. Przydzielony decyzją Komisji Europejskiej limit emisji CO₂ dla Polski jest niższy w stosunku do zapotrzebowania oszacowanego z wykorzystaniem metod alternatywnych wobec szacunku wykonanego przez Komisję Europejską. W przeprowadzonych badaniach wariantowy szacunek zapotrzebowania polskiej gospodarki na emisję CO₂ przeprowadzono w czterech wariantach:

1. Wariant „94%” zakłada średnioroczny spadek wskaźnika emisyjności PKB będzie wynosił 6%, czyli o 1 punkt procentowy więcej niż średnioroczne tempo spadku emisyjności w Polsce w latach 1996÷2003. Wariant niniejszy jest wariantem najmniej prawdopodobnym;

2. Wariant „95%” przewiduje roczny spadek wskaźnika emisyjności na poziomie 5%, czyli w tempie dotychczasowym;
3. W wariantcie „96%” i przyjęto, że po okresie znaczącego zmniejszania emisyjności nastąpi ograniczenie tempa zmian i wskaźnik emisyjności będzie zmniejszał się odpowiednio o 4% i 2% rocznie;
4. Wariant „98%” odpowiada średniemu tempu zmian emisyjności w UE 25, które wynosiło 98,14%; założono, że przy wysokim poziomie emisyjności PKB w Polsce nie powinno nastąpić spowolnienie spadku emisyjności większe niż 2% rocznie [7].

Szacunek przeprowadzono uwzględniając czynniki determinujące rozwój gospodarczy Polski do roku 2015, w szczególności zaś rozwój budownictwa mieszkaniowego i komercyjnego, rozwój infrastruktury, dostępność środków finansowych funduszy unijnych w okresie budżetowym 2007÷2013, atrakcyjność inwestycyjną Polski. Całkowite zapotrzebowanie Polski na emisję CO₂ określone przy pomocy tożsamości Kaya przedstawia wykres na rys. 4.



Rys. 4. Całkowite zapotrzebowanie gospodarki polskiej na emisję CO₂ w latach 2005÷2015 [7]

Rys. 4. Total demand of Polish economy for CO₂ emission in the years 2005÷2015 [7]

Spadek emisji CO₂ w Polsce – przy założeniach przyjętych w szacunku – można prognozować jedynie przy założeniu średniorocznego spadku emisyj-

ności PKB na poziomie 6% (wariant 94%). W wariancie 94% emisję ogółem w 2015 r. oszacowano na 303,8 mln Mg, a emisję objętą ETS na 194,8 mln Mg. Wariant ten jest wariantem najbardziej optymistycznym, niemniej najmniej prawdopodobnym. W wariancie najbardziej pesymistycznym zakładającym jedynie 2% spadek emisyjności PKB (wariant 98%), osiągnięcie zakładanych przez Polskę celów rozwojowych oznaczałoby wzrost emisji o ponad 40%, w szczególności zaś wzrost emisji całkowitej do 461 mln Mg i emisji objętej ETS do 296 mln Mg.

Po przyznaniu poszczególnym państwom limitów emisji następuje proces ich podziału pomiędzy poszczególne źródła emisji objęte systemem. Zaistniały w wyniku decyzji Komisji Europejskiej wielu państwach Europy istotny deficyt pozwoleń emisji wymaga wypracowania mechanizmu alokacji pozwoleń emisji pomiędzy źródła emisji objęte systemem. Mechanizm ten powinien przyczynić się do ograniczenia barier rozwojowych, umożliwić przeniesienie kosztów realizacji decyzji Komisji na wszystkie działające podmioty gospodarcze i osoby fizyczne, jak również generować efekt edukacyjny. Brak obiektywnych i akceptowanych metod podziału limitu emisyjnego w Polsce spowodował, iż w połowie 2008 roku w dalszym ciągu nie dokonano rozdziału uprawnień pomiędzy poszczególne sektory.

Zagrożenia dla Europy i Polski wynikające ze stosowania systemu handlu uprawnieniami do emisji

Jak już wspomniano handel emisjami w porządku prawnym Europy jest nowym instrumentem polityki ekologicznej, którego konsekwencje stosowania nie zostały dostatecznie zidentyfikowane. Doświadczenia uzyskane w trakcie stosowania instrumentu w latach 2005÷2007 pozwalają na identyfikację warunków jego stosowania, jak i wad wcześniej niedostrzeganych.

Warunkiem koniecznym realizacji celów ekologicznych w zakresie redukcji emisji gazów cieplarnianych jest jednoczesne prowadzenie działań przez wszystkich emitentów zanieczyszczeń (wszystkie państwa świata). Warunek ten aktualnie nie jest spełniony. Poza grupą państw podejmujących realne działania na rzecz ograniczenia emisji gazów cieplarnianych, istnieją państwa, które zgadzają się co do konieczności redukcji emisji gazów cieplarnianych, niemniej działania będą podejmowały w bliższej lub dalszej przyszłości oraz państwa odrzucające jakiegokolwiek działania na rzecz redukcji emisji. W istniejącej sytuacji rygorystyczna polityka klimatyczna prowadzona przez Komisję Europejską nie będzie prowadziła do działań pożądaných, takich jak racjonalizacja konsumpcji, polepszanie jakości produktów połączone z wydłużaniem okresu ich użytkowania, wdrażanie nowych technologii, ale spowoduje przenoszenie produkcji poza granice Wspólnoty (w pierwszej kolejności do państw nie realizujących żadnych działań na rzecz redukcji emisji). Niższe wymogi ekologiczne ograniczają koszty produkcji i zwiększają efektywność ekonomiczną. Przeniesiona produkcja prowadzona będzie bez zacho-

wania rygorystycznych norm środowiskowych obowiązujących w Unii Europejskiej. Z wysokim prawdopodobieństwem należy zatem oczekiwać, iż rygorystyczna polityka Komisji Europejskiej prowadzona w skali mikro (na terenie Unii Europejskiej) będzie prowadziła do pogarszania stanu środowiska w skali globalnej. Odrębnym problemem jest kwestia efektów społecznych prowadzonej polityki klimatycznej. Należy się spodziewać, iż w Europie podstawowym efektem będzie redukcja miejsc pracy. W krajach do których produkcja będzie przenoszona – przede wszystkim w Krajach Trzeciego Świata – należy oczekiwać realizacji produkcji z naruszaniem praw pracowniczych i praw człowieka. Wskazany problem wymaga istotnej korekty omawianego instrumentu. Instrument nie może bowiem prowadzić do dyskryminacji produktów wytwarzanych na terytorium Wspólnoty.

Wykorzystywanie mechanizmów elastycznych wiąże się z występowaniem korzyści oraz zagrożeń zarówno po stronie krajów będących dawcami, jak i biorcami inwestycji. Wśród podstawowych korzyści występujących po stronie państw będących biorcami inwestycji należy wskazać szansę na pozyskanie nowych technologii. Dla państw będących dawcami inwestycji podstawową korzyścią jest możliwość pozyskania pozwoleń emisji relatywnie tańszych w stosunku do pozwoleń uzyskanych w wyniku realizacji przedsięwzięć w kraju. Dodatkowe pozwolenia emisji pozyskiwane są w następstwie finansowania inwestycji w państwach trzecich (będących lub niebędących stronami Protokołu z Kioto). Prowadzi zatem do utraty kapitału przez kraj inwestora i jego akumulacji w państwach, w których realizowane są inwestycje. Proces ten wiąże się z występowaniem licznych negatywnych zjawisk makro- i mikroekonomicznych w państwach dokonujących zakupów. Przykładowo w wymiarze mikroekonomicznym zakup pozwoleń emisji ogranicza zdolność przedsiębiorstw do akumulacji kapitału niezbędnego do przeprowadzenia inwestycji zmniejszających zapotrzebowanie na pozwolenia emisji. Przyczynia się zatem do występowania ciągłego ich deficytu. Realizacja inwestycji w państwach trzecich pozwala wywiązywać się z zobowiązań w ograniczonym okresie, po którym konieczne jest podejmowanie kolejnych przedsięwzięć redukujących emisję w kraju lub poza jego granicami.

W odróżnieniu od stosowanych dotychczas podatków ekologicznych handel emisjami może w istotnym stopniu ograniczyć, a w skrajnych przypadkach zablokować rozwój gospodarczy państw. Podatki ekologiczne, podobnie jak handel emisjami, kreują ekonomiczną efektywność przedsięwzięć proekologicznych, niemniej w odróżnieniu od handlu emisjami stosowanie podatków ekologicznych nie wiąże się z wyznaczaniem administracyjnej granicy dopuszczalnej emisji. Władza publiczna stosując podatki ekologiczne posiada możliwość kształtowania wysokości obciążeń finansowych nakładanych na podmioty gospodarcze w związku z dokonywaną przez nie emisją zanieczyszczeń do środowiska i wykorzystywaniem jego zasobów. Obciążenia finansowe nakładane na przedsiębiorców kształtowane są w sposób umożliwiający osiągnięcie efektu ekologicznego poprzez wygenerowanie ekonomicznej efektywności przedsię-

wzięć proekologicznych, jednocześnie obciążenia kształtowane są w sposób nieograniczający funkcjonowania podmiotów gospodarczych.

Przeprowadzone analizy pozwalają sformułować dla Polski (a także dla Unii Europejskiej) zagrożenia wynikające ze stosowania instrumentu w latach 2008÷2012. Do podstawowych należą:

1. Ograniczenie produkcji na terytorium Polski, z jej jednoczesnym przeniesieniem poza granice Wspólnoty i import na terytorium Wspólnoty wytwarzanych tam produktów. W konsekwencji tego procesu należy oczekiwać w Polsce spowolnienia tempa wzrostu gospodarczego, spadku liczby miejsc pracy, pogorszenia bilansu handlu zagranicznego w następstwie importu towarów dotychczas wytwarzanych na terytorium Polski.
2. Zagrożenie niewykorzystaniem środków funduszy unijnych postawionych Polsce do dyspozycji w okresie budżetowym 2007÷2013 w następstwie ograniczonej podaży dóbr inwestycyjnych.
3. Problemy z realizacją zobowiązań środowiskowych. Wdrażanie nowoczesnych technologii o charakterze energooszczędnym, niskoemisyjnym wymaga ponoszenia istotnych nakładów finansowych. Spowolnienie tempa rozwoju gospodarczego Polski w następstwie niedostatecznego limitu emisji musi prowadzić do ograniczenia skali inwestycji ekologicznych.

Przeciwdziałanie negatywnym zjawiskom makro- i mikroekonomicznym wynikającym z deficytu pozwoleń na emisję wymaga wdrażania instrumentów oraz podejmowania zdecydowanych działań ukierunkowanych przede wszystkim na redukowanie krajowej emisji gazów cieplarnianych. Należy wykorzystać wszystkie możliwości redukcji emisji, przede wszystkim zaś redukcje nie wymagające ponoszenia znaczących nakładów finansowych (np. w gospodarstwach domowych), jak również działań redukujących straty energii.

Zakończenie

Główne założenia systemu handlu emisjami jako głównego instrumentu realizacji polityki klimatycznej Unii Europejskiej zostały stworzone w okresie przed rozszerzeniem Wspólnoty, w związku z czym nie uwzględnia uwarunkowań związanych ze znacznym dystansem rozwojowym dzielącym nowe i stare kraje członkowskie. Z jednej strony wyrównywanie dysproporcji rozwojowych w nowych krajach członkowskich, będące celem polityki spójności, wymaga szeregu działań inwestycyjnych, a to nieuchronnie powoduje wzrost emisji gazów cieplarnianych. Z drugiej zaś – stare kraje członkowskie ze względu na wyższy poziom rozwoju mają większe możliwości finansowania przedsięwzięć związanych z redukcją emisji.

Tymczasem podejście Komisji Europejskiej zastosowane przy weryfikacji krajowych planów rozdziału uprawnień i redukcje emisji dotyczące

w znaczącym stopniu nowych krajów członkowskich powoduje niewspółmierne obciążenie tych krajów kosztami redukcji emisji. Narzucone decyzjami Komisji ograniczenia emisji powodują ograniczenie możliwości rozwojowych krajów słabiej rozwiniętych, to zaś stoi w sprzeczności z zasadami polityki spójności Wspólnoty. Powodują jednocześnie realne zagrożenie wystąpienia zjawisk przenoszenia produkcji poza Unię Europejską, co spowoduje negatywne konsekwencje ekonomiczne, społeczne i ekologiczne.

Literatura

1. **Piecuch T.:** *Zarys metod termicznej utylizacji odpadów*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Koszalińskiej, 2006.
2. **Piecuch T.:** *Termiczna utylizacja odpadów – wdrażać czy nie?* Monografia Komisji Ekosfery PAN, Gdańska, 1999.
3. **Piecuch T., Dąbrowski T., Dąbrowski J., Piekarski J.:** *Energeticzeskoje ispolzowanie atchodow organiczeskoj chemii*. Gaz Rossii, Nauczno-Techniczeskij i Proizwodstwiennyj Żurnał, Nr 2/2007, Nr 3/2007.
4. **Piecuch T., Dąbrowski T., Hryniewicz T., Żuchowicki W.:** *Polish-Made Pyrolytic Convective Waste Utilizer of WPS Type. Structure, Principle of Operation and Evaluation. Problems of Residue Management After Thermal Waste Utilization*. The Journal of Solid Waste Technology and Management, Vol. 26, Nos 3&4, 1999.
5. **Piecuch T., Dąbrowski T., Piekarski J., Dąbrowski J.:** *Technologija proizvodstwapiroliznogo gaza*. Gazinform, Nr 2/22 2008.
6. Decyzja Nr 1600/2002/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 22 lipca 2002 r. ustanawiająca szósty wspólnotowy program działań w zakresie środowiska naturalnego.
7. **Gulan A.:** *Mechanizm czystego rozwoju – możliwości realizacji projektów CDM*, KASHUE 2007.
8. **Kaya Y.:** *Impact of Carbon Dioxide Emission Control on GNP Growth: Interpretation of Proposed Scenarios*. Paper presented to the IPCC Energy and Industry Subgroup, Response Strategies Working Group, Paris, 1990.
9. Komisja Wspólnot Europejskich, *Komunikat Komisji „Uzupełniające wytyczne w sprawie planów przydziału na okres obrotowy 2008-2012 w ramach systemu handlu uprawnieniami do emisji gazów cieplarnianych UE”*, Bruksela, 22.12. 2005, Dok. KOM(2005) 703.
10. *Możliwości realizacji projektów CDM w Chinach. Materiały instruktażowe*, praca pod kierunkiem A. Romaniewskiej, Instytut Ochrony Środowiska – KASHUE, Warszawa 2007.
11. National Technical University of Athens – European Commission Joule-III Programme, *The PRIMES Energy System Model. Summary Description*, NTUA (<http://www.e3mlab.ntua.gr>).
12. **Piontek W., Michalski D., Rutkowska A.:** *Potrzeby Polski w zakresie emisji CO₂ w latach 2008 – 2012, w kontekście realizacji celów Strategii Rozwoju Kraju, w tym programów finansowanych z wykorzystaniem środków z Funduszu Spójności oraz Funduszy Strukturalnych*, Warszawa 2006, Praca wykonana na zamówienie: Krajowy Administrator Systemu Handlu Uprawnieniami do Emisji.

13. Protokół z Kioto do Ramowej Konwencji Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu sporządzony w Kioto dnia 11 grudnia 1997 r., Dz. U. 2002 nr 203 poz. 1684.
14. **Smith S.:** *Podatki a środowisko naturalne* (w:) *Efektywność polityki podatkowej*, Devereux M.P. (red.), Wyd. Sejmowe, Warszawa 2007.

Emissions Trade as an Economical Instrument of Ecological Policy. Analysis of Flaws and Merits of the Instrument

Abstract

Trade with emissions is the basic instrument of the European climate policy. The instrument was created in United States, where not like in Europe, realization of the ecological policy does not use ecological taxes. Objective and unambiguous methods of defining the demand of economies for emission of greenhouse gases and also principles of dividing emission limits among the individual sectors of the economy or enterprises have not yet been worked so far.

The consequence of basing European climate policy on the emissions trade is introduction to the legal system of the Union of the instrument significantly different from instruments applied so far, and at the same time rejection of solutions already functioning in Member Countries without regard on their efficiency. System of the instruments of the environment protection based on ecological taxes which was and is effective system, still working in Poland is the example. The confirmation of this fact is essential improvement of the environment condition in past twenty years, the scale of pro-ecological enterprises, and also fulfilling by Poland - as one of few countries - obligations of Kioto Protocol.

The main foundations of the emission trade system as the main instrument of the realization of European Union climate the policy were created in the period before extending the Union. As a result it does not take into account conditions connected with the considerable developmental distance dividing new and old member countries. On the one hand levelling of developmental disproportions in new member countries, which is the aim of the coherence policy, requires many investment activities, and this causes inevitable growth of greenhouse gases emission. Meanwhile on the other hand - old member countries because of the higher level of the development have bigger possibilities of funding activities connected with reduction of emissions.

Emission limitations forced by the Committee decisions cause the limitation of developmental possibilities of less developed countries, and this is contrary to principles of the Union coherence policy. At the same time they cause real threat of occurring phenomena of production transfer beyond European Union, which will cause negative economic, social and ecological consequences.

Charakterystyka jakości wody cieków zasilających projektowany zbiornik Racibórz

*Mirosław Wiatkowski
Uniwersytet Opolski*

*Włodzimierz Czamara
Uniwersytet Przyrodniczy, Wrocław*

*Czesława Rosik-Dulewska
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze*

*Katarzyna Frycz
Raciborskie Przedsiębiorstwo Inwestycyjne, Racibórz*

1. Wstęp

Zbiorniki wodne, w tym również zbiornik Racibórz, są inwestycjami wielozadaniowymi, które zwykle poprawiają bilans wodny, a retencjonowana w nich woda może być wykorzystywana dla celów gospodarczych. Często jednak możliwość wykorzystania zretencjonowanej w nich wody zależy od jej jakości [Żbikowski i Żelazo 1993]. Jakość wody w zbiornikach zależy przede wszystkim od ilości zanieczyszczeń wnoszonych przez cieki zasilające te zbiorniki [Łoś i Żbikowski 1990]. Składnikami istotnie wpływającymi na jakość wody w zbiorniku są związki fosforu i azotu, zwłaszcza ich nieorganiczne, rozpuszczalne formy, powodują one eutrofizację gromadzonej wody. Problem eutrofizacji wód retencjonowanych w zbiornikach należy rozpatrywać już na etapie prac studialnych oraz podczas projektowania zbiorników wodnych, tak aby po wybudowaniu zbiornika, w jego czaszy nie zachodziły niekorzystne procesy biochemiczne powodujące eutrofizację.

Jakość wody w ciekach zasilających zbiorniki wodne wynika przede wszystkim ze sposobu gospodarowania wodą i ściekami w zlewniach tych cieków [Czamara i Wiatkowski 2004]. W niniejszej pracy przedstawiono charakterystykę

jakości wody cieków zasilających projektowany zbiornik Racibórz. Stanowiska pomiarowe na których badano jakość wody, położone są w zasięgu czaszy planowanego zbiornika, w związku z czym należy przyjąć, że jakość wody na badanych stanowiskach będzie kształtowała jakość wody w tym zbiorniku.

Zbiornik Racibórz jest obecnie w trakcie realizacji. W 2002 roku zakończony został I etap jego budowy – Polder Buków. Podstawową funkcją zbiornika jest ochrona przed powodzią terenów położonych poniżej zbiornika.

2. Charakterystyka badanego obiektu

Głównym zadaniem zbiornika wodnego Racibórz jest ochrona przeciwpowodziowa. Dzięki zbiornikowi obniżą się znacznie kulminacyjne przepływy wody poniżej zbiornika, czyli zmniejszy się zagrożenie powodziowe Raciborza, Kędzierzyna-Koźła, Opola, Wrocławia, Frankfurtu nad Odrą oraz innych miejscowości [Czamara i inni 2008]. Tym samym zbiornik zwiększy skuteczność istniejącego systemu ochrony przeciwpowodziowej. Ponadto zbiornik opóźni moment dojścia kulminacji fali odrzańskiej do ujścia Nysy Kłodzkiej, zmniejszając znacznie prawdopodobieństwo nałożenia się dwóch fal, co było przyczyną katastrofalnych strat w 1997 roku [Studium 2003].

Zbiornik oprócz ochrony przeciwpowodziowej będzie spełniał następujące cele wodnogospodarcze: możliwość przeprowadzenia przez zbiornik szlaku żegludowego, wykorzystanie hydroenergetyczne piętrzenia, wykorzystanie retencjonowanej wody do celów gospodarczych i rekreacji.

Zbiornik Racibórz znajduje się w granicach województwa śląskiego na terenach należących do miasta Raciborza oraz gmin Krzyżanowice, Kornowac, Lubomia i Gorzyce. Obejmuje tereny od mostu drogowego w Krzyżanowicach, aż za rozgałęzienie rzeki Odry na Odrę Miejską i Kanał Ulgi w Raciborzu (rys. 1). Ogółem obiekt ten zajmie powierzchnię 2626 ha, na której znajdować będzie się czasza zbiornika, obwałowania, kanał zrzutowy oraz obiekty melioracyjne, regulujące stosunki wodne na przyległym terenie. Obecnie na obszarze tym są: użytki rolne, lasy, użytki kopalne oraz tereny osiedlowe, tj. wsie Nieboczowy i Ligota Tworkowska, zamieszkałe przez ok. 240 rodzin.

Na obszarze przeznaczonym pod zabudowę projektowanego zbiornika Racibórz głównie dominują grunty orne. Wiąże się to z korzystnymi warunkami glebowymi. Powierzchnia użytków rolnych wynosi 1853,58 ha co stanowi 70,56% ogólnej powierzchni. Lasy zajmują 147,51 ha (5,62%), wody powierzchniowe – 184,56 ha (7,03%) a nieużytki – 292,30 ha (11,13%) [Studium 2003].



Rys. 1. Lokalizacja zbiornik Racibórz; miejscowości: 1. Bolesław, 2. Bieńkowice, 3. Tworków, 4. Krzyżanowice, 5. Ligota Tworkowska, 6. Nieboczowy [Pięk 2006]

Fig. 1. Racibórz reservoirs location; localities: 1. Bolesław, 2. Bieńkowice, 3. Tworków, 4. Krzyżanowice, 5. Ligota Tworkowska, 6. Nieboczowy [Pięk 2006]

Koncepcja budowy zbiornika zakłada następujące trzy niezależne od siebie etapy. Etap I - zakończony w 2002 roku - budowa polderu Buków o powierzchni 830 ha i pojemności ok. 50 mln m³. Przewidziana redukcja fali powodziowej o kulminacjach rzędu 1500-2300 m³/s wynosi 300-350 m³/s [Materiały 2004].

Etap II - budowa suchego zbiornika przeciwpowodziowego Racibórz. Zbiornik ma pomieścić 185 mln m³ wody a w fazie końcowej jego pojemność wzrośnie do 270-300 mln m³. Końcowa pojemność będzie zależała od stopnia wyeksploatowania złóż kruszywa. Szacuje się, że etap przejściowy, jakim jest etap II, trwać będzie 40-50 lat. Jednakże może ulec zmianie, np. ze względu na szybszą eksploatację kruszywa. Zbiornik będzie napełniany wodą jedynie podczas przejścia fali powodziowej.

Etap III - zbiornik stale piętrzący wodę Rozbudowa połączonych obiektów Buków i Racibórz z wyznaczoną rezerwą powodziową i pojemnością wyrównawczą przeznaczoną dla celów żeglugowych. Prócz tego w tym etapie rozważana jest możliwość prowadzenia żeglugi na zbiorniku. Wiązałoby się to

z budową śluzy. Przewiduje się również wykorzystanie energetyczne i rekreacyjne zbiornika [Stadnicki i Kosierb 2005, Studium 2003]. Obszar projektowanego zbiornika Racibórz znajduje się w strefie klimatycznej „Brama Morawska”- wg Podziału Polski na regiony klimatyczne według Romera. Należy on do najcieplejszych obszarów w Polsce. Tę część Niziny Śląskiej wyróżniają łagodne warunki termiczne i najdłuższy okres wegetacji. Podstawowe dane charakteryzujące klimat Raciborza: średnia temperatura roczna: 8°C, średnia temperatura stycznia: – 2°C, średnia temperatura lipca: 18°C, okres wegetacyjny: 220 dni, roczna suma opadów: 600-700 mm, dni z opadem atmosferycznym: - 170 [Program 2004].

Powierzchnia czaszy zbiornika leży w całości w obrębie dna doliny Odry. Na długości około 1,1 km, tj. na zaledwie 5 % swego liczącego 22,68 km obwodu, styka się ze wschodnim zboczem doliny w rejonie Brzezia. Z południem Buków zbiornik łączy się pod mostem drogowym w Krzyżanowicach. Kształt czaszy zbiornika umożliwi wykorzystanie bogatych zasobów kruszywa. Eksploatacja tych złóż zwiększy jego pojemność.

Parametry projektowanego zbiornika wynoszą:

- powierzchnia zwierciadła wody docelowo wyniesie 29,1 km²,
- objętość zbiornika przy rzędnej 191 m n.p.m - $V = 171,9$ mln m³,
- głębokość zbiornika w granicach rzędnych 185-191 m n.p.m - $h = 6$ m,
- przewidziano rezerwę powodziową wynoszącą około 110 mln m³,
- długość linii brzegowej - 28 km.
- współczynnik rozwinięcia linii brzegowej około 0,96. Świadczy to o jej słabym rozwinięciu. Jest to charakterystyczne dla zbiorników antropogenicznych tworzonych w wyeksploatowanych wyrobiskach popiaskowych.

Przepływy charakterystyczne z okresu wielolecia 1951-1985 dla Odry w przekroju Racibórz-Miedonia wyniosły: WWQ – 1100 m³/s, SWQ – 570 m³/s, SSQ – 68,20 m³/s, NNQ – 6,68 m³/s [Studium 2003].

3. Metodyka badań

W celu odpowiedzi na pytanie: jak zbiornik Racibórz będzie wpływał na jakość wody wykonano serię badań jakości wody. Badania wykonano w okresie od kwietnia do października 2005 roku. Obejmowały one analizy fizyczne i chemiczne wód pobranych w przekroju planowanego zbiornika: na Odrze poniżej ujścia Psiny, w ujściu Psiny do Odry oraz w ujściu Młynówki do rzeki Psiny.

Wykonane oznaczenia to: barwa, temperatura wody, odczyn, przewodność elektrolityczna, zawiesina, chemiczne zapotrzebowanie na tlen metodą

Charakterystyka jakości wody cieków zasilających projektowany zbiornik Racibórz

dwuchromianową, tlen rozpuszczony, biochemiczne zapotrzebowanie na tlen, fosforany, azotany, azotyny, amoniak.

Punkty poboru wody powierzchniowej zlokalizowano w trzech punktach (rys. 2):

- 1 – Psina przy ujściu do Odry (0,1 km), (rys. 3),
- 2 – ujściowy odcinek Młynówki do Psiny (0,03 km), (rys. 4),
- 3 – Odra w 40,5 km jej biegu, (rys. 5).



Rys. 2. Lokalizacja stanowisk badawczych poboru próbek do badań hydrochemicznych wody: 1 – Psina, 2 – Młynówka, 3 – Odra

Fig. 2. Location of the investigations points for collecting samples for hydrochemical analyses: 1 – Psina, 2 – Młynówka, 3 – Odra



Rys. 3. Ujście rzeki Psiny do Odry, kwiecień 2005
Fig. 3. Mouth of Psina river to Odra river, April 2005



Rys. 4. Młynówka powyżej ujścia do Psiny, kwiecień 2005
Fig. 4. Młynówka upstream Psina river, April 2005



Rys. 5. Rzeka Odra w km 40,5 jej biegu (przekrój Ligota Tworkowska) 2005
Fig. 5. 40.5 km of Odra river (Ligota Tworkowska station)

Stanowiska kontrolne w ramach których badano jakość wody, położone są w przekroju planowanego zbiornika. Należy przyjąć, że jakość wody na badanych stanowiskach będzie kształtowała jakość wody w zbiorniku Racibórz.

Próby wód pobierano do pojemników polietylenowych, a następnie utrwalano. Temperaturę wody badano *in situ*. Oznaczanie właściwości fizykochemicznych pobranych wód wykonano zgodnie z Polskimi Normami:

Próby wody pobrano w następujących terminach: 19.04.2005, 10.05.2005, 16.06.2005, 05.07.2005, 21.09.2005, 19.10.2005.

Wartości analizowanych wskaźników zanieczyszczeń porównano z klasami jakości wód powierzchniowych wg Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód [Rozporządzenie 2004]. Przy częstotliwości badań przyjętych w niniejszej pracy (1 raz w miesiącu w okresie kwiecień–październik 2005 r.) do określenia klasy jakości wód powierzchniowych przyjęto najmniej korzystną wartość stężenia [Rozporządzenie 2004].

4. Jakość wody

W tabeli 1 przedstawiono wyniki badań jakości wody z okresu IV – X 2005 roku. Badania wykonywano na 3 stanowiskach pomiarowych: Stanowisko 1 – rz. Psina, Stanowisko 2 – Młynówka i Stanowisko 3 – rz. Odra.

Tabela 1. Charakterystyka wskaźników jakości wody w ciekach zasilających zbiornik Racibórz

Table 1. Characteristics of water quality indicators in tributaries of Racibórz reservoir

Wskaźnik Jednostka Index Unit	Stanowisko 1 Sampling point 1			Stanowisko 2 Sampling point 2			Stanowisko 3 Sampling point 3		
	Min. Min.	Sr. Mean	Max. Max.	Min. Min.	Sr. Mean	Max. Max.	Min. Min.	Sr. Mean	Max. Max.
Temperatura Temperature °C	10,5	17	22	14,0	16,8	18,0	8,9	16,6	22,0
Barwa Colour mg Pt/l	12,5	23,3	35	20	36,2	40	15	24,2	45
Odczyn pH	7,6	7,77	7,86	7,47	7,74	8,4	7,42	7,66	7,93
Zawiesina ogólna Total suspension mg·dm ⁻³	4	37,8	127	4	21,2	47	9	21	35
Tlen rozp. Dis. oxygen mg O ₂ ·dm ⁻³	7,53	9,06	11,19	3,05	7,0	12,21	7,11	9,3	10,97
BZT ₅ BOD ₅ mg O ₂ ·dm ⁻³	4,07	4,44	7,19	0,41	0,92	2,64	3,25	5,8	9,91
ChZT-Cr COD mg O ₂ ·dm ⁻³	11,6	21,0	32,4	13,2	19,5	25,6	9,2	16,37	26
Amoniak Ammonia mg NH ₄ ⁺ ·dm ⁻³	0,151	0,825	1,592	1,295	2,76	4,541	0,174	0,467	1,024
Azotyny Nitrites mg NO ₂ ⁻ ·dm ⁻³	0,342	1,213	3,682	0,142	1,03	4,671	0,071	0,449	1,602
Azotany Nitrates mg NO ₃ ⁻ ·dm ⁻³	2,68	9,45	14,09	2,215	5,66	7,708	1,994	7,051	9,48
Fosforany Phosphates mg PO ₄ ³⁻ ·dm ⁻³	0,226	0,864	1,935	0,508	1,55	2,388	0,12	0,557	1,224
Przew. elektrolit. Elektrolitical Conductivity μS/cm	650	739	829	434	474	511	441	1094	1588

Z tabeli 1 wynika, że wody rzeki Psiny (Stanowisko 1) zakwalifikowano do V klasy jakości wód powierzchniowych ze względu na zawiesinę ogólną ($37 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), azotyny ($3,682 \text{ mg} \text{ mg} \text{ NO}_2^- \cdot \text{dm}^{-3}$) i fosforany ($1,935 \text{ mg} \text{ PO}_4^{3-} \cdot \text{dm}^{-3}$) [Rozporządzenie 2004]. W przypadku pozostałych wskaźników jakości wód powierzchniowych można stwierdzić, że wartości barwy, BZT₅, ChZT-Cr, mieszczą się w klasie IV jakości wód powierzchniowych, stężenie amoniaku kwalifikowało wody rzeki Psiny do III klasy jakości wód a zawartości pozostałych wskaźników oprócz temperatury wody, odczynu i tlenu (klasa I jakości wód) zakwalifikowały wody na tym stanowisku do II klasy jakości wód.

Wody Młynówki (Stanowisko 2) zaliczono do V klasy jakości wód powierzchniowych ze względu na amoniak ($4,541 \text{ mg} \text{ NH}_4^- \cdot \text{dm}^{-3}$), azotyny ($4,671 \text{ mg} \text{ NO}_2^- \cdot \text{dm}^{-3}$) i fosforany ($2,388 \text{ mg} \text{ PO}_4^{3-} \cdot \text{dm}^{-3}$). Do IV klasy jakości wód powierzchniowych zaliczono wody Młynówki ze względu na barwę, do III klasy ze względu na zawiesinę, ChZT-Cr, do II klasy ze względu na odczyn, BZT₅, azotany i przewodność elektrolityczną a do I klasy ze względu na temperaturę wody [Rozporządzenie 2004].

Najmniej korzystna wartość stężenia azotynów ($1,602 \text{ mg} \text{ mg} \text{ NO}_2^- \cdot \text{dm}^{-3}$) i fosforanów ($1,224 \text{ mg} \text{ PO}_4^{3-} \cdot \text{dm}^{-3}$) zaliczyła wody Odry (Stanowisko 3) do V klasy jakości wody. Wartość barwy, BZT₅, i przewodności elektrolitycznej zakwalifikowały wodę Odry do IV klasy jakości wód. Ilości zawiesiny, ChZT-Cr, amoniaku mieściły się w klasie III. Wartości odczynu wody i azotanów mieściły się w II klasie a temperatury wody w I klasie jakości wód powierzchniowych [Rozporządzenie 2004] (tab.1).

5. Wpływ zbiornika Racibórz na jakość wody

Jak podaje [Mikulski 2001] przegrodzenie doliny rzecznej zaporą i utworzenie dużego zbiornika wodnego wywołuje różne oddziaływanie na otoczenie zbiornika, jego podłoże i dolinę rzeczna poniżej budowli. Znajomość tego wpływu jest niezbędna do odpowiedniego zaprojektowania obiektu, tak aby zminimalizować negatywne oddziaływanie.

Jakość wody w zbiorniku zależy przede wszystkim od jakości wody w ciekach zasilających zbiornik [Czamara i Wiatkowski 2004, Dojlido 1995]. Ponadto jakość wody w zbiorniku jest wypadkową oddziaływania innych czynników, do których zaliczamy czynniki fizyczne: czas retencji wody, stratyfikację pionową i poziomą oraz czynniki chemiczne: ładunek biogenów, skład chemiczny podłoża zbiornika, itp., czynniki biotyczne: sposób, rodzaj zagospodarowanie zlewni, roślinność i zwierzęta znajdujące się na terenie zbiornika, zanieczyszczenie mikrobiologiczne wód zasilających. Ponadto funkcjonowanie zbiornika i jego kształtowanie jest zależne od antropopresji, a do głównych jej elementów zalicza się sposób zagospodarowania zlewni, czynnik gospodarczy -

liczba i rodzaj zakładów przemysłowych, zaludnienie, itp., gospodarkę wodno-ściekową i stan zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego.

Rzekami zasilającymi projektowany zbiornik Racibórz jest Odra i jej lewobrzeżny dopływ Psina. Jakość wód rzeki Odry, Psiny z jej dopływem – Młynówką jest zła, gdyż w dużym stopniu są one zanieczyszczone. Największym problemem są substancje biogenne: azot i fosfor.

Na terenie czaszy przyszłego zbiornika znajdują się obecnie również wyrobiska poźwirowe napełnione wodą. Stan wody w wyrobiskach jest ściśle powiązany ze stanami wody w rzece Odrze, a więc rzeka Odra kształtuje jakość wody w tych wyrobiskach. Woda rzeki Odry wpływając na teren Polski już jest zanieczyszczona, głównie ściekami przemysłowymi pochodzącymi z przemysłu koksowniczego, metalurgicznego, węglowego i rolno-spożywczego terenu Moraw [Studium wykonalności 2002].

Jakość wody w zbiorniku będzie zależała od sposobu prowadzenia gospodarki rolnej i wodno-ściekowej w zlewni zbiornika i na terenie czaszy zbiornika suchego. Wraz ze spływami powierzchniowymi do wód powierzchniowych i podziemnych dostają się bowiem substancje nawozowe. Podczas inwentaryzacji terenu przyszłego zbiornika spotkano się z wylewaniem ścieków na tym terenie (rys. 6). Szczególne niebezpieczeństwo zanieczyszczenia wód istnieje w okresie wystąpienia powodzi. Wówczas woda niesie zanieczyszczenia, które dostają się bezpośrednio do zbiornika.



Rys. 6. Niewłaściwie prowadzona gospodarka rolna i wodno-ściekowa w zlewni zbiornika Racibórz

Fig. 6. Agricultural and water-sewage management unsuitably carried out in basin of Racibórz reservoir

W miejscowości Buków znajduje się hałda usypana z odpadów pokopalnianych, która stwarza poważne zagrożenie dla jakości wody w zbiorniku. Piryt, który towarzyszy węglowi łatwo utlenia się do siarczanu żelaza i obniża pH wody. W takich warunkach mogą się uaktywnić metale ciężkie i zostać wymyte do wód powierzchniowych. A to w efekcie zagrozi nie tylko jakości wody ale i siedliskom przyrodniczym (Las Tworkowski – obszar Natura 2006) i podziemnemu ujęciu wody pitnej [Projekt OoŚ 2005].

W celu ograniczenia dalszemu wzrostowi zanieczyszczeń, które może stać się niebezpieczne dla ludzi i środowiska przyrodniczego, należy dążyć do uporządkowania gospodarki ściekowej na terenie zlewni cieków zasilających zbiornik oraz objąć monitoringiem jakość wody w tych ciekach.

5. Wnioski

- Zbiornik retencyjny Racibórz jest obiektem wielozadaniowym. Jedną z ważniejszych jego funkcji jest ochrona przed powodzią. Jednak w następnych etapach jego realizacji, będzie wykorzystanie zasobów wody. Wtedy bardzo ważnym problemem stanie się jakość retencionowanej wody, zanieczyszczenie zbiorników jeszcze w miarę.
- W pracy scharakteryzowano jakość wody na terenie projektowanego zbiornika Racibórz. Badania objęły pomiary wskaźników fizyczno-chemicznych na trzech stanowiskach: rzeka Psina, Młynówka i rzeka Odra.
- Przeprowadzone badania jakości wody rzeki Psiny, Młynówki i Odry wykazały, że wody te są zanieczyszczone. Najwyższe wartości (V klasa jakości wód powierzchniowych) w wodzie rzeki Psiny (Stanowisko 1) stwierdzono w przypadku zawiesiny ogólnej ($37 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), azotynów ($3,682 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) i fosforanów ($1,935 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). Wody Młynówki (Stanowisko 2) zaliczono do V klasy jakości wód powierzchniowych ze względu na amoniak ($4,541 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), azotyny ($4,671 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) i fosforany ($2,388 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). Najmniej korzystne wartości stężeń w wodzie rzeki Odry (V klasa jakości wody) zanotowano w przypadku azotynów ($1,602 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) i fosforanów ($1,224 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$).
- Stanowiska pomiarowe na których badano jakość wody, położone są w przekroju planowanego zbiornika Racibórz, w związku z czym należy przyjąć, że jakość wody na badanych stanowiskach będzie kształtowała jakość wody w tym zbiorniku.

- Nie bez znaczenia jest właściwie prowadzona gospodarka rolna i wodno-ściekowa w zlewni zbiorników. Podczas inwentaryzacji w zlewni projektowanego zbiornika Racibórz stwierdzono niewłaściwie prowadzoną gospodarkę rolną i wodno-ściekową.
- Rozpoczęte badania jakości wody na terenie przyszłego zbiornika i w jego zlewni należy kontynuować bowiem w przyszłości przyczynią się one do dokładnej oceny jakości wody w zbiorniku.

Literatura

1. **Czamara W., Wiatkowski M.:** *Dopływ głównych substancji biogenych do zbiornika wodnego w Mściwojowie*. Zesz. Nauk. AR we Wrocław. Inż. Środ. XIII. 502, 43-50, 2004.
2. **Czamara W., Rosik-Dulewska Cz., Wiatkowski M., Frycz K.:** *Rola zbiornika wodnego Racibórz w ochronie przeciwpowodziowej doliny Odry*. Wyd. Uniwersytetu Opolskiego, w druku, 2008.
3. **Dojlido J.R.:** *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok, 1995.
4. **Łoś M.J., Żbikowski A.:** *Wybrane zagadnienia ochrony środowiska w rejonie zbiorników wodnych*. Gosp. Wod. 1990/8, 183-186, 1990.
5. Materiały Regionalnego Zarządu Gospodarki Wodnej Gliwice, 2004.
6. **Mikulski Z.:** *Wzrost retencji zbiornikowej w Polsce*. Gosp. Wod. 2001/3.
7. **Pięk K. (Frycz. K.):** *Analiza wpływu zbiornika przeciwpowodziowego Racibórz na środowisko przyrodnicze*. Praca magisterska, Maszynopis, Katedra Ochrony Powierzchni Ziemi, Uniwersytet Opolski, 2006.
8. Program Ochrony Środowiska gminy Racibórz na lata 2004-2015. Gmina Racibórz, Racibórz 2004.
9. Projekt ochrony przeciwpowodziowej doliny Odry. Ocena oddziaływania na środowisko, Ministerstwo Środowiska, czerwiec 2005.
10. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 11 lutego 2004 r., w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód, Dz. U. Nr 32 poz. 284, 2004.
11. **Stadnicki J., Kosierb R.:** *Zbiornik Racibórz i modernizacja Wrocławskiego Węzła Wodnego jako priorytetowe inwestycje ochrony przeciwpowodziowej w dorzeczu Odry*. Konf. EURO-RIOB Wymiana doświadczeń związanych z bezpieczeństwem powodziowym, Wrocław, 139-152, 2005.
12. Studium wykonalności, Aneks V, cz. III. Określenie wpływów inwestycji na środowisko. Analiza jakości wody w rzece Odrze. Jacobs, Gipp, 2002.
13. Studium wykonalności zbiornika Racibórz. Raport główny. Jacobs, Gipp, 2003.
14. **Żbikowski A., Żelazo J.:** *Ochrona środowiska w budownictwie wodnym*. Materiały informacyjne. Ministerstwo Ochrony Środowiska Zasobów Naturalnych i Leśnictwa, Warszawa 1993.

Water Quality Characteristics of Watercourses Feeding the Planned Racibórz Reservoir

Abstract

Water reservoirs, such as Racibórz, perform many functions and can be used for various purposes. Very often, however, the potential use of water stored in the reservoir depends on its quality. Contamination of even quite clean reservoirs, as well as those which are currently built or planned, is a very important issue nowadays. Components significantly influencing quality of water in a reservoir are phosphorus and nitrogen compounds, especially their inorganic, soluble forms, they cause eutrophication of accumulated water. Problem of eutrophication of waters stored in reservoirs should already be considered on stage of study works and while projecting water reservoirs, so after building the reservoir, unfavourable biochemical processes causing eutrophication did not take place.

In this study water quality characteristics of watercourses feeding the Racibórz reservoir was presented. Tributary rivers are the Odra River and its left tributary – Psina. The water quality of the Odra and Psina rivers and their tributaries, particularly the Młynówka River, is poor due to heavy contamination. The greatest problems are caused by biogenic substances: nitrogen and phosphorus. Therefore, also in the reservoir poor water quality can be expected.

Water quality sampling points are located within the bowl of the planned reservoir. Therefore, it should be assumed that the quality of water in the sampling points will determine the quality of water in the reservoir.

Water quality tests carried out in the Psina, Młynówka and Odra rivers showed that water in the rivers are contaminated. The highest values (V surface water quality class) in the Psina River were observed (sampling point no 1) in the total suspended solids ($37 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), nitrites ($3.682 \text{ mg NO}_2^- \cdot \text{dm}^{-3}$) and phosphates ($1.935 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{dm}^{-3}$). The Młynówka River (sampling point no 2) was classified to the V class of surface water quality due to ammonia ($4.541 \text{ mg NH}_4^- \cdot \text{dm}^{-3}$), nitrites ($4.671 \text{ mg NO}_2^- \cdot \text{dm}^{-3}$) and phosphates ($2.388 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{dm}^{-3}$). The least favourable concentrations in the Odra River (V water quality class) were noted in the case of nitrites ($1.602 \text{ mg NO}_2^- \cdot \text{dm}^{-3}$) and phosphates ($1.224 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Proper agricultural economy and wastewater management in the reservoir catchment has an impact on the water quality in the bowl of the planned reservoir.

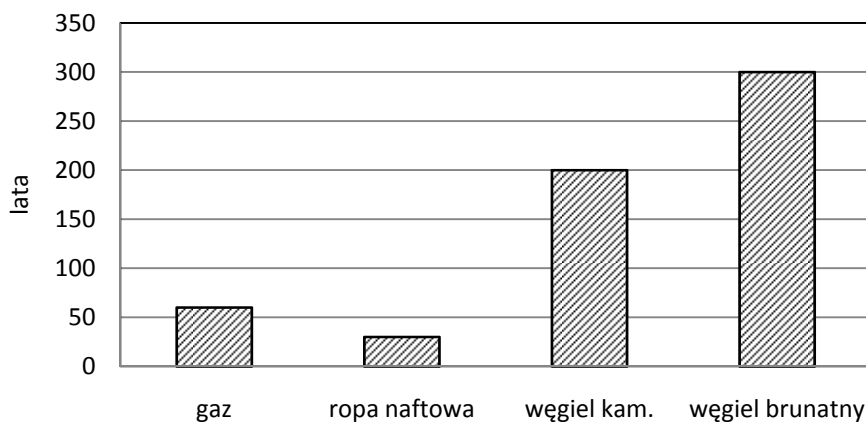
Water quality analyses initiated in the planned reservoir and its catchment should be continued as in the future they will contribute to a detailed assessment of the water quality in the reservoir.

Problematyka uzyskiwania frakcji paliwowych z węgla i odpadowych poliolefin¹

*Anna Tokarska
Politechnika Śląska, Gliwice*

1. Wstęp

Ropa naftowa stale drożeje. Cena jednej baryłki (159 l) przekroczyła na początku 2008 roku wartość 100\$. Jednocześnie publikowane są niepokojące prognozy, według których zasoby ropy naftowej i gazu są na wyczerpaniu i braki tych surowców mogą wystąpić już w połowie tego stulecia. Prognozy wystarczalności paliw kopalnych przedstawia rysunek 1 [1].



Rys. 1 Prognoza wystarczalności paliw kopalnych
Fig.1 Prognosis of suffice of mineral fuels

¹ Tematyka artykułu w części dotyczącej przetwórstwa odpadowych poliolefin jest związana z grantem zamawianym PBZ-MniSW-5/3/2006

Jakkolwiek prognozy te należy traktować z pewną ostrożnością są publikowane już od ponad 30 lat [2], to jednak nie ulega wątpliwości, że zasoby węgla kamiennego i brunatnego są wyższe niż zasoby ropy i gazu i wystarczą na minimum 200 lat.

Sytuacja energetyczna Polski jest w miarę bezpieczna. Zużywamy rocznie:

- 80 mln Mg węgla kamiennego,
- 60 mln Mg węgla brunatnego,
- 20 mln Mg ropy naftowej, głównie import,
- 14 mld m³ gazu ziemnego, w tym 4 mld m³ to wydobyte własne.

Łączne potrzeby energetyczne kraju w przeliczeniu na węgiel kamienny to 160 mln Mg rocznie, co daje Polsce, przynajmniej teoretyczną, niezależność energetyczną. Udział węgla w krajowym bilansie energetycznym przekracza 50%. Surowce te są przede wszystkim spalane. Brak jest wysokoefektywnych, czystych technologii węglowych, a ich stosowanie wymusi niebawem Unia Europejska. Ponadto, w ciągu najbliższych kilku lat przewidywany jest wzrost zapotrzebowania na paliwa płynne, zwłaszcza na oleje napędowe [3]. Do roku 2015 może wystąpić ich niedobór w ilości od 1÷2 mln Mg na rok. Celowe jest więc opracowanie strategii, w oparciu o jakie surowce pokryć te niedobory. Bierze się tu pod uwagę surowce odnawialne węgiel i odpady. W artykule przedstawiono możliwości wytwarzania paliw płynnych z węgla, a także wyniki badań własnych nad procesem hydrokrakingu produktów ciekłych z pirolizy odpadowych poliolefin.

2. Alternatywne źródła paliw płynnych

Surowce odnawialne

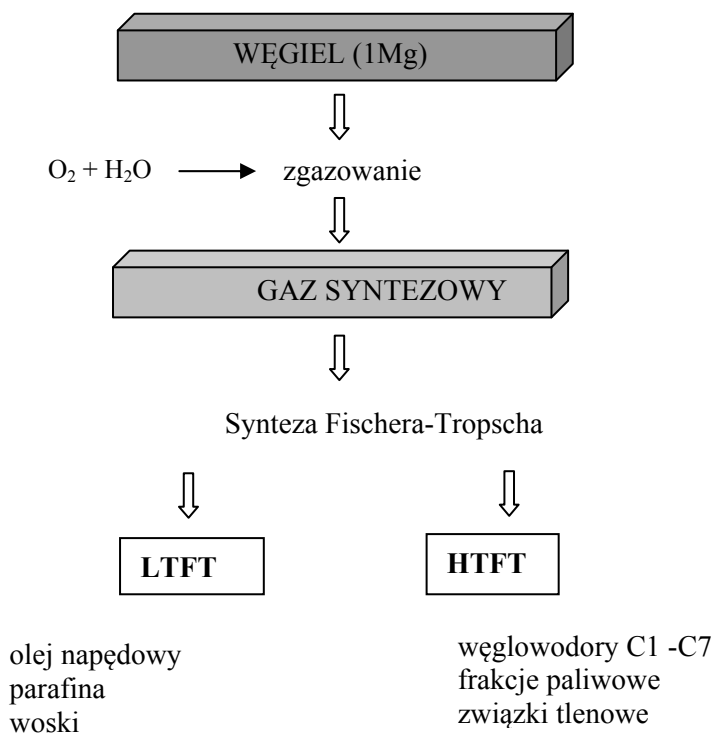
Udział surowców odnawialnych w zaspokajaniu krajowych potrzeb energetycznych nie przekracza obecnie 5%, ma jednak wzrosnąć do 15%, zgodnie z dyrektywami Unii Europejskiej. Teoretycznie surowce odnawialne mogą uniezależnić Polskę od importu ropy naftowej i gazu. Konieczne byłoby zagospodarowanie istniejących nieużytków (około 2 mln ha) i przetworzenie uzyskanej biomasy na metan.

Węgiel

Paliwa płynne z węgla można uzyskiwać dwoma metodami:

1. **Metoda pośrednia**, obejmuje zgazowanie węgla do gazu syntezowego, a następnie syntezę węglowodorów metodą Fischera-Tropscha,
2. **Metoda bezpośrednia**, bazuje na procesie Bergiusa i polega na bezpośrednim uwodornieniu węgla, do produktu ciekłego, tzw. „ropy węglowej”.

Co do metody pierwszej, mamy w Polsce niewielkie doświadczenia. Zakład zgazowania węgla planowany w latach siedemdziesiątych w Libiążu nigdy nie powstał. Natomiast synteza Fischera – Tropscha realizowana była w latach 50. w Zakładach Chemicznych w Oświęcimiu. Od tego czasu metoda ta na świecie została znacznie udoskonalona, czego przykładem jest kombinat SASOL w RPA. Kombinat przetwarza obecnie około 40 mln Mg węgla rocznie produkując, paliwa syntetyczne i surowce chemiczne. Uproszczony schemat procesu przedstawia rysunek 2.



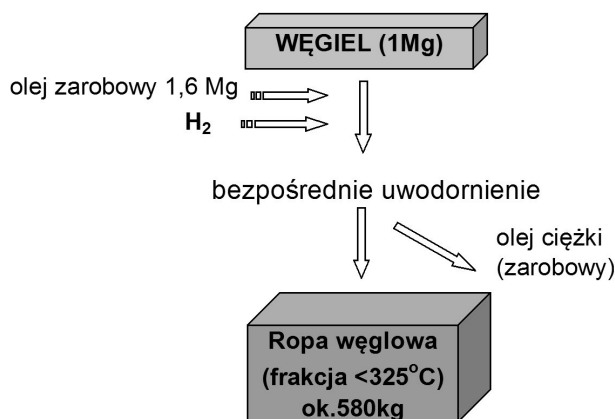
Rys. 2. Schemat procesu SASOL (**LTFT** – niskotemperaturowa synteza Fischera-Tropscha, **HTFT** – wysokotemperaturowa synteza Fischera-Tropscha)

Fig. 2. Diagram of SASOL process (**LTFT** – low – temperature Fischer-Tropsch synthesis, **HTFT** – high temperature Fischer-Tropsch synthesis)

Węgiel jest zgazowywany w generatorach Lurgii, pracujących w złożu stałym. Gaz po oczyszczeniu rozdzielany jest na dwa strumienie. Jeden poddawany jest syntezie Fischera – Tropscha w temperaturze około 200÷250°C (**LTFT**), w wyniku czego otrzymuje się głównie prostołańcuchowe węglowodory powyżej

C₅ (komponenty olejów napędowych, parafinę, woski). Synteza w wysokiej temperaturze około 300°C (HTFT), której poddawany jest drugi strumień gazu, prowadzi do otrzymania całego spektrum węglowodorów C₁ – C₁₅ (nasyconych i nienasyconych), komponentów frakcji paliwowych. W procesie tym otrzymuje się także związki tlenowe. Dla otrzymywania olejów napędowych korzystniej jest stosować LTFT. Z 1 Mg węgla uzyskuje się średnio około 300 kg produktu ciekłego, z czego 100 kg to frakcja o zakresie wrzenia oleju napędowego. Wydajność wynosi więc około 10% [1, 2]. **Dla wyprodukowania 2 mln Mg oleju napędowego rocznie trzeba przetworzyć około 20 mln Mg węgla.** Wydajność procesu można zwiększyć poprzez hydrokraking wosków.

Proces bezpośredniego uwodornienia węgla, według metody Bergiusa był w Polsce wnikliwie badany w latach 1973÷1990. Efektem tych badań było uruchomienie w byłym Zakładzie Przetwórstwa Węgla w Tychach instalacji doświadczalnej o mocy przerobowej 4 Mg węgla na dobę [4]. W wyniku procesu z 1 Mg węgla otrzymywano około 580 kg produktu ciekłego destylującego poniżej 325°C, tzw. „ropy węglowej”. Bilans procesu przedstawia rysunek 3. Ropa węglowa zawiera on około 30% składników o zakresie wrzenia benzyn i 70% składników o zakresie wrzenia oleju napędowego. Surowy produkt wymaga użycia procesów rafineryjnych w celu jego uszlachetnienia. Należy zaznaczyć, że tak uzyskane frakcje paliwowe z węgla mają zupełnie odmienny chemiczny skład grupowy od paliw naftowych. I tak na przykład frakcja oleju napędowego z powodu wysokiej zawartości węglowodorów aromatycznych i hydroaromatycznych i bardzo niskim udziale n-parafin charakteryzuje się niską liczbą cetanową [1, 5]. **Pokrycie niedoboru 2 Mg oleju napędowego tą metodą wymaga przetworzenia 4,5 Mg węgla rocznie.**



Rys. 3. Bilans bezpośredniego uwodornienia węgla
Fig. 3. Material balance of direct coal hydrogenation

Odpadowe poliolefiny

Potencjalnym źródłem frakcji paliwowych są odpadowe poliolefiny (PO), mające najwyższy udział w strumieniu odpadowych tworzyw sztucznych i, jak się szacuje, powstające każdego roku w ilości około 1÷1,5 mln Mg (rozbieżności w bilansie wynikają z importu gotowych produktów). Badania nad przetworzeniem odpadowych PO w kierunku paliw prowadzone są od kilku lat w Zakładzie Technologii Węgla i Odpadów w Politechnice Śląskiej. Wyniki badań były publikowane [6÷19], patentowane [20÷24], z tego zakresu wykonana była praca doktorska [25]. Proces przebiega dwuetapowo i obejmuje pirolizę odpadowych PO, a następnie uszlachetnienie otrzymanych produktów ciekłych.

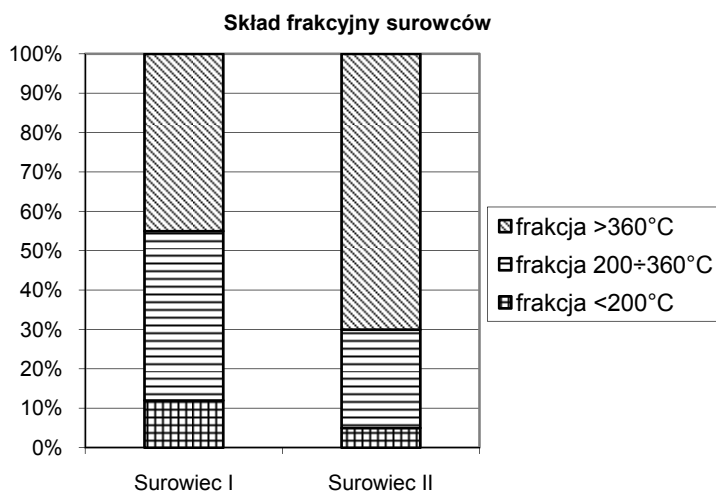
Piroliza odpadowych PO, prowadzona w warunkach laboratoryjnych, zachodzi pod ciśnieniem atmosferycznym w zakresie temperatur 300÷420°C. Tworzywo przereagowuje w ponad 90%/m, a głównym produktem jest produkt ciekły, otrzymywany w ilości około 80%/m. Produkty pirolizy PO nie zawierają siarki, natomiast udział w nich związków nienasyconych dochodzi do 50%, stąd też konieczne jest ich uszlachetnienie. Produkty destylują przeciętnie w zakresie temperatur 75÷350°C, przy czym udziały frakcji o zakresie wrzenia benzyny i oleju napędowego rozkładają się różnie, w zależności od rodzaju tworzywa poddawanego pirolizie. Udział frakcji o zakresie wrzenia oleju napędowego wynosi od 30÷60%/m. Teoretycznie więc poprzez utylizację omawianym sposobem wszystkich odpadowych PO można uzupełnić bilans tego paliwa o około 0,5 mln Mg na rok. Jednakże piroliza PO prowadzona w skali przemysłowej daje produkt stały o konsystencji miękkiego wosku [17].

Drugą technologią wykorzystującą odpadowe PO jest ich rozkład termiczno- katalityczny w mieszaninie z olejem technologicznym pochodzenia naftowego. Do końca 2006 roku według tej technologii pracowały dwie instalacje przemysłowe (w Rafinerii Jasło i firmie AGROB EKO w Zabrze), mogące dostarczać łącznie około 40 tys. Mg produktu rocznie. Udział tworzyw w mieszaninie, w zależności od sposobu przygotowania surowca, może wynosić 20÷30%/m. Głównym produktem procesu jest szerokowrzęca frakcja, ciekła lub częściowo krystalizująca. Olej technologiczny wpływa z jednej strony na obniżenie zawartości związków nienasyconych w produkcie do poziomu około 20%/m, z drugiej jednak strony wprowadza siarkę w ilości od 0,2÷0,5%/m. Frakcje przemysłowe mają także niekorzystne charakterystyki destylacyjne – zawierają od 45 do nawet 70% składników destylujących powyżej 360°C. Dla zwiększenia uzysku frakcji paliwowych konieczny jest proces hydrokrakingu.

Przeprowadzona została seria badań nad hydrokrakingiem dwóch frakcji przemysłowych, których właściwości przedstawiono w tabeli 1, a bilanse frakcyjne na rysunku 4.

Tabela 1. Właściwości frakcji przemysłowych z pirolizy poliolefin
Table 1. Properties of industrial fractions from pyrolysis of polyolefins

Parametr	Surowiec I	Surowiec II
Gęstość g/cm ³	0,825	0,848
Zawartość siarki %m/m	0,23	0,44
Liczba jodowa g J ₂ /100g	31	22
Zawartość związków ulegających sulfonowaniu %m/m	17	14



Rys. 4. Bilans destylacyjny surowców dla procesów hydrokrakingu
Fig. 4. Distillation balance of raw materials for hydrocracking processes

Surowce różniły się znacznie składem frakcyjnym. Surowiec I zawierał około 45%v/v składników destylujących powyżej 360°C, a surowiec II aż 70%v/v.

Do prób hydrokrakingu użyto dwóch dostępnych katalizatorów NiW. Pierwszy z nich, **K I**, to katalizator testowy, opracowany na Politechnice Wrocławskiej i przeznaczony do konwersji policyklicznych węglowodorów aromatycznych [26, 27], drugi, **K II** jest katalizatorem przemysłowym o symbolu HC 26, stosowanym w Rafinerii Płock. Katalizator **K I** w serii badań wstępnych okazał się bardzo efektywny. Z surowca, zawierającego około 55% składników

wrzących powyżej 360°C, w jednym etapie uzyskano produkt, w którym udział frakcji paliwowych (benzyny i oleju napędowego) wynosił blisko 80%v/v [17].

Próby hydrokrakingu surowca I przeprowadzano na katalizatorze **K I**, a surowca II na katalizatorze **K II**. Na każdym katalizatorze przeprowadzono 8 prób hydrokrakingu, w łącznym czasie około 20 godzin.

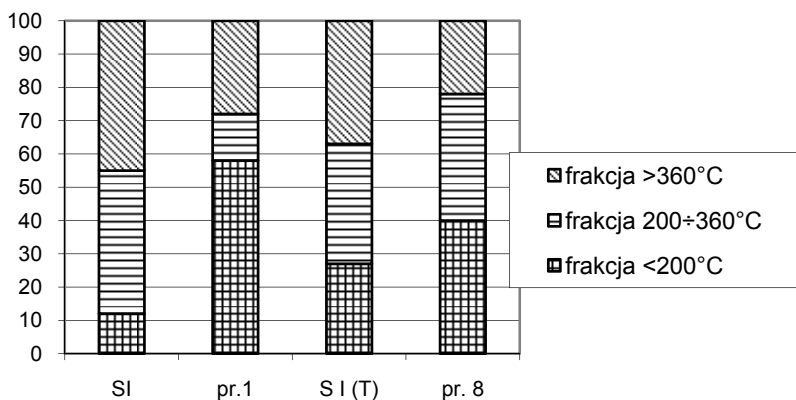
Parametry procesów były następujące:

- temperatura – 300 i 450°C,
- ciśnienie – 6 i 8 MPa,
- obciążenie masowe katalizatora – 2 i 2,4 h⁻¹.

Otrzymywano produkty z wydajnością 70÷95%v/v, przy czym niższe wydajności dotyczą procesów prowadzonych na świeżych katalizatorach.

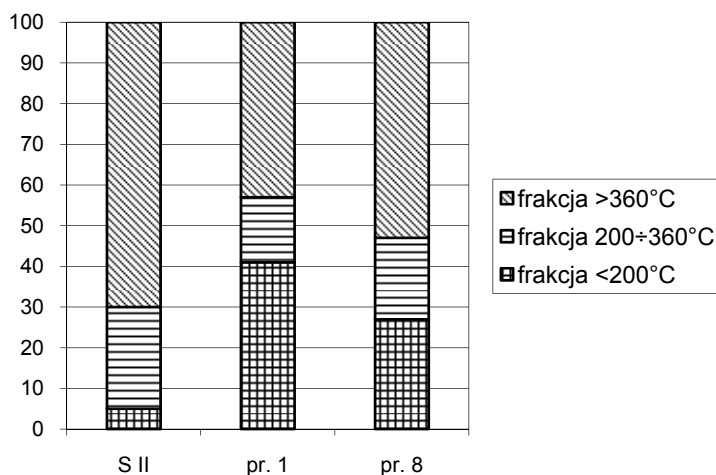
Efektywność procesów określano na podstawie przebiegów destylacji produktów i ich wzbogacenia w składniki o zakresie wrzenia paliw.

Pierwsze próby hydrokrakingu, na świeżych katalizatorach były bardzo efektywne, uzyskiwano produkty znacznie wzbogacone w składniki wrzące poniżej 360°C. Jednakże w kolejnych procesach efektywność stopniowo malała. Poprawę przynosiło podwyższenie temperatury i ciśnienia procesu. Na rysunkach 5 i 6 przedstawione zostało porównanie składów frakcyjnych surowców, produktów uzyskanych na świeżych katalizatorach (**pr.1**) i produktów uzyskanych po 20 godzinach ich pracy (**pr.8**). W przypadku surowca I już w pierwszym procesie wystąpiły trudności z jego dozowaniem, spowodowane krystalizacją. Przed następnymi próbami surowiec I rozcieńczano toluenem, co w konsekwencji zmieniło jego skład frakcyjny. Zaznaczono to na rysunku 5 jako S I(T).



Rys. 5. Skład frakcyjny surowca I i produktów jego hydrokrakingu

Fig. 5. Fractional composition of raw material I and its hydrocracking products



Rys 6. Skład frakcyjny surowca **II** i produktów jego hydrokrakingu
Fig. 6. Fractional composition of raw material **II** and its hydrocracking products

Przeprowadzona seria badań procesu hydrokrakingu dała umiarkowanie zadawalające wyniki. Uzyskano produkty o zwiększonym udziale składników destylujących do 360°C. Wzrost ten w przypadku obu surowców wynosił około 15%v/v. Dotyczył on głównie frakcji o zakresie wrzenia benzyny. Udział frakcji o zakresie wrzenia oleju napędowego pozostał zbliżony jak w surowcach wyjściowych.

3. Podsumowanie

1. Istnieją potencjalne możliwości pokrycia ewentualnych niedoborów paliw płynnych w oparciu o węgiel i odpady poliolefin.
2. Pojawiają się głosy o nieuchronności produkcji paliw płynnych poprzez zgazowanie węgla (także brunatnych) i LTFT [28]. Na razie jednak spośród 117 instalacji zgazowania działających na świecie, żadna nie pracuje w Polsce. Ponadto ten wariant wymaga przetworzenia znacznych ilości surowca (minimum kilkanaście milionów ton węgla rocznie). Procesy zgazowania powinny być realizowane dla potrzeb energetyki, produkcji wodoru, metanolu.
3. Technologia bezpośredniego uwodornienia węgla wg metody Bergiusa została opracowana przez GIG w latach osiemdziesiątych XX wieku w skali ¼ technicznej. Można tą metodą uzyskać uszlachetnione frakcje o zakresie wrzenia oleju napędowego z wydajnością około 47%*m/m* (w przeliczeniu na węgiel). Jednak frakcje te, ze względu na odmienny skład grupowy w porównaniu z produktami naftowymi, mają gorsze właściwości użytkowe.

4. Najbardziej rozwinięte technologicznie jest otrzymywanie komponentów paliw płynnych z odpadowych tworzyw sztucznych. Istnieją dwie instalacje do przetwarzania poliolefin mogące dostarczać łącznie około 25÷30 tys. Mg produktu rocznie. Produkt ten z uwagi na swój skład chemiczny wymaga wodorowego uszlachetnienia, w tym procesie hydrokrakingu. Przetwarzanie poliolefin w wariacie paliwowym dawało wymierne korzyści ekonomiczne do końca 2006 roku. Pozwalało uzupełnić bilans paliw (benzyny i oleju napędowego) o około 13÷15 tys. Mg rocznie. Obecnie produkcja uległa ograniczeniu z uwagi na wprowadzoną akcyzę na otrzymywany produkt.
5. Produkty przemysłowe z pirolizy mieszaniny odpadowych poliolefin i olejów pochodzenia naftowego charakteryzują się wysokim udziałem składników destylujących powyżej 360°C, wynoszącym od 45%*m/m* aż do 70%*m/m*. Dla zwiększenia uzysku frakcji paliwowych (benzyny i oleju napędowego) pojęte zostały badania ich hydrokrakingu. Nie dały one w pełni zadowalających wyników. Użyte katalizatory, początkowo bardzo aktywne, szybko ta aktywność traciły. Ostatecznie, po około 20 godzinach ich pracy uzyskiwano produkty, w których udział składników destylujących powyżej 360°C był niższy o około 15%*v/v* niż w surowcach. Spadek ten odbywał się na korzyść frakcji o zakresie wrzenia benzyn.

Literatura

1. **Mianowski A.:** *Paliwa węglowodorowe z węgla*. Karbo **52**, 112, 2007.
2. **Szuba J., Michalik L.:** *Karbochemia*. Wydawnictwo Śląsk. Katowice 1983.
3. **Gurgacz W., Gardziński W.:** *Rozwój PKN ORLEN S.A.* Przemysł chemiczny **83**, 594, 2004.
4. Praca zbiorowa pod redakcją **Klich A., Kowalczyk i Świądrowskiego J.:** *Technologie otrzymywania paliw płynnych, koksu i lepiszcz elektrodoowych oraz sorbentów z półproduktów uwodornienia węgla* – raport końcowy z badań wykonanych w GIG w latach 1957÷1990, Katowice 1993.
5. **Szuba J., Michalik L.:** *Paliwa ciekłe z węgla*. WNT Warszawa 1992.
6. **Lasota J., Musiański A., Mianowski A.:** *Rozkład polipropylenu w obecności katalizatorów glinokrzemianowych*. II Kongres Technologii Chemicznej TECHEM II t.II 139, Wrocław 1998.
7. **Tokarska A.:** *Analiza fizykochemiczna produktów ciekłych z pirolizy odpadowych poliolefin*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej nr 15, 165, 1999.
8. **Tokarska A.:** *Badanie procesu pirolizy odpadowego polietylenu*. *ibid* [7] nr 20, 217, 2001.
9. **Mianowski A., Siudyga T.:** *Procesy termiczno-katalitycznego rozkładu mieszanin poliolefin i oleju parafinowego w mikroskali i skali laboratoryjnej*. *ibid* [7] nr 21, 285, 2003.
10. **Tokarska A.:** *Wodorowe uszlachetnienie produktów ciekłych z pirolizy odpadowych poliolefin*. *ibid* [7] nr 21, 297, 2003.

11. **Mianowski A.:** *Wpływ podstawowych czynników technologicznych na jakość frakcji paliwowych powstałych z termodestrukcji wybranych tworzyw sztucznych.* ibid [7] nr 22, 533, 2005.
12. **Tokarska A.:** *Frakcje paliwowe z produktów pirolizy poliolefin.* ibid [7] nr 22, 555, 2005.
13. **Siudyga T., Mianowski A., Wojtowicz E.:** *Wykorzystanie nasączenia i roztworzenia wybranych tworzyw sztucznych w technologiach termodestrukcji powstałych z nich odpadów.* ibid [7] nr 22, 563, 2003.
14. **Mianowski A., Siudyga T.:** *Thermal analysis of polyolefin and liquid paraffin mixtures.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **74**, 567, 2003.
15. **Siudyga T., Mianowski A.:** *The examination of polyolefins – organic compounds interactions by inverse gaschromatografy (IGC).* ibid [14] 2006.
16. **Mianowski A., Tokarska A.:** *Utylizacja odpadowych poliolefin – wariant paliw płynnych.* Chemik **48**, 367, 2005.
17. **Mianowski A., Tokarska A.:** *Wodór dla sektora małych i średnich przedsiębiorstw.* Ibid [3] **84**, 829, 2005.
18. **Mianowski A., Kałyniak P., Siudyga T.:** *Diesel fuels from waste plastic.* referat wygłoszony na konferencji „Identiplast 2005” Bruksela (dostępny w wersji elektronicznej), kwiecień 2005.
19. **Siudyga T., Mianowski A.:** *Wpływ olejów technologicznych w procesach termicznego rozkładu odpadów poliolefinowych.* Ibid [3] **85**, 1076, 2006.
20. **Mianowski A., Rogoń K., Winter M., Siudyga T.:** *Sposób termodestrukcji odpadowych poliolefin.* zgłoszenie patentowe P 363780, 27.11.2003.
21. **Mianowski A., Tokarska A., Kałyniak P.:** *Zastosowanie addytywu do termicznego rozkładu odpadowych poliolefin–* patent 195 034, 31.08.2007.
22. **Mianowski A., Kałyniak P., Kieltyka A., Bodora K., Siudyga T.:** *Sposób przygotowania i przechowywania odpadowych tworzyw sztucznych dla procesów termodestrukcyjnych.* zgłoszenie patentowe P 363762, 27.11.2003.
23. **Kałyniak P., Mianowski A., Furtan J., Jelonek K., Kozaczko J., Kozłowski E.:** *Sposób wytwarzania paliw płynnych z odpadów tworzyw sztucznych i urządzenie do realizacji tego sposobu.* patent 191341, udzielony 18.11.2005.
24. **Tokarska A., Mianowski A., Kałyniak P., Kozłowski E.:** *Sposób wytwarzania paliw płynnych z odpadów z tworzyw sztucznych.* patent dodatkowy do [22] nr 192014, udzielony 31.08.2006.
25. **Siudyga T.:** *Wpływ wybranych czynników w procesie termicznego rozkładu na właściwości produktów ciekłych.* Praca doktorska Gliwice 2006.
26. **Szuba J., Grzechowiak J., Grzechowiak J.R., Lasota J., Michalik L., Tokarska A.:** *Sposób konwersji policyklicznych węglowodorów aromatycznych do alkilowych pochodnych węglowodorów jednopierścieniowych.* patent 162521, udzielony 31.12.1993.
27. **Szuba J., Lasota J., Tokarska A., Musialski A., Michalik L., Grzechowiak J., Grzechowiak J.R.:** *Konwersja policyklicznych węglowodorów aromatycznych do węglowodorów jednopierścieniowych i ich alkilowych pochodnych.* Koks, Smoła, Gaz **36**, 41, 1991.
28. **Kotowski W.:** *Węgiel kamienny jako surowiec do produkcji paliw płynnych w Polsce.* Ibid [3] **87**, 673, 2008.

Issues of Fuel Fractions Obtainment from Coal and Waste Polyolefin

Abstract

The alternative sources of liquid fuels are: renewable raw materials, coal and waste polyolefins.

Liquid fuels may be obtained from coal using two methods:

- **indirect method**, composes of coal gasification to the gas synthesis, and then the synthesis of hydrocarbons using Fischer-Tropsch method,
- **direct method**, based on the Bergiusa process and consists in direct hydrogenation of coal to the liquid product, so-called "coal oil".

Waste poliolefins (PO), which have the highest part in the stream of waste artificial materials and, it is estimated, produced each year in the amount of about 1-1.5 million of Mg (divergences in balance result from the import of ready products) are the potential source of fuel fractions.

The pyrolysis of waste PO, conducted in laboratory conditions, runs under the atmospheric pressure in the range of temperatures 300-420°C. Material undergoes reaction in above 90% of mass, and the main product is the liquid one, obtained in the quantity about 80% of mass. Pyrolysis products of PO do not contain sulphur, however the portion of unsaturated compounds comes to 50%, so their refining is necessary.

The second technology using waste PO is their thermal and catalytic decomposition in mixture with the technological oil of petroleum origin. Till end of 2006 according to this technology worked two industrial installations (in Jasło Refinery and AGROB EKO in Zabrze), which can deliver together about 40 thousands of Mg of the product annually.

Series of tests hydrocracking of two industrial fractions, which proprieties are presented in Table 1, and fraction balances in Figure 4 were conducted.

Tests of hydrocrackingu of material I was carried out on catalyst **K I**, and material II on catalyst **K II**. 8 tests of hydrocracking were conducted on each catalyst, in total time about 20 hours. The parameters of processes were following: temperature – 300 and 450°C, pressure – 6 and 8 MPa, mass loading of catalyst – 2 and 2.4 h⁻¹.

Conducted series of tests of hydrocrackingu process gave moderately satisfactory results. Obtained products contained higher portion of components distilling to 360°C. Such increase in case of both materials was about 15% of volume. It concerned mainly fraction about the range of the petrol boiling. Portion of fraction with the range of boiling of diesel oil stayed on the same level as in initial materials.

Mogilniki pestycydowe na terenie województwa podlaskiego

*Katarzyna Ignatowicz
Politechnika Białostocka*

1. Wstęp

Składowiska przeterminowanych środków ochrony roślin są jednymi z najbardziej niebezpiecznych obiektów zagrażających środowisku naturalnemu w Polsce. Składowanie przeterminowanych środków ochrony roślin rozpoczęto w latach sześćdziesiątych. W ówczesnym województwie krakowskim w czerwcu 1965 roku we wszystkich gminnych spółdzielniach „Samopomoc Chłopska” zlikwidowano problem przeterminowanych środków ochrony roślin grzebiąc je w płytkich dołach ziemnych wykopanych na terenie zajmowanym przez spółdzielnie. Z uwagi na to, że z czasem niewykorzystywanych środków ochrony roślin przybywało, w 1971 roku opracowano instrukcję, która do pewnego stopnia regulowała budowę konstrukcji, w jakich należało przeprowadzać deponowanie przeterminowanych środków ochrony roślin. Zalecano budowę mogilników składający się ze studni kręgowych o średnicy 1÷2 metrów i głębokości 3÷4 metrów. Na jednym obiekcie budowano najczęściej po kilkadziesiąt takich studni. Ponadto do likwidacji przeterminowanych środków ochrony roślin dość pospolicie wykorzystywano różnego rodzaju fortyfikacje wojskowe, począwszy od bunkrów strzelniczych z okresu II wojny światowej na pruskich i moskiewskich fortach obronnych z dziewiętnastego wieku skończywszy [1].

W mogilnikach, oprócz przeterminowanych środków ochrony roślin zaliczanych do środki starszej generacji, charakteryzujących się dużą toksycznością i trwałością, deponowano przeterminowane leki, niekiedy również odczyniki chemiczne pochodzące głównie szkolnych laboratoriów. Ich udział w większości przypadków jest nieznacznym. Z uwagi na to, że wszystkie chemikalia w mogilnikach są zazwyczaj wymieszane, nie ma możliwości segregowania

odpadów, dlatego nazywa się je „bombami pestycydowymi” lub „bombami z opóźnionym zapłonem” [1, 5].

Przy lokalizacji mogilników nie brano pod uwagę jakichkolwiek warunków środowiskowych, może z jednym wyjątkiem - starano się nie umieszczać ich w bezpośrednim sąsiedztwie wsi lub zabudowań rolniczych. Ponieważ obowiązujące wówczas prawo nie wymagało przeprowadzenia rozpoznania hydrogeologicznego terenu w miejscu budowanego obiektu lokowano je chętnie na nieużytkach, czyli gruntach piaszczystych lub w starych wyrobiskach po eksploatacji kruszyw naturalnych. Nie brano pod uwagę faktu, że utwory piaszczyste o bardzo wysokich współczynnikach przepuszczalności stanowią strefy zasilania zbiorników wód podziemnych, a pierwszy poziom wód podziemnych ujmowany jest najczęściej w studniach gospodarskich. Dopiero z początkiem lat dziewięćdziesiątych zaczęto mówić o możliwości skażenia środowiska przez środki ochrony roślin emitowane z nieszczelnych mogilników. Niestety pierwsze prace dotyczące inwentaryzacji wpływu mogilników na środowisko były prowadzone bardzo pobieżnie i ograniczały się do poboru próbek z powierzchni gruntu i wody w studniach gospodarskich poblizu mogilnika oraz wykonania analiz chemicznych pestycydów [1, 3, 5, 6].

Większość mogilników zamknięto w latach 1975÷85, a wejście w życie ustawy o ochronie i kształtowaniu środowiska praktycznie uniemożliwiło dalszą lokalizację tego typu obiektów. Podziemne magazyny różnego rodzaju odpadów chemicznych stanowią od wielu lat jeden z najtrudniejszych problemów ochrony środowiska oczekujących na rozwiązanie. W tej sytuacji uznano za konieczne rozwiązanie problemu mogilników, w sposób kompleksowy i zgodny z aktualną wiedzą [1, 2, 5÷8].

2. Rodzaje mogilników

Większość mogilników w Polsce zbudowano z betonowych kręgów lub wylewanych betonowych zbiorników. Na mogilniki zmieniono również bunkry betonowe lub inne konstrukcję, jak np. silosy paszowe. Jako masę izolacyjną stosowano najczęściej smołę lub lepik [1]. Ze względu na konstrukcję mogilnika można wyróżnić:

- *doły ziemne* – liczne na południu Polski, obiekty na ogół niewielkie, ale są też bardzo duże obiekty np. mogilnik Tworzimirki-Gaj w powiecie gostyńskim w Wielkopolsce lub Lisie Kąty w powiecie grudziądzkim w kujawsko-pomorskim,
- *kręgi studzienne* – jest to najczęściej występujący typ mogilnika. Średnica betonowych kręgów waha się od 1m do 5 m, a głębokość od 3 m do 5 m,
- stare obiekty wojskowe takie jak bunkry i fortyfikacje wojskowe oraz zbiorniki betonowe (rysunki 1÷3).



Rys. 1. Dół ziemny
Fig. 1. Earth pit



Rys. 2. Kręgi studzienne
Fig. 2. Well circles



Rys. 3. Bunkier wojskowy
Fig. 3. Military bunker

3. Inwentaryzacja mogilników

Zainteresowanie mogilnikami jako obiektami niebezpiecznymi dla środowiska naturalnego zaczęło się w latach 90-tych. Szybko okazało się, że część tych obiektów ulega zapomnieniu, zmiany administracyjne z lat 70-tych spowodowały rozproszenie się zarówno dokumentacji technicznych jak i z likwidacji przeterminowanych środków ochrony roślin. W efekcie konieczne było podjęcie prac o charakterze inwentaryzacji mogilników oraz wykonania ocen oddziaływania tych obiektów na środowisko gruntowo-wodne. Pierwsze prace inwentaryzacyjne wykonała Państwowa Inspekcja Ochrony Roślin w 1993 roku. W 1994 roku rozpoczęto prace inwentaryzacyjne mogilników i magazynów zawierających przeterminowane środki ochrony roślin, połączone z wizjami terenowymi i szczegółowymi badaniami wybranych, najbardziej niebezpiecznych obiektów. W latach 1998÷1999 organy Inspekcji przeprowadziły w kraju 108 kontroli poszczególnych mogilników, zakończonych wydaniem zarządzeń pokontrolnych. Dotyczyły one m.in.: uporządkowania terenu mogilników (wykoszenie traw, uzupełnianie ogrodzenia i oznakowania), wykonania ekspertyzy technicznej ich szczelności oraz przeprowadzenia badań gruntowych i wód z piezometrów [1, 5].

Tabela 1. Liczba mogilników w poszczególnych województwach w 2005 r. wg Państwowego Instytutu Geologicznego

Table 1. Number of burials in individual provinces in 2005 according to National Geological Institute

Lp.	Województwo	Liczba i rodzaj mogilników 31.12.2004 r.		Liczba i rodzaj mogilników 31.12.2005 r.		Likwidacja mogilników 2005 r.	Liczba kontroli 2005 r.
		Doły ziemne	Obiekty budowl.	Doły ziemne	Obiekty budowl.		
1	dolnośląskie	0	7(*+1)	0	7	1	4
2	kujawsko- pomorskie	0	17	0	15	2	4
3	lubelskie	0	0	0	0	0	0
4	lubuskie	0	0	0	0	0	0
5	łódzkie	5	17	5	16	1	4
6	małopolskie	20	1	20	1	0	0
7	mazowieckie	2	10	2	10	0	2
8	opolskie	0	2	0	2	0	2
9	podkarpackie	0	1	0	1	0	1
10	podlaskie	0	5	0	3	2	2
11	pomorskie	0	4	0	4	0	2
12	śląskie	1	5	1	5	0	1
13	świętokrzyskie	0	0	0	0	0	0
14	warmińsko-mazurskie	0	17	0	7	10	0
15	wielkopolskie	2	12	2	12	0	0
16	zachodniopomorskie	0	27	0	27	0	2
RAZEM		30	125 (*+1)	30	110	16	24

* w woj. dolnośląskim w trakcie 2005 r. wykryto jeden dodatkowy mogilnik w miejscowości Bożków pow. Kłodzko.

Według Krajowego Planu Gospodarki Odpadami w Polsce istniało 340 mogilników, w których deponowano przeterminowane środki ochrony roślin począwszy od 1965 roku. Liczba ta może nie być ostateczną, na co może wskazywać np. odnalezienie mogilnika w Nisku, który dotychczas nie był ujęty w żadnych bazach danych, lecz jest ona bardzo bliska rzeczywistości. Największe mogilniki znajdują się w tych rejonach, gdzie dominowały Państwowe Gospodarstwa Rolne, dla których środki ochrony roślin były dostępne po bardzo niskich cenach. Szacuje się, że łączna ilość substancji trujących złożonych w tych mogilnikach wynosi około 10 000 ton różnego rodzaju środków. Podana wartość jest przybliżona, z uwagi na brak pełnej dokumentacji mogilników. Szacuje się, że jeszcze blisko 800 „nieoficjalnych dołów” gromadzi co najmniej 12 000 ton substancji niebezpiecznych. Dotychczas nie podejmowano próby dokładnego określania ilości i składu „zawartości” wszystkich mogilników. Przedstawione w tabeli 1 informacje dotyczące mogilników w Polsce zestawiono uwzględniając podział administracyjny na województwa, co pozwoli na bardziej regionalne ukazanie istnienia tego typu składowisk zawierających niebezpieczne odpady. Część województw uporała się z mogilnikami (lubuskie, lubelskie), jednak znaczna ilość tego typu obiektów jeszcze pozostała [1, 5].

4. Mogilniki w województwie podlaskim

Nieprzydatne środki ochrony roślin i opakowania po nich stanowią bardzo istotny problem również w województwie podlaskim, zajmującym obszar 20480km². Według aktualnych danych na terenie województwa podlaskiego znajduje się 10 mogilników (z czego 5 poddano likwidacji) oraz zidentyfikowanych 13 magazynów, w których zgromadzono również nieprzydatne środki ochrony roślin w ilości około 27 ton. (bez uwzględniania opakowań po środkach ochrony roślin). W 2001 roku zlikwidowano mogilniki w Słochach Annapolskich oraz Wąsoszu, w 2003 roku w Anusinie, a w 2004 roku przeprowadzono likwidację mogilnika w Zbójnej-Dębnikach. Odpady wywieziono do spalarni odpadów Lobbe w Dąbrowie Górniczej. Łącznie unieszkodliwiono około 139 ton odpadów. W listopadzie 2005 roku został zlikwidowany mogilnik w Nowym Dworze. Środki ochrony roślin wraz z opakowaniami w ilości 1,60 Mg wywiezione i unieszkodliwione zostały przez Przedsiębiorstwo Projektowo-Wdrożeniowe „AWAT” Sp. z o.o. w Warszawie. Po usunięciu odpadów pomieszczenie zostało oczyszczone, a otwór wejściowy do obiektu został na stałe zamurowany. W mogilniku urządzonym w latach sześćdziesiątych, w trzech bunkrach wojskowych, połączonych korytarzami zmagazynowano łącznie 182 Mg toksycznych odpadów. Likwidację mogilnika przeprowadzono w kilku etapach. Ostatni etap zrealizowano w 2001 roku. Do spalarni koncernu

Mogilniki pestycydowe na terenie województwa podlaskiego

AGR w Niemczech wywieziono pozostałą partię wydobytych z mogilnika odpadów w ilości 21,621 Mg.

Na terenie województwa podlaskiego pozostało jeszcze do likwidacji 5 mogilników, które zestawiono w tabeli 3. Według szacunków zdeponowano w nich około 13,9 Mg niebezpiecznych odpadów. Ze względu na brak ostatecznych, wiarygodnych danych odnośnie pozostających do usunięcia ilości odpadów możemy przyjąć, że ilość odpadów zdeponowanych w pozostających do likwidacji obiektach może wzrosnąć o około 50%. Związane jest to z nie do końca znanymi konstrukcjami mogilników [4].

Tabela 2. Mogilniki zlikwidowane w województwie podlaskim

Table 2. Burials closed down in podlaskie province

L.p.	Zlikwidowane mogilniki	Zlikwidowana ilość odpadów (Mg) brutto	Zlikwidowana ilość odpadów (Mg) netto	Rok likwidacji
1	Grajewo (Wąsosz)	182	151	2001
2	Słochy Annapolskie	44	40	2001
3	Anusin	57	51	2003
4	Dębny (Zbójna)	139	-	2004
5	Nowy Dwór (Bielany)	1,60	-	2005

Tabela 3. Mogilniki przeznaczone do likwidacji

Table 3. Burials destined to close down

Lp.	Nazwa mogilnika	Szacunkowa ilość odpadów (Mg)
1	Bacuty	7,0
2	Folwarki Tylwickie	5,0
3	Ryboły	0,3
4	Łapy	1,3
5	Majdan	0,3

Tabela 4. Istniejące mogilniki w województwie podlaskim
Table 4. Burials existing in podlaskie province

Lp.	Miejscowość	Gmina	Właściciel terenu	Opiekun mogilnika	Rodzaj mogilnika	Odległość od ujęcia wody	Masa środków	Opakowania
1	Majdan	Michałow	Lasy Państwowe Nadleśnictwo Żednia	Brak opiekuna	kręgi studzienne (3 zbiorniki)	300m – studnie kopane	–	300 kg
2	Folwarki Tyłwickie	Zabłudów	Agencja Własności Rolnej Skarbu Państwa – dzierżawa RSOP „Witamina”	RSOP „Witamina”	kręgi studzienne (3 zbiorniki)	1000m – studnia wiercona na terenie sadu 800m – studnie kopane Folwarki Tyłwickie	10 kg „Sanepid”	500 kg
3	Ryboły	Zabłudów	–	Rolniczy Kombinat „Agro-drób” Ryboły	kręgi studzienne (1 zbiornik)	50m – studnia głębinowa	–	100 kg
4	Łapy	Łapy	GS „SCh” Łapy	GS „SCh” Łapy	kręgi studzienne	150m – studnia głębinowa 200m – studnia kopana	900 kg	–
5	Baciuły	Turośń Kościelna	RSOP Białystok	RSOP Białystok	kręgi studzienne (3 zbiorniki)	3500m – rz. Narew	–	1000 kg
<i>Sumaryczna masa środków</i>							<i>Okolo 910 kg</i>	<i>Okolo 5 900 kg</i>

Tabela 5. Istniejące magazyny w województwie podlaskim
Table 5. Magazines existing in podlaskie province

Lp.	Miejscowość	Gmina	Właściciel	Rodzaj magazynu	Odległość od ujęcia wody	Masa środków	Opakowania
1	Hieronimowo	Michałowo	Gospodarstwo rolne p. Stanisława Szezepańczyka	szopa drewniana	–	2 800kg	beczki i 3 butelki
2	Krzysztoforowo	Sidra	Gospodarstwo rolne p. Andrzeja Chociejcy	murowany, wolnostojący	200 m	64 kg	butelki – 132 szt.
3	Sidra	Sidra	GS „SCH” Sidra	murowany – zaplecze sklepu	500 m	76 kg	–
4	Dobra Wielka	Nowy Dwór	Gospodarstwo rolne p. Krzysztofa Kalenika	murowany	300 m	–	pojemniki – 34 szt. beczki – 6 szt. butelki – 54 szt.
5	Drohiczyn	Drohiczyn	GS „SCH” Drohiczyn	murowany	500 m	150 kg	–
6	Suchowola	Suchowola	SKR Suchowola	ogrodzenie z siatki	300 m	–	beczki – 12 szt.
7	Krywiatycze	Orla	RSP Krywiatycze	murowany	50 m	20 kg	–
8	Tykocin	Tykocin	GS „SCH” Tykocin	murowany	300 m	350 kg	–
9	Czarna Białostocka	Czarna Białostocka	Nadleśnictwo Czarna Białostocka	murowany	50 m	1 150kg	pojemniki – 20 szt.
10	Gruszki	Narewka	Nadleśnictwo Browsk	murowany	300 m	15 kg	–
11	Holody	Bielsk Podlaski	Nadleśnictwo Bielsk Podlaski	murowany	500 m	348 kg	–
12	Wólka Pietkowska	Wyszki	Gospodarstwo rolne p. Zygmunta Zamojskiego	drewniany, wgłębiony	–	1 200 kg	–
13	Łyski	Choroszcz	II Urząd Skarbowy Białystok	murowany, cz. garażowa	100 m	1 000 kg	stuczki
<i>Sumaryczna masa środków</i>							7 173 kg

5. Podsumowanie

Sumaryczna ilość przeterminowanych pestycydów w Polsce szacowana jest na około 60 000 ton. Pracownicy resortu środowiska twierdzą, iż najlepszym w tej chwili rozwiązaniem byłaby budowa nowoczesnych składowisk, w których umieszczono by zawartość istniejących jeszcze mogiłników i magazynów. Obecnie mogiłniki są praktycznie „bezpieczne”, pomimo, iż podlegają aż trzem resortom: rolnictwa, środowiska oraz zdrowia. W przyszłości należy podjąć kroki mające na celu nie tylko likwidację starych składowisk, ale także zabezpieczenie terenu po nich tak, aby pestycydy obecne w gruncie, betonie i innych elementach nie migrowały do środowiska.

Literatura

1. **Biziuk M.:** *Pestycydy. Występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie*. WNT, Warszawa 2001.
2. **Ignatowicz K.:** *Evaluation of pesticide remains and heavy metals concentrations near burial grounds*. Polish Journal of Environmental Studies, vol. 16 no 3B, 2007, s.177÷181.
3. **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.
4. Raport o stanie środowiska województwa podlaskiego w latach 2004-2006. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Białystok 2007.
5. **Siłowski A.:** *Iwentaryzacja odpadów środków ochrony roślin*. Materiały dostępne w IOR w Białymstoku, (projekt w ramach Projektu GEF w Polsce), 1999.
6. **Stobiecki S.:** *Raport z badania próbek wód i gleby pobranych z terenu wokół mogiłników w Wąsoszcu*. IOR w Poznaniu. TSD w Białymstoku. Białystok 2002
7. **Wolkowicz S., Wolkowicz W., Choromański D.:** *Badanie wpływu przeterminowanych środków ochrony roślin (mogiłników) na środowisko geologiczne (III etap)*. Państwowy Instytut Geologiczny. Warszawa 2003.
8. **Wolkowicz W.:** *Technologia likwidacji i rekultywacji starych składowisk odpadów niebezpiecznych*. Materiały dostępne w PGI w Warszawie.

Pesticide Waste Burials in the Area of Podlaskie Province

Abstract

Dumps with overdue plants protection agents are one of the most dangerous objects threatening the natural environment in Poland. The storing of overdue of the plants protection agents started in sixties of XX century. In June 1965 in the contemporary Kraków province in all communal cooperatives „Peasant Mutual Aid” dealt with the problem of overdue plants protection agents by burying them in shallow earth pits dig on the terrain occupied by cooperatives. The fact that along with time amount of overdue plants protection agents was increasing, caused working out in 1971 instruction which in certain degree regulated the building of constructions in which depositing of overdue plants protection agents should be done. It was recommended to build burials consisting of circle wells with diameter 1-2 metres and depth 3-4 metres. In one object couple of dozens of such wells were built. Moreover for liquidation of overdue plants protection agents military fortifications were used quite commonly, from II world war shooting bunkers to Prussian and Russian defensive forts from XIX century [1].

In burials, not only overdue plants protection agents of older generation, characterized with large toxicity and durability were stored, but also overdue medicines, sometimes also chemical reagents coming mainly from school laboratories. Their part in the majority of cases is insignificant. The fact, that usually all chemicals in burials are mixed, there is the no possibility of wastes segregation, causes that such burials are called „*pesticidal bombs*” or „*bombs with the delayed ignition*” [1, 5].

When planning location of burials no environmental conditions were taken into account, maybe except of one – try not to locate them in the direct neighbourhood of village or agricultural buildings.

There are 10 burials according to current data on the terrain of podlaskie province (5 of those were closed down) and 13 identified store-houses there are 27 tons of useless plants protection agents accumulated. 5 burials are still waiting to be closed down. There are about 13,9 Mg of dangerous wastes deposited in them.

The total quantity of overdue pesticides in Poland is estimated to about 60 000 tons. Employees of department of the environment claim, that at this moment the best solution would be building modern landfills, in which content of still existing burials and store-houses would be deposited. Burials are at present practically „stray”, in spite the fact, that come under three departments: agriculture, environment and health. In the future several actions should be undertaken in order not to close down old burials, but also to protect grounds after them so, pesticides present in soil, concrete and different elements do not migrate to the environment.

Ocena wybranych składników bilansów wodnych małych zlewni leśnych o zróżnicowanych warunkach siedliskowych¹

*Rafał Stasik, Czesław Szafrąński, Daniel Liberacki, Mariusz Korytowski
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań*

1. Wstęp

Potrzeba jak najlepszego wykorzystania zasobów wodnych zlewni Wielkopolski, wynika z faktu, że region ten zaliczany jest do najbardziej deficytowych w wodę obszarów kraju [6]. Dodatkowo deficyt ten ulega stopniowemu pogłębianiu, gdy roczna suma opadów nie przekracza 500 mm [2]. Poprawa uwilgotnienia siedlisk jest jednym z celów tzw. małej retencji ujętych w „Zasadach planowania i realizacji małej retencji w Lasach Państwowych” [7]. Może ona być realizowana między innymi poprzez regulowany odpływ w zmeliorowanych zlewniach leśnych i przez to lepsze wykorzystanie naturalnych zdolności retencyjnych gleb tych zlewni [1, 5].

W celu ograniczenia wielkości odpływów i wykorzystania zretencjonowanej wody w małych zlewniach dla maksymalnej produktywności powierzchni leśnych, potrzebna jest dobra znajomość struktury bilansu tych zlewni w zróżnicowanych warunkach siedliskowych.

2. Materiały i metody

Celem pracy jest analiza wybranych składników bilansów wodnych w małych zlewniach leśnych o zróżnicowanych warunkach siedliskowych położonych na obszarze Wielkopolski. W pracy wykorzystano wyniki badań

¹ Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2005-2007 jako projekt badawczy nr 2P06507928.

i obserwacji terenowych z lat hydrologicznych 2001, 2002 i 2005. Za główne kryterium doboru lat hydrologicznych przyjęto zróżnicowanie rocznych sum opadów atmosferycznych. Badania prowadzono w dwóch zlewniach: cieku Hutka i rowu G-8, oddalonych od siebie o około 250 km. Zlewnia rowu G-8 położona jest w południowej części Wielkopolski i leży w lasach należących do Leśnego Zakładu Doświadczalnego (LZD) Siemianice Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu. Zlewnia Hutki położona jest natomiast w centralnej części Puszczy Zielonki znajdującej się około 20 km na południowy wschód od Poznania.

Badania i obserwacje terenowe prowadzone w analizowanych zlewniach obejmowały:

- ciągłą, limnigraficzną rejestrację stanów wody na przelewach trójkątnych Thompsona, zlokalizowanych w przekrojach zamykających badane zlewnie,
- pomiary opadów atmosferycznych deszczomierzem Hellmanna
- systematyczne pomiary stanów wód gruntowych w studzienkach usytuowanych w przekrojach przechodzących przez typowe siedliska leśne, prowadzone z częstotliwością 1 raz na dwa tygodnie
- wykonanie odkrywek glebowych i pobieranie próbek celem oznaczenia uwilgotnienia wierzchnich warstw gleb metodą suszarkowo-wagową na początku i końcu półroczy hydrologicznych.

Zmiany retencji w wierzchnich warstwach gleb omawianych zlewni obliczono na podstawie głębokości zalegania zwierciadła wody gruntowej na początku i końcu półroczy hydrologicznych oraz na podstawie zmian uwilgotnienia gleb w strefie aeracji.

W pracy wykorzystano także wyniki pomiarów ze stacji meteorologicznej Arboretum-Zielonka oraz posterunku opadowego LZD Siemianice. Wykorzystano także dane z map glebowo-siedliskowych zawarte w Operacie glebowo-siedliskowym LZD Siemianice [3] oraz w Operacie glebowym Nadleśnictwa Doświadczalnego Zielonka [4].

3. Wyniki i dyskusja

Obie analizowane zlewnie można zaliczyć do małych zlewni nizinnych. Powierzchnia zlewni rowu G-8 wynosi $0,32 \text{ km}^2$ i jest w 100% zalesiona, natomiast powierzchnia zlewni Hutki wynosi $0,52 \text{ km}^2$ i jest zalesiona w 89% (tab. 1). Pozostałe 11% powierzchni zajmują tu głównie zabagnienia i nieużytki.

Powierzchnię zlewni rowu G-8 w 63% stanowią siedliska bagienne i wilgotne, charakteryzujące się wysokim poziomem zalegania wód gruntowych i najczęściej niewielką rezerwą retencji. Natomiast w zlewni ciek Hutka dominują siedliska świeże stanowiące aż 93% powierzchni leśnej tej zlewni. Zlewnia rowu G-8 charakteryzuje się bardzo nieznacznymi spadkami terenu. Spadek podłużny wynosi tu 2,3‰ zaś średni spadek zlewni 2,8‰. Zlewnia Hutka ma typowy charakter młodoglacjalny, z urozmaiconą rzeźbią i licznymi wzniesieniami i deniwelacjami. Spadek podłużny tej zlewni wynosi 1,1‰, a średni spadek 10,0‰.

Tabela 1. Podstawowe charakterystyki badanych zlewni

Table 1. Base characteristics of investigated catchments

Zlewnia Catchment	Powierzchnia Area	Lesistość Woodiness	Udział siedlisk w powierzchni zalesionej Forest habitats participation in woodiness area			Spadek zlewni	
			Bagienne Swampy	Wilgotne Moist	Świeże Fresh	Podłużny Oblong	Średni Average
-	km ²	[%]	[%]			[%]	
G-8	0,32	100	16	47	37	2,3	2,8
Hutka	0,52	89	4	3	93	1,1	10,0

W pokrywie glebowej zlewni ciek Hutka dominują gleby słabo zbieliowane (89%), zaś pozostałą część stanowią gleby bagienne, w tym gleby torfowe i murszowe, zajmujące odpowiednio 9,5% i 0,7% powierzchni zlewni. Materiałami macierzystymi gleb na obszarze zlewni ciek Hutka są piaski i gliny zwałowe oraz piaski sandrowe. Pokrywa glebowa zlewni rowu G-8 jest znacznie bardziej urozmaicona. Na powierzchni 8,22 ha występują tu gleby glejbielicowe (25,7%), płowe opadowo – glejowe, których powierzchnia wynosi 6,91 ha (21,6%), a gleby murszaste na obszarze tym zajmują 4,67 ha (14,6%). Pozostałe 38,1% (12,19 ha) powierzchni zajmują: gleby bielcowe właściwe 11,3%, gleby mineralno–murszowe 9,8%, gleby murszowate właściwe 8,7%, gleby glejbielicowe murszaste 6,5% i gleby opadowo – glejowe właściwe 1,8%. Gleby te zbudowane są głównie z piasków, piasków gliniastych, glin lekkich i piasków pylastych.

Pierwszy analizowany rok hydrologiczny 2001 (XI-X) charakteryzował się najwyższymi sumami opadów atmosferycznych (tab. 2). W zlewni rowu G-8 roczna suma opadów wyniosła 689 mm i była wyższa od średniej z wielolecia dla tego okresu o 118 mm.

Prawdopodobieństwo wystąpienia takiej sumy opadów wynosi około 1 raz na 6 lat. W zlewni ciek Hutka suma ta wyniosła 708 mm i była o 166 mm

wyższa od średniej z wielolecia, a prawdopodobieństwo wystąpienia takiej sumy wynosi 1 raz na 10 lat. W obu zlewniach szczególnie wysokie były sumy opadów atmosferycznych w półroczu letnim (V-X), w którym wyniosły one 462 mm w zlewni rowu G-8 i 436 mm w zlewni Hutka. Były one wyższe od średnich z wielolecia dla tych okresów odpowiednio o 98 i 105 mm, a ich prawdopodobieństwo wystąpienia wraz z wyższymi wynosi odpowiednio 1 raz na 5 lat i 1 raz na 6 lat. Pod względem średnich temperatur powietrza rok hydrologiczny 2001 był w obu zlewniach cieplejszy od przeciętnego o 1,2°C (tab. 3). W zlewni rowu G-8 szczególnie cieplejsze o 1,6 °C od średniego było półrocze zimowe (XI-IV).

Tabela 2. Półroczne i roczne sumy opadów atmosferycznych (s) w latach hydrologicznych 2001, 2002 i 2005 w zlewni ciekut Hutka i zlewni rowu G-8 oraz ich odchylenia (d) od średnich z wielolecia

Table 2. Half-year and annual precipitation sums (s) at Hutka and G-8 catchment in 2001, 2002 and 2005 hydrological years and their deviations (d) from multiyear average

Zlewnia Catchment		2001			2002			2005		
		XI-IV	V-X	XI-X	XI-IV	V-X	XI-X	XI-IV	V-X	XI-X
G-8	s	227	462	689	213	325	538	223	238	461
	d	+20	+98	+118	+6	-39	-33	+16	-126	-110
Hutka	s	272	436	708	231	339	570	243	292	535
	d	+61	+105	+166	+20	+8	+28	+32	-39	-7

Tabela 3. Półroczne i roczne średnie temperatury powietrza (s) w latach hydrologicznych 2001, 2002 i 2005 w zlewni ciekut Hutka i zlewni rowu G-8 oraz ich odchylenia (d) od średnich z wielolecia

Table 3. Half-year and annual air temperature (s) at Hutka and G-8 catchment in 2001, 2002 and 2005 hydrological years and their deviations (d) from multiyear average

Zlewnia Catchment		2001			2002			2005		
		XI-IV	V-X	XI-X	XI-IV	V-X	XI-X	XI-IV	V-X	XI-X
G-8	s	4,1	16,3	10,2	2,1	15,5	8,8	0,9	16,3	8,6
	d	+1,6	+0,8	+1,2	-0,4	0,0	-0,2	-1,6	+0,8	-0,4
Hutka	s	3,6	15,9	9,7	1,8	16,4	9,1	2,7	14,9	8,8
	d	+1,2	+1,2	+1,2	-0,6	+1,7	+0,6	+0,3	+0,2	+0,3

W roku hydrologicznym 2002 sumy opadów atmosferycznych w zlewni rowu G-8 i Hutka wyniosły odpowiednio 538 i 570 mm i były pod względem sum opadów zbliżone do średnich z wielolecia. Średnie temperatury powietrza w tym roku były również zbliżone do wartości średnich z wielolecia w obu

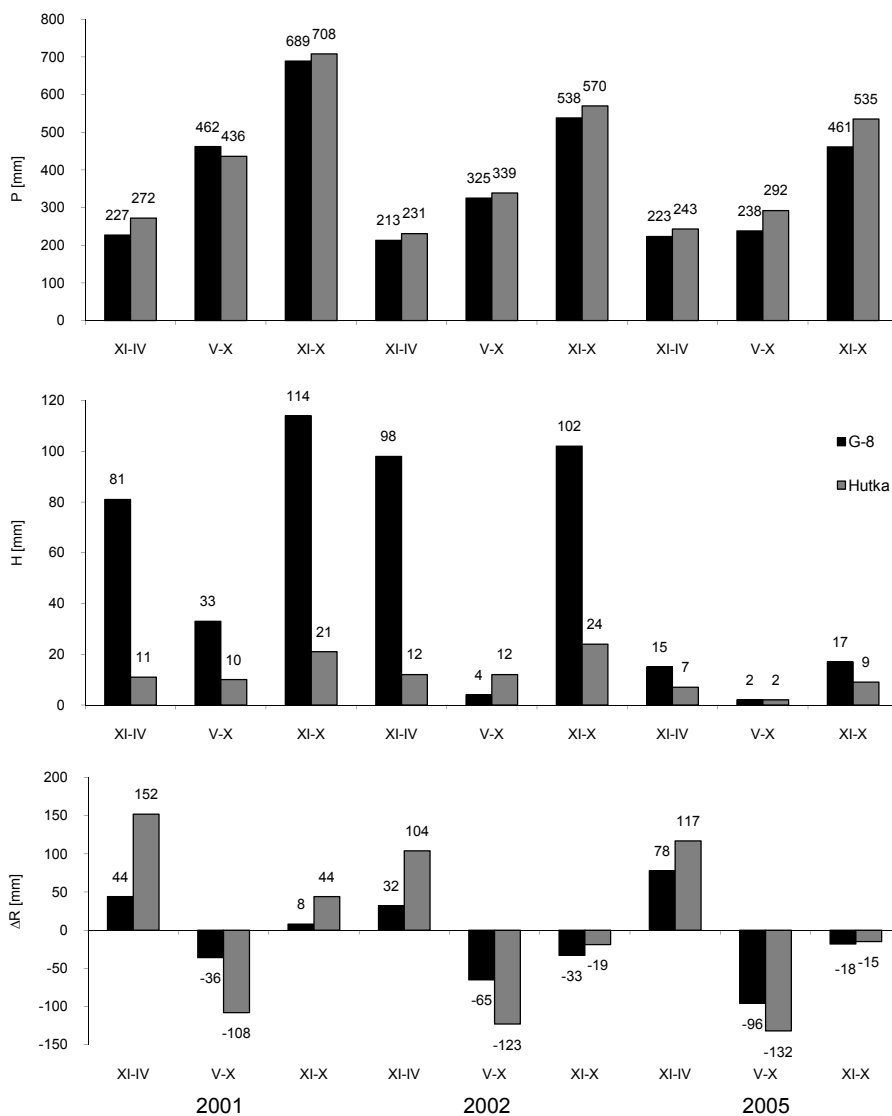
zlewniach, przy czym w zlewni cieką Hutka, rok ten był nieco cieplejszy. Wpływ na to miało przede wszystkim wyraźnie cieplejsze od średniego, o $1,7^{\circ}\text{C}$ półrocze letnie.

Najniższe sumy opadów atmosferycznych w obu zlewniach zaobserwowano w roku hydrologicznym 2005. W zlewni G-8 suma rocznego opadu wyniosła jedynie 461 mm i była niższa od średniej z wielolecia aż o 110 mm. Prawdopodobieństwo wystąpienia takiej sumy wraz z niższymi wynosi około 1 raz na 5 lat. Rok ten można zatem uznać za suchy. Szczególnie suche w zlewni G-8 było półrocze letnie, w którym suma opadów wyniosła 238 mm i była niższa od średniej z wielolecia dla tego okresu aż o 126 mm. Prawdopodobieństwo wystąpienia takiej sumy opadów wraz z niższymi wynosi około 1 raz na 13 lat.

Suma opadów atmosferycznych w roku hydrologicznym 2005 w zlewni Hutka była nieco wyższa (535 mm) i zbliżona do średniej z wielolecia, co pozwala zaliczyć ten rok do przeciętnych. Rok hydrologiczny 2005 w zlewni rowu G-8 był pod względem średniej rocznej temperatury powietrza nieco chłodniejszy od przeciętnego ($-0,4^{\circ}\text{C}$), a w zlewni cieką Hutka był on cieplejszy o $+0,3^{\circ}\text{C}$. Szczególnie chłodne było półrocze zimowe tego roku w zlewni rowu G-8. Średnia temperatura tego półrocza wyniosła $0,9^{\circ}\text{C}$ i była niższa od średniej z wielolecia dla tego okresu o $-1,6^{\circ}\text{C}$ (tab. 3).

Na rysunku 1 przedstawione zostały na tle sum opadów atmosferycznych wskaźniki odpływu oraz przyrosty retencji w obu badanych zlewniach w poszczególnych półroczach analizowanych lat hydrologicznych. W półroczu zimowym roku hydrologicznego 2001 wskaźnik odpływu ze zlewni rowu G-8 wyniósł 81 mm i był prawie 8-krotnie wyższy od wskaźnika odpływu ze zlewni cieką Hutka (11 mm). Jak widać z zamieszczonych danych znaczna część opadów została zmagazynowana w tym okresie w zlewni cieką Hutka w postaci retencji glebowej. Przyrost retencji w tej zlewni wyniósł w półroczu zimowym 152 mm, podczas gdy w zlewni rowu G-8, w której dominują siedliska bagienne i wilgotne mające niewielką rezerwę retencji, przyrost wyniósł jedynie 44 mm.

W półroczu letnim, mimo znacznych sum opadów atmosferycznych, wskaźnik odpływu ze zlewni rowu G-8 wyniósł 33 mm i był niemal dwupółkrotnie niższy w porównaniu ze wskaźnikiem dla półrocza zimowego. W zlewni cieką Hutka wskaźnik odpływu z półrocza letniego był natomiast zbliżony do wartości z półrocza zimowego i wyniósł 10 mm. Jak widać z danych przedstawionych na rysunku 1 w okresie tym zaobserwowano zmniejszenie retencji, które wyniosły w zlewni rowu G-8 36 mm i 108 mm w zlewni cieką Hutka. Dane te potwierdzają, że w półroczu letnim opady atmosferyczne są głównie zużywane w procesie ewapotranspiracji drzewostanów.



Rys. 1. Sumy opadów atmosferycznych (P), wskaźniki odpływów (H) oraz zmiany retencji (ΔR) w zlewni cieku Hutka i rowu G-8 w zimowych (XI-IV) i letnich (V-X) półroczach oraz latach hydrologicznych (XI-X) 2001, 2002 i 2005.

Fig. 1. Precipitation sums (P), runoff indices (H) and retention changes (ΔR) at Hutka and G-8 ditch catchments in winter and summer half-years of hydrological years 2001, 2002 and 2005.

W półroczu zimowym roku hydrologicznego 2002 zaobserwowano również zróżnicowanie wielkości wskaźników odpływów w obu badanych zlewniach (Rys. 1). W zlewni rowu G-8 wskaźnik odpływu wyniósł 98 mm, zaś w zlewni ciekut Hutka tylko 12 mm. Także zmiany retencji w tym okresie były podobne do zmian z analogicznego okresu poprzedniego roku. W półroczu letnim 2002 roku wskaźniki odpływów były wyraźnie mniejsze i wyniosły odpowiednio 4 mm i 12 mm. W okresie tym nastąpiło także wyraźne zmniejszenie retencji, które w zlewni rowu G-8 wyniosło 65 mm, a w zlewni ciekut Hutka 123 mm.

Najniższe wartości wskaźnika odpływów w badanych zlewniach zaobserwowano w roku hydrologicznym 2005. W zlewni rowu G-8 wskaźnik odpływu w półroczu zimowym wyniósł zaledwie 15 mm, podczas gdy we wcześniejszych omawianych półroczach zimowych był znacznie wyższy i osiągnął wartość 81 mm (2001) i 98 mm (2002). Przy dość wysokiej sumie opadów atmosferycznych (223 mm) w półroczu zimowym roku 2005 w zlewni rowu G-8 niski wskaźnik odpływu był spowodowany znacznie niższą (o 1,6°C) od średniej z wielolecia temperaturą powietrza (tab. 3).

W niewielkich ciekach w których obserwuje się nieznaczne przepływy tak niskie temperatury powietrza powodują bowiem długie okresy występowania pokrywy lodowej i całkowite zamarzanie ciekut. Jak wykazały badania znaczna część wody opadowej została w tym półroczu zgromadzona w postaci retencji glebowej (rys. 1). Przyrosty retencji w półroczu zimowym 2005 wyniosły dla zlewni rowu G-8 i ciekut Hutka odpowiednio 78 i 117 mm. Niskie wartości odpływów i znaczny przyrost retencji w tym półroczu mógł być również spowodowany znacznymi ubytkami retencji w suchym półroczu letnim roku hydrologicznego 2004. Natomiast w półroczu letnim 2005 odpływy z obu badanych zlewni były najmniejsze i wyniosły 2 mm. Spowodowane to było bardzo niskimi sumami opadów w tym półroczu. W okresie tym zaobserwowano także najwyższe zmniejszenia retencji, które w zlewni rowu G-8 wyniosły 96 mm, a w zlewni ciekut Hutka 132 mm.

4. Wnioski

1. Stwierdzono, że poza przebiegiem warunków meteorologicznych, istotny wpływ na wielkości odpływu i zmiany retencji w badanych latach hydrologicznych mają rodzaje siedlisk leśnych.
2. Najwyższe wskaźniki odpływu wystąpiły w półroczach zimowych w zlewni rowu G-8 i wahały się od 15 mm w 2005 roku do 98 mm w 2002 roku. Były one nawet kilkakrotnie wyższe od odpływów ze zlewni ciekut Hutka, które w tym półroczu osiągnęły wartości od 7 mm (2005 r.) do 12 mm (2002 r.).

3. W półroczach letnich w zlewni rowu G-8 wartości odpływów były wyraźne, nawet kilkakrotnie niższe w porównaniu ze wskaźnikami odpływów w półroczach zimowych. Natomiast w zlewni cieką Hutka wskaźniki odpływów w tych półroczach były bardziej wyrównane.
4. W zlewni cieką Hutka obserwowane zmiany retencji były znacznie większe w porównaniu ze zmianami retencji w zlewni rowu G-8. Na wielkości zmian retencji i wskaźnika odpływów w obu zlewniach ma istotny wpływ zróżnicowanie siedliskowych typów lasu. Duże zdolności retencyjne i 93% udziału siedlisk świeżych w powierzchni zlewni cieką Hutka, wpływają na wyraźne wyrównanie odpływów zarówno pomiędzy poszczególnymi latami hydrologicznymi, jak i w poszczególnych półroczach.
5. Badania potwierdziły, że w półroczach letnich dominującą rolę w bilansach wodnych omawianych zlewni odgrywa parowanie terenowe. Świadczą o tym niższe wskaźniki odpływów w półroczach letnich w porównaniu z półroczami zimowym oraz spadki retencji.

Literatura

1. **Kosturkiewicz A., Korytowski M., Stasik R., Szafrąński Cz.:** *Amplitudy wahań wody gruntowej w glebach siedlisk leśnych jako wskaźnik ich zdolności retencyjnych.* Roczniki AR w Poznaniu, Melior. i Inż. Środ. t. 338, z. 22, Poznań: 55-64, 2002.
2. **Kowalczak P.:** *Hierarchia potrzeb obszarowych małej retencji w dorzeczu Warty.* Wyd. Nauk. IMiGW Warszawa 2001.
3. *Operat glebowo siedliskowy i fitosocjologiczny LZD Siemianice.* Zakład Usług Ekologicznych i Urzędniowo Leśnych Poznań. 1999.
4. *Operat glebowy Nadleśnictwa Doświadczalnego Zielonka (Aneks Glebowy Nadleśnictwa Doświadczalnego Zielonka, stan na 01.10.1973).* Wyższa Szkoła Rolnicza w Poznaniu, Leśny Zakład Doświadczalny Murowana Goślina 1973.
5. **Stasik R., Szafrąński Cz., Korytowski M., Liberacki D.:** *Próba oceny możliwości zwiększenia retencji wody w glebach wybranych siedlisk leśnych.* Roczniki UP we Wrocławiu, praca w druku.
6. **Szafrąński Cz.:** *Zasoby wodne Polski i ich ochrona. W monografii: Zasoby przyrodnicze szansą zrównoważonego rozwoju.* Red. J. Nowacki Wyd. AR w Poznaniu, 67-77, 2007.
7. *Zasady planowania i realizacji zasad małej retencji w lasach państwowych.* Dyrekcja Generalna Lasów Państwowych. Biuro Studiów i Projektów Leśnictwa Bioproplas., 25 ss. 1997.

Evaluation of Selected Water Balance Components in Two Small Lowland Catchments of Different Forest Habitats

Abstract

The need of the best utilization of water resources of catchments in Wielkopolska, results from the fact that region this is numbered to the most water scarce areas of Poland [6]. In addition this deficit is gradually deepening, when the annual sum of precipitation does not exceed 500 mm [2]. Improvement of water reserves in habitats is one of aims of so-called small retention presented in „Principles of planning and realization of small retention in Polish State Forests” [7]. It may be realized among others through regulated runoff in meliorated forest catchments and by that better utilization of the natural retention abilities of the soils of these catchments [1, 5].

In order to limit the size of runoffs and utilize retention water in small catchments for maximum productivity of forest areas, good acquaintance of the balance structure of these catchments in diverse habitat conditions is necessary.

The aim of investigations presented in this paper is analysis of selected components of water balances in small forest catchments with diverse habitat conditions, located in the area of Wielkopolska. Results of investigations and field observations from hydrological years 2001, 2002 and 2005 were used in investigations. Variation of the annual sums of precipitations was accepted as the main criterion for selection of hydrological years. Investigations were carried out in two catchments: watercourse Hutka and ditch G-8, distant from each other about 250 km. Catchment of ditch G-8 is located in the south part of Wielkopolska in forests belonging to Forest Experimental Institution Siemianice (LZD) of Poznan University of Life Sciences. Catchment of Hutka is located in central part of Puszcza Zielonka about 20 km south east from Poznan.

Carried out investigations of two small lowland catchment indicate significant impact of meteorological conditions as well as forest habitats on runoff index, retention changes in analyzed hydrological years. Runoff indicators from G-8 catchment were several times higher than indicators from Hutka catchment in winter half-years. Runoff index in G-8 was significantly, even several times smaller, in summer half-years than runoffs in winter half-years. Runoff indicators were significantly leveled at Hutka. The water retention changes observed at Hutka catchment were significantly higher than retention changes at G-8 catchment.

Investigations confirmed, that in summer half-years the predominant role in water balances discussed catchments has field evaporation. Lower runoff indices in summer half-years in comparison with winter half-years the winter and decrease of retention prove that fact.

Możliwości zastosowania popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego w kotłach wodnych do sekwestracji CO₂ na drodze mineralnej karbonatyzacji¹

Alicja Uliasz-Bocheńczyk

Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków

1. Wstęp

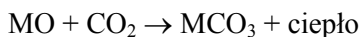
Problem ograniczenia antropogenicznej emisji ditlenku węgla stał się jednym z najważniejszych zagadnień do rozwiązania związanych z ochroną środowiska przyrodniczego. W celu ograniczenia emisji CO₂ opracowywane są różne metody separacji i wychwytywania, a następnie składowania lub zastosowania gospodarczego.

Sekwestracja CO₂ jest definiowana jako wychwytywanie i składowanie CO₂, przy czym ditlenek węgla może być wychwytywany ze źródła emisji lub powietrza. Wychwycony CO₂ może być składowany w strukturach geologicznych lub przekształcany w materiały stałe, rozpuszczany w oceanach lub wykorzystywany w fotosyntezie przez florę [25].

Jedną z metod sekwestracji, która może być zaliczana zarówno do metod zaawansowanych, jak również do geologicznego składowania jest mineralna karbonatyzacja [22].

Mineralna karbonatyzacja jako metoda sekwestracji ditlenku węgla została zaproponowana przez Seifritza (1990), a w 2005 r. została ostatecznie zdefiniowana w IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, part 7. Mineral Carbonation and Industrial uses of Carbon Dioxide [8]. Według przyjętej definicji mineralna karbonatyzacja jest to reakcja CO₂ z tlenkami metali takich jak, np.: magnez, wapń lub żelazo, w wyniku której tworzą się nierozpuszczalne węglany [8]:

¹ Artykuł opracowano w ramach projektu finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr 524 025 32/2619



Jest to reakcja silnie egzotermiczna, a w przypadku dwóch podstawowych tlenków CaO i MgO wydziela się odpowiednio 179 i 118 kJ/mol [10].

Sekwestracja CO₂ na drodze mineralnej karbonatyzacji jest metodą bezpieczną ekologicznie, ponieważ w wyniku zachodzących procesów powstają termodynamicznie stabilne produkty i obojętne dla środowiska w postaci węglanów, a sam proces mineralnej karbonatyzacji poprzez wiązanie CO₂ w naturalnych surowcach mineralnych i betonie jest zjawiskiem występującym w przyrodzie.

Mineralna karbonatyzacja może być przeprowadzana metodą bezpośrednią oraz pośrednią [6]. W metodzie bezpośredniej minerały lub odpady poddawane są bezpośrednio karbonatyzacji. W metodzie pośredniej, składniki reaktywne są wstępnie ekstrahowane z matrycy mineralnej, a następnie poddawane reakcji z CO₂.

Do wiązania CO₂ mogą być stosowane surowce naturalne takie jak np. serpentynity czy oliwiny lub stałe nieorganiczne odpady alkaliczne zawierające CaO i MgO w formie, która może reagować z CO₂.

Zastosowanie minerałów naturalnych do sekwestracji CO₂ związane jest jednak z dodatkowymi kosztami ich pozyskania i przeróbki. W przypadku zastosowania odpadów do wiązania CO₂ nie dość, że nie ponosi się dodatkowych kosztów związanych z ich pozyskaniem, jak również może to być sposób na gospodarcze ich wykorzystanie [23]. Wśród odpadów, które mogą być stosowane do wiązania CO₂ na drodze mineralnej karbonatyzacji należy wymienić przede wszystkim: zużle hutnicze (stalownicze i wielkopieczowe), popioły lotne, odpady betonowe.

2. Sekwestracja CO₂ przy zastosowaniu popiołów lotnych

Do wiązania CO₂ mogą być stosowane popioły lotne ze spalania węgla kamiennego i brunatnego [1, 2, 3, 11, 17, 20], jak również popioły ze spalania odpadów [4, 13, 15, 18].

O zdolnościach popiołów lotnych do wiązania CO₂ decyduje przede wszystkim zawartość CaO i MgO [1, 2, 3, 9]. Jednak reaktywność popiołów zależy przede wszystkim od zawartości CaO i wolnego CaO.

Wśród popiołów lotnych z polskiej energetyki zawodowej, największą zawartością CaO i wolnego CaO charakteryzują się popioły lotne z węgla brunatnego i z kotłów fluidalnych. Dużą zawartością CaO i wolnego CaO charakteryzują się również popioły lotne z produktami odsiarczania spalin. Najmniejszą zawartością CaO charakteryzują się popioły lotne z konwencjonalnego spalania węgla kamiennego [19, 22].

Potencjalne możliwości sekwestracji CO₂ popiołów lotnych przy zawartości Ca – 38,1g/kg oraz Mg – 9,2 g/kg są szacowane na 58,6 g/kg [7].

Popioły lotne do sekwestracji CO₂ są stosowane przede wszystkim w postaci zawiesiny popiołowo-wodnej, na drodze mineralnej karbonatyzacji bezpośredniej [2, 5, 12, 14, 15]. Dla przyspieszenia reakcji oraz zwiększenia jej stopnia stosowane są również dodatki substancji chemicznych takich jak: 0,5 M Na₂CO₃/0,5 M NaHCO₃ i 1,0 M NaCl [5, 14] oraz zawiesiny z solanką i NaOH [17] oraz karbonatyzacja bezpośrednia gaz–ciało stałe [1].

3. Określenie stopnia karbonatyzacji dla zawiesin sporządzonych na bazie popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennego z Elektrociepłowni Lublin-Wrotków

Dla potwierdzenia zachodzenia procesów mineralnej karbonatyzacji w zawiesinach popiołowo-wodnych zostały przeprowadzone badania stopnia pochłaniania CO₂ przez świeże zawiesiny popiołowo-wodne oraz stopnia karbonatyzacji w stwardniałych zawiesinach popiołowo-wodnych. Przeprowadzono również badania wymywalności: jonów Cl⁻, SO₄, As, Cr całkowitego, Cd, Cu, Pb, Hg, S (siarczki) przed i po wprowadzaniu CO₂ oraz określono pH odcieków oraz chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT).

Do badań wybrano popioły ze spalania węgla kamiennego z kotłów konwencjonalnych, które pomimo niewielkiej zawartości CaO również stanowią znaczącą grupą odpadów w polskiej energetyce zawodowej.

3.1. Charakterystyka popiołu lotnego

Do badań wykorzystano popioły lotne ze spalania węgla kamiennego w kotle wodnym w Elektrociepłowni Lublin-Wrotków, o następującym procentowym składzie chemicznym: SiO₂ – 58,46; Fe₂O₃ – 3,99; Al₂O₃ – 14,00; CaO – 5,31; MgO – 3,00; SO₃ – 0,77; Na₂O – 0,59; K₂O – 1,24; wolne CaO – 1,25 oraz stratach prażenia w temperaturze 1000°C – 10,75%. Popioły te charakteryzują się wilgotnością wynoszącą 0,3% i gęstością właściwą – 2,23 Mg/m³ [22].

3.2. Pochłanianie CO₂ przez zawiesiny popiołowo-wodne

Badania stopnia pochłaniania CO₂ przez zawiesiny popiołowo-wodne były przeprowadzane na specjalnie do tego wytworzonej instalacji składającej się z dwóch stanowisk pomiarowych, zawierających zestawy pomiarowe komór ciśnieniowych i urządzeń rejestrujące oraz butli gazowej i reduktora. Dwutlenek węgla dodawany był z butli wprost do komory mieszarki [22]. Maksymalne pochłanianie dla zawiesin o składach opartych na popiołach lotnych z EC. Lublin-Wrotków stwierdzono przy stosunku popiołu do wody (p/w) = 1,5 (tabela 1) wynoszące 1,31 g CO₂/100 g popiołu [22].

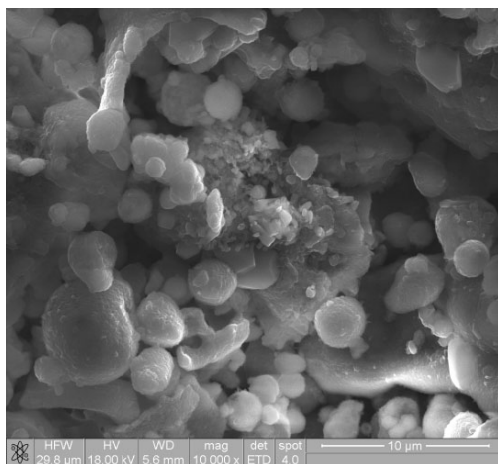
Tabela 1. Wyniki badań stopnia pochłaniania CO₂ przez zawiesiny popiołowo-wodne przygotowane na bazie popiołu lotnego z EC. Lublin-Wrotków [22]

Table 1. Findings on the extent of absorption through ash aqueous suspension prepared on the basis of fly ash from power plant Lublin-Wrotków [22]

Oznaczenie zawiesiny	Czas sezonowania próbek [godz.]	Pochłanianie CO ₂ [g CO ₂ /100 g]	
		po 1 dobie	całkowite
Zawiesina o stosunku popiołu do wody – 1,5	480	0,66	1,31
Zawiesina o stosunku popiołu do wody – 1,7	690	0,42	0,72

3.3. Mineralna karbonatyzacja zawiesin popiołowo-wodnych

W celu potwierdzenia zachodzenia procesów mineralnej karbonatyzacji, wykonano badania składu fazowego metodą rentgenograficzną oraz uzupełniająco przeprowadzono badania mikrostruktury za pomocą mikroskopu scaninowego. W badaniach tych zwrócono szczególną uwagę na obecność kalcytu, jako podstawowego produktu mineralnej karbonatyzacji oraz faz będących produktami hydratacji popiołów ulegających karbonatyzacji. Następnie wykonano badania ilości CaCO₃ w stwardniałych zawiesinach popiołowo-wodnych metodą termogravimetryczną.



Fot. 1. Zawiesina popiołowo-wodna przygotowana na bazie popiołów lotnych z EC Lublin-Wrotków z wprowadzonym CO₂. Dominujące fazy krzemianowe (w tym żel CSH), oraz niewielkie ziarna kalcytu, sporadycznie rozpoznawalne ziarna portlandytu

Fot. 1. Ash aqueous prepared on the basis of fly ash from power plant Lublin-Wrotków with the inserted CO₂. Dominant silicate phases (among others CSH gel), and small calcite grains, sporadically recognizable portlandite grains

W próbkach zawiesin popiołowo-wodnych stwierdzono występowanie następujących faz: krzemionki (SiO_2); kalcytu (CaCO_3); hematytu (Fe_2O_3); mulitu ($\text{Al}_{4,52}\text{Si}_{1,48}\text{O}_{9,74}$); krzemianu wapnia (CaSiO_3) oraz w próbce z wprowadzonym CO_2 stwierdzono obecność gipsu. Głównym produktem hydratacji krzemianów wapnia i reakcji pucolanowej pomiędzy aktywną krzemionką i rozpuszczalnymi solami wapnia jest faza CSH; w dyfraktogramach rentgenowskich nie występująca, stwierdzona jednak w badaniach SEM w formie żelowej [22]. Badania SEM potwierdziły również obecność podstawowego produktu procesu karbonatyzacji – kalcytu w zawiesinach (fot. 1).

W wyniku badań metodą termogravimetryczną stwierdzono dla zawiesiny popiołowo-wodnej bez wprowadzenia CO_2 , zawartość CaCO_3 wynoszącą 0,75%, a dla zawiesin z wprowadzonym CO_2 , zawartość CaCO_3 –2,27% [24], co potwierdza zachodzenie procesów mineralnej karbonatyzacji.

3.4. Wymywalność

Wymywalność zanieczyszczeń chemicznych była wykonywana dla zawiesiny popiołowo-wodnej bez dodanego CO_2 oraz z wprowadzonym CO_2 , w celu określenia ewentualnego jego wpływu.

Chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT) w analizowanych roztworach wyciągów wodnych badano zgodnie z normą PN-74 C-04578/03. Zawartość chlorków oznaczano metodą Volharda, a oznaczenie siarczanów wykonano metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP AES). Do oznaczenia: stężenia arsenu, chromu, kadmu, miedzi, ołowiu, niklu, cynku, arsenu i rtęci zastosowano metodę plazmowej spektrometrii emisyjnej. Wyniki badań stężeń zanieczyszczeń chemicznych oraz wyniki oznaczenia wartości pH i chemicznego zapotrzebowania na tlen oznaczone w odciekach z zawiesin popiołowo-wodnych, „czystych” (bez CO_2) i z wprowadzonym CO_2 przedstawiono w tabeli 2.

Badania wymywalności wykazały, że w odciekach z zawiesin z wprowadzonym CO_2 występuje podwyższone stężenie Zn, oraz zawartości chlorków i siarczanów.

Redukcji z kolei ulegają stężenia pozostałych jonów oraz ChZT i pH.

Ze względu na fakt, że popioły lotne są przede wszystkim gospodarczo wykorzystywane w górnictwie [20, 21, 22], wyniki badań porównano z wartościami dopuszczalnej wymywalności zawartymi w normie– PN-G-11011 „Materiały do podsadzki zestalonej i doszczelniania zrobów”. Oznaczone wartości pH i ChZT w tym przypadku nie zostały przekroczone, a stężenie oznaczanych pierwiastków w ekstraktach zawiesin popiołowo-wodnych „czystych” i z dodatkiem CO_2 nie przekroczyło wartości określonych przez normę PN-G-11011.

Tabela 2. Zawartości zanieczyszczeń chemicznych w odciekach z zawiesinach popiołowo-wodnych „czystych“ i z wprowadzonym CO₂, mg/dm³

Table 2. Contents of chemical contamination in leachates from ‘pure’ and with inserted CO₂, mg/dm³, ash aqueous suspensions

Rodzaj zan. chemicznych	Zawiesina bez CO ₂	Zawiesina z CO ₂
Zn	0,0069	0,013
Cu	0,00036	0,00032
Pb	0,00003	0,00002
Ni	0,00032	0,00028
As	0,00157	0,00092
Hg	0,00027	0,00029
Cd	0,00008	0,00009
Cr	0,0054	0,0028
Chlorki	97,0	106
Siarczany	97,6	207,0
ChZT	50,5	28,6
pH	11,3	6,9

4. Podsumowanie

Sekwestracja CO₂ na drodze mineralnej karbonatyzacji jest interesującą opcją ograniczenia antropogenicznej emisji CO₂. Szczególnie interesujące wydaje się zastosowanie do wiązania CO₂ odpadów. W przypadku, Polski, w której produkcja energii elektrycznej i ciepłej w zakładach energetyki zawodowej oparta jest na spalaniu węgla, odpadem, który można zastosować do wiązania CO₂ są powstające w dużej ilości popioły lotne.

Literatura

1. **Bacocchi R., Poletti A., Pomi R., Prigiobbe V., Zedwitz-Nikulshyna, Steinfeld A.:** *Performance and kinetics of CO₂ sequestration by direct gas-solid carbonation of APC residues.* Proceedings Materials of 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Trondheim, Norway, 2006.
2. **Back M., Vosbeck K., Kühn M., Stanjek H., Clauser Ch., Peiffer S.:** *Pretreatment of CO₂ with fly ashes to generate alkalinity for subsurface sequestration.* Proceedings Materials of 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Trondheim, Norway, 2006a.
3. **Back M., Vosbeck K., Kühn M., Stanjek H., Clauser Ch., Peiffer S.:** *Storage of CO₂ and generation of alkalinity from reaction of alkaline fly ashes with flue gas.* Proceedings Materials of 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Trondheim, Norway, 2006b.
4. **Costa G., Bacocchi R., Poletti A., Pomi R., Hills C.D., Carey P.J.:** *Current status and perspectives of accelerated carbonation processes on municipal waste combustion residues.* Environm. Monit. Assess., 135, p. 55-75, 2007.

5. **Fauth J.D., Soong Y., White C.M.:** *Carbon sequestration utilizing industrial solid residues*. Preprints Symposium, American Chemical Society, Division Fuel Chemistry, p. 37-28, 2002.
6. **Huijgen W.J.J., Comans R.N.J.:** *Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation*. ECN. ECN-C-03-016, www.ecn.nl, 2002.
7. **Huijgen W.J.J., Comans R.N.J.:** *Mineral CO₂ sequestration by carbonation of industrial residues*. ECN. ECN-C-05-074, www.ecn.nl, 2005.
8. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, part 7. *Mineral Carbonation and Industrial uses of Carbon Dioxide*. Coordinating Lead Author: Marco Mazzotti, 2005.
9. **Johnson D.C.:** *Accelerated carbonation of waste calcium silicate materials*. SCI Lecture Papers Series, Society of Chemical Industry, ISSN 1353-114X, 2000.
10. **Lackner K.S., Wendt C.H., Butt D.P., Joyce L.E., Sharp D.H.:** *Carbon dioxide disposal in carbonate minerals*. Energy, Vol. 20, No 11, p. 1153-1170, 1995.
11. **Mazurkiewicz M., Piotrowski M., Pomykała R.:** *The proposition of CO₂ gas disposal*. Twenty-First Annual International Pittsburgh Coal Conference. Osaka, 2004.
12. **Meima J.A., Comans R.N.J.:** *Geochemical modeling of weathering reactions in municipal solid waste incinerator bottom ash*. Environment Science and Technology 31, p. 1269-1276, 1997.
13. **Meima J.A., van der Weijden R., Eighmy T.T., Comans R.N.J.:** *Carbonation in municipal solid waste incinerator bottom ash and their effect on leaching of copper and molybdenum*. Applied Geochemistry 17, p. 1503-1513, 2002.
14. **Reddy K.J., Drever J.I., Hasfurther V.R.:** *Reaction of CO₂ with alkaline solid wastes to reduce contaminant mobility*. Water Research 28/6, p. 1377-1382, 1994.
15. **Rendek E., Ducom G., Germain P.:** *Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash*. Journal of Hazardous Materials B128, p. 73-79, 2006.
16. **Seifritz W.:** *CO₂ disposal by means of silicates*. Nature 345, 486, 1990.
17. **Soong Y., Fauth D.L., Howard B.H., Jones J.R., Harrison D.K., Goodman A.I., Gray M.L., Fromell E.A.:** *CO₂ sequestration with brine solution and fly ashes*. Energy Conversion and Management 47, p. 1676-1685, 2006.
18. **Todorovic J., Ecke H.:** *Demobilisation of critical contaminants in four typical waste-to-energy ashes by carbonation*. Waste Management 26, p. 430-441, 2006.
19. **Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E.:** *Fly Ashes from Polish Power Plants and Combined Heat and Power Plants and Conditions of their Application for Carbon Dioxide Utilization*. Chemical Engineering Research and Design, 84(A9, 837-842), 2006.
20. **Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E., Mazurkiewicz M., Piotrowski Z.:** *Utylizacja dwutlenku węgla poprzez mineralną karbonatyzację*. Polityka Energetyczna t.7, zeszyt specjalny, s. 541-554, 2004.
21. **Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E., Mazurkiewicz M., Piotrowski Z.:** *Utilization of carbon dioxide in fly ash and water mixtures*. Chemical Engineering Research and Design 84(A9, p. 843-846), 2006.
22. **Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E., Piotrowski Z., Pomykała R.:** *Składowanie CO₂ z zawiesinami popiołowo-wodnymi pod ziemią*. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków, 2007.

23. **Uliasz-Bocheńczyk A.:** *Waste used for CO₂ bonding via mineral carbonation.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi, vol. 23(4), s. 121-129, 2007.
24. **Waclawska I.:** *Badania ilości związanego CO₂ w zawiesinach popiołowo-wodnych.* Arch. IGSMiE PAN, Kraków, 2007.
25. www.netl.doe.gov

Application of Fly Ash From Hard Coal Combustion in Water Boilers for CO₂ Sequestration via Mineral Carbonation

Abstract

CO₂ sequestration via mineral carbonation is one of the reduction methods of anthropogenic emission of CO₂. It is based on permanent, and at the same time, ecologically safe CO₂ bonding through mineral resources or waste. For CO₂ bonding there may be used the alkaline mineral waste, f.ex: fly ash, originating from professional power industry plants - the greatest source of anthropogenic emission of CO₂ in Poland.

In the article there have been presented the results of examination of carbonation extent for ash aqueous suspension, prepared on the basis of fly ash from hard coal combustion. The findings on carbon dioxide absorption through fresh ash aqueous suspension have been shown, as well as the extent of its bonding in the hardened suspensions. On the basis of thermogravimetric analyses supplemented with phase composition examinations with the use of roentgenographic method and microstructure examinations with the use of a scanning microscope. There has been carried out an analysis of the impact of carbon dioxide insertion on the leachability of the ions: Cl⁻, SO₄, As, total Cr, Cd, Cu, Pb, Hg, S (sulphide), on the basis of results of leachability examinations from ash suspension with water before and after CO₂ insertion, as well as the influence of carbon dioxide insertion on pH of leachates and the chemical oxygen demand (COD).

It was affirmed as the result of thermogravimetric investigations of ash-water suspension without introduction of CO₂, content of CaCO₃ was 0.75 %, and in suspensions with introduced CO₂, content of CaCO₃ was 2.27% [24], which confirms that processes of mineral carbonation takes place.

Investigations of leachability showed increased concentration of Zn and the content of chlorides and sulfates in suspensions with introduced CO₂.

Concentration of determined elements in extracts of ash-water suspensions „clean” and with the addition of CO₂ fulfilled standards of PN-G-11011.

Sequestration of CO₂ via mineral carbonation is an interesting option of limitation of anthropogenic emission of CO₂. Use of wastes for bonding CO₂ seems particularly interesting. In case of Poland, where production of electric and thermal energy in plants of professional energetics is based on coal incineration, the waste which used for bonding CO₂ is produced in large quantities fly ash.

Miejscowe planowanie i zagospodarowanie przestrzenne na przykładzie terenu w otulinie Parku Krajobrazowego „Puszcza Zielonka”

Piotr Stachowski
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań

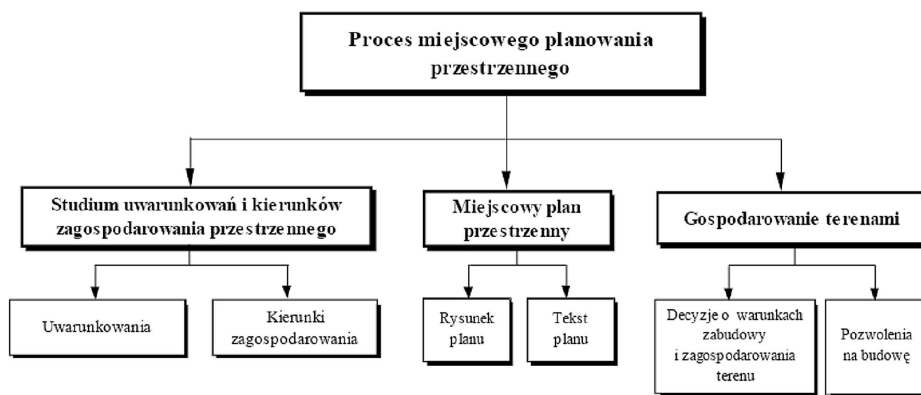
1. Wstęp

Początki ochrony obiektów przyrodniczych sięgają zamierzchłych czasów. Z drugiego tysiąclecia przed naszą erą znane są przepisy o ochronie lasów w Chinach, a sprzed prawie trzech tysięcy lat edykty króla Asioki w Indiach (**Radziejowski 1996**). Pierwsze obiekty, które można uznać za obszary chronione w dzisiejszym rozumieniu, powstały w XIX wieku. W 1805 roku w Danii powołano do życia pierwszy rezerwat przyrody chroniący torfowisko Gzmmelmosen. W 1864 roku objęto ochroną lasy sekwojowe w Yosemite w Kalifornii, a w połowie XIX wieku lasy w Yellowstone, gdzie w 1872 roku powstał pierwszy na świecie park narodowy, którego głównym celem była ochrona występujących tu gejzerów. W Europie pierwszymi parkami narodowymi były: Suisse w Szwajcarii (1914 r.) i Abisko, Sarek w Szwecji (1909 r.).

W Polsce zgodnie z art. 6. Ustawy o ochronie przyrody, występują m.in. następujące formy ochrony przyrody: parki narodowe, rezerваты przyrody, parki krajobrazowe, obszary chronionego krajobrazu, stanowiska dokumentacyjne, użytki ekologiczne oraz zespoły przyrodniczo-krajobrazowe, obszary Natura 2000, pomniki przyrody (*Ustawa o ochronie przyrody, 2004*). W 2004 roku powierzchnia obszarów chronionych w Polsce wynosiła około 115 tys. km² (**Podawca 2006**). Idea zrównoważonego rozwoju, założenia sieci ekologicznej Natura 2000 czy ogólnie polityka przestrzenna na poszczególnych poziomach terytorialnych zakładają objęcie ochroną coraz większej powierzchni naszego kraju. Wraz z tworzeniem nowych terenów chronionych przyrodniczo, jak również na tych funkcjonujących, pojawia się wiele problemów związanych z zagospodarowaniem przestrzennym (**Podawca 2006**). Środowisko przyrodni-

cze powinno być racjonalnie wykorzystane w celu osiągnięcia rozwoju społecznego i gospodarczego danego terenu, dlatego też określając warunki użytkowania terenu, powinniśmy dążyć do uzyskiwania długoterminowych korzyści, przy możliwie jak najmniejszej ingerencji w przekształcane środowisko. Rozwój społeczno-gospodarczy i określony ład przestrzenny wpływają na zakres i wielkość tych przekształceń. Sposób zagospodarowania terenu może stymulować lub hamować dalszy jego rozwój (Jaros 2007). Tereny o dużych walorach przyrodniczych i krajobrazowych są atrakcyjne pod względem możliwości ich wykorzystania do celów rekreacyjnych. Występuje duża presja społeczna na przeznaczenie tych terenów, w miejscowych planach zagospodarowania przestrzennego, pod budownictwo letniskowe oraz zabudowę turystyczną. Dochodzi często do konfliktów między oczekiwaniami społeczności lokalnej, reprezentowanej przez samorząd, dotyczących funkcji użytkowania terenu, a potrzebami ochrony środowiska. Największe konflikty pod względem zagospodarowania pojawiają się w jednostkach osadniczych, szczególnie tych, które położone są w granicach lub otulinie obszarów chronionych.

Według Pogodzińskiego (1975) planowanie przestrzenne to „zespół instytucji, metod i działań służących racjonalnemu gospodarowaniu przestrzenią”. Pojęcie to odnosi się także do lokalizacji inwestycji, kontroli realizacji ustaleń planów, a także dokonywania ocen stanu zagospodarowania przestrzennego obszarów. Podstawowym aktem prawnym regulującym złożony proces gospodarowania przestrzenią, jest *Ustawa o zagospodarowaniu przestrzennym z dnia 27 marca 2003 r.* W myśl tej ustawy zadaniem planowania przestrzennego jest przeznaczanie terenów na określone cele oraz ustalenie zasad zagospodarowania tych terenów, przyjmując rozwój zrównoważony jako podstawę tych działań (Gawroński 2002).



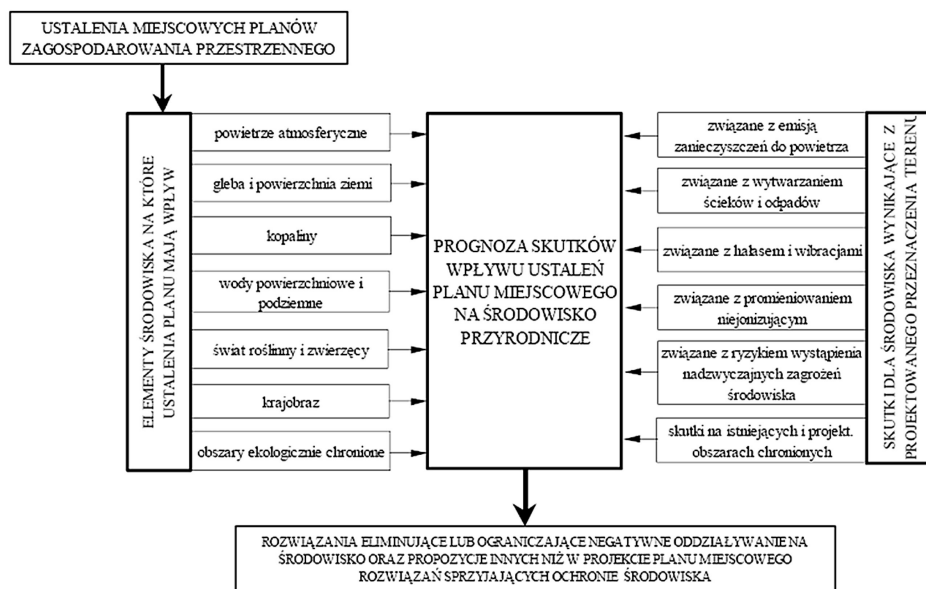
Rys. 1. Schemat procesu miejscowego planowania przestrzennego (Gawroński 2002)

Fig. 1. Scheme of local spatial planning process (Gawroński 2002)

Władze gminy opracowują lokalne i miejscowe plany zagospodarowania przestrzennego, które w dalszej kolejności są opiniowane i uzgadniane z zarządem powiatu. Plan miejscowy jest aktem prawa miejscowego i powinien być ściśle związany z zarządzaniem i ochroną środowiska. Zgodnie z art.5. pkt.14 *Ustawy o ochronie przyrody* (2004), otulina ma chronić obszar chroniony przed zagrożeniami zewnętrznymi, wynikającymi z działalności człowieka. Przyjmując zapis ustawowy jako obowiązujący, należy stwierdzić, iż do miejscowych planów zagospodarowania przestrzennego dla terenów objętych otuliną należy wprowadzać te ustalenia planu ochrony, które mają wpływ na ochronę parku krajobrazowego przed szkodliwym oddziaływaniem czynników zewnętrznych. W planowaniu przestrzennym gmin położonych w granicach terenów chronionych i ich otulin, należy tak postępować, aby z faktu występowania tej formy ochrony przyrody stworzyć szansę, a nie czynnik hamujący rozwój. Nie należy jednak za wszelką cenę szukać korzyści, szczególnie finansowych, dla gminy. Nie należy również ulegać presji urbanizacji terenów atrakcyjnych krajobrazowo tylko ze względu na popyt i wysoką stawkę za grunt. Plan miejscowy sporządzany dla fragmentu parku krajobrazowego musi w pełni respektować ustalenia planu ochrony, w tym ustalenia operatów szczegółowych, określających zasady ochrony elementów abiotycznych i biotycznych, a także zagospodarowania obszaru i ustawowych zakazów. Problem powstaje wówczas, kiedy w granicach parku krajobrazowego występują tereny zabudowane wsi, użytki rolne itp. Specyficzne i zróżnicowane użytkowanie terenu w niektórych parkach krajobrazowych, a ustalenia planu ochrony nie powinny zamykać szans dla aktywności gospodarczo-społecznej mieszkańców takich obszarów (**Ptaszycka-Jackowska** 1996).

Dla obszaru gminy sporządzane są między innymi dokumenty planistyczne: W granicach administracyjnych gminy sporządza się **studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego oraz miejscowy plan zagospodarowania przestrzennego**, który może być sporządzany dla całego obszaru gminy lub jej części.

Na etapie sporządzania projektu miejscowego planu zagospodarowania przestrzennego należy sporządzić prognozę skutków wpływu ustaleń miejscowych planów zagospodarowania przestrzennych na środowisko przyrodnicze (*Dz. U. nr 29, poz. 150*). Opracowanie to powinno określić i ocenić skutki wywierane na środowisko przyrodnicze w szczególności związane z emisją zanieczyszczeń do powietrza atmosferycznego, wytwarzaniem odpadów, hałasem. W prognozie należy przedstawić rozwiązania eliminujące lub istotnie ograniczające negatywne działanie na środowisko przyrodnicze (rysunek 2).



Rys. 2. Problematyka prognozy skutków ustaleń miejscowych planów przestrzennych na środowisko przyrodnicze (Gawroński 2002)

Fig. 2. Problems of prognosis of effects of local spatial planning on natural environment

Opracowana prognoza pełni funkcje kontrolną i weryfikacyjną zasad ekorozwoju to jest: maksymalizację rozwoju przy ograniczeniach wynikających z wymogów ekologicznych, minimalizację wykorzystania zasobów środowiskowych przy ograniczeniach standardu życia (Pawlat i Piekut 2001). Artykuł 15 ustawy zaznacza, że w planie miejscowym należy uwzględnić: „(...) zasady ochrony przyrody, zasady ochrony dziedzictwa kulturowego, granice i sposoby zagospodarowania terenów lub obiektów podlegających ochronie [w tym środowiska] ustalonych na podstawie przepisów odrębnych, szczególne warunki zagospodarowania terenów oraz ograniczenia w ich użytkowaniu, w tym zakaz zabudowy”.

Miejscowy plan zagospodarowania przestrzennego może zawierać również własne rozwiązania w celu ochrony przyrody niezależnie od ustaleń wynikających z przepisów (Stroszejn 2005).

Konflikty pojawiające się na obszarze Parku Krajobrazowego Puszcza Zielonka są efektem sprzeczności interesów z jednej strony ekologów, osób zajmujących się ochroną przyrody, z drugiej strony mieszkańców, osób użytkujących teren i władz gmin. W wielu miejscach Parku zaobserwować można intensywne przeobrażenia środowiska przyrodniczego, które dotyczą wszystkich jego elementów: rzeźby terenu, szaty roślinnej, gleby, wody i niekiedy są

bardzo drastyczne. Ponadto na obszarze Parku i w otulinie rozwinęła się liczna zabudowa rekreacyjna w postaci mniejszych skupisk lub pojedynczych domów czasem, co jest najkorzystniejsze zintegrowanych z wsiami. Osiedla letniskowe są zwodociągowane, lecz nieskanalizowane, a ścieki gromadzone są w niewielkich osadnikach gnilnych. Takie rozwiązania prowadzą do zanieczyszczania azotanami oraz bakteriologicznie wód gruntowych, co z kolei prowadzi do zanieczyszczenia wód jeziornych. Odpady powstające w obrębie skupisk działek letniskowych zwykle zagospodarowywane są we własnym zakresie (często wywożone są do lasu, lub pobliskiego rowu), często brak ogólnie dostępnych kontenerów. Mieszkańcy działek nie wywiązują się z obowiązku podpisania umów na odbiór nieczystości stałych i płynnych, stąd duża rola gmin, które powinny to egzekwować. W otulinie Parku występuje zjawisko wtórnego podziały gruntów połączone ze zmianą użytkowania. Ekspansywna gospodarka gruntami i przeznaczanie coraz większych terenów pod zabudowę mieszkaniową i rekreacyjną, to zjawiska dotyczące praktycznie wszystkich gmin tworzących Park.

2. Cel, zakres i metodyka pracy

Celem pracy była ocena procesu planowania i zagospodarowania przestrzennego terenu położonego w otulinie Parku Krajobrazowego „Puszcza Zielonka”, położonego we wsi Boduszewo, gmina Murowana Goślina, powiat poznański. W pracy szczegółowo przedstawiono i przeanalizowano trwający cztery lata (2001÷2005) proces miejscowego planowania i zagospodarowania przestrzennego terenu rolnego, na teren o zabudowie letniskowej. Rozpatrywany teren to obszar gruntu rolnego, podzielonego w 1994 roku na działki o łącznej powierzchni 7,36 ha, należących do członków Stowarzyszenia Miłośników Przyrody „Sasanka”, skupiających właścicieli nieruchomości na tym terenie. W pracy wykorzystano:

- uchwały Rady Miasta i Gminy Murowana Goślina dotyczące zmiany studium i planu miejscowego,
- protokoły z posiedzeń Zarządu Stowarzyszenia Miłośników Przyrody „Sasanka” w okresie od września 2001 do października 2005 roku,
- notatki ze spotkań w/w Stowarzyszenia z przedstawicielami Zarządu Rady Miejskiej Murowana Goślina w tym okresie,
- materiały własne autora, zebrane w okresie zmiany planu.

3. Położenie i charakterystyka obszaru

Puszcza Zielonka jest położona w centralnej części Wielkopolski, w środkowej części dorzecza Warty w odległości około 5 km od granic miasta Poznania. Znajduje się w obrębie III krainy Wielkopolsko-Pomorskiej, 7 dzielnicy Niziny Wielkopolsko-Kujawskiej, mezoregionie 7b Pojezierza Wielkopolskiego (Trampler i in. 1990). Park Krajobrazowy „Puszcza Zielonka” utworzono zarządzeniem Wojewody Poznańskiego z 20 września 1993 r. na powierzchni 9981 ha, w celu ochrony roślinności tego obszaru oraz zachowania naturalnego ekosystemu leśnego środkowej Wielkopolski, o dużych walorach przyrodniczych, krajobrazowych, położonego blisko aglomeracji poznańskiej. Zgodnie z rozporządzeniem Wojewody Wielkopolskiego nr 39/2004 z dnia 29 marca, w 2004 roku powierzchnia Puszczy Zielonka została powiększona i obecnie wynosi 11999,61 ha. W przeprowadzonej waloryzacji terenów Wielkopolski najatrakcyjniejszych dla wypoczynku znalazły się Rejon Puszczy Zielonki oprócz m.in. Rejonu Kórnicko-Zaniemyskiego, Rejonu Międzychodzko-Sierakowskiego, Rejonu Powidzko-Skorzęcińskiego. W otulinie Puszczy Zielonka jest położona wieś Boduszewo, 3 km na wschód od miasta Murowana Goślina (rysunek 3). Nie respektując przepisów i ustaw związanych z zagospodarowaniem przestrzennym i ochroną przyrody, na skraju wsi, wewnątrz otuliny powstało mnóstwo działek o różnych powierzchniach, bez należytej infrastruktury. Na tym terenie często dochodziło do bezprawnej wycinki drzew, zasypywania cieków wodnych, samowoli budowlanej. Miejsca te są nieskanalizowane, więc ścieki gromadzone są w prowizorycznych osadnikach gnilnych, co prowadzi do zanieczyszczania azotanami oraz bakteriologicznego wód gruntowych, a dalej wód jeziornych. Powstające odpady często wywożone są do lasu, lub pobliskiego rowu, często brak ogólnie dostępnych kontenerów.

4. Przebieg procesu miejscowego planowania i zagospodarowania przestrzennego na przykładzie terenu we wsi Boduszewo

Jak już wspomniano, rozpatrywany teren w miejscowości Boduszewo, to obszar gruntu rolnego, który znalazł się w bezpośredniej otulinie Parku i został w 1994 roku podzielony na działki o łącznej powierzchni 7,36 ha. Działki należą do członków Stowarzyszenia Miłośników Przyrody „Sasanka”, skupiających właścicieli nieruchomości na tym terenie. Właściciele działek prowadzili „dziką” zabudowę wbrew przepisom wielu ustaw: o zagospodarowaniu przestrzennym, o ochronie przyrody, prawie budowlanym. Sprzyjał temu istniejący system prawny, w którym właściciele posiadający grunty rolne atrakcyjnie położone, ale na słabych glebach o klasach bonitacyjnych V-VI podzielili je na działki, które początkowo wydzierżawiali, a później sprzedawali chętnym

na budowanie tam domów rekreacyjnych. Zabudowa działek prowadzona była nielegalnie bez żadnych uzgodnień i nie spełniała podstawowych wymogów ochrony środowiska. Brak reakcji władz gmin i innych instytucji zobowiązanych do egzekwowania prawa, umacniał rolników i inwestorów w przekonaniu, że mogą liczyć na milczącą zgodę i bezkarność takiego postępowania.



Rys. 3. Lokalizacja terenu w otulinie Parku Krajobrazowego „Puszcza Zielonka”
Fig. 3. Localization of area in Scenic Park „Zielonka Forest”

Właściciele wbrew istniejącemu prawu od kilku lat prowadzili na swoim terenie działalność rekreacyjną będąc przekonani, że pojedyncze wnioski o przekształcenie terenu, złożone w końcu lat 90-tych XX wieku do władz samorządowych Gminy wkrótce będą zrealizowane. Jednak Rada Miasta i Gminy Murowana Goślina ignorowała ten fakt i nie podejmowała przez wiele lat w tej sprawie żadnych działań. Swojego rodzaju impulsem do ich podjęcia okazał się artykuł w ówczesnej „Gazecie Poznańskiej” z dn. 21.06.2001 r. W artykule pt: „Nagle rozbiórki w Parku Krajobrazowym” odsonięto przed opinią publiczną fakt, że na wniosek Zespołu Parków Krajobrazowych województwa wielkopolskiego, Powiatowy Inspektorat Nadzoru Budowlanego w Poznaniu odkrył i wszczął procedurę egzekucyjną wobec 38 nielegalnie postawionych na tym terenie domków rekreacyjnych, altanek i baraków. Oprócz informacji prawdziwych o tym, że nielegalna zabudowa istnieje na terenie rolnym, pojawiły się fałszywe, o braku wieloletnich starań właścicieli o przekształcenie tego terenu i zgodę na legalną zabudowę. W wyniku decyzji PINB wszelkie budowle na terenie działek w Boduszewie miały zostać w ciągu kilku dni rozebrane. Aby odstąpić od rozbiórki, właściciele skupieni w powołanym kilka lat wcześniej Stowarzyszeniu Miłośników Przyrody „Sasanka”, rozpoczęli działanie odwoławcze od decyzji i wniesli o uchylenie decyzji i umorzenie postępowania PINB. Zarząd Stowarzyszenia „Sasanka” podjął desperackie działania mające na celu podjęcie przez Zarząd Gminy uchwały o zmianie planu miejscowego. Zarząd Stowarzyszenia „Sasanka” zobowiązał się również do wstrzymania wszelkiej zabudowy na swoim terenie, prowadzonej wbrew dotychczasowemu planowi zagospodarowania przestrzennego, do czasu uchwalenia „nowego” planu miejscowego oraz dokonał oceny dotychczasowej zabudowy tymczasowej pod kątem możliwości jej usankcjonowania. Zgodnie ze stanowiskiem dyrektora Zespołu Parków Krajobrazowych województwa wielkopolskiego doprowadził również do likwidacji „dzikiej” zabudowy rekreacyjnej, nie spełniającej wymogów ochrony środowiska. Gdy decyzja o zburzeniu i zlikwidowaniu dotychczasowego, nie małego przecież dorobku właścicieli została oddalona, Zarząd Stowarzyszenia wystąpił ponownie, tym razem w imieniu wszystkich właścicieli działek, z wnioskiem do Gminy Murowana Goślina o zmianę planu miejscowego na swoim terenie. W odpowiedzi Zarząd Miasta i Gminy Murowana Goślina zaskoczył swoją decyzją, przedstawiając pod koniec 2001 r. projekt porozumienia. Przyznał w nim wprawdzie, że zmiana planu zagospodarowania przestrzennego jest jedyną drogą umożliwiającą zmianę przeznaczenia nieruchomości na działki o innym przeznaczeniu niż rolne, lecz zastrzegł, że uchwałę o przystąpieniu do zmiany planu podejmie tylko i wyłącznie w przypadku sfinansowania przedsięwzięcia, to jest wpłaty przez właścicieli nieruchomości 100% kosztów opracowania zmiany planu w kwocie 25800 zł. Ponad-

to Zarząd Gminy poinformował, że w trakcie opracowania zmiany planu, w toku uzgodnień i opiniowaniu, sformułowane zostaną nowe standardy urbanistyczne, dotyczące zmian powierzchni działek, szerokości dróg, jakie będą musiały spełniać działki już podzielone. Następną zaskakującą decyzją wymierzoną we właścicieli działek, chcących zmiany ich przeznaczenia, była informacja Zarządu Gminy, że jeżeli zmianę planu uda się uchwalić, należy spodziewać się konieczności scalenia i ponownego podziału działek, kosztami obciążając ich dotychczasowych właścicieli.

Należy podkreślić, że pomimo istniejącego od 1994 roku na terenie Gminy Murowana Goślina problemu nielegalnej zabudowy letniskowej w Boduszewie, który stał się nie tylko sprawą lokalną, gdyż zainteresowała się nim dyrekcja Zespołu Parków Krajobrazowych województwa wielkopolskiego a za jej pośrednictwem PINB, Zarząd Gminy nadal lekcewał właścicieli nieruchomości, chcących sprawę uregulować zgodnie z prawem. Działal tym samym niezgodnie z Ustawą o zagospodarowaniu przestrzennym z 7.07.1994 (Dz. U. nr 15, z 1999, nr 12 z 2000 i nr 5, 14, 100, 115 i 154 z 2001), w której w art. 14 czytamy (...) „koszty sporządzenia bądź zmiany miejscowego planu zagospodarowania przestrzennego obciążają budżet gminy” Warunki przedstawione powyżej, a dotyczące w szczególności poddania się nierealnemu do spełnienia warunkowi scalenia i nowego podziału nieruchomości, zmusił Zarząd Stowarzyszenia „Sasanka” do twardych i długotrwałych negocjacji z przedstawicielami Gminy Murowana Goślina w osobach burmistrza i kierownika referatu gospodarczego. W negocjacjach bardzo pomogło elastyczne i pragmatyczne stanowisko w sprawie przekształcenia terenu Boduszewa dyrekcji Zespołu Parku Krajobrazowego województwa wielkopolskiego. Władze Parku pragnące uregulować wieloletni problem nielegalnej zabudowy w krajobrazie chronionym oraz doceniając chęć i zaangażowanie właścicieli w trudnej dla wszystkich stron sprawie przekształcenia, zgodziła się bez scalania i nowego podziału działek, na zmianę planu miejscowego i z takim pozytywnym wnioskiem wystąpiła do władz samorządowych. Zdeterminowani właściciele nieruchomości w Boduszewie, przy pomocy działającego w ich imieniu Stowarzyszenia, podjęli skomplikowaną i długotrwałą akcję obywatelską zbiórki pieniędzy na poczet wykonania planu przestrzennego zagospodarowania swojego terenu. Liczne zebrania walne członków Stowarzyszenia, oraz wyjątkowe zdyscyplinowanie zdecydowanej większości właścicieli działek, pozwoliło bardzo szybko zebrać do listopada 2001 roku, wymaganą i zwiększoną przez władzę Gminy kwotę 50000 zł. W tym momencie lokalne władze samorządowe, nie doceniając zdeterminowania działkowców, ustawiły kolejną barierę w procesie przekształcenia. Burmistrz Gminy w piśmie do Stowarzyszenia postawił warunek, że Gmina przystąpi do zmiany planu w przypadku zebrania kwoty 60000 zł. Stowarzyszenie

protestując przeciw takiemu postawieniu sprawy i tym samym kolejnemu utrudnianiu procesu przekształcenia, zebrało od dotychczas wpłacających dodatkową kwotę, co pozwoliło spełnić ten warunek. W dniu 25.02.2002 r. Rada Gminy podjęła uchwałę o przystąpieniu do zmiany planu zagospodarowania przestrzennego terenu Boduszewa (załącznik nr 1). W tym okresie pojawił się kolejny „dziwny” projekt, w których władze Gminy zastrzegły, że zmianom w planie zagospodarowania terenu letniskowego w Boduszewie podlegać będą tylko działki o powierzchni większej niż 980 m². To spotkało się zdecydowanym sprzeciwem Zarządu „Sasanka” i spowodowało wielomiesięczny impas w procesie przekształcenia. Na licznych w tym czasie spotkaniach, toczyły się spory. W końcu Władze Gminy dostrzegając ofiarność i zdesperowanie inwestorów, zgodziły się na obniżenie sumy, potrzebnej do zebrania na poczet zmiany planu, nie zgadzając się jednocześnie na możliwość zabudowy letniskowej działek o powierzchni mniejszej niż 980 m². Doszło do sytuacji kuriozalnej, w której 25 właścicieli, posiadających działki mniejsze od 980 m² ponosząc koszty zmiany planu, nie mogli w pełni z nich skorzystać. Sporny punkt znalazł potwierdzenie w uchwale Rady Miasta i Gminy Murowana Goślina z 23.02.2004 r.o ponownym przystąpieniu do sporządzania zmiany planu, pomimo istnienia podobnej uchwały z dnia 25.02.2002 r. (załącznik nr 1). Zarząd Gminy wykorzystując fakt nowelizacji Ustawy o zagospodarowaniu przestrzennym z dnia 7.07.94 r. i uchwaleniu „nowej” ustawy z dnia 27.03.2003 r. (DZ.U. Nr 80, poz. 717), taką decyzję nierozstrzygniętą w sensie prawnym do dnia dzisiejszego podjął.

Załącznik 1

Uchwała Nr 343/XXXVIII/2002

Rady Miejskiej w Murowanej Goślinie z dnia 25 lutego 2002 r.

w sprawie: przystąpienia do sporządzenia miejscowego planu zagospodarowania przestrzennego dla terenu położonego we wsi Boduszewo, gmina Murowana Goślina

Na podstawie art. 18 ust. 2 pkt. 15 ustawy z dnia 8 marca 1990 roku o samorządzie gminnym (tekst jednolity Dz. U. z 2001 r. Nr 142 poz. 1591) oraz art. 12 ust. 1 i 2 ustawy z dnia 7 lipca 1994 roku o zagospodarowaniu przestrzennym (tekst jednolity Dz. U. z 1090 r. Nr 15, poz. 139 z późniejszymi zmianami) Rada Miejska w Murowanej Goślinie uchwała się co następuje: Przystępuje się do sporządzenia miejscowego planu zagospodarowania przestrzennego dla terenów położonych we wsi Boduszewo, gmina Murowana Goślina.

Plan obejmuje obszar działek o geodezyjnych numerach od 167/11 do 167/56, 545 do 327, którego granice zostały określone na mapie, stanowiącej załącznik do uchwały.

1. Przedmiotem planu jest przeznaczenie terenów pod budownictwo lotniskowe, komunikację i infrastrukturę techniczną.
2. Zakres ustaleń planu będzie uwzględniał zagadnienia zawarte w art. 10 ustawy z dnia 7 lipca 1994 r. o zagospodarowaniu przestrzennym.

Zarząd „Sasanki” podjął w tym czasie rozmowy z dyrekcją Zespołu Parków Krajobrazowych województwa wielkopolskiego, chcąc wyjść z wyraźnego impasu w procesie zmiany miejscowego planu Boduszewa. Owocem tych rozmów była opinia dyrekcji Parków Krajobrazowych popierająca zmianę planu i w pełni akceptująca działania właścicieli.

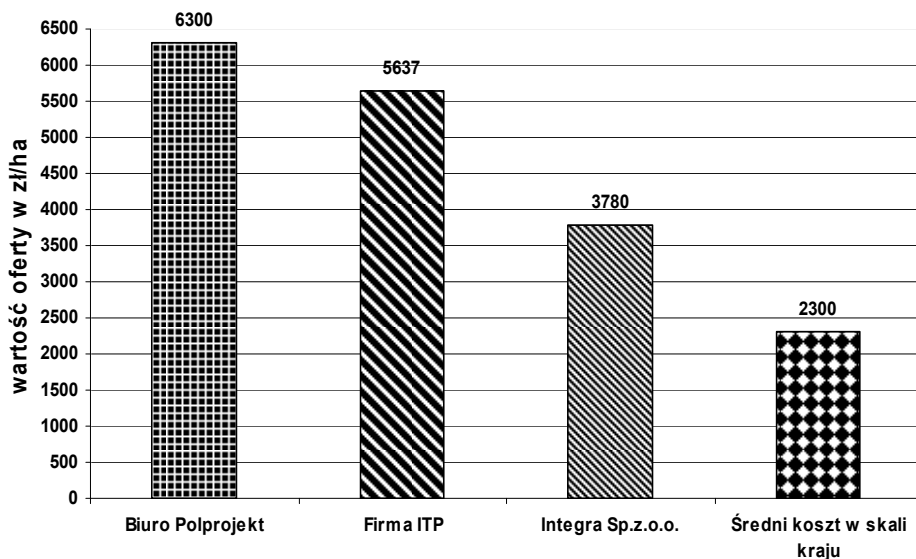
Przedstawione do tej pory fakty jednoznacznie świadczą, że władza samorządowa Murowanej Gośliny nie wyrażała najmniejszych chęci na usankcjonowanie na swoim terenie, w otulinie Parku Krajobrazowego „Puszcza Zielonka”, zorganizowanych w stowarzyszonej społeczności właścicieli nieruchomości, chcących prowadzić rekreacyjno-lotniskową działalność, zgodną z przyjętymi zasadami i przepisami ochrony tego typu terenów. Determinacja członków Stowarzyszenia, a przede wszystkim jego Zarządu spowodowała, że Rada Gminy dopuściła w końcu do uchwalenia uchwały Rady Miejskiej o przystąpieniu do sporządzania miejscowego planu zagospodarowania przestrzennego dla terenu Boduszewa. Tym samym lokalne władze samorządowe w końcu przyznały, po wielomiesięcznej batalii, konieczność opracowania miejscowego planu zagospodarowania, wynikającego z potrzeby zmiany funkcji i przekwalifikowania działek, z dotychczasowego użytkowania rolniczego, na funkcję budownictwa lotniskowego. Przyznały tym samym, że zapewni to wymagania ładu przestrzennego, urbanistyki i architektury, ochrony środowiska przyrodniczego i prawidłowej obsługi w zakresie infrastruktury technicznej, o co przez wiele lat zabiegali za pośrednictwem powołanego przez siebie Stowarzyszenia właściciele nieruchomości w Boduszewie.

W tym, wydawałoby się korzystnym dla wszystkich momencie, pojawił się kolejny poważny problem. Zarząd Gminy zorientował się, że nie może zmienić planu miejscowego bez zmiany studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego gminy dla terenów będących przedmiotem przekształcenia. Jednocześnie Urząd Miasta i Gminy Murowana Goślina poinformował inwestorów zmiany przeznaczenia nieruchomości, że nie jest możliwe równoczesne uzgadnianie zmiany studium i planu miejscowego cyt.:

„(...) zgodnie z Ustawą o planowaniu i zagospodarowaniu przestrzennym plan można uchwalić, gdy jest zgodny ze studium”. Zatem należy zakończyć etap

uzgadniania zmiany Studium, aby przystąpić do uzgadniania planu zagospodarowania przestrzennego”.

Rozpoczęła się procedura związana z realizacją uchwały Rady Miejskiej w Murowanej Goślinie nr XII/155/2003 z dn.22.12.2003 r. o przystąpieniu do sporządzania zmiany studium.



Rys. 5. Oferty przetargu (w zł/ha) na wykonanie studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego terenu Boduszewo na tle średniej w kraju

Fig. 5. Offers by tender (in zloty per hectare) to prepare the analysis of conditions and directions of spatial management in the area of Boduszewo vs. average cost in Poland

Dnia 22.12.2003 r. uchwałą nr XII/155/2003 gmina przystąpiła do uchwalania zmiany studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego, co ogłosiła w obwieszczeniu oraz ogłoszeniu w Gazecie Wyborczej z dnia 2.03.2004 r. Zawiadomiła na piśmie oraz uzyskała opinię o projekcie zmiany studium od gminnej komisji urbanistyczno-architektonicznej, od zarządu województwa, starosty poznańskiego, gmin sąsiednich, wojewódzkiego konserwatora zabytków, właściwych organów wojskowych i administracji geologicznej. W czasie prac nad zmianą studium Gmina ogłosiła przetarg nieograniczony na jego wykonanie i opracowanie planu miejscowego. Wśród trzech oferentów, którzy spełniając warunki przetargu, zaoferowali wykonanie zamówienia w cenie od 27816 zł do 46366 zł., w wyniku procedury przetargowej wybrano ofertę najtańszą, biura projektowego „INTEGRA” Sp. z o.o.. Z biurem

tym Gmina podpisała w dn. 6.01.2004 r. umowę o wykonanie obu projektów. Zakończenie wykonania prac określono na dzień 30.09.2004 r.

Początek czwartego roku zmiany planu miejscowego przyniósł publiczną dyskusję nad zmianami do studium (12.01.2005 r.), wstępne uzgodnienia do projektu studium (m.in. z przyszłym dostawcą energii elektrycznej – ENEA S.A.). Uwagi do projektu studium, z wyjątkiem zainteresowanych-inwestorów, nie wpłynęły do siedziby Gminy. Ostatecznie uchwałą nr XXVII/294/2005 Rady Miejskiej Murowana Goślina z dnia 27.06.2005 r. zmieniono studium uwarunkowań i kierunku zagospodarowania przestrzennego dla działek w obrębie Boduszewa. Projekt planu udostępniony był do opiniowania i uzgodnień przy uwzględnieniu ustaleń Ustawy o planowaniu i zagospodarowaniu..., a w dniach od 29.03.2005 r. do 22.04.2005 r. wyłożony był w Urzędzie Miasta i Gminy w Murowanej Goślinie do publicznego wglądu. W dniu 05.04.2005 r. odbyła się dyskusja publiczna nad przyjętymi w tym projekcie planu rozwiązaniami. W wyznaczonym terminie do 10.05.2005 r. – zgodnie z ustawą, do projektu planu wniesiona została uwaga przez Stowarzyszenie Miłośników Przyrody „Sasanka” o wprowadzenie stawki 0% opłaty planistycznej od wzrostu wartości nieruchomości w związku z uchwaleniem planu (zgodnie z art.15, ust.12 i art. 36, ust. 4 Ustawy). Burmistrz Miasta i Gminy Murowana Goślina w terminie ustawowym rozpatrzył wniesioną uwagę – rozstrzygając o jej nie uwzględnieniu i przyjęciu obligatoryjnie najwyższej stawki przewidzianej w Ustawie, w wysokości 30%, tłumacząc w uzasadnieniu, że wysokość opłaty dla wszystkich terenów przekształcanych w Gminie była do tej pory taka sama i równa dla wszystkich. Najważniejsze ustalenia zmiany **studium** to:

- lokalizacja terenów rekreacji indywidualnej zgodnie z rysunkiem zmiany studium,
- kierunki i wskaźniki dotyczące zagospodarowania oraz użytkowania terenów, w tym tereny wyłączone spod zabudowy – ustala się następujące parametry:
 - a) minimalna powierzchnia parceli przeznaczonych pod zabudowę – 980 m²,
 - b) należy połączyć działki geodezyjne w celu uzyskania powierzchni określonej w pkt a,
 - c) powierzchnia zabudowy – max. 20% powierzchni parceli,
 - d) powierzchnia biologicznie czynna – min. 80% powierzchni parceli,
 - e) ustala się zakaz stosowania ogrodzeń z prefabrykowanych elementów betonowych,
- obszary oraz zasady ochrony środowiska i jego zasobów, ochrony przyrody, krajobrazu kulturowego i uzdrowisk:
 - a) uwzględniając sąsiedztwo Parku Krajobrazowego „Puszcza Zielonka” należy respektować naturalną granicę lasu poprzez odsunięcie zabudowy,

- b) należy przestrzegać reżimu architektonicznego poprzez stosowanie form o wysokiej estetyce nawiązujące do charakteru regionu,
- c) lokalizacja obiektów infrastruktury technicznej nie może zakłócać harmonii krajobrazu,
- d) infrastrukturę podziemną należy lokalizować z uwzględnieniem zasad ochrony drzew,
- e) należy bezwzględnie przestrzegać ustaleń dotyczących minimalnej powierzchni biologicznie czynnej dla poszczególnych działek,
- f) gospodarkę wodno-ściekową oraz gospodarkę odpadami należy prowadzić w sposób nie naruszający równowagi środowiska przyrodniczego.

Zwieńczenie prac nad zmianą planu była uchwała nr XXVIII/310/2005 Rady z dn. 5.09.2005 r. opublikowana w Dzienniku Urzędowym Województwa Wielkopolskiego nr 151, poz. 4138. Uchwała weszła w życie po upływie 30 dni od daty ogłoszenia w Dzienniku Urzędowym Województwa Wielkopolskiego. Najważniejsze ustalenia **planu miejscowego** to:

- przeznaczenie terenu – teren indywidualnej zabudowy rekreacyjnej,
- zasady parcelacji – minimalna powierzchnia nowo wydzielanych działek – 980 m², minimalna powierzchnia parceli przeznaczonych pod zabudowę – 980 m²; należy połączyć działki geodezyjne w celu uzyskania powierzchni min. 980 m²,
- warunki zabudowy i sposób zagospodarowania terenu:
 - a) zezwala się na lokalizację 1 wolnostojącego budynku rekreacji indywidualnej – letniskowego o powierzchni użytkowej maks. 100 m², na parceli spełniającej warunki określone w § 8 pkt. 2.
 - b) wysokość zabudowy – do 2 kondygnacji, w tym poddasze użytkowe, jednak nie więcej niż 7,5 m do najwyższego punktu dachu w odniesieniu do średniej rzędnej na terenie parceli,
 - c) rodzaj dachów: dachy budynków należy kształtować jako pochyłe, o połaciach symetrycznych, zbiegających się w kalenicy, dwu lub wielospadowe, o nachyleniu połaci dachowych 35÷45°, o równym kącie nachylenia,
 - d) powierzchnia zabudowy – maks. 15% powierzchni parceli,
 - e) powierzchnia biologicznie czynna – min. 80% powierzchni parceli,
 - f) posadowienie poziomu parteru budynku nie wyżej niż 0,5 m npt. w odniesieniu do średniej rzędnej na terenie parceli,
 - g) ogrodzenia należy realizować jako ażurowe w min. 70% lub jako żywo-ploty; ustala się zakaz stosowania ogrodzeń z prefabrykowanych elementów betonowych,

- zasady obsługi w zakresie komunikacji i infrastruktury technicznej:
 - a) dojazd – z istniejących dróg wewnętrznych lub przyległych dróg publicznych zlokalizowanych poza obszarem opracowania planu – po uzgodnieniu z właściwym zarządcą drogi,
 - b) woda – z ujęć indywidualnych, docelowo z sieci wodociągowej w drodze,
 - c) energia elektryczna – z projektowanej sieci; w granicach pasa drogowego drogi wewnętrznej zarezerwowano miejsce dla lokalizacji stacji transformatorowej (zgodnie z rysunkiem planu); linie energetyczne należy prowadzić w istniejących pasach dróg lub alternatywnie na terenach o innym przeznaczeniu,
 - d) ścieki sanitarne – do projektowanego kolektora sanitarnego w ulicy; ustala się obowiązek przyłączenia budynków do sieci po wybudowaniu kolektora; do czasu realizacji sieci kanalizacji sanitarnej zezwala się na gromadzenia ścieków w zbiornikach bezodpływowych o gwarantowanej szczelności, potwierdzonej odpowiednim certyfikatem
 - e) wody opadowe – odprowadzenie powierzchniowe,
- stawka procentowa opłaty, o której mowa w art. 15 ust. 12 i art. 36 ust. 4 ustawy – 30%.

Zmiana planu przestrzennego zagospodarowania terenu we wsi Boduszewo, choć stała się po kilku latach faktem, nie zakończyła trudności i kłopotów właścicieli tego terenu. Pojawiły się ponownie wraz z rozpoczęciem prac nad uzbrojeniem terenu w sieć elektryczną, przewidzianą w zmienionym z takim trudem planie miejscowym. Pomimo, że w pkt. 4 c, uchwały z dnia 5.09.2005 r. dopuszczono możliwość prowadzenia linii elektrycznej, Gmina trzykrotnie odrzuciła warunki lokalizacji sieci inwestorowi spółce Enea S.A. Ponadto wynikła sprawa niedotrzymania przez Gminę terminu umowy pomiędzy projektantem planu a Gminą, która nie będąc inwestorem planu, firmowała proces przekształcenia. Pomimo przekroczenia (o 11 miesięcy) terminu wykonania zmiany planu, zapisanego w dwustronnej umowie, inwestor, czyli właściciele nieruchomości nie otrzymali z tego tytułu odszkodowania.

5. Podsumowanie

Parki krajobrazowe są obszarami atrakcyjnymi dla wypoczynku ze względu na ich walory przyrodnicze i krajobrazowe. Jednakże stale rosnący i niekontrolowany ruch rekreacyjny rodzi poważne konflikty przestrzenne. Zagospodarowanie turystyczne parków krajobrazowych musi uwzględniać zróżnicowane potrzeby użytkowników, a jednocześnie nie może stanowić zagrożenia dla wartościowych elementów środowiska przyrodniczego.

W planowaniu przestrzennym obszarów położonych w granicach parków krajobrazowych i ich otulin należy tak postępować, aby z faktu występowania tej formy ochrony przyrody stworzyć szanse, a nie czynnik hamujący rozwój. Istnieje wiele możliwości zagospodarowania przestrzennego zgodnie z ładem przestrzennym, ale bez uszczerbku dla środowiska naturalnego. Nie należy jednak za wszelką cenę utrudniać, czy szukać korzyści, szczególnie finansowych dla gminy.

Przedstawiony szczegółowo w pracy wieloletni przebieg procesu zmiany planu przestrzennego zagospodarowania terenu we wsi Boduszewo, położonego w otulinie Parku Krajobrazowego „Puszcza Zielonka” potwierdził, że największe problemy i konflikty pod względem zagospodarowania pojawiają się w istniejących już i działających od kilku lat terenach letniskowych czy rekreacyjnych, związanych z bardzo popularną w Polsce formą wypoczynku rekreacyjnego czy weekendowego.

Realizacja potrzeb rekreacyjnych na analizowanym terenie odbywała się w sposób niekontrolowany i niezgodny z ustaleniami miejscowego planu przestrzennego zagospodarowania. Ekspansja nielegalnej zabudowy letniskowej na de facto użytkach rolniczych przyczyniając się do zachwiania równowagi ekologicznej, a wręcz zagrożenia dla środowiska (szczególnie w zakresie gospodarki wodno-ściekowej) i degradacji krajobrazu pod względem architektonicznym, stała się przyczyną konfliktów na płaszczyznach turystyka-ochrona przyrody czy turyści (właściciele)-administracja samorządowa.

Rada Gminy nie dostrzegła trwającego od 1994 roku problemu, wręcz go lekceważyła, pomimo, że jako jednostka samorządu lokalnego decyduje, zgodnie z Ustawą o planowaniu i zagospodarowaniu przestrzennym o kształcie polityki przestrzennej na swoim terenie i ją finansuje. Opisywany i oceniony w pracy długotrwały, od 2001 do 2005 roku, proces miejscowego planowania i zagospodarowania przestrzennego na terenie wsi Boduszewo, był finansowany i odbywał się wyłącznie z inicjatywy oraz dzięki zaangażowaniu właścicieli działek, chcących unormować sytuację prawną swoich nieruchomości. Gmina wbrew Ustawie w tym procesie była stroną bierną, nie dostrzegając konieczności prowadzenia, na swoim lokalnym poziomie prawidłowej gospodarki przestrzennej, ochrony przyrody czy krajobrazu jako podstaw zrównoważonego rozwoju i kształtowania ładu przestrzennego na swoim terenie. Krytyczna ocena prowadzenia takich działań ze strony Gminy Murowana Goślina jest tym bardziej uzasadniona faktem, że sąsiednie gminy, skupione w Związku Międzygminnym „Puszcza Zielonka”, prowadziły i prowadzą otwartą i właściwą politykę przestrzenną, uwzględniającą potrzeby użytkowników i stale rosnący ruch rekreacyjny, a jednocześnie chroniąc wartościowe elementy środowiska przy-

rodniczego Parku Krajobrazowego „Puszcza Zielonka”. Znaczenie rekreacyjne Puszczy dla aglomeracji poznańskiej jest trudne do przecenienia, stąd wszelkie działania mające na celu optymalizację zagospodarowania tego obszaru są zasadne i powinny być wspierane zarówno przez samorządy lokalne, jak i organizacje proekologiczne.

Literatura

1. **Gawroński K.:** *Miejscowe planowanie przestrzenne jako narzędzie ochrony i kształtowania środowiska*. Rocznik Ochrony Środowiska Tom 4, 479-495, 2002.
2. **Jaros H.:** *Planowanie przestrzenne na obszarach o dużych walorach przyrodniczych i krajobrazowych na przykładzie gminy Rzekuń*. Materiały III konf. nauk. pt. ” Woda-Środowisko-Obszary wiejskie, IMUZ-Falenty, 92-93, 2007.
3. **Radziejowski J.:** *Obszary chronione w Polsce*. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 1996.
4. **Pogodziński Z.:** *Planowanie przestrzenne terenów wiejskich*, PWN, Warszawa 1975.
5. **Podawca K.:** *Planowanie przestrzenne gmin a zagospodarowanie przestrzenne parków narodowych* Architectura 5 (2), 97-110, 2006.
6. **Pawłał H. i Piekut K.:** *Procedury ocen środowiskowych jako narzędzie ekorozwoju*. Wiadomości Melioracyjne i Łąkarskie nr 1/2001.
7. **Ptaszycka-Jackowska D.:** *Poradnik – Gospodarka przestrzenna gmin*. Tom X. *Plany ochrony a planowanie miejscowe*. Instytut Gospodarki Przestrzennej i Komunalnej O/Kraków, Llewelyn-Davies, London, Fundusz Współpracy Brytyjski Fundusz Know-How, Kraków 1996.
8. **Stroszejn B.:** *Ochrona środowiska w planowaniu przestrzennym na obszarach wiejskich*. Ogólnopolskie spotkania ekologiczne nt. „Ochrona środowiska w działalności inwestycyjnej na obszarach wiejskich”, 30-37, 2005.
9. **Trampler T., Kliczkowska A., Dmytreko E., Sierpińska A.:** *Regionalizacja przyrodniczo-leśna na podstawach ekologiczno-fizjograficznych*. PWRiL, Warszawa 1990.
10. Ustawa z dnia 27 marca 2003 r. o planowaniu i zagospodarowaniu przestrzennym (DzU z 2003 r. nr 80, poz 717, z 2004 r. nr 6, poz. 41).
11. Ustawa z dnia 16 kwietnia 2004 roku o ochronie przyrody (Dz.U. nr 92, poz. 880, z późn. zm).
12. Ustawa z dnia 3 lutego 1995 roku o ochronie gruntów rolnych i leśnych (Dz.U. z 2004 r. nr 121, poz. 1266, z późn. zm).
13. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 14 listopada 2002 roku w sprawie szczegółowych warunków, jakim powinna odpowiadać prognoza oddziaływania na środowisko dotycząca miejscowych planów zagospodarowania przestrzennego.

Local Spatial Planning and Spatial Management Based on the Example of the “Zielonka Forest” Scenic Park

Abstract

The touristic management of a scenic park has to take into account the different requirements of the users, whilst at the same time it can not disturb the natural environment. Spatial planning of the areas situated in a scenic park should be an important element in protecting and shaping these areas, and not to stop its development.

In this paper we present the change process in the spatial planning and management of the Boduszewo village, in the municipality of Murowana Goślina, which is situated within area of the scenic park "Zielonka Forest". It confirmed that the biggest problems and conflicts concerning spatial management occur in the existing touristic areas which serve as recreation or weekend leisure.

The realisation of the recreational needs in the analysed areas was ongoing in an uncontrolled way and was not conforming to the regulation of local spatial management. The building and expansion of the illegal summer buildings on the arable land caused an ecological imbalance and disturbed the environment (particularly in terms of the water-sewerage policy) and landscape degradation in relation to the architecture. This was the primary reason of conflicts at the touristic level and the protection of the natural environment, as well as between the tourists (or owners) and the local authorities.

Local authorities did not identify this conflict which existed from 1994 and in fact was ignoring it. The local authorities decide, according to the Law on Spatial Management, about the local spatial planning in this area and are in charge of financing it. This paper presents the long process of the local spatial planning and management in years from 2001 to 2005 in the village of Boduszewo which was financed and realised only thanks to the initiative and engagement of the local plots owners who wanted to legalise the situation of their properties. The local authorities, in contrary to the law, represented a passive attitude during this process and did not consider the management of spatial planning at a local authority level as an important instrument of protecting, developing and shaping the environment. The critical assessment of such activities by the Murowana Goślina local authority is even more justified by the fact that the neighbouring local authorities assembled in the Association of "Zielonka Forest" local authorities, are adapting the system of spatial planning to comply with the needs of the users in saving and assuring the protection of the natural environment of the scenic park as well as to ensuring an adequate quality of human leisure.

Zastosowanie polimerowych membran ultrafiltracyjnych do usuwania substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych¹

*Izabela Kowalska
Politechnika Wroclawska*

1. Wstęp

Substancje powierzchniowo czynne (SPC), zwane również surfaktantami, należą do szerokiej grupy związków amfipatycznych, które w swojej asymetrycznej strukturze molekularnej posiadają część hydrofilową i hydrofobową. Konsekwencją ich asymetrycznej budowy jest adsorpcja cząsteczek na granicy rozdziału faz oraz powstawanie dużych agregatów molekularnych (micel) w chwili osiągnięcia progowego stężenia, zwanego krytycznym stężeniem micelizacji (CMC).

Ze względu na zdolność cząsteczek SPC do dysocjacji w roztworze wodnym związki te dzieli się na jonowe (anionowe, kationowe, amfoteryczne) oraz niejonowe. Z punktu widzenia ochrony środowiska naturalnego ważnym wydaje się podział określający trwałość SPC. I tak wyróżnić należy SPC: chemodegradowalne, biodegradowalne, trudnodegradowalne i niedegradowalne. Ten rodzaj klasyfikacji nie jest podziałem jednoznacznym, ponieważ opiera się na aktualnym stanie wiedzy dotyczącym występowania w środowisku naturalnym czynników umożliwiających rozkład cząsteczek SPC do prostszych fragmentów [24].

Substancje powierzchniowo czynne znajdują zastosowanie niemal we wszystkich dziedzinach przemysłu, m.in. w przemyśle włókienniczym, skórzanym, futrzarskim, górniczym (w procesach flotacji i odpylania), naftowym, metalurgicznym (wytwarzanie emulsji), gumowym, tworzyw sztucznych i żywic syntetycznych, farb, lakierów, w budownictwie, przemyśle spożywczym,

¹ Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2009 jako projekt badawczy nr N523 089 32/3477.

ochronie roślin, rolnictwie i zootechnice. Najwięcej SPC w postaci syntetycznych środków piorących używają pralnie i gospodarstwa domowe [1, 17]. Konsekwencją szerokiego wykorzystania SPC jest znaczna ich produkcja, która w roku 2000 wyniosła około 17 milionów ton. Jednocześnie szacuje się roczny wzrost produkcji SPC na poziomie 3-4% w skali światowej i 1,5-2% w Unii Europejskiej [19].

W miarę zwiększającego się zużycia SPC zauważa się niekorzystne zjawiska związane z ich wpływem na czystość zbiorników wodnych i gleby. Fakt, iż surfaktanty znajdują zastosowanie niemal we wszystkich dziedzinach przemysłu, a także w działalności bytowo-gospodarczej człowieka sprawia, iż ścieki odprowadzane bezpośrednio do wód jako nieoczyszczone lub oczyszczone w niewystarczającym stopniu, są głównym źródłem zanieczyszczenia środowiska surfaktantami.

Najwyższe stężenia SPC odnotowuje się w ściekach pochodzących z zakładów wytwarzających detergenty i środki kosmetyczne. Powstające w ten sposób ścieki charakteryzują się dużym stężeniem zanieczyszczeń - od kilkuset do kilku tysięcy mg SPC/dm³ [13, 18]. W ściekach pralniczych stężenie substancji powierzchniowo czynnych często przekracza 300 mg/dm³ [22], natomiast w ściekach bytowo-gospodarczych dochodzi do 20 mg SPC/dm³ [23].

Ze względu na różnorodną strukturę chemiczną substancji powierzchniowo czynnych, ich właściwości fizyczne oraz stężenia w jakich występują w roztworach wodnych, znalezienie optymalnej metody ich usuwania jest procesem bardzo złożonym. Spośród wielu konwencjonalnych technik pozwalających na usunięcie surfaktantów z roztworów wodnych należy wymienić m.in. [3,5,9,10,12,14,15,20,21]: metody biologiczne, koagulację, wypienianie, utlenianie, adsorpcję, metody elektrochemiczne i wymianę jonową.

Doniesienia literaturowe wskazują również na rosnącą rolę procesów membranowych w oczyszczaniu roztworów zawierających SPC, które - dzięki selektywnemu działaniu membran półprzepuszczalnych - umożliwiają nie tylko zmniejszenie ładunku odprowadzanych zanieczyszczeń, ale także odzyskiwanie wody i surowców wykorzystywanych w procesach technologicznych.

Forstmeier i in. [7] z powodzeniem zastosowali proces nanofiltracji z wykorzystaniem membran Desal 5K do usuwania SPC z kąpieli płuczających pochodzących z zakładów produkcji detergentów. Badania prowadzone w skali pilotowej zapewniały 96% obniżenie ChZT i niemal całkowite usunięcie SPC.

Archer i in. [2] zastosowali proces nanofiltracji do separacji ASPC z modelowego roztworu na membranach wykonanych z różnych polimerów. Najlepszy efekt usunięcia uzyskano na membranie BQ01 firmy Osmonics na poziomie 90-93% dla stężenia substancji poniżej CMC, 92-94% dla CMC i do 99% powyżej CMC.

W badaniach przeprowadzonych przez Goers'a i in. [8] wykazano, że parametrem decydującym o separacji SPC w procesach ciśnieniowych jest krytyczne stężenie micelizacji. Uzyskany współczynnik retencji SPC z modelowego roztworu o stężeniu znacznie przekraczającym wartość CMC dla różnych SPC wynosił od 50% do 99,7% dla modułu rurowego zawierającego membrany wykonane z polieterosulfonu (5 kDa). Zastosowanie poliamidowych membran DK 5 (300 Da) pozwoliło na ponad 99% usunięcie alkilobenzenosulfonianów.

Również Hul i in. [wg 8] rekomendują ultrafiltrację jako zadowalającą metodę separacji micel SPC z roztworów o stężeniu równym lub przekraczającym CMC. W przypadku gdy stężenie SPC jest mniejsze, tzn. roztwór ma charakter monomeryczny, wówczas nanofiltracja jest sugerowana jako skuteczniejszy proces separacyjny.

Z kolei Fernandez i in. [6] uzyskali na ultrafiltracyjnych membranach ceramicznych usunięcie substancji powierzchniowo czynnych na poziomie $60\div 70\%$ z roztworów o stężeniach w zakresie $0,25\div 2,0$ CMC.

Celem przeprowadzonych badań było określenie skuteczności polimerowych membran ultrafiltracyjnych w usuwaniu substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych w zakresie stężeń poniżej i powyżej krytycznego stężenia micelizacji. Zbadano również wpływ obecności soli mineralnych będących podstawowym wypełniaczem kompozycji detergentowych na skuteczność eliminacji SPC z roztworów wodnych w procesie ultrafiltracji.

2. Materiały i metody badawcze

2.1. Roztwory badawcze

W badaniach wykorzystano modelowe roztwory anionowej substancji powierzchniowo czynnej (dodecylobenzenosulfonianu sodu (SDBS), $M_{cz.}=344,44$ Da) o stężeniach w zakresie $0,1\div 3,0$ CMC. Zawartość substancji czynnej w handlowym dodecylobenzenosulfonianie sodu (producent Sigma) wynosiła 80%. Krytyczne stężenie micelizacji SDBS wynosiło 800 mg/dm^3 i zostało określone przez pomiar napięcia powierzchniowego metodą pierścieniową du Noüy'a, za pomocą półautomatycznego tensometru firmy Lauda.

W celu określenia wpływu soli mineralnych na skuteczność usuwania SDBS w procesie ultrafiltracji dawkowano do modelowych roztworów substancji powierzchniowo czynnej chlorek sodu w ilości 0,5; 1,0 i $1,5\text{ g/dm}^3$.

2.2. Membrany

W celu określenia skuteczności eliminacji SDBS z roztworów wodnych w testach wykorzystano komercyjne membrany ultrafiltracyjne firmy Nadir[®] (tabela 1 i 2) różniące się materiałem polimerowym oraz wartością granicznej masy molowej (z ang. *cut-off* – najmniejsza masa molowa substancji zatrzymywanej przez membranę ze skutecznością 90%).

Tabela 1. Charakterystyka membran Nadir[®] [11]

Table 1. Characteristics of Nadir[®] membranes [11]

Polimer	Właściwości	Zakres pH	Maks. temp., °C
Polietersulfon	Hydrofilowy o dużej odporności na działanie czynników chemicznych	0÷14	95
Celuloza	Wysoka hydrofilowość i znaczna odporność na działanie czynników chemicznych	1÷11	55

Tabela 2. Ultrafiltracyjne membrany Nadir[®]

Table 2. Nadir[®] ultrafiltration membranes

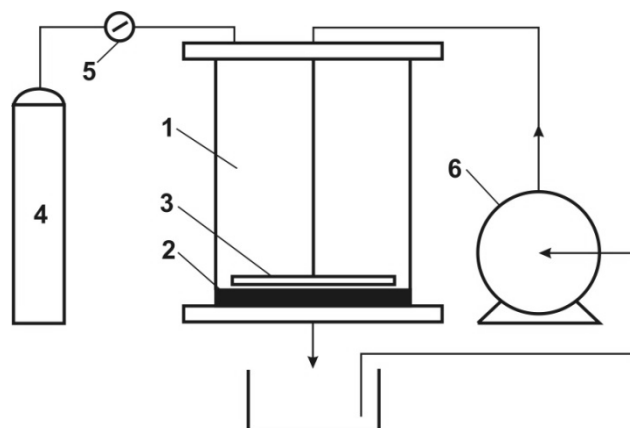
Typ membrany	Polimer	Cut-off, kDa	Objętościowy strumień permeatu, m ³ /m ² d ^{*)}
UP005	Polietersulfon	5	0,646
UP010		10	2,985
UP030		30	4,319
UC005	Celuloza	5	0,752
UC010		10	1,413
UC030		30	12,196

*) Pomiar wykonany przy ciśnieniu transmembranowym wynoszącym 0,20 MPa

2.3. Aparatura badawcza

Badania określające właściwości transportowe i separacyjne membran płaskich prowadzono z wykorzystaniem instalacji, której schemat przedstawiono na rysunku 1.

Podstawowym elementem instalacji była komora ultrafiltracyjna Amicon 8400. Średnica testowanych membran wynosiła 76 mm, natomiast całkowita pojemność komory filtracyjnej - 350 cm³. W celu utrzymania stałego stężenia substancji w roztworze zasilającym stosowano recyrkulację permeatu do komory.



Rys. 1. Schemat instalacji doświadczalnej (1 – komora ultrafiltracyjna, 2 – membrana, 3 – mieszadło, 4 – butla z gazem (N₂), 5 – reduktor, 6 – pompa recyrkulacyjna)
Fig. 1. Laboratory set-up (1 – ultrafiltration cell, 2 – membrane, 3 – stirrer, 4 – gas cylinder (N₂), 5 – reducer, 6 – recirculation pump)

2.4. Właściwości transportowe i separacyjne membran płaskich

Do oceny właściwości transportowych i separacyjnych membran ultrafiltracyjnych wykorzystano następujące parametry:

- Względna przepuszczalność membran (J/J_{H_2O}), gdzie:
 J_{H_2O} – objętościowy strumień wody destylowanej, m³/m²d
 J – objętościowy strumień permeatu, m³/m²d
- Współczynnik retencji składnika roztworu (R):

$$R = \frac{C_z - C_p}{C_z} \cdot 100, \% \quad (1)$$

gdzie:

C_z – stężenie SPC w roztworze zasilającym, mg/dm³
 C_p – stężenie SPC w permeacie, mg/dm³

2.5. Metody badawcze

Po zamontowaniu membrany w komorze ultrafiltracyjnej przeprowadzono proces wpracowania przepuszczając przez membranę wodę destylowaną pod ciśnieniem 0,20 MPa do uzyskania stałego strumienia permeatu. Następnie po uzyskaniu przez membranę stałej wydajności, określono jej hydrauliczną wydajność w stosunku do wody destylowanej w zależności od ciśnienie transmembranowego (0,05÷0,30 MPa).

Właściwości transportowe i separacyjne membran w stosunku do roztworów SPC prowadzono przy ciśnieniu transmembranowym wynoszącym 0,20 MPa. Proces prowadzono przez godzinę. Co 15 minut określano wielkość objętościowego strumienia permeatu oraz stężenie SPC w permeacie.

Po procesie ultrafiltracji, zgodnie z zaleceniami producenta, prowadzona była 15 min. regeneracja membran przy użyciu roztworów 0,01n NaOH przy ciśnieniu transmembranowym 0,20 MPa. Następnie membranę płukano wodą redestylowaną pod tym samym ciśnieniem i po upływie 15 min. mierzono objętościowy strumień wody destylowanej.

Stężenie SPC w roztworach wodnych oznaczano wykorzystując liniową zależność pomiędzy stężeniem a wartością absorbancji odpowiadającej długości fali 222 nm. Wartość absorbancji mierzono przy użyciu spektrofotometru U-MINI-1240 (Shimadzu).

3. Wyniki badań

3.1. Wpływ stężenia SPC w roztworze zasilającym na właściwości separacyjne i transportowe membran ultrafiltracyjnych

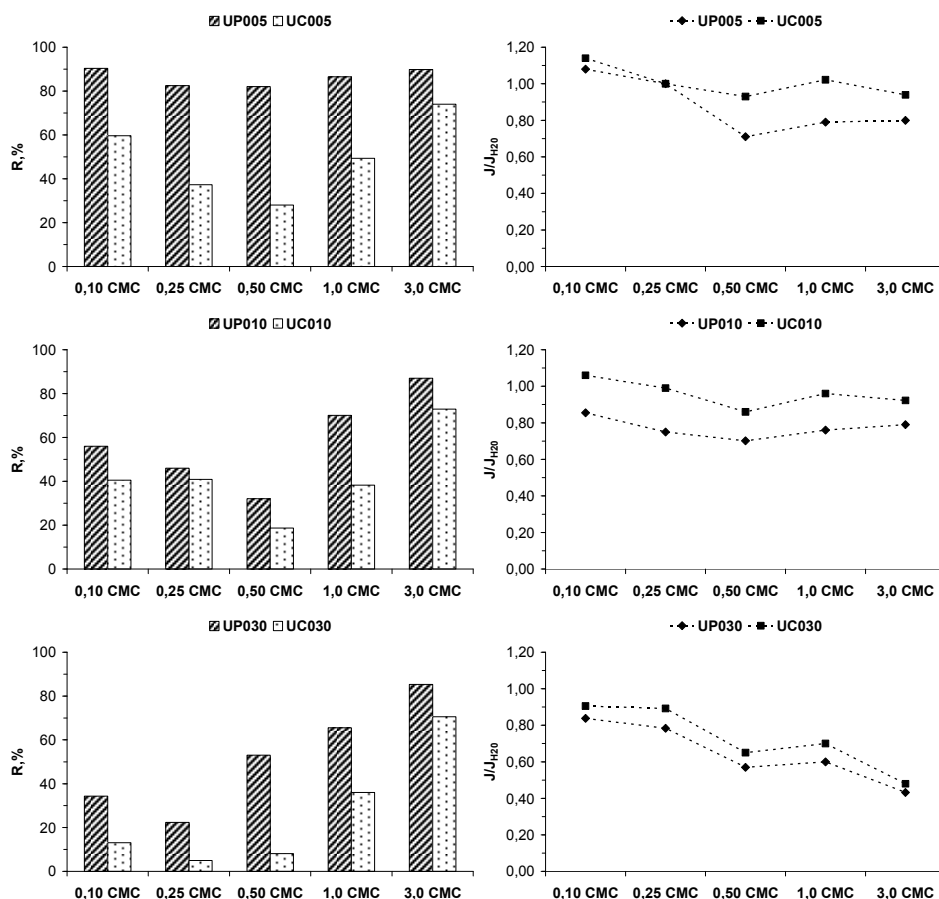
Właściwości separacyjne i transportowe membran płaskich w stosunku do modelowych roztworów anionowej substancji powierzchniowo czynnej przedstawiono na rys. 2.

Dla zastosowanych membran polimerowych zaobserwowano obniżanie skuteczności separacji SDBS wraz ze wzrostem stężenia składnika w roztworze, a następnie dla krytycznego stężenia micelizacji - ponowny jej wzrost. Równocześnie w całym zakresie badanych stężeń zdecydowanie lepszymi właściwościami separacyjnymi charakteryzowały się membrany wykonane z polietersulfonu. Przykładowo zastosowanie zwartej membrany UP005 zapewniło uzyskanie wysokich współczynników retencji SDBS – na poziomie 82-90%; natomiast skuteczność eliminacji SDBS uzyskiwana dla membrany UC005 była znacznie niższa i wynosiła od 28% do 74%.

Porównując skuteczność usuwania SDBS z roztworów wodnych uzyskiwaną na membranach o różnej granicznej rozdzielczości można stwierdzić, iż dla większych wartości *cut-off* membran następowało znaczne pogorszenie separacji zwłaszcza w zakresie stężeń poniżej CMC. Natomiast dla stężeń powyżej wartości CMC obniżenie współczynnika retencji nie przekraczało 5% przy wzroście granicznej rozdzielczości membran z 5 kDa do 30 kDa.

Analizując z kolei właściwości transportowe membran można zauważyć, że wzrost stężenia SPC w zakresie stężeń poniżej CMC powodował obniżanie hydraulicznej wydajności membran. Kiedy stężenie surfaktantu osiągało wartość krytycznego stężenia micelizacji, przepuszczalność membran nieznacz-

nie wzrastała, by ponownie obniżyć się przy dalszym wzroście stężenia. Stwierdzono także większe procentowe obniżenie objętościowego strumienia permeatu w stosunku do strumienia wody destylowanej wraz ze wzrostem wartości *cut-off* membran oraz ich charakteru hydrofobowego.



Rys.2. Zależność współczynnika retencji SDBS ($R, \%$) oraz względnej przepuszczalności membran (J/J_{H_2O}) od stężenia SDBS w roztworze zasilającym
Fig.2. Retention coefficient of SDBS ($R, \%$) and normalized flux vs surfactant concentration in the feed

Skuteczność usuwania SPC w procesie ultrafiltracji jest spowodowana nie tylko zmniejszeniem porów membrany w wyniku adsorpcji monomerów, ale także tworzeniem micel w warstwie polaryzacyjnej membrany o podwyż-

szonym stężeniu w stosunku do roztworu zasilającego poniżej CMC [16] i w całej objętości roztworu powyżej CMC. Na tej podstawie można stwierdzić, że mechanizm sitowy ma istotne znaczenie podczas separacji SPC w procesie ultrafiltracji zwłaszcza w zakresie stężeń powyżej CMC.

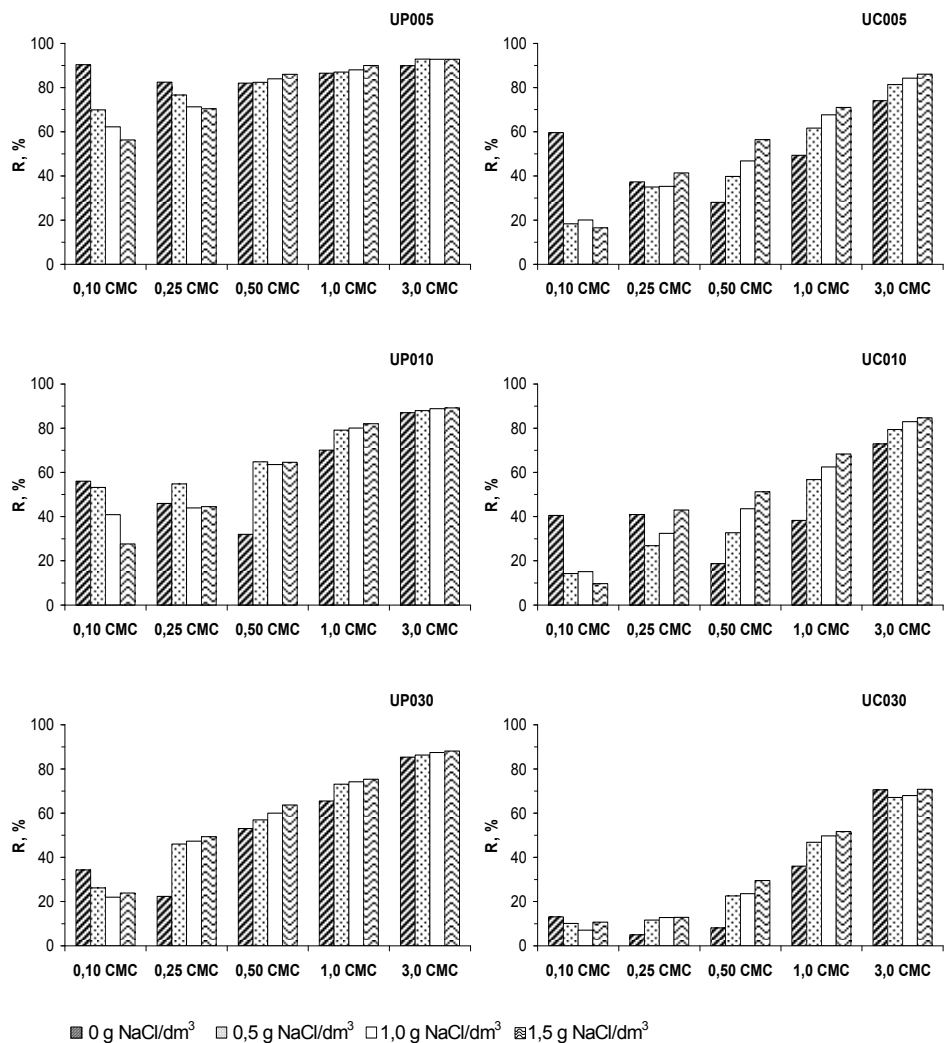
Obniżenie objętościowego strumienia permeatu w procesie ultrafiltracji roztworów SDBS w porównaniu ze strumieniem wody destylowanej jest konsekwencją adsorpcji monomerów SPC w porach membrany oraz na jej powierzchni. Obserwowane większe procentowe obniżenie objętościowego strumienia permeatu wraz ze wzrostem stężenia SDBS (w zakresie stężeń poniżej CMC) w roztworze i wartości *cut-off* membrany jest wynikiem większej ilości „wolnych” monomerów i łatwiejszego ich dostępu do dużych porów. Dla stężeń w zakresie CMC, na skutek tworzenia micel, obserwowano wzrost hydraulicznej wydajności membran. Powierzchnia miceli, ze względu na swoją hydrofiliowość, wykazuje większe powinowactwo do roztworu niż do materiału polimerowego membrany. Jednocześnie elektrostatyczne oddziaływania pomiędzy obdarzonymi ujemnym ładunkiem micelami skutkują rozluźnieniem struktury warstwy polaryzacyjnej, a tym samym ułatwia to transport rozpuszczalnika.

3.2. Wpływ obecności soli mineralnej na skuteczność eliminacji SPC w procesie ultrafiltracji

Na podstawie uzyskanych wyników (rys. 3) można stwierdzić, że w przypadku najniższego stężenia SDBS w roztworze, dodatek chlorku sodowego w ilości 0,5-1,5 g/dm³ skutkowało znacznym obniżeniem współczynników retencji.

Ze względu na duże stężenie soli w stosunku do stężenia rozpuszczonej substancji powierzchniowo czynnej najprawdopodobniej następuje z jednej strony zmniejszenie grubości podwójnych warstw elektrycznych otaczających micelle, które tworzą się w warstwie polaryzacyjnej membrany, a z drugiej - zwiększenie dyfuzji jonów sodu do wnętrza struktury micel, co może skutkować ich mniejszą stabilnością i tym samym procesem ich rozpadu.

Natomiast dla wyższych stężeń substancji powierzchniowo czynnej obserwowano pozytywny wpływ obecności soli mineralnej na skuteczność eliminacji SDBS z roztworów wodnych na testowanych membranach. Równocześnie dla danego stężenia soli następował wzrost współczynnika retencji wraz ze wzrostem stężenia SDBS w roztworze zasilającym. Obecność soli z jonem wspólnym z przeciwjonami badanego surfaktantu skutkuje osłabieniem oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy głowami ASPC. Częściowe osłanianie ładunku głów SDBS działa stabilizująco na micelle i skutkuje obniżeniem krytycznego stężenia micelizacji. Równocześnie dodatek elektrolitu powoduje wzrost średniej liczny agregacji monomerów SPC w micelach, a tym samym zwiększenie masy micel i wzrost skuteczności separacji [4].



Rys.3. Zależność współczynnika retencji SDBS (R_1 ,%) od stężenia SDBS w roztworze zasilającym w obecności soli mineralnej

Fig.3. Retention coefficient of SDBS (R_1 ,%) vs surfactant concentration in the feed in the presence of mineral salt

4. Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań wykazały, że stężenie SPC w roztworze zasilającym jest istotnym parametrem decydującym o skuteczności jej separacji w procesie ultrafiltracji. Dla testowanych polimerów zaobserwowano początkowo obniżanie współczynnika retencji SPC wraz ze wzrostem stężenia składnika w roztworze w zakresie stężeń poniżej CMC, a następnie ze względu na wielkość tworzących się micel po osiągnięciu krytycznego stężenia micelizacji - ponowny jego wzrost.

W całym zakresie badanych stężeń zdecydowanie lepszymi właściwościami separacyjnymi charakteryzowały się membrany wykonane z polietersulfonu. Porównując z kolei skuteczność usuwania SPC z roztworów wodnych uzyskiwaną na membranach o różnej granicznej rozdzielczości można stwierdzić, iż dla większych wartości *cut-off* membran następowało znaczne pogorszenie separacji zwłaszcza w zakresie stężeń poniżej CMC. Natomiast dla stężeń powyżej wartości CMC obniżenie współczynnika retencji nie przekraczało 5% przy wzroście granicznej rozdzielczości membran z 5 kDa do 30 kDa.

Analizując wpływ obecności soli na skuteczność eliminacji SPC można stwierdzić, że w przypadku najniższego stężenia SDBS w roztworze, dodatek chlorku sodowego skutkowało znacznym obniżeniem współczynników retencji. Natomiast dla wyższych stężeń substancji powierzchniowo czynnej obserwowano pozytywny wpływ obecności soli mineralnej na skuteczność eliminacji SDBS z roztworów wodnych na testowanych membranach. Równocześnie dla danego stężenia soli następował wzrost współczynnika retencji wraz ze wzrostem stężenia SDBS w roztworze zasilającym.

Literatura

1. **Abbot N.L., MacKay R.A.:** *Surfactant applications*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 4, 323-324, 1999.
2. **Archer A.C., Mendes A.M., Boaventura R.A.R.:** *Separation of an anionic surfactant by nanofiltration*. Environ. Sci. Technol., 33, 2758-2764, 1999.
3. **Boonyasuwat S., Chavadej S., Malakul P., Scamehorn J.F.:** *Anionic and cationic surfactant recovery from water using a multistage foam fractionator*. Chem. Eng. J. 93, 241-252, 2003.
4. **Dutkiewicz E., Jakubowska A.:** *Effect of electrolytes on the physicochemical behaviour of sodium dodecyl sulphate micelles*. Colloid. Polym. Sci., 280, 1009-1014, 2002.
5. **Federle T.W., Itrich N.R.:** *Fate of free and linear alcohol-ethoxylate-derived fatty alcohols in activated sludge*. Ecotoxicol. Environm. Safety, 64, 30-41, 2006.
6. **Fernández E., Benito J.M., Pazos C., Coca J.:** *Ceramic membrane ultrafiltration of anionic and nonionic surfactant solutions*. J. Membr. Sci., 246, 1-6, 2005.

7. **Forstmeier M., Goers B., Wozny G.:** *UF/NF treatment of rinsing waters in a liquid detergent production plant.* Desalination, 149, 175-177, 2002.
8. **Goers B., Mey J., Wozny G.:** *Optimised product and water recovery from batch-production rinsing waters.* Waste Management, 20, 651-658, 2000.
9. **Gu L., Wang B., Ma H., Kong W.:** *Catalytic oxidation of anionic surfactants by electrochemical oxidation with CuO-Co₂O₃-PO₄³⁻ modified kaolin.* J. Hazardous Materials B, 137, 842-848, 2006.
10. **Hua Wu S., Pendleton P.:** *Adsorption of Anionic Surfactant by Activated Carbon: Effect of Surface Chemistry, Ionic Strength, and Hydrophobicity.* J. Colloid Interf. Sci., 243, 306-315, 2001.
11. Katalog membran firmy Nadir®
12. **Kong W., Wang B., Ma H., Gu L.:** *Electrochemical treatment of anionic surfactants in synthetic wastewater with three-dimensional electrodes.* J. Hazard Materials B, 137, 1532-1537, 2006.
13. **Kowalska I., Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K., Pietraszek M.:** *Removal of detergents from industrial wastewater in ultrafiltration process.* Environmental Protection Engineering, 31, 207-219, 2005.
14. **Mahvi A.H., Maleki B.:** *Removal of anionic surfactants in detergent wastewater by chemical coagulation.* Pakistan J. Biol. Sci., 7, 2222-2226, 2004.
15. **Mezzanotte V., Bolzacchini E., Orlandi M., Rozzi A., Rullo S.:** *Anaerobic removal of linear alcohol ethoxylates.* Bioresource Technol., 82, 151-156, 2002.
16. **Mizoguchi K., Fukui K., Yanagishita H., Nakane T., Nakata T.:** *Ultrafiltration behavior of a new type of non-ionic surfactant around the CMC.* J. Membrane Sci., 208, 285-288, 2002.
17. **Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F.:** *Surfactant enhanced remediation of contaminated soil: a review.* Engineering Geology, 60, 371-380, 2001.
18. **Papadopoulos A., Savvides C., Loizidis M., Haralambous K.J., Loizidou M.:** *An assessment of the quality and treatment of detergent wastewater.* Water Science and Technology, 36, 377-381, 1997.
19. **Patel M.:** *Surfactant based on renewable raw materials. Carbon dioxide reduction potential and policies and measures for the European Union.* Journal of Industrial Ecology, 7, 46-62, 2004.
20. **Purakayastha P.D., Pal A., Bandyopadhyay M.:** *Adsorbent selection for anionic surfactant removal from water.* Ind. J. Chem. Technol., 12, 281-284, 2005.
21. **Sanz J., Lombrana J.I., De Luis A.M., Ortueta M., Varona F.:** *Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater.* Environ. Chem. Lett., 1, 45-50, 2003.
22. **Tosik R., Wiktorowski S., Janio K.:** *Neutralization of laundry wastewater by coagulation.* Environmental Science Research. 51, 251-258, 1996.
23. **Wagner S., Schink B.:** *Anaerobic of nonionic and anionic surfactants in enrichment cultures and fixed-bed reactors.* Water Research, 21, 615-622, 1987.
24. **Zieliński R.:** *Surfaktanty. Towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania.* Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu. Poznań 2000.

Separation of Surface Active Agents from Water Solutions Using Polymer Ultrafiltration Membranes

Abstract

Surface active agents, also called surfactants, are amphiphilic compounds that contain both a hydrophobic and a hydrophilic portion. In aqueous solutions, surfactant monomers aggregate into structures called micelles with hydrophobic groups in the interior of the micellar structures. The minimum concentration at which micellization occurs is called the critical micelle concentration (CMC). At higher concentrations than CMC, monomers and micelles coexist in equilibrium.

Surface active agents are used in large quantities in household products, detergent formulations, industrial application and as additives to improve the effectiveness of agrochemicals. The consumption of surfactants for both industrial and domestic purpose has resulted in a worldwide production of approximately 17 million tonnes in 2000 (including soap), with expected future growth rates of 3–4% per year globally and of 1.5–2.0% in the EU [19].

As a consequence of their widespread use surfactants may persist in wastewater treatment systems at relatively high concentrations [13, 18]. In order to meet legislative requirements and to discharge effluents into communal systems or directly into the river an efficient treatment process must be applied.

Due to the diversity of surfactants and their physico-chemical properties it is difficult to develop a single and an effective treatment method of detergent wastewater. From among techniques which were studied in this research area [3, 5, 10, 14, 16] can be listed biodegradation, coagulation, foaming, oxidation, adsorption, ion-exchange and membrane processes. Numerous reports indicate that membrane technology is emerging as one of the leading contenders in the recovery of water and concentrated products from the rinsing waters used in the batch production of surfactants and detergents or as a polishing step before the effluents are discharged.

The aim of the study was to evaluate the removal efficiency of anionic surfactant from water solutions by means of ultrafiltration. Polymer membranes made of polyethersulfone and cellulose with molecular weight cut-off of 5, 10 and 30 kDa were used. Both transport and separation properties of the polymers were tested for surfactant solutions in concentration range of 0.1–3.0 CMC in a presence of mineral salt (NaCl). It was found that the surfactant concentration was a crucial parameter determining effectiveness of ultrafiltration process. With the increase in surfactant concentration, the retention coefficients and hydraulic performance decreased, with a rise around the CMC value. The UP005 membrane was found to be very effective in anionic surfactant removal in a wide range of concentrations – the retention coefficient amounted to 82–90%. During the permeation experiments in the presence of mineral salt, the increase in retention coefficient was observed for a given dose of mineral salt along with the increase in surfactant concentration in the feed.

Wybrane aspekty modelowania systemu zaopatrzenia w wodę na przykładzie miasta Łapy

*Wojciech Kruszyński, Lech Dzienis
Politechnika Białostocka*

1. Wprowadzenie

Celem pracy jest modelowanie wybranych parametrów sieci wodociągowej miasta Łapy oraz symulacja zamiaru podłączenia nowych ujęć dla różnych wariantów lokalizacyjnych.

Jako obiekt badań wybrano sieć wodociągową miasta Łapy o liczbie mieszkańców 2300, zasilaną z trzech ujęć. Średnie dobowe zużycie wody wynosi 1383 m³/d. Większość wody zużywana jest przez mieszkalnictwo oraz tereny przemysłowo-składowe.

2. Procedury badawcze

W pierwszej fazie budowy modelu wykorzystano cyfrową mapę Łap w skali 1:500 wydzielając warstwy: sieci przewodów wodociągowych, granice działek oraz budynki. Na podstawie sporządzonej mapy uzyskano dokładne wartości długości i średnic odcinków wodociągu oraz rządne poszczególnych elementów sieci wodociągowej.

W celu określenia rozborów wody pobrano bazę odczytów (lata 2006 i 2007) z wszystkich znajdujących się na sieci wodomierzy – łącznie 2056 obiektów. Bazę przetworzono do formatu arkusza kalkulacyjnego MS Excel, w którym stworzono ostateczną tabelę z wynikami.

W celu zweryfikowania wartości ciśnienia budowanego modelu sieci wodociągowej [1] w wybranych podziemnych hydrantach sytuowano rejestrator ciśnienia i temperatury Cellbox-H. Zebrane w ten sposób pomiary posłużyły do porównania i kalibracji ciśnienia w danych punktach sieci uzyskiwanych za pomocą modelu oraz za pomocą rzeczywistych wartości z rejestratora.

Na podstawie powyższych danych w programie Epanet utworzono cyfrowy model obecnie istniejącej sieci wodociągowej w Łapach. Model zawiera następujące elementy:

1. Przewody (83 odcinki) – usytuowanie w terenie, długości, średnice,
2. Węzły (61 punktów) – usytuowanie w terenie, rzędne, rozbiór wody,
3. Ujęcia wody wraz z pompowniami (3 obiekty) – usytuowanie w terenie, rzędne, wydajność, ciśnienie utrzymywane na wyjściu z pompowni

Wszystkie symulacje przeprowadzono w warunkach pracy bez awarii sieci wodociągowej, przy założeniu wyjściowych ciśnień z pompowni w zakresie od 3,8 do 4,5 atmosfery (38-45 m).

3. Wyniki i dyskusja

Za pomocą modelu wykonano symulację pracy sieci [3] w następujących warunkach:

1. Wariant 1 – odwzorowanie stanu istniejącego
2. Wariant 2 – usunięto trzy obecnie pracujące ujęcia, dodano jedno nowe ujęcie w węźle Nr 61 (połączenie ulic Nadnarwiańskiej i Nowowiejskiej). Wszystkie istniejące średnice przewodów pozostawiono bez zmian.
3. Wariant 3 - usunięto trzy obecnie pracujące ujęcia, dodano jedno nowe ujęcie w węźle 61 (połączenie ulic Nadnarwiańskiej i Nowowiejskiej) oraz zwiększono średnicę przewodów Nr nr 82, 57, 1 a także dodano nowe przewody – Nr 87 łączący węzeł 61 z 42 oraz Nr 84 łączący węzeł 36 z 29, tworzący dodatkowe połączenie z pierścieniem wodociągowym znajdującym się po drugiej stronie torów.
4. Wariant 4 - usunięto trzy obecnie pracujące ujęcia, dodano dwa nowe ujęcia wiejskie zlokalizowane w rejonie Łap – ze strony wschodniej oddalone o 4 km i połączone do węzła 2 przy oczyszczalni ścieków na ul. Płonkowskiej i ze strony zachodniej, oddalone o 5 km, podłączone do węzła 61 – połączenia ulic Nadnarwiańskiej i Nowowiejskiej. Istniejące wymiary przewodów pozostawiono bez zmian.
5. Wariant 5 - usunięto trzy obecnie pracujące ujęcia, dodano dwa nowe ujęcia wiejskie zlokalizowane w rejonie Łap – ze strony wschodniej oddalone o 4 km, połączone do węzła 2 przy oczyszczalni ścieków na ul. Płonkowskiej i ze strony zachodniej, oddalone o 5 km, podłączone do węzła 61 – połączenia ulic Nadnarwiańskiej i Nowowiejskiej. Ponadto zwiększono średnicę przewodów Nr Nr 82, 57, 1 oraz dodano nowe przewody – Nr 87 łączący węzeł 61 z 42 oraz Nr 84 łączący węzeł 36 z 29, tworzący dodatkowe połączenie pierścienia wodociągowego znajdującego się po drugiej stronie torów.

Omówienie symulacji:

Wariant 1. Wskazywane ciśnienia w poszczególnych węzłach są w normie i nie odbiegają od warunków rzeczywistych (co wskazuje na poprawną pracę programu symulującego – Epanet). Dodatkowo symulacja pokazuje zbyt małe prędkości przepływu wody w przewodach wodociagowych (tab. 1, rys. 2).

Wariant 2. Występuje brak możliwości utrzymania ciśnienia wymaganego w węzłach, przy wyjściowym ciśnieniu ok. 4 atm. System, w niektórych przypadkach pokazuje ujemne wartości ciśnień w wybranych węzłach. Zwiększenie ciśnienia nie poprawia sytuacji. Sieć zachowuje się niestabilnie (tab. 1, rys. 1, rys. 2).

Wariant 3. Symulacja przeprowadzona dla wyjściowego ciśnienia, identycznego z obecnie utrzymywanym – 38 m wskazuje na poprawne działanie sieci, pod względem utrzymania wymaganej wartości ciśnienia w całej sieci (tab. 1, rys. 1).

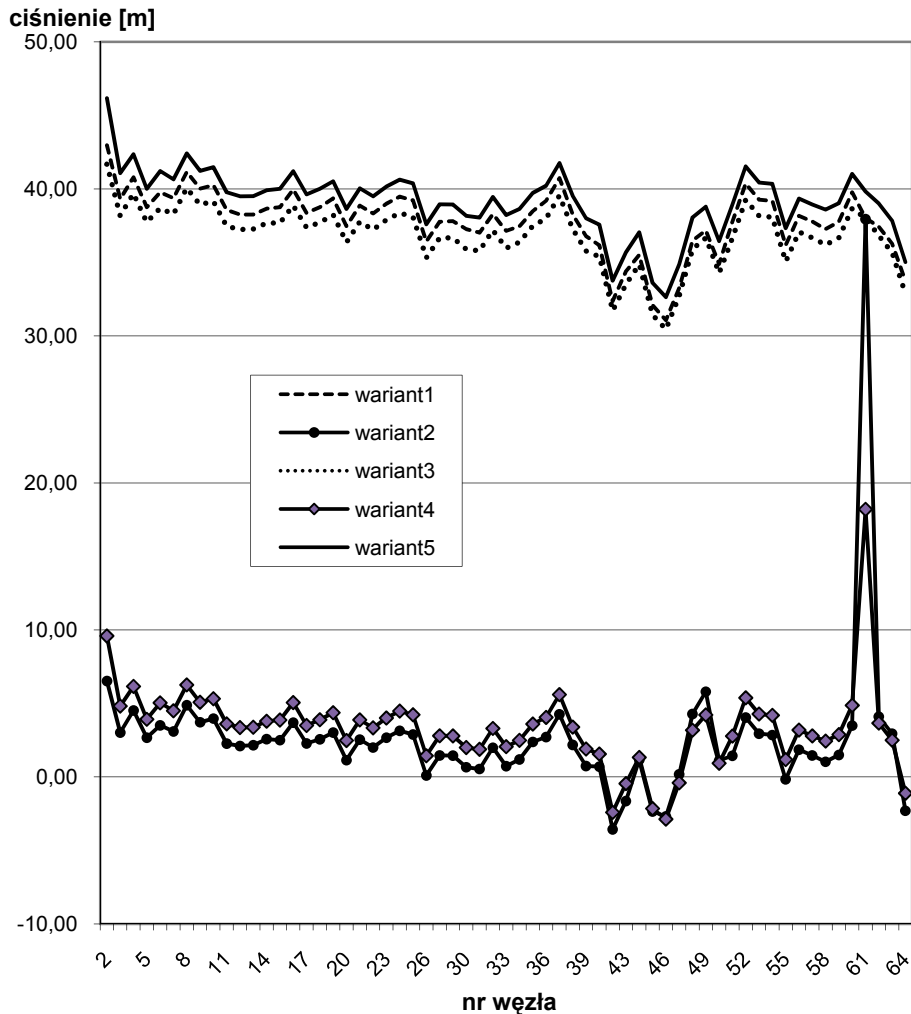
Wariant 4. Symulacja warunków pracy sieci przy ciśnieniu rzędu 4,5 atm (45 m) wskazuje na brak możliwości uzyskania ciśnienia wymaganego. Zwiększenie ciśnienia nic nie daje, sieć nadal pracuje nieprawidłowo. (tab. 1, rys. 1, rys. 2).

Wariant 5. Symulacja przy ciśnieniu rzędu 4,5 atm (45 m) wskazuje na poprawne działanie sieci. Dodatkowo przeprowadzono symulację tego układu polegającą na podłączeniu do węzła nr 42, znajdującego się na wylocie drogi do Suraza. Podłączenie do węzła nr 42 spowodowało zmniejszenie uzyskiwanych wartości ciśnienia o ok. 15% w porównaniu z symulowanym podłączeniem do węzła 61 (tab. 1, rys. 1, rys. 2).

Optymalnym rozwiązaniem wydaje się być wariant 3. Wymaga ono zastosowania tylko jednego ujęcia w węźle nr 61, po wyłączeniu trzech obecnie istniejących. Konieczne jest zwiększenie średnicy przewodów Nr 82, 57 i 1 oraz dodanie nowych przewodów: Nr 87 łączącego węzeł 61 z 42 oraz Nr 84 łączącego węzeł 36 z 29, stanowiącego dodatkowe połączenie z pierścieniem wodociagowym znajdującym się po drugiej stronie torów.

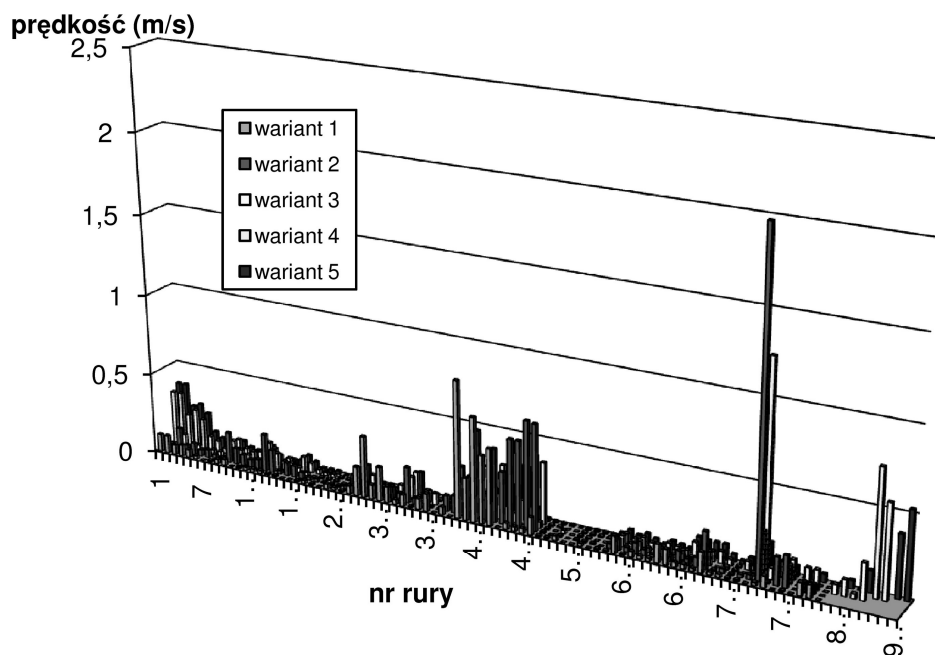
Tabela 1. Zestawienie parametrów węzłów w modelowanych rozwiązaniach
Table 1. List of nodes parameters in modelled solutions

Węzeł	Wariant 1		Wariant 2		Wariant 3		Wariant 4		Wariant 5	
	Rozbiór	Cisnienie	Rozbiór	Cisnienie	Rozbiór	Cisnienie	Rozbiór	Cisnienie	Rozbiór	Cisnienie
ID	m ³ /d	m	m ³ /d	m	m ³ /d	m	m ³ /d	m	m ³ /d	m
2	9,47	42,97	9,47	6,52	9,47	41,68	9,47	9,59	9,47	46,17
3	2,87	39,31	2,87	3,02	2,87	38,18	2,87	4,82	2,87	41,07
4	5,31	40,79	5,31	4,52	5,31	39,69	5,31	6,16	5,31	42,36
5	33,72	38,76	33,72	2,67	33,72	37,74	33,72	3,92	33,72	40,01
6	8,74	39,78	8,74	3,51	8,74	38,68	8,74	5,04	8,74	41,21
7	22,97	39,37	22,97	3,09	22,97	38,28	22,97	4,5	22,97	40,65
8	3,18	41,16	3,18	4,88	3,18	40,06	3,18	6,26	3,18	42,41
9	17,48	40,02	17,48	3,72	17,48	38,92	17,48	5,08	17,48	41,22
10	7,51	40,26	7,51	3,97	7,51	39,16	7,51	5,32	7,51	41,47
11	4,28	38,57	4,28	2,27	4,28	37,47	4,28	3,61	4,28	39,76
12	22,79	38,26	22,79	2,10	22,79	37,24	22,79	3,36	22,79	39,49
13	1,37	38,26	1,37	2,16	1,37	37,27	1,37	3,38	1,37	39,5
14	15,97	38,66	15,97	2,57	15,97	37,67	15,97	3,79	15,97	39,91
15	31,16	38,76	31,16	2,50	31,16	37,68	31,16	3,87	31,16	40,01
16	12,66	39,97	12,66	3,69	12,66	38,87	12,66	5,06	12,66	41,2
17	1,79	38,37	1,79	2,28	1,79	37,38	1,79	3,5	1,79	39,62
18	14,84	38,76	14,84	2,56	14,84	37,71	14,84	3,89	14,84	40,01
19	11,42	39,35	11,42	3,02	11,42	38,24	11,42	4,37	11,42	40,52
20	35,14	37,47	35,14	1,14	35,14	36,36	35,14	2,48	35,14	38,63
21	34,09	38,87	34,09	2,54	34,09	37,76	34,09	3,88	34,09	40,04
22	10,49	38,33	10,49	2,00	10,49	37,22	10,49	3,34	10,49	39,49
23	6,53	39,00	6,53	2,67	6,53	37,89	6,53	4,01	6,53	40,16
24	9,91	39,47	9,91	3,14	9,91	38,36	9,91	4,48	9,91	40,63
25	17,66	39,22	17,66	2,89	17,66	38,11	17,66	4,23	17,66	40,38
26	11,99	36,43	11,99	0,10	11,99	35,32	11,99	1,44	11,99	37,59
27	4,28	37,77	4,28	1,46	4,28	36,67	4,28	2,8	4,28	38,95
28	18,11	37,81	18,11	1,45	18,11	36,67	18,11	2,79	18,11	38,94
30	13,27	37,26	13,27	0,66	13,27	35,9	122,78	2	13,27	38,16
31	15,97	37,03	15,97	0,54	15,97	35,79	122,78	1,88	15,97	38,04
32	21,36	38,29	21,36	1,99	21,36	37,19	122,8	3,3	21,36	39,45
33	13,55	37,15	13,55	0,73	13,55	35,97	122,78	2,06	13,55	38,22
34	21,08	37,46	21,08	1,19	21,08	36,38	122,81	2,49	21,08	38,63
35	15,97	38,48	15,97	2,38	15,97	37,49	122,88	3,6	15,97	39,72
36	20,03	39,19	20,03	2,71	20,03	37,99	122,78	4,05	20,03	40,21
37	5,07	40,74	5,07	4,26	5,07	39,54	122,78	5,6	5,07	41,76
38	4,74	38,26	4,74	2,18	4,74	37,28	122,89	3,39	4,74	39,51
39	12,05	36,79	12,05	0,74	12,05	35,78	122,9	1,9	12,05	38
41	149,82	36,17	149,82	0,70	149,82	35,38	122,96	1,56	149,82	37,56
42	131,93	32,37	131,93	-3,57	131,93	31,7	122,89	-2,41	131,93	33,75
43	8,78	34,39	8,78	-1,64	8,78	33,51	122,89	-0,45	8,78	35,68
44	51,53	35,51	51,53	1,16	51,53	34,86	123,23	1,33	51,53	37,04
45	264,40	32,09	264,4	-2,35	264,4	31,43	123,05	-2,15	264,4	33,61
46	23,91	31,07	23,91	-2,69	12	30,45	123,43	-2,87	12	32,63
47	6,88	33,27	6,88	0,18	6,88	32,71	123,7	-0,4	6,88	34,86
48	0,67	36,48	0,67	4,28	0,67	35,91	124,08	3,18	0,67	38,06
49	9,70	37,18	9,7	5,80	9,7	36,67	124,42	4,22	9,7	38,78
50	18,55	34,89	18,55	1,11	18,55	34,27	123,43	0,93	18,55	36,44
51	3,09	37,77	3,09	1,44	3,09	36,66	122,78	2,78	3,09	38,93
52	10,08	40,37	10,08	4,04	10,08	39,26	122,78	5,38	10,08	41,53
53	15,62	39,27	15,62	2,94	15,62	38,16	122,78	4,28	15,62	40,43
54	4,50	39,18	4,5	2,85	4,5	38,07	122,78	4,19	4,5	40,34
55	87,43	36,18	87,43	-0,16	87,43	35,06	122,77	1,18	87,43	37,33
56	18,61	38,17	18,61	1,85	18,61	37,07	122,79	3,19	18,61	39,34
57	4,28	37,79	4,28	1,46	4,28	36,67	122,79	2,79	4,28	38,94
58	12,18	37,27	12,18	1,03	12,18	36,19	122,94	2,44	12,18	38,59
59	9,65	37,77	9,65	1,49	9,65	36,68	122,88	2,88	9,65	39,02
60	7,26	39,77	7,26	3,49	7,26	38,67	122,87	4,87	7,26	41,02
61	12,86	38,02	12,86	37,94	12,86	38	137,56	18,2	12,86	39,82
62	1,07	37,43	1,07	4,10	1,07	36,81	123,6	3,66	1,07	39
63	9,88	36,27	9,88	2,94	9,88	35,65	123,6	2,5	9,88	37,84
64	1,88	33,73	1,88	-2,30	1,88	32,85	122,89	-1,11	1,88	35,02
29					12	37,72			12	39,94
1							171,78	51,78		
40							159,34	36,34	0	39,92
66									0	49,43



Rys. 1. Przykład symulacji ciśnienia w węzłach sieci wodociągowej miasta Łapy w rozpatrywanych rozwiązaniach

Fig. 1. Example of simulation of pressure in nodes of water supply system in Łapy city in examined solutions



Rys. 2. Przykład symulacji prędkości przepływu wody w sieci wodociągowej miasta Łapy w rozpatrywanych rozwiązaniach

Fig. 2. Example of simulation of water flow velocity in nodes of water supply system in Łapy city in examined solutions

4. Podsumowanie i wnioski

Wykorzystanie pomiarów zużycia wody na przestrzeni roku w badanym przedsiębiorstwie komunalnym pozwala na modelowanie średniego dobowego zapotrzebowania na wodę na sieci wodociągowej [2].

Dzięki odpowiedniemu wprowadzeniu danych o badanej sieci do programu wykonującego symulację hydrauliczną na bazie cyfrowej mapy miejscowości możliwe jest modelowanie ciśnienia wody na poszczególnych odcinkach wodociągu.

W celu uzyskania wiarygodnych wyników niezbędne jest uruchomienie modelu na podstawie wartości średnich rozborów dobowych oraz weryfikacja otrzymanych w wyniku modelu ciśnień z pomiarami z rejestratora. Następnie należy przeprowadzić kalibrację modelu na podstawie wykonanych pomiarów, a dalej dokonać symulacji pracy w różnych warunkach.

Literatura

1. **Denczew S.:** *Pomiar ciśnienia wody w sieciach wodociągowych jako istotny warunek ich prawidłowego funkcjonowania*. Ref. Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody. III Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna. 57-65, 2005.
2. **Studziński J.:** *Zastosowanie systemów monitoringu w systemach wspomagania decyzji* Raporty Badawcze IBS PAN, 2003.
3. **Denczew S.:** *Podstawy modelowania systemów eksploatacji wodociągów i kanalizacji: teoria i praktyka*. Monografia. Polska Akademia Nauk. Komitet Inżynierii Środowiska. 2006.

Selected Aspects of Modelling in Water Supply System on the Example of Łapy City

Abstract

The aim of the work was modeling of selected parameters of the water supply system of Łapy city and simulation of intention of connecting new intakes for various location variants.

Water supply system of Łapy city with 2300 inhabitants supplied from three intakes was the object of investigations. Average day usage of water is 1 383 m³/d. Majority of water is used by housing and industry and storage terrains.

In the first phase of creating the model digital map of Łapy in the scale 1:500 was used and following layers were marked off: net of water supply conductors, borders of plots and buildings. On the base of created map exact values of length and diameters of sections of water supply system and ordinates of individual elements of water supply system were obtained.

In order to assess water usage records of readings (years 2006 and 2007) from all water meters located on the water supply system, of total 2056 objects, were taken.

In order to verify values pressure in created model of water supply system [1] data loggers of pressure and temperature Cellbox-H were located on selected underground hydrants. Measurements gathered this way were used for comparison and calibration of pressure in given points of net obtained using the model and using real values from data logger.

Utilization of measurements of water usage within one year in studied municipal enterprise allows to model average day water demand on the water supply system [2].

Modelling water pressure on the individual sections of water supply system is possible thanks to suitable introduction of data about studied system to programme executing the hydraulic simulation on the base of digital map of the city.

In order to obtain credible results it is indispensable to start model on the basis of values of average day water usage and verification of obtained thanks to model pressures with measurements from data logger. Than calibration of model on the basis of executed measurements should be conducted, and next simulation of work in various conditions should be made.

Terenowe badania funkcjonowania przepławki dla ryb na zbiorniku Michalice

Robert Kasperek

Uniwersytet Przyrodniczy, Wrocław

Mirosław Wiatkowski

Uniwersytet Opolski

1. Wstęp

Przepławki są rzecznyymi budowlami lub urządzeniami, które powinny umożliwiać rybom wędrownym w drodze na tarło i z powrotem, przejście przez zapórę, stopień piętrzący, elektrownię, wodospad, i są uznawane za urządzenia specjalne przy tych budowlach. Składa się ona zwykle z szeregu umieszczonych kaskadowo basenów, niekiedy z rynien o dużym spadku, wyciągów podnoszonych mechanicznie (podnośnie komorowe), śluz, przez które przepływa woda. Przepływ wody i to dość obfity jest niezbędny, gdyż inaczej ryby te nie znajdują kierunku płynięcia w górę rzeki. Zamiast budowy przepławek, co do działania których istnieją czasami poważne zastrzeżenia, stosuje się sztuczne zarybianie oddzielnych stanowisk w rzece. Pewne gatunki ryb, m.in. łososiowate i jesiotrowate, najbardziej poszukiwane na rynku, żyją w morzu lub przy ujściach rzek, a w celu rozmnażania udają się w górę rzek, gdzie składają ikrę. Wędrówka ta nazywa się migracją ryb. Jeżeli rybom tym nie umożliwi się przejścia na wody płytkie o odpowiedniej temperaturze, to nie złożą one ikry, co grozi wyginięciem danego gatunku. Każda budowla piętrząca stanowi więc przeszkodę migracji, a wysokie zapory w ogóle ją uniemożliwiają. Mimo budowy przepławek często funkcjonują one nieprawidłowo. Ryby mają problemy ze znalezieniem wlotu do przepławek, tracą wiele energii i czasu by do nich trafić. Autorzy przeprowadzili badania funkcjonowania przepławki Michalice, ocenili jej podstawowe parametry hydrauliczne i konstrukcyjne, oraz wykonali analizę po-

równawczą wyników pomiarów terenowych z wytycznymi, jakim powinny odpowiadać prawidłowo i skutecznie działające przejścia dla ryb.

2. Regulacje prawne

Unijne i krajowe regulacje prawne związane z ochroną wód śródlądowych i ekosystemu wodnego [7], precyzują zasady gospodarowania tymi zasobami. W miarę upływu lat nastąpiła wyraźna zmiana podejścia do gospodarowania i ochrony tych zasobów. Ramowa Dyrektywa Wodna ustalająca ramy działań UE w zakresie polityki wodnej wprowadziła jednoznaczną zasadę, że „Woda nie jest produktem handlowym takim jak każdy inny, ale raczej dziedzielnym dobrem, które musi być chronione i traktowane jako takie”.

W Polsce szczegółowe cele gospodarki wodnej formułuje Prawo Wodne z 2001 r. [6], m.in. w zakresie ochrony zasobów wodnych przed zanieczyszczeniem, niewłaściwą lub nadmierną eksploatacją oraz w zakresie tworzenia warunków dla energetycznego, transportowego oraz rybackiego wykorzystania wód. W ustępie 1 i 2 artykułu 63 Prawa Wodnego jest mowa, że:

1. Przy projektowaniu, wykonywaniu oraz utrzymywaniu urządzeń wodnych należy kierować się zasadą zrównoważonego rozwoju, a w szczególności zachowaniem dobrego stanu wód i charakterystycznych dla nich biocenoz, potrzebą zachowania istniejącej rzeźby terenu oraz biologicznych stosunków w środowisku wodnym i na terenach podmokłych.
2. Budowle piętrzące powinny umożliwiać migrację ryb, o ile jest to uzasadnione lokalnymi warunkami środowiska.

Również polskie Rozporządzenie z 2007 r. w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budowle hydrotechniczne i ich usytuowanie, w paragrafie 18, następująco precyzuje potrzebę ochrony ryb w wodach śródlądowych, tj. „Budowle piętrzące przegradzające rzekę wyposaża się w urządzenia zapewniające swobodne przedostawanie się ryb przez przeszkodę, o ile jest to uzasadnione warunkami lokalnymi, a zbiorniki wodne kształtuje się tak, aby pozostawić ostoje i tarliska dla ryb”.

3. Charakterystyka badanego obiektu

Zbiornik Michalice jest zlokalizowany w środkowym biegu rzeki Widawy, ok. 1,5 km od miasta Namysłów (woj. opolskie, rys. 1). Został on oddany do eksploatacji w 2001 r., i jest drugim na tej rzece, oprócz zbiornika Stradomia położonego w górnym biegu rzeki. Widawa jest nizinnym prawobrzeżnym dopływem Odry i uchodzi do niej we Wrocławiu. Całkowita powierzchnia jej zlewni wynosi 1760 km². Spadek rzeki w rejonie Namysłowa waha się w grani-

cach $0,3 \div 0,5\%$. Widawa na terenie gminy Namysłów jest kontrolowana za pomocą wodowskazów umieszczonych: w strefie cofkowej zbiornika Michalice, przy zaporze czołowej tego zbiornika oraz przy moście w Namysławie.

Przepływy charakterystyczne i prawdopodobne w Widawie w przekroju zbiornika Michalice są następujące:

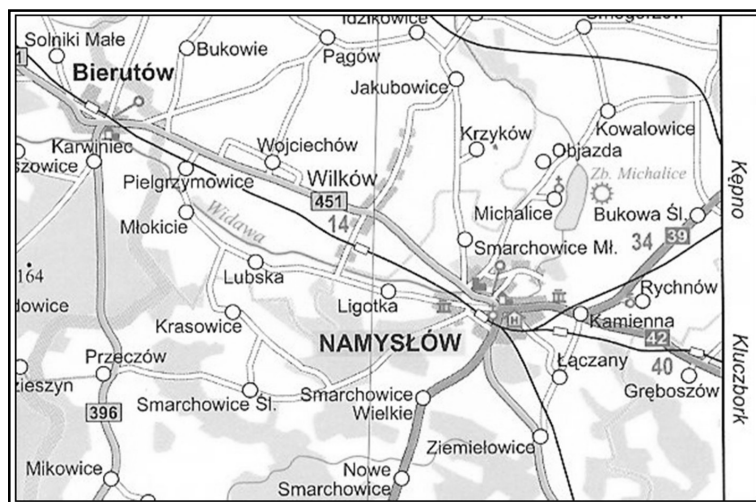
- przepływ dozwolony $Q_{\text{doz}} = 7,5 \text{ m}^3/\text{s}$,
- przepływ dopuszczalny $Q_{\text{dop}} = 18,14 \text{ m}^3/\text{s}$,
- przepływ nienaruszalny $Q_n = 0,26 \text{ m}^3/\text{s}$,
- przepływ średni roczny $SSQ = 2,26 \text{ m}^3/\text{s}$,
- przepływ średni niski $SNQ = 0,58 \text{ m}^3/\text{s}$,
- $Q_{1\%} = 18,14 \text{ m}^3/\text{s}$,
- $Q_{0,5\%} = 18,63 \text{ m}^3/\text{s}$.

Zapora zbiornika Michalice jest obiektem IV klasy ważności. Całkowita długość zapory wynosi 455 m wraz z urządzeniami zrzutowymi. Przekrój zapory jest trapezowy. Nachylenie skarp od strony odpowietrznej 1:2,5, od strony odwodnej 1:3,5. Skarpa odpowietrzna ubezpieczona jest przez humusowanie i obsiew. Od strony odwodnej skarpa ubezpieczona narzutem kamiennym przechodzącym w parapet. Po koronie zapory poprowadzono drogę o nawierzchni asfaltowej. Przy stopie skarpy odpowietrznej wykonano rów opaskowy z odprowadzeniem do niecki przelewu i upustu. Zapora wykonana jest z materiału miejscowego – piaski gliniaste. Rzędna korony zapory wynosi 155,70 m n.p.m., a maksymalna wysokość 4,0 m. Na zaporze założono 3 przekroje pomiarowe z reperami powierzchniowymi i wgłębnyymi [2, 3].

Zbiornik Michalice jest jednym z 8 istniejących zbiorników małej retencji w województwie opolskim [8]. Główną jego funkcją jest transformacja fali powodziowej w Widawie oraz zapewnienie wody na potrzeby rolnictwa. Ponadto stwarza on warunki do wypoczynku i rekreacji.

Przepławka Michalice (rys. 2) jest konstrukcją żelbetową, składa się z ośmiu komór o wymiarach $2 \times 2 \text{ m}$, przedzielonych przegrodami o wysokości 1,15 m. W górnej części przegród wykonano przelewy o kształcie kołowym bądź trójkątnym, natomiast w dolnej części przegród są prostokątne otwory dla migracji ryb, o wymiarach $0,34 \times 0,36 \text{ m}$. W przegrodach sąsiadujących ze sobą otwory odpływowe są wykonane naprzemiennie, tak aby w każdej z komór była strefa spokojnej wody o małej prędkości przepływu do $0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, gdzie ryby mogą odpoczywać. Natężenie przepływu wody kierowanego na przepławkę wg projektu powinno wynosić $0,19 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$, przy rzędnej płyty dennej na wlocie 152,75 m n.p.m., rzędnej wlotu do przepławki 153,25 m n.p.m., i normalnym poziomie piętrzenia NPP 153,50 m n.p.m. Spadek dna wszystkich komór jest rzędu 1%, a różnica położenia zwierciadła wody między górnym i dolnym sta-

nowiskiem przepławki 2,70 m. W Instrukcji zbiornika Michalice [2, 3] przyjęto, że przepławka powinna być czynna w okresie od 15.03 do 31.10, a w pozostałym okresie na jej wejściu i wylocie zakładane są szandory.



Rys. 1. Lokalizacja zbiornika Michalice na rzece Widawie
Fig. 1. Location of Michalice reservoir on Widawa river

Z dostępnych materiałów dotyczących aktualnego stanu ichtiofauny w rzece Widawie oraz w zbiorniku Michalice (rys. 3) wynika, że znajdują się tu przedstawiciele krainy leszcza oraz brzany (gatunki karpowate wszędobyłskie i reofilne-prądolubne) [1]. W górnym biegu rzeki, aż do zbiornika Michalice, gdzie dno jest piaszczysto-muliste, koryto uregulowane, występują gatunki stagnofilne i ubikwistyczne, osiągające największe zagęszczenia w wodach stojących. Poniżej zbiornika Michalice rzeka ma charakter krainy brzany z gatunkami reofilnymi (kleń, jaź, jelec, koza złotawa i boleń). W ostatnim stuleciu na obszarze zlewni Widawy oraz w środkowym biegu Odry wyginęły m.in. jesiotr ostrosny, łosoś atlantycki, aloza, stynka, ciosa, piekielnica i minóg morski. Na wyginieciu są: pstrąg potokowy, troć wędrowna, sum, certa, koza złotawa i minóg rzeczny. Od 2001 roku następuje zarybianie rzeki Widawy i zbiornika karpem, amurem, szczupakiem, sandaczem, węgorzem, jaziem i sumem.

4. Wyniki badań i dyskusja

Autorzy przeprowadzili badania na przepławce Michalice w okresie 2006-2008. Dotyczyły one m.in.:

- obserwacji, w jakich okresach przepławka pracowała, a w jakich była nieczynna,
- pomiarów - we wszystkich ośmiu komorach przepławki, na przelewach i w otworach odpływowych - prędkości wody, głębokości wody, natężenia przepływu wody w przepławce [4],
- pomiarów temperatury wody, zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie i nasycenia tlenem,
- oceny, które komory były nasłonecznione, a które zacienione,
- oceny, czy przelewy były zatopione czy niezatopione,
- obserwacji, w jaki sposób układał się nurt wody w przepławce.



Rys. 2. Przepławka na zbiorniku Michalice (Foto M. Wiatkowski, 2007)

Fig. 2. Fish pass on Michalice reservoir (Photo M. Wiatkowski, 2007)

Z badań wynika, że na przykład w roku 2006 przepławka pracowała następująco:

- w styczniu, lutym i 16 marca nie działała,
- 27.03 pracowały przelewy na przegrodach, wskutek wezbrania na Widawie,
- w kwietniu, grubość wody h_p na przelewie I-szej przegrody wynosiła 2 cm,
- w maju $h_p = 8$ cm,
- w czerwcu
- w lipcu nie działała,

- w sierpniu $h_p = 6$ cm,
- we wrześniu również $h_p = 6$ cm,
- w październiku $h_p = 3$ cm,
- w listopadzie nie działała,
- w grudniu nie działała.



Rys. 3. Ryby na wejściu do przepławki Michallice od wody dolnej (Foto R. Kasperek, 2008)
Fig. 3. Fishes on entry to Michallice pass from tail water (Photo R. Kasperek, 2008)

Natężenie przepływu wody w przepławce wykonano w czerwcu 2008 r. przez podstawienie wycechowanego naczynia i pomiar czasu napełnienia, oraz przy pomocy przelewów i otworów na przegrodach. Wydatek przepławki obliczony ww. metodami był taki sam i wynosił $6 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, co jest znacznie mniej niż projektowane $190 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Z pomiarów głębokości wody (tab. 1) w poszczególnych komorach wynika, że największe były w I-szej i II-giej (idąc w dół przepławki), odpowiednio 42 cm i 36 cm. W pozostałych sześciu komorach były one znacznie niższe i zmieniały się od 3 cm do 11 cm.

Prędkości wody w komorach zmieniały się od $0,06 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ do $0,57 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, na przelewach od $0,284 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ do $0,482 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, i w otworach od $0,204 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ do $0,305 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Trzy pracujące przelewy na przegrodach 1, 2 i 3 były nie zatopione.

Temperatura wody w komorach zmieniała się od $22,2^\circ\text{C}$ do $22,8^\circ\text{C}$. Odczyn wody pH był rzędu 8,6 (na wylocie na górną wodę) – 8,4 (na wlocie od

dolnej wody). Zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie oscylowała między 8,00 mg O₂·dm⁻³ (komora V) a 8,78 O₂·dm⁻³ (komora I). Nasylenie tlenem najwyższe było w komorach I, II i III, odpowiednio 102,8±104%; 101,2% i 100,7%, do których jedynie docierało słońce. Pozostałe komory były zacienione, a nasylenie wahało się od 96% do 98%.

Tabela 1. Wartości wybranych cech fizykochemicznych wody i parametrów strumienia w przepławce Michalice

Table 1. Values of selected physical-chemical parameters of water parameters and parameters of stream in Michalice fish pass

Nr komory No. of chamber	h (cm)	Δh (cm)	v (m·s ⁻¹)	t (°C)	pH	S	N (%)	Ś
Wylot na górną wodę, outlet	65	53			8,6			
I	42	34	0,11-0,40	22,7-22,8		8,75-8,78	102,8-104,0	Jest
II	36		0,06-0,43	22,6		8,66	101,2	Jest
III	7	57	0,22-0,50	22,6		8,57	100,7	Jest
IV	6	30	0,26	22,2		8,50	98,4	Brak
V	11	27	0,31	22,3		8,00	93,0	Brak
VI	6	28	0,31-0,57	22,5		8,35	98,0	Brak
VII	3	31	0,25	22,5		8,40	98,3	Brak
VIII	5	23	0,27	22,4		8,42	97,8	Brak
Wlot od dolnej wody, inlet	18	28		22,6	8,4	8,26	96,6	Brak

gdzie: *h* – głębokość wody, *flow depth*, *Δh* – różnica wysokości położenia zwierciadła wody w komorach, *height difference of water surface elevation in chambers*, *v* – prędkość przepływu, *flow velocity*, *t* – temperatura wody, *water temperature*, *pH* – odczyn wody, *water reaction*, *S* – zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie, *content of dissolved oxygen in water (mg O₂·dm⁻³)*, *N* – nasylenie tlenem, *oxygenation*, *Ś* – naświetlenie, *exposure*

6. Wnioski

Prawidłowe funkcjonowanie przepławek dla ryb ma miejsce wtedy, gdy spełnione są podstawowe zasady ich konstruowania, opracowane przez badaczy, w czasie wieloletnich pomiarów na modelach fizycznych i numerycznych [5, 9]. Przepławka Michalice typu komorowego na rzece Widawie pełni ważną rolę, gdyż umożliwia migrację ryb dwuśrodowiskowych w górę rzeki przez zapórę zbiornika. Z własnych badań terenowych na tej przepławce, przeprowadzonych w latach 2006÷2008, wynikają następujące wnioski i zalecenia:

- Prędkości wody wzdłuż przepławki są zróżnicowane. Występują zarówno strefy o szybko płynącej wodzie, jak i strefy spokojnej wody, gdzie ryby mogą odpoczywać. Z pomiarów prędkości w różnych miejscach komór i przegród wynika, że najniższe są rzędu $0,06 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, a najwyższe dochodzą do $0,6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Obserwacje przepływu wody wzdłuż przepławki oraz analiza zmienności prędkości wskazują, że nurt w niektórych komorach zanika, co może prowadzić do utraty orientacji przez ryby.
- Różnice położenia zwierciadła wody w poszczególnych komorach są wysokie, rzędu 23÷57 cm, i powodują, że ryby mają duże trudności z przedostaniem się do komór wyżej położonych.
- Przelewy kołowe w przegrodach między komorami są nie zatopione i działają prawidłowo.
- Dno komór jest betonowe. Autorzy zalecają jego wyłożenie materiałem rzeczonym z Widawy - przyjaznym dla ryb – tj. piaskiem, żwirem i otoczkami.
- Głębokości wody są bardzo zróżnicowane i zmieniają się od 3 cm do 42 cm. Są one zdecydowanie za małe – dotyczy to przede wszystkim komory III, IV, V, VI, VII i VIII -i nie spełniają warunków dla prawidłowego bytowania i migracji ryb w przepławce.

Badania fizykochemiczne wody w przepławce wskazują, że:

- Odczyn jest alkaliczny, rzędu 8,4÷8,6.
- Zawartość rozpuszczonego tlenu w wodzie waha się od $8,00 \text{ mg O}_2\text{dm}^{-3}$ do $8,79 \text{ mg O}_2\text{dm}^{-3}$. Najwyższe wartości odnotowano w komorach I, II i III, do których dociera światło słoneczne ($8,57\div 8,78 \text{ mg O}_2\text{dm}^{-3}$), a najniższe tam, gdzie jest jego brak (komory IV, V, VI, VII i VIII; $8,00\text{-}8,42 \text{ mg O}_2\text{dm}^{-3}$). Również nasycenie tlenem najwyższe jest w komorach dobrze naświetlonych, rzędu 100,7÷104,0%, a najniższe w zacienionych (93,0÷98,4%).

Autorzy planują również prowadzenie monitoringu migracji ryb na przepławce Michalice, celem oceny skuteczności jej działania oraz opracowania naukowych konstrukcyjno-hydraulicznych podstaw dla prawidłowego działania przepławek typu komorowego.

Reasumując, należy stwierdzić, że ostatnie obserwacje autorów z czerwca i lipca 2008 r. na przepławce Michalice wskazują, że jej skuteczność jest niewielka. Głównymi przyczynami są za małe głębokości wody na wejściu do przepławki od dolnej wody oraz w komorach, a także za niskie jej zasilanie lub jej brak. Jest to bardzo ważne w okresie wędrówek oraz tarła ryb.

Wg autorów gospodarka wodna na zbiorniku Michalice powinna uwzględniać również niezbędne zapotrzebowanie przepławki w wodę, szczególnie w ww. okresach.

Literatura

1. **Blachuta J. i inni:** *Środowiskowe uwarunkowania realizacji programu małej retencji wodnej w województwie dolnośląskim – prognoza*. Wrocław 2006.
2. *Instrukcja eksploatacji i utrzymania zbiornika retencyjnego Michalice, cz. I,II,III,IV,V*. Namysłów (wyk. Dziuba A.), 2000.
3. *Instrukcja gospodarowania wodą na zbiorniku Michalice* (wyk. Dziuba A.), Namysłów 2006.
4. **Kasperek R., Wiatkowski M.:** *Pomiary rozkładu prędkości w komorach przepławki dla ryb na zbiorniku Michalice*. Wrocław-Opole 2008.
5. **Krüger F., Labatzki P., Steidl J.:** *Naturnahe Gestaltung von Fischaufstiegsanlagen; Beispiele in Brandenburg*. Wasserwirtschaft/Wassertechnik, 1/93, 27-33, 1993.
6. Prawo Wodne. Ustawa z dnia 18 lipca 2001 r. oraz ustawa zmieniająca z 3 czerwca 2005 r.
7. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 października 2002 r. w sprawie wymagań jakim powinny odpowiadać wody śródlądowe będące środowiskiem życia ryb w warunkach naturalnych. Dz. U. nr 176, Poz. 1455.
8. **Wiatkowski M., Głowski R., Kasperek R., Kościański S.:** *Ocena sposobu użytkowania zbiorników zaporowych małej retencji na terenie województwa opolskiego*. Nauka Przyroda Technologie, Melioracje i Inżynieria Środowiska, Tom 1, Zeszyt 2, Poznań, 249-257, 2007.
9. **Żbikowski A., Żelazo J.:** *Ochrona środowiska w budownictwie wodnym, Materiały informacyjne*. Ministerstwo Ochrony Środowiska Zasobów Naturalnych i Leśnictwa, Warszawa 1993.

Field Studies of Fish Pass Operation on Michalice Reservoir

Abstract

The Michalice fish pass of chamber type on Widawa river (right tributary of Odra river, downstream Wrocław city) plays important function – enables two-environmental fish migration through the reservoir dam. From the field observations of this fish pass, performed by Kasperek and Wiatkowski in years 2006-2008, the following conclusions and recommendations appear:

- Flow velocities along fish pass are diversified. There are both the zones of speed flow, and the quiet zones, where fishes can relax. Flow velocity measurements in different places of chambers show: the lowest are about $0.06 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, and the highest about $0.6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. The observations of water flow along fish pass and analysis of velocity variation showed that midstream in some chambers dies, and cause loss of fish orientation.
- Differences of water surface elevation in several chambers are high, about 23-57 cm. Fishes have the big problems with migration to chambers upstream.
- Circular overflow in fish-weirs between chambers are not inundated and work correctly.
- Chamber bed is made of concrete. Authors recommend to put on fish pass bed fluvial sediment from river Widawa, which is amicable for fishes, e.g. sand, gravel and cobbles.
- Flow depths are very diversified and vary from 3 cm to 42 cm, and are decidedly small, it concerns first of all the chamber No. III, IV, V, VI, VII and VIII, and don't satisfy the conditions for correct behavior and migration of fishes in pass.

Physical-chemical analyses of water in the fish pass showed that:

- Reaction is alkaline, about 8.4-8.6.
- Contents of dissolved oxygen in water oscillates from $8.00 \text{ mg O}_2\text{dm}^{-3}$ to $8.79 \text{ mg O}_2\text{dm}^{-3}$. The highest values have been noted in chamber No. I, II and III, which are insulated (8.57 - $8.78 \text{ mg O}_2\text{dm}^{-3}$), and the lowest in chambers with lack of light (No. IV, V, VI, VII and VIII; 8.00 - $8.42 \text{ mg O}_2\text{dm}^{-3}$). The oxygen saturation is also the highest in chambers with good exposure (100.7-104.0%), and the lowest in shadow (93.0-98.4%).

Authors plan monitoring of the fish migration on Michalice pass, in order to estimate its operation efficiency and to elaborate scientific constructional and hydraulic principles for correct work of chamber type fish passes.

Reassuring, should be stated that the last observations of authors made on June and July of 2008 on Michalice fish pass show that its efficiency is small. The main causes are too low water depth at the entrance to fish pass to tail water and inside of chambers, and also too low water supply of pass or lack of it. It is very important during fish migration and spawning time. In authors' opinion water management on Michalice reservoir should take into account also demand for water requirement by the fish pass, particularly during mentioned periods.

Ryzyko związane z geologicznym składowaniem CO₂

Barbara Uliasz-Misiak

Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków

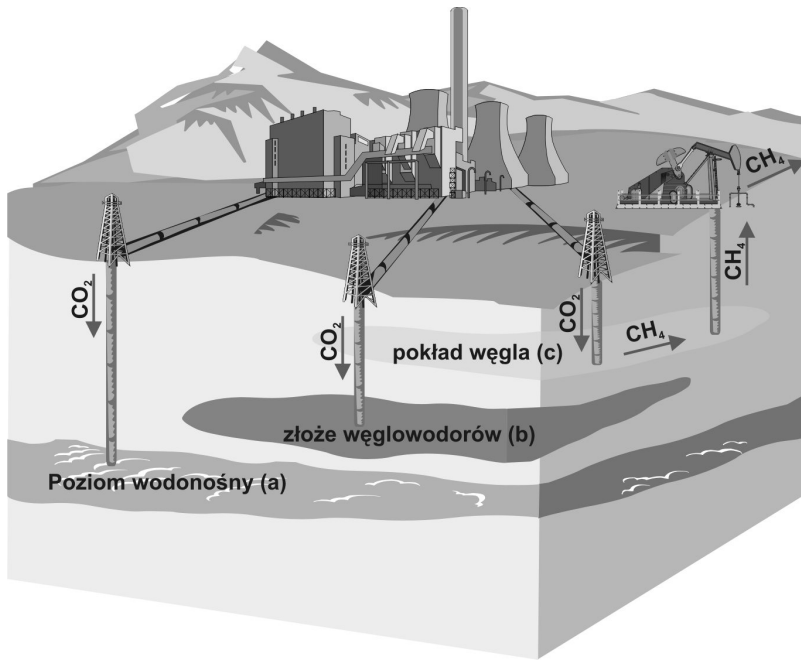
1. Wstęp

Wychwytywanie i składowanie CO₂ emitowanego przez przemysł w głębokich formacjach geologicznych jest rozważane jako metoda redukcji emisji gazów cieplarnianych do atmosfery. Do podziemnego składowania CO₂ proponuje się: złoża ropy naftowej i gazu ziemnego, nieeksploatowane pokłady węgla (w połączeniu z wydobyciem metanu), głębokie poziomy wodonośne [4, 5, 6] (rys. 1).

W procesie składowania CO₂ wyróżnia się trzy etapy: wychwytywanie CO₂ z gazów spalinowych/przemysłowych, transport oraz zatłaczanie i geologiczne składowanie dwutlenku węgla. Na każdym, z etapów jest możliwe wystąpienie zagrożeń dla zdrowia ludzi i środowiska. Dwutlenek węgla nie jest gazem toksycznym jednak, jeżeli jego stężenie w powietrzu przekracza 10% może powodować zagrożenie dla zdrowia, a kiedy przekroczy 25% powoduje trudności z oddychaniem i duszności. Ponieważ jest to gaz bez zapachu i koloru, cięższy od powietrza jest trudny do wykrycia i gromadzi się przy powierzchni ziemi.

Ze względu na skalę, w jakiej może być w przyszłości prowadzone geologiczne składowanie CO₂ (zatłaczanie milionów ton gazu do jednej struktury) konieczna jest minimalizacja ryzyka dla ludzi i środowiska związanego z tym procesem. Tematyka geologicznego składowania CO₂ jest intensywnie rozwijana od początku lat 90-tych, badania dotyczą możliwości technicznych, pojemności składowania, zagadnień ekonomicznych oraz barier wdrożenia tej technologii. Problem oceny i zarządzania ryzykiem związanym z geologicznym składowaniem CO₂ jest przedmiotem zainteresowania od niedawna. Wykonano i realizuje się projekty badawcze, w których problem ryzyka jest jednym

z analizowanych zagadnień, jednak w większości są one nastawione na testowanie i optymalizowanie różnych metod monitoringu (np. CO2SINK, CO2ReMoVe).



Rys. 1. Geologiczne składowanie dwutlenku węgla: a) składowanie w poziomach wodonośnych, b) składowanie w złożach węglowodorów, c) składowanie wraz z wydobyciem metanu ([11] ze zmianami)

Fig 1. Geological storage of carbon dioxide: a) storage in aquifers, b) storage in hydrocarbon deposits, c) storage with methane exploitation ([11] with alternations)

Bezpieczeństwo składowania dwutlenku węgla zależy od rodzaju struktury geologicznej, procesów w niej zachodzących jak również stanu technicznego infrastruktury. Niezależnie od miejsca podziemnego składowania CO₂, mogą występować wycieki gazu ze składowiska dwutlenku węgla poprzez nieszczelności w otworach zatłaczających i obserwacyjnych lub przez naturalne drogi migracji np. uskoki [9]. Przypuszcza się, że po kilkuset lub po kilku tysiącach lat część, a może nawet cały CO₂, rozpuści się w płynach złożowych, część CO₂ wejdzie w reakcje z minerałami i utworzy matrycę skalną. Po rozpuszczeniu lub przereagowaniu, dwutlenek węgla nie będzie już migrował ku powierzchni nawet przy braku dostatecznego uszczelnienia.

Ryzyko jest iloczynem prawdopodobieństwa wystąpienia zdarzenia i konsekwencji, jakie ono wywoła. Zależne jest od lokalizacji i czasu oraz proporcjonalne do skali potencjalnego zagrożenia i prawdopodobieństwa jego wystąpienia [1, 7].

Ryzyko związane z geologicznym składowaniem CO₂ jest kluczowym zagadnieniem wpływającym na społeczną akceptację tej technologii oraz przepisy prawne i standardy regulujące zastosowanie składowania dwutlenku węgla w skali przemysłowej. Problem ten uwzględniono w propozycji Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie geologicznego składowania dwutlenku węgla oraz zmieniająca dyrektywy Rady 85/337/EWG, 96/61/WE, dyrektywy 2000/60/WE, 2001/80/WE, 2004/35/WE, 2006/12/WE i rozporządzenie (WE) nr 1013/2006. Podkreślono w niej potrzebę wykonywania zintegrowanej oceny ryzyka wycieku CO₂, tak aby zminimalizować ryzyko wycieku, zasad monitorowania i sprawozdawczości, w celu weryfikacji składowania i podejmowania odpowiednich środków zaradczych w odniesieniu do każdej potencjalnej szkody.

W artykule przedstawiono ryzyko związane z transportem (rurociągi), instalacją zatłaczania oraz ze składowaniem w strukturze geologicznej.

2. Ryzyko związane z transportem i instalacją zatłaczania CO₂

Transport CO₂ od emitentów do miejsc składowania będzie odbywał się rurociągami lub statkami. Obecnie na świecie działa kilkadziesiąt instalacji zatłaczania CO₂ do złóż ropy naftowej w celu zwiększenia stopnia wydobywania ropy, w których do transportu gazu wykorzystywane są rurociągi. Najwięcej rurociągów zlokalizowanych jest w USA, ich długość wynosi około 5800 km [10]. Głównym ryzykiem związanym z transportem CO₂ rurociągami jest możliwość ich uszkodzenia skutkująca wyciekami gazu. Uszkodzenia rurociągów mogą być spowodowane przez ludzi, korozję, defekty materiału i konstrukcji oraz ruchy gruntu. W USA w latach 1986÷2006 zanotowano 12 wypadków uszkodzenia rurociągów. Nie spowodowały jednak one żadnych zagrożeń dla zdrowia i życia ludzi [10]. W przypadku uszkodzenia rurociągu transportującego CO₂, ilość gazu, która może z niego uciec jest ograniczona, ponieważ w przypadku awarii następuje automatyczne odcięcie przepływu gazu. Konstrukcja takiego rurociągu jest podobna do konstrukcji rurociągów transportujących gaz ziemny. Wymaga ona specyficznego projektowania, monitoringu wycieków, ochrony przed wystąpieniem nadciśnienia szczególnie w obszarach zamieszkałych.

W miejscu składowania ryzyko związane jest głównie z wyposażeniem powierzchniowym (głowica otworu) i wgłębnym (orurowanie, oprzyrządowanie) otworów zatłaczających CO₂, obserwacyjnych i zlikwidowanych. Otwory

wiertnicze zlokalizowane na strukturze, w której prowadzi się składowanie CO₂ są potencjalnymi drogami wycieku tego gazu. Ryzyko związane z zatłaczaniem i składowaniem CO₂ związane z infrastrukturą to: uszkodzenia głowicy otworu, przeciekające połączenia rurowe, uszkodzenia orurowania i cementu. Wycieki mogą następować: pomiędzy cementem, a orurowaniem, poprzez cement oraz skorodowane orurowanie i przestrzeń pomiędzy cementem a skałami. Szczegółowych badań wymaga ryzyko długoterminowych wycieków poprzez skorodowany cement oraz orurowanie. Najprawdopodobniej wielkości wycieków CO₂ poprzez otwory będą niewielkie, nie przekraczające objętości przestrzeni pierścieniowej [3].

Ryzyko związane z rurowymi instalacjami zatłaczania CO₂ jest dobrze rozpoznane. Dysponujemy dużą wiedzą na temat budowy i eksploatacji rurowości oraz wiercenia i eksploatacji otworów wiertniczych, część tych doświadczeń można zastosować do zatłaczania dwutlenku węgla. Doświadczenie związane z wykorzystaniem dwutlenku węgla wskazuje, że ryzyko związane z awarią urządzeń przemysłowych może być zarządzane przy wykorzystaniu standardowych procedur [2].

Uszkodzenia rurowości i głowic na otworach mogą powodować relatywnie duże, ale krótkotrwałe wycieki CO₂, częstość wystąpień takich zdarzeń jest niewielka. Jeżeli rurowości i otwory zatłaczające nie są zlokalizowane na terenach gęsto zaludnionych, ryzyko wynikające z ich awarii jest niewielkie [1].

3. Ryzyko związane z miejscem składowania CO₂

Ryzyko związane ze składowaniem CO₂ w strukturze geologicznej jest mniej rozpoznane niż ryzyko związane z instalacjami i infrastrukturą, ponieważ długoterminowe konsekwencje składowania dwutlenku węgla nie są jeszcze dokładnie rozpoznane. Potencjalne zagrożenia wynikające ze składowania dwutlenku węgla to: wycieki CO₂ i CH₄, sejsmiczność indukowana, ruchy powierzchniowe ziemi oraz wypieranie wód do innych zbiorników wodonośnych (rys. 2). Najważniejszym zagrożeniem dla środowiska i ludzi są wycieki dwutlenku węgla. Zatłaczanie dwutlenku węgla do wyeksploatowanych złóż węglowodorów, pokładów węgla i głębokich poziomów wodonośnych może spowodować wycieki CH₄, który jest bardziej mobilny niż CO₂ i jest przez niego wypierany [8]. Zatłaczanie dużych ilości CO₂ do formacji skalnych może wywoływać zmiany stanu naprężenia powodujące powstawanie zjawisk sejsmicznych. Zjawiska te mogą powodować wycieki dwutlenku węgla, uszkodzenia budynków i infrastruktury powierzchniowej. Problem sejsmiczności indukowanej wymaga szczegółowych badań, zwłaszcza w rejonach aktywnych sejsmicznie. Ruchy powierzchniowe ziemi mogą być spowodowane przez zmiany ciśnienia, wywołane przez człowieka. Powodują one uszkodzenia budynków, infrastruktury

i wywołują wstrząsy sejsmiczne. Zjawiska takie są stwierdzone i udokumentowane w historii eksploatacji węglowodorów, ich mechanizmy zostały poznane, ale wystąpienie trudne do przewidzenia [3]. Zatłaczanie dwutlenku węgla do poziomu wodonośnego może również wywołać przepływ solanki do innej formacji wodonośnej (np. wód pitnych), co spowoduje takie efekty jak podniesienie się poziomu wód pitnych oraz zmianę ich mineralizacji [2].

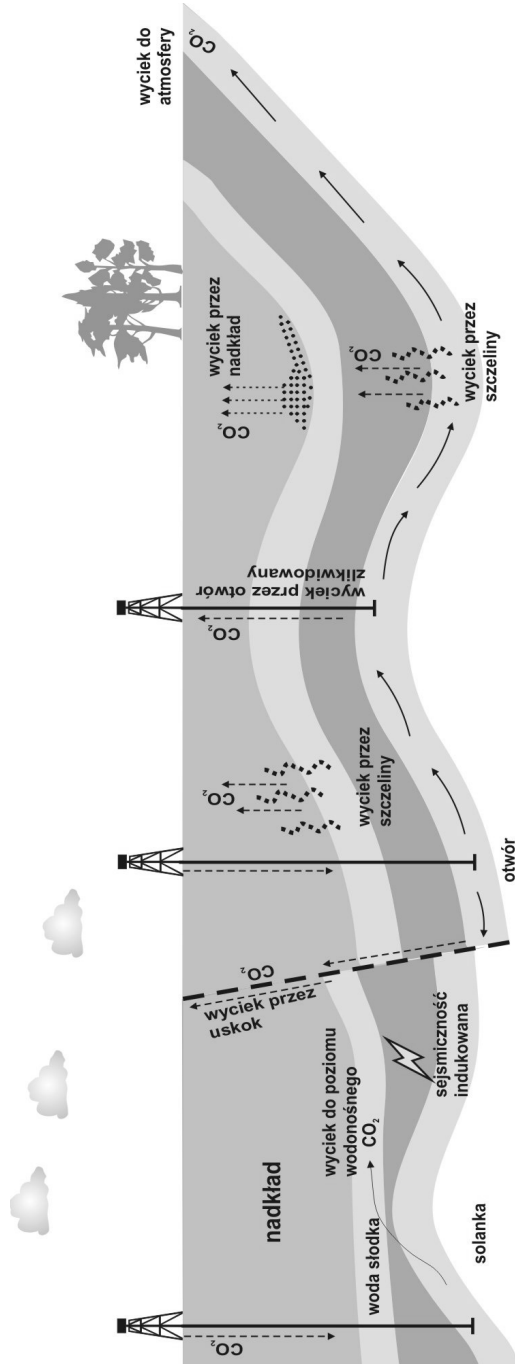
Dwutlenek węgla zatłoczony do formacji skalnej potencjalnie może z niej migrować poza miejsce składowania, poprzez skały nadkładu, do atmosfery, określamy to wyciekami. Możliwość wystąpienia i jego wielkość, zależy od wielu czynników: rodzaju struktury, w której prowadzi się składowanie (złoża węglowodorów, poziomy wodonośne czy pokłady węgla), jakości otworów, spójności nadkładu (uszczelnienia) oraz działających mechanizmów pułapkowania.

Po zatłoczeniu CO₂ do struktury geologicznej, początkowo jako faza „wolna”, przemieszcza się on w zbiorniku aż do osiągnięcia spągu nadkładu i jest pułapkowany hydrodynamicznie. Tylko dwutlenek węgla w fazie wolnej może wyciekać ze struktury, w której jest składowany. W trakcie składowania jego część jest trwale unieruchamiana w strukturze przez różne mechanizmy pułapkowania takie jak: rozpuszczanie w płynach złożowych, mineralne wiązanie, gaz rezydualny, absorpcję na węglu. Działanie tych mechanizmów, spośród których najważniejsze jest rozpuszczanie powoduje, że po pewnym czasie w strukturze nie ma już CO₂ w fazie wolnej i wystąpienie wycieku nie jest możliwe. Jednak mechanizmy pułapkowania działają bardzo powoli; jest to czas liczony w setkach lub tysiącach lat.

Najważniejszymi drogami wycieków dwutlenku węgla ze struktur geologicznych są:

- skały nadkładu,
- szczeliny i uskoki,
- drogi wycieku stworzone przez człowieka (sztuczne szczeliny, otwory wiertnicze).

Wycieki dwutlenku węgla poprzez skały nadkładu stanowiące uszczelnienie zbiornika, które są słabo przepuszczalne lub nieprzepuszczalne, o dużej miąższości, mogą być spowodowane różnymi przyczynami. Rozszczelnienie tych skał może nastąpić w wyniku stworzenia nowych szczelin, w wyniku szczelinowania zbiornika, działania dylatacji formacji, zjawisk sejsmicznych. Może również wystąpić zwiększenie przepuszczalności skał nadkładu wywołane poprzez reakcje skał z zatłaczanym CO₂ powodujące np. dehydratację ilów. Rodzajem wycieku jest również dyfuzja CO₂ poprzez nadkład. To zjawisko, chociaż powolne może oddziaływać przez długi czas [3]. Inne potencjalne drogi wycieku z miejsca składowania CO₂ to otwarte uskoki oraz naturalne i sztuczne szczeliny, występujące zarówno w strukturze jak i nadkładzie.



Rys. 2. Ryzyko geologicznego składowania CO₂ (na podst. [3, 7])
Fig. 2. CO₂ underground deposition risk (based on [3, 7])

Spośród wymienionych dróg potencjalnych wycieków CO₂ oprócz otworów wiertniczych, pozostałe drogi ucieczki gazu są naturalne, zależne od budowy geologicznej, dlatego trudniejsze do kontrolowania.

Rodzaj struktury wykorzystanej do składowania CO₂ jest ważnym czynnikiem wpływającym na możliwość wystąpienia wycieków. Złoża węglowodorów są dobrze rozpoznane i uważane za bezpieczne miejsca składowania dwutlenku węgla, ponieważ przez miliony lat zgromadzone były w nich węglowodory. Jednak z tych struktur również mogą następować wycieki poprzez otwory, uszkodzone skały nadkładu, w wyniku przekroczenia najniższego punktu w złożu (*spill point*) lub migracji płynów złożowych poza złożo. Wielkość wycieków CO₂ ze złożów węglowodorów trudno jest ocenić. Na podstawie pomiarów przeprowadzonych na złożu Rangley Weber, do którego zatłacza się dwutlenek węgla w celu zwiększenia wydobycia ropy naftowej, szacowany strumień gazu wydostający się z powrotem do atmosfery jest rzędu 0,01% rocznego zatłaczania [8]. Wycieki z poziomów wodonośnych, w których składowany jest CO₂, mogą następować tymi samymi drogami co ze złożów węglowodorów. Poziomy wodonośne nie są tak dobrze rozpoznane jak złoża węglowodorów, dotyczy to głównie uszczelnienia tych zbiorników. Wycieki mogą następować głównie przez skały nadkładu, uskoki i szczeliny. Ze względu na mniejszą ilość otworów niż na złożach węglowodorów, które są dość gęsto rozwiercone, możliwość wycieków przez otwory jest mniejsza.

4. Zagrożenia środowiskowe związane ze składowaniem CO₂

Dwutlenek węgla w dużych stężeniach może wpływać na ludzi, zwierzęta i ekosystem. Negatywne efekty środowiskowe wywołane wyciekiem składowanego CO₂ można rozpatrywać w skali globalnej i lokalnej. Gaz migrujący ze struktury, w której jest składowany w stronę powierzchni może powodować zmianę jakości wód powierzchniowych i podziemnych, gleb oraz zmiany w ekosystemie (pod)powierzchniowym.

Jeżeli dwutlenek węgla dostanie się do poziomów wód pitnych, to nawet małe jego ilości mogą spowodować zmiany chemizmu i pogorszenie jakości tych wód. Rozpuszczony CO₂ tworzy kwas węglowy zmieniając pH wody i powodując szereg pośrednich efektów takich jak: mobilizacja metali toksycznych, chlorków i siarczków. Może to doprowadzić do zanieczyszczenia wód i niemożności wykorzystywania ich do celów pitnych. Dwutlenek węgla może wpływać również w sposób pośredni na jakość wód podziemnych. Zatłoczony gaz będzie wypierał solankę, która przez uskoki, szczeliny lub otwory będzie migrowała do płytszych poziomów wodonośnych, zwiększając mineralizację zawarty w nich wód (często pitnych) [3, 7].

Zwiększona koncentracja CO₂ w glebie spowoduje zmniejszenie jej pH, niekorzystnie wpłynie na chemizm substancji odżywczych oraz spowoduje mobilizację metali śladowych (IPCC, 2005).

Składowany CO₂ może wpływać na rośliny i zwierzęta, z którymi wejdzie w kontakt. Przewiduje się jego wpływ na mikroorganizmy żyjące w głębi ziemi oraz na rośliny i zwierzęta żyjące w płytszych warstwach ziemi. Wpływ zwiększonej koncentracji CO₂ na mikroorganizmy jest obecnie przedmiotem licznych badań. Wynika z nich, że jest grupa mikroorganizmów, które dobrze rozwijają się przy podwyższonym stężeniu dwutlenku węgla [12]. Wzrost koncentracji CO₂ w powietrzu glebowym wpływa pozytywnie na rośliny ale tylko w ograniczonym zakresie, ponieważ w miejscach gdzie występują duże wycieki CO₂ rośliny wymierają z powodu utrudnienia respiracji w obrębie korzeni [3, 7].

Z globalnego punktu widzenia wycieki CO₂ z miejsc składowania spowodują obniżenie efektywności tego procesu czyli mniejszą redukcję koncentracji tego gazu w atmosferze. Istotnym zagadnieniem jest wielkość wycieków, jaka jest do zaakceptowania ze względu na zapewnienie redukcji emisji. Zwykle zależy ona od wielkości zaplanowanej redukcji i czasu składowania dwutlenku węgla. Przeprowadzono liczne analizy, w których oszacowano akceptowalne wielkości wycieków CO₂ z miejsc składowania. Wynika z nich, że rocznie z miejsca składowania może wyciec od 0,003÷0,1% całkowitej ilości zatłoczonego dwutlenku węgla. Według większości analiz akceptowalna wielkość wycieku nie powinna przekraczać 0,1% [3].

5. Podsumowanie

Ryzyko związane z transportem rurociągami i instalacjami zatłaczającymi CO₂ jest dobrze rozpoznane i może być minimalizowane poprzez zastosowanie odpowiednich technologii redukujących możliwość wystąpienia awarii. Ryzyko związane ze składowaniem dwutlenku węgla jest gorzej rozpoznane, jednak przemysłowe przykłady geologicznego składowania CO₂, magazynowanie gazu ziemnego i inne wskazują, że można je przeprowadzić w sposób bezpieczny. Znane są mechanizmy ryzyka i jego efekty. Problemem są trudności z oceną prawdopodobieństwa wystąpienia zagrożeń i oszacowaniem ich wielkości. Wynika to z tego, że geologiczne składowanie CO₂ to nowa technologia, większość instalacji jest na początkowym etapie rozwoju, a oszacowanie czynników oddziałujących w długim czasie można było wykonać dotychczas jedynie na podstawie badań laboratoryjnych i modelowania.

Potencjał wycieku zależy od działających mechanizmów pułapkowania, jakości otworów i spójności skał nadkładu. Otwory wiertnicze, uskoki i szczeliny są głównymi drogami, przez które następują wycieki CO₂ z miejsca składowania. Wycieki przez skały nadkładu są trudniejsze do kontrolowania niż wycieki przez otwory i uskoki.

Rodzaj struktury wykorzystanej do składowania CO₂ jest ważnym czynnikiem wpływającym na możliwość wystąpienia wycieków. Złoża węglowodorów są dobrze rozpoznane i uważane za bezpieczne miejsca składowania dwutlenku węgla, ponieważ przez miliony lat zgromadzone były w nim węglowodory. Poziomy wodonośne nie są tak dobrze rozpoznane jak złoża węglowodorów, dotyczy to głównie uszczelnienia tych zbiorników. Ryzyko wycieku w przypadku tych struktur będzie występowało, tam gdzie szczelność skał nadkładu nie została potwierdzona.

Ryzyko związane z geologicznym składowaniem CO₂ będzie kluczowym zagadnieniem wpływającym na społeczną akceptację tej technologii oraz na przepisy prawne i standardy technologiczne, stosowane w przemysłowym składowaniu dwutlenku węgla.

Literatura

1. **Bachu S.**: *CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment*. Energy Conversion and Management, 34, 254-273, 2008.
2. **Benson, S.M., Apps, J., Hepple, R., Lippmann, M., Tsang, C.F., Lewis, C.:** *Health, Safety, and Environmental Risk Assessment for Geologic Storage of Carbon Dioxide: Lessons Learned from Industrial and Natural Analogues*. W: Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-6), J. Gale and Y. Kaya (eds.), 243-246, 2003.
3. **Damen K., Faaij A., Turkenburg W.:** *Health, safety and environmental risks of underground CO₂ sequestration – Overview of mechanisms and current knowledge*. Report NWS-E-2003-30, 30 s, 2003.
4. **Holloway S.:** *Safety of the underground disposal of carbon dioxide*. Energy Conversion and Management, 38 (Suppl.), s. S241–S245, 1997.
5. **Holloway S.:** *Underground sequestration of carbon dioxide — a viable greenhouse gas migration option*. W: Proceedings of the 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-5), D.J. Williams, R.A. Durie, P. McMullan, C.A.J. Paulson and A. Smith (eds), CSIRO Publishing, Collingwood, Victoria, Australia, 373-380, 2001.
6. **Holloway S., van der Straaten R.:** *The Joule II project-the underground disposal of carbon dioxide*. Energy Conversion and Management, 1995, 36 (6–9), s. 519–22.
7. **IPCC:** *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. 5 Underground geological storage*. Benson S., Cook P. (red.), Final Draft, <http://www.ipcc.ch/> (luty 2007), 134s, 2005.
8. **Klusman R.:** *Evaluation of leakage potential from a carbon dioxide EOR/sequestration project*. Energy Conversion and Management, 44(12), s. 1921-1940, 2003.
9. **Moberg R., Stewart D.B., Stachniak D.:** *The IEA Weyburn CO₂ Monitoring and Storage Project*. W: Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-6), J. Gale and Y. Kaya (eds.), 219-224, 2003.
10. **Parfomak P.W., Folger P.:** *Carbon Dioxide (CO₂) Pipelines for Carbon Sequestration: Emerging Policy Issues*. CSR Report for Congress, 21 s, 2007.

11. **Tarkowski R., Uliasz-Misiak B.:** *Podziemne składowanie – sposób na dwutlenek węgla.* Przegląd Geologiczny, vol. 55/8, 655-660, 2007.
12. **Uliasz-Misiak B., Barabasz W., Frączek K., Grzyb J., Królik W., Tarkowski R.:** *Badania mikrobiologiczne wycieków CO₂ w rejonie Muszyny w celu opracowania metod biomonitoringu.* Studia Rozprawy Monografie, nr 136. Kraków, 65 s, 2006.

Risk of CO₂ Geological Storage

Abstract

Geological storage of CO₂ is carried out in three stages: capture, transport and injection and its storage. The human and environmental threats result from large, uncontrolled amounts of carbon dioxide reaching the atmosphere. CO₂ transport risk (f. ex.: pipelines) and thronging (surface and deep-seated equipment of boreholes) is well recognized and may be minimized by the use of suitable technologies decreasing the possibility of failure. The process of carbon dioxide storage is complex and that is why the evaluation of probability of involved threats occurrence and their scale estimation is difficult and dependent on many factors, such as the trapping mechanisms, boreholes quality and cohesion of overburden rocks. Drills, faults and fractures are the main paths where CO₂ escape from storage site may occur. Risk minimizing is implemented through monitoring carried out while storage and after its completion. The risk connected with geological storage of CO₂ is the key issue influencing the social approval of this technology and legal regulations as well as technological standards applied in industrial storage of carbon dioxide.

Carbon dioxide in large concentrations can influence people, animals and ecosystem. Negative environmental effects caused by effluent of stored CO₂ may be considered in the global and local scale. Gas migrating from the structure in which it is stored towards the surface can cause change of quality of superficial and underground waters, soils and changes surface and subsurface ecosystems.

If carbon dioxide will get to level of drinking waters, then even its small quantities can change of chemism and deterioration of quality of these waters. Dissolved CO₂ creates carbon acid, changing pH of water and causing sequence of indirect effects such as: mobility of toxic metals, chlorides and sulfides.

Increased concentration of CO₂ in soil will cause decrease of its pH, will influence negatively chemism of nutritious substances and will cause mobility of trace metals (IPCC, 2005).

Stored CO₂ can influence plants and animals. Its influence on microorganisms living deep in the ground and on plants and animals living in shallow layers of the ground is anticipated. Influence of increased CO₂ concentration on microorganisms is subject of many investigations at present. Results show that there is a group of microorganisms which develop well at increased concentration of carbon dioxide [12].

Wykorzystanie odpadów przemysłowych do budowy i umacniania wałów przeciwpowodziowych

*Piotr Filipowicz, Magdalena Borys
Instytut Melioracji i Użytków Zielonych, Falenty*

1. Wprowadzenie

Materiały odpadowe produkowane przez przemysł są coraz częściej wykorzystywane w budownictwie zamiast gruntów naturalnych. Znaczna część odpadów powęglowych pozostających po wydobyciu węgla kamiennego jest wykorzystywana do preparowania tzw. podsadzki wyrobisk kopalnianych podziemnych, utylizacji hałd węglowych w ramach technologii odzysku węgla i surowca do wytwarzania prefabrykatów betonowych, czyli technologii HAL-DEX [6, 7, 8], wykorzystywana do rekultywacji wyrobisk odkrywkowych po kruszywach, budowy i remontu dróg lokalnych, do budowy i modernizacji корпусów nasypów wodno-melioracyjnych, w tym wałów przeciwpowodziowych, ogroblowań kanałów i zbiorników wodnych oraz produkcji materiałów budowlanych. W budownictwie do tych samych celów co odpady powęglowe wykorzystuje się z podobnymi sukcesami także materiały po przetworzeniu zanieczyszczonych gruntów naturalnych.

Aby możliwe było wykorzystanie tych materiałów jako gruntu budowlanego konieczna jest wiedza na temat oddziaływania ich na otaczające środowisko, w tym przede wszystkim skład chemiczny materiału oraz odcieków wodnych, a w następnej kolejności konieczne jest rozpoznanie ich parametrów geotechnicznych. Parametry geotechniczne dwóch wybranych rodzajów odpadów przemysłowych, które pod względem składu chemicznego nie stwarzają zagrożenia dla środowiska w przypadku ich wbudowania w korpusy nasypów okresowo piętrzących wodę, jakimi są wały przeciwpowodziowe, stanowią przedmiot niniejszego artykułu.

2. Charakterystyka materiału i metodyka badań

Badania prowadzono dla prób odpadów powęglowych z Lubelskiego Zagłębia Węglowego, pochodzących z hałdy kopalni węgla kamiennego „Bogdanka” o różnym okresie ich składowania tj. świeżych dostarczonych prosto z kopalni oraz wieloletnich leżakujących na hałdzie przez okres 5-ciu i 7-miu lat, oraz dwóch materiałów (oznaczonych jako MI i MII) wytworzonych z refulatu pochodzącego z dna kanału szczecińskiego przetworzonego zgodnie z technologią Hegemanna. Dla materiałów tych wykonano analizę porównawczą zakresu zmienności składu granulometrycznego, wilgotności optymalnej, maksymalnej gęstości objętościowej szkieletu gruntowego, kąta tarcia wewnętrzznego, spójności i współczynnika filtracji.

Skład granulometryczny określano metodą sitową po wstępnym namoczeniu próbki odpadów, powodującym odklejenie się cząstek, należących do frakcji pyłowej i ilowej od cząstek grubszych [9]. Dla wypłukanych drobnych cząstek o średnicy poniżej 0,063 mm wykonano analizę areometryczną dla prób przetworzonego refulatu.

Parametry zagęszczania badano w aparacie Proctora metodą II wg PN-88/B-04481, tj. z zastosowaniem dużego cylindra i ciężkiego ubijaka oraz jednostkowej pracy zagęszczania wynoszącej $0,59 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ badanych odpadów. Badania wykonywano dla próbek o pełnym składzie uziarnienia, z wyjątkiem kilku próbek odpadów powęglowych, z których usunięto pojedyncze cząstki o średnicy ponad 40,0 mm. Badania wykonywano za każdym razem na nowych próbkach odpadów.

Wytrzymałość na ścinanie badano z zastosowaniem aparatu bezpośredniego ścinania, który był wyposażony w skrzynkę o wymiarach 120x120x60 mm. Próbki odpadów doprowadzano do wilgotności optymalnej, którą określono w badaniu aparatem Proctora metodą II, a następnie zagęszczano je bezpośrednio w skrzyneczce aparatu, poprzez ubijanie ręczne w 3 warstwach, tak aby uzyskać wskaźnik zagęszczenia wynoszący około 0,92. Badanie wykonywano każdorazowo dla próbek przygotowywanych od początku z nowego materiału.

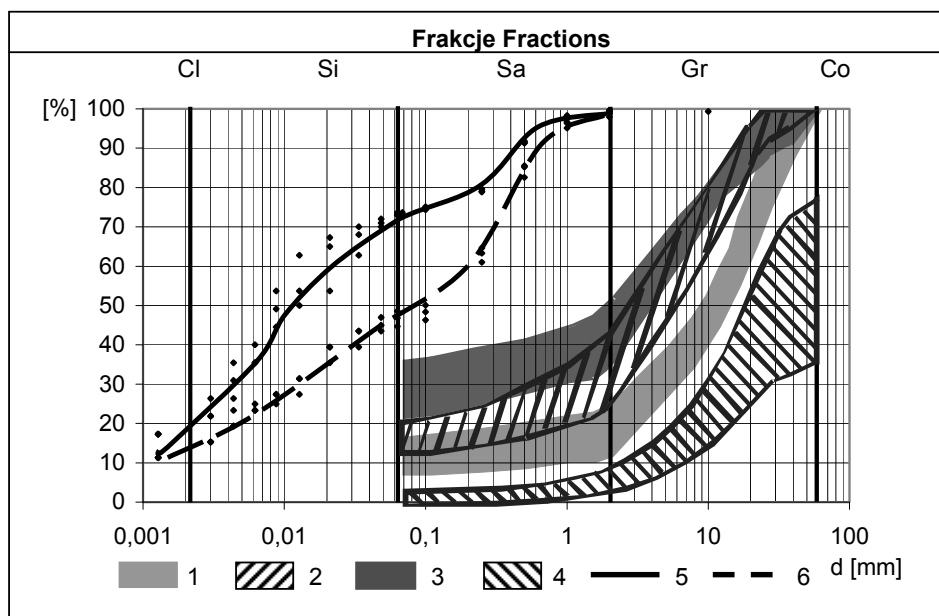
Współczynniki filtracji określono w laboratorium w cylindrach filtracyjnych, dla próbek o wysokości 150 mm i średnicy 139 mm. Przed badaniem filtracji próbki doprowadzono do wilgotności zbliżonej do wilgotności optymalnej, a następnie zagęszczano je w cylindrach filtracyjnych do uzyskania wartości wskaźnika zagęszczenia $I_s \geq 0,92$. Dla tak przygotowanych próbek współczynnik filtracji oznaczano poprzez zadanie przepływu wody od góry do dołu próbki przy zmiennym spadku hydraulicznym, a odczyty prowadzono w kilku powtórzeniach po uzyskaniu pełnego nasycenia próbki wodą i ustabilizowaniu się przepływu wody przez próbkę.

3. Wyniki badań i dyskusja

Analiza uziarnienia odpadów powęglowych z Lubelskiego Zagłębia Węglowego pozwoliła zauważyć wyraźny wpływ długości okresu składowania odpadów powęglowych na hałdzie na otrzymane wyniki (rys. 1). Stwierdzono, że im starsze są odpady tym zawierają coraz mniej cząstek grubych i więcej cząstek drobnych. We wszystkich przebadanych próbkach frakcja żwirowa zajmowała największą część i wynosiła - od 73 do 86% w odpadach świeżych, od 58 do 77% w odpadach 5-letnich oraz od 51 do 67% w odpadach 7-letnich. Frakcja kamienista, czyli cząstki o średnicy powyżej 63 mm, w badanych próbkach odpadów świeżych i wieloletnich nie występowały. Frakcja piaskowa wynosiła - od 6 do 10% w odpadach świeżych, od 13 do 23% w odpadach 5-letnich oraz od 14 do 19% w odpadach 7-letnich. Udział frakcji pyłowej w próbkach odpadów świeżych dochodził do 18%, w odpadach 5-letnich wynosił od 11 - 19% a 7-letnich od 19 - 34% [3]. Uziarnienie odpadów powęglowych pod względem procentowej zawartości poszczególnych frakcji sklasyfikowano wg tablicy NA.1 w normie PN-EN ISO 14688-2:2006 dla prób świeżych jako żwir (Gr), dla prób 5 - letnich jako żwir przechodzący w żwir pylasty (Gr / siGr) a próby 7 - letnie jako żwir pylasty (siGr).

Odpady powęglowe z Lubelskiego Zagłębia Węglowego w porównaniu do odpadów z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego zawierają zdecydowanie mniej grubych cząstek i więcej cząstek drobnych, co można zauważyć na podstawie zakresu uziarnienia odpadów powęglowych z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego przedstawionego na rysunku 1 [11, 12].

Uzyskane wyniki analizy sitowej i areometrycznej dla prób nowych materiałów powstałych z przetworzonego refulatu przedstawiono w postaci uśrednionej krzywej uziarnienia po 3 powtórzeniach na rysunku 1 osobno dla prób MI i MII. Analiza granulometryczna wykazała, że w próbach materiału nazwanego MI przeważała frakcja pyłowa, której zawartość wynosiła 52–54,6%. Zawartości pozostałych frakcji wynosiły: frakcji ilowej 19–21%, frakcji piaskowej 26–26,5%, a frakcji żwirowej do 0,5%. W próbach materiału MII przeważała frakcja piaskowa, której zawartość wynosiła 50,2–53,2%. Zawartości pozostałych frakcji wynosiły dla frakcji ilowej około 13%, frakcji pyłowej 31,7–35,6%, a frakcji żwirowej 1,1–2,1%. Uziarnienie obydwu badanych próbek nowego materiału pod względem procentowej zawartości poszczególnych frakcji sklasyfikowano wg tablicy NA.1 w normie PN-EN ISO 14688-2:2006 jako glinę ilastą (sasiCl).



Rys. 1. Skład granulometryczny odpadów przemysłowych: 1 – odpady powęglowe świeże z Lubelskiego Zagłębia Węglowego, 2 – 5 letnie odpady powęglowe z Lubelskiego Zagłębia Węglowego, 3 – 7 letnie odpady powęglowe z Lubelskiego Zagłębia Węglowego, 4 – odpady powęglowe świeże z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego [11], 5 – materiał MI wytworzony z refulatu pochodzącego z dna kanału szczecińskiego przetworzonego zgodnie z technologią Hegemanna, 6 – materiał MII wytworzony z refulatu pochodzącego z dna kanału szczecińskiego przetworzonego zgodnie z technologią Hegemanna.

Fig. 1. Grain size distribution of industrial waste: 1 – Fresh coal mine wastes from Lublin Coal Basin, 2 – 5 years old coal mine wastes from Lublin Coal Basin, 3 – 7 years old coal mine wastes from Lublin Coal Basin, 4 – Fresh coal mine wastes from Upper Silesia Coal Basin [Skarzyńska 1997], 5 – New material MI originated from sediments dredged out of the Szczecin Channel and processed according to Hegemann's technology, 6 – New material MII originated from sediments dredged out of the Szczecin Channel and processed according to Hegemann's technology.

Wartości wilgotności optymalnej i maksymalnej gęstości objętościowej szkieletu gruntowego dla badanych odpadów przemysłowych zamieszczono w tabeli 1 i porównano je z wartościami prezentowanymi w literaturze dla odpadów powęglowych z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego [11, 12]. Dla badanych odpadów powęglowych wieloletnich stwierdzono wyraźną tendencję

spadkową wartości maksymalnej gęstości objętościowej szkieletu gruntowego i rosnącą wilgotności optymalnej w porównaniu z odpadami świeżymi (tabela 1). Wilgotność optymalna badanych odpadów zwiększyła się średnio o 2% dla tych odpadów po 5 latach składowania na hałdzie i o około 4% dla materiału po 7 latach składowania. Maksymalna gęstość objętościowa szkieletu gruntowego zmniejszyła się od wartości wynoszącej około $1,835 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ w odpadach świeżych do wartości równej $1,730 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ w odpadach 5-letnich i do wartości $1,685 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ w odpadach 7-letnich.

Tabela 1. Parametry zagęszczania badanych prób MI i MII
Table 1. Compacting parameters of tested samples MI and MII

Rodzaj odpadów przemysłowych <i>Type of industrial wastes</i>	Wilgotność optymalna <i>Optimal moisture content, %</i>	Max gęstość objętościowa szkieletu gruntowego <i>Maximum dry density of solid particles, $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$</i>
Przetworzony refulat MI <i>New material originating from processed sediments MI</i>	40-44	1,168-1,200
Przetworzony refulat MII <i>New material originating from processed sediments MII</i>	28-29	1,442-1,457
Odpady powęglowe świeże LZW <i>Fresh coal mine wastes LZW</i>	11-13	1,790-1,950
Odpady powęglowe 5 – letnie LZW <i>5 years old coal mine wastes LZW</i>	11-14	1,690-1,751
Odpady powęglowe 7 – letnie LZW <i>7 years old coal mine wastes LZW</i>	15-19	1,640-1,710
Odpady powęglowe świeże GZW ¹ <i>Fresh coal mine wastes GZW¹</i>	7-12	1,700-1,900
Odpady powęglowe wieloletnie GZW ¹ <i>Coal mine wastes stored for several years GZW¹</i>	8-19	1,200-2,000

– Skarżyńska 1997

¹ – Skarżyńska 1997

Dla odpadów powęglowych z GZW Skarżyńska [11, 12] zaobserwowała podobnie tendencje wzrostowe dla wilgotności optymalnej tj. od wartości w zakresie pomiędzy 7 a 12% dla odpadów świeżych do 11-19% dla materiału wieloletniego. Maksymalna gęstość objętościowa szkieletu gruntowego zawierała się w zakresie od $1,7 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ do $1,9 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ w odpadach świeżych, natomiast w odpadach wieloletnich wynosiła od $1,2 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ do $2,0 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Dla badanych prób z przetworzonego refulatu zaobserwowano większe wartości wilgotności optymalnej, wynoszące od 40 do 44% dla prób MI i od 28 do 29% dla prób MII, w porównaniu do prób odpadów powęglowych. Materiał ten charakteryzował się natomiast niższymi wartościami maksymalnej gęstości objętościowej szkieletu gruntowego w porównaniu z badanymi próbami odpadów powęglowych.

Obliczone wartości kąta tarcia wewnętrznego i spójności odpadów powęglowych świeżych i wieloletnich potwierdziły, że wraz z postępującym procesem wietrzenia zmniejsza się wartość ich kąta tarcia wewnętrznego, natomiast spójności zwiększa (tabela 2). Zaobserwowane zmiany wartości parametrów wytrzymałościowych nastąpiły na skutek rozpadu grubych cząstek na drobniejsze. Grube ostrokrawędziste cząstki znajdujące się w odpadach powęglowych świeżych, klinując się, powodują występowanie dużych wartości kąta tarcia wewnętrznego. W odpadach wieloletnich grube cząstki o kształcie ostrokrawędzistym występują rzadko, dlatego obserwujemy mniejsze wartości kąta tarcia wewnętrznego. Większa spójność odpadów powęglowych wieloletnich w porównaniu ze świeżymi spowodowana jest dużym udziałem frakcji drobnych głównie pyłowej i ilowej.

Tendencje zmiany parametrów wytrzymałościowych odpadów z Lubelskiego Zagłębia Węglowego są podobne do prezentowanych w literaturze w odniesieniu do odpadów pochodzących z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. W zależności od długości okresu składowania na hałdzie wartość kąta tarcia wewnętrznego odpadów pochodzących z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego może zmniejszyć się nawet o około 20° , natomiast różnica wartości spójności między odpadami świeżymi a wieloletnimi może wynieść około 50 kPa, a nawet więcej [4, 5, 11].

Badane próby przetworzonego refulatu zawierały około 50% i więcej cząstek drobnych poniżej 0,02 mm stąd, zarówno próby MI jak i MII charakteryzowały się wysokimi wartościami spójności (MI $>55\text{kPa}$ i MII $>36\text{kPa}$), wyższą niż naturalne grunty spoiste o podobnym uziarnieniu. Wartości kąta tarcia wewnętrznego nie przekraczały 26° dla prób MI i 33° dla prób MII. Wartości kąta tarcia wewnętrznego dla przetworzonego refulatu były zdecydowanie mniejsze w porównaniu do wartości otrzymanych dla odpadów powęglowych (tabela 2).

Tabela 2. Zakres wartości kąta tarcia wewnętrznego i spójności
Table 2. Range of values of apparent angle of internal friction and cohesion

Rodzaj odpadów przemysłowych <i>Type of industrial wastes</i>	Kąt tarcia wewnętrznego, <i>Apparent angle of internal friction, °</i>	Spójność, <i>Cohesion, kPa</i>
Przetworzony refulat MI <i>New material originating from processed sediments MI</i>	24 - 26	55 - 67
Przetworzony refulat MII <i>New material originating from processed sediments MII</i>	28 - 33	36 - 50
Odpady powęglowe świeże LZW <i>Fresh coal mine wastes LZW</i>	43 - 55	22 - 32
Odpady powęglowe 5 – letnie LZW <i>5 years old coal mine wastes LZW</i>	34 - 35	21 - 35
Odpady powęglowe 7 – letnie LZW <i>7 years old coal mine wastes LZW</i>	27 - 39	25 - 40

Wyniki badań współczynnika filtracji oznaczonego w kilku powtórzeniach odpadów powęglowych z Lubelskiego Zagłębia Węglowego zestawiono w tabeli 3. Badania przepuszczalności wykazały, że współczynnik filtracji odpadów powęglowych zależy od ich czasu składowania na hałdzie [1, 2, 3]. Wartość średnia współczynnika filtracji w próbkach odpadów powęglowych były rzędu $10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ dla odpadów świeżych, natomiast $10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ dla 5-letnich i $10^{-7} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ dla 7-letnich.

Zmniejszenie przepuszczalności odpadów w miarę upływu czasu ich składowania jest związane z rozpadem grubych cząstek na coraz drobniejsze. Próby zawierające dużo grubych cząstek należących do frakcji żwirowej i kamienistej mają większą przepuszczalność, co ma związek z większą porowatością tych próbek. Odpady wieloletnie, zawierające więcej drobnych cząstek niż świeże, charakteryzują się mniejszą przepuszczalnością.

Odpady powęglowe można zaliczyć do materiałów średnio i słabo przepuszczalnych charakteryzujących się współczynnikiem filtracji podobnym do współczynnika notowanego dla gruntów mineralnych, takich jak: piaski drobne, pylaste i gliniaste, zmniejszającym się wraz z upływem czasu składowania odpadów na hałdzie.

Tabela. 3. Współczynnik filtracji badanych odpadów powęglowych z Lubelskiego Zagłębia Węglowego oznaczony w kolumnach filtracyjnych, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

Table. 3. Coefficient of permeability coal mine wastes from Lublin Coal Basin determined in filtration columns, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

Nr powtórzenia <i>Repetition</i>	Świeża <i>Fresh</i>	5-letnie <i>5 years old</i>		7-letnie <i>7 years old</i>	
		Próba 1 <i>Sample 1</i>	Próba 2 <i>Sample 2</i>	Próba 1 <i>Sample 1</i>	Próba 2 <i>Sample 2</i>
1	7,15E-04	1,06E-06	1,62E-05	7,44E-07	4,51E-07
2	6,12E-04	1,94E-06	5,04E-06	1,02E-06	9,56E-07
3	6,23E-04	1,62E-06	3,62E-06	7,63E-07	3,08E-07
Wartość średnia <i>Mean value</i>	6,50E-04	1,54E-06	8,29E-06	8,42E-07	5,72E-07

Współczynniki filtracji oznaczone w kolumnach filtracyjnych dla dwóch rodzajów nowych materiałów powstałych z przetworzonego refulatu wynosiły odpowiednio dla prób MI około $10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, a dla prób MII od 10^{-5} do $10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, przy czym nie stwierdzono istotnego wpływu czasu na uzyskiwane w kolejnych powtórzeniach wartości przepływu filtracyjnego (tabela 4). Wartości współczynników filtracji materiałów MI i MII zawierały się w granicach, jakimi charakteryzują się słabo przepuszczalne grunty drobnoziarniste, w tym piaski zapyłone i gliny ilaste.

Tabela 4. Wartości współczynnika filtracji w próbach materiałów MI i MII wytworzonych z refulatu zagęszczonych do wskaźnika zagęszczenia 0,92, wykonane w 3 powtórzeniach w kolejnych dniach, $m \cdot s^{-1}$

Table 4. Coefficients of permeability for samples of materials MI and MII made of dredged sediments compacted to the index of compaction = 0.92 made in three repetitions on consecutive days, $m \cdot s^{-1}$

Rodzaj materiału <i>Material</i>	Współczynnik filtracji w $m \cdot s^{-1}$, wyznaczony w kolejnych dniach: <i>Permeability coefficients in $m \cdot s^{-1}$ determined on consecutive days:</i>								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
MI	8,33E-05	4,37E-05	3,61E-05	1,86E-05	3,21E-05	3,45E-05	5,42E-05	6,22E-05	6,22E-05
	5,57E-05	5,11E-05	5,31E-05	5,22E-05	3,05E-05	2,97E-05	4,45E-05	4,42E-05	3,80E-05
	5,30E-05	5,13E-05	4,58E-05	4,00E-05	3,46E-05	3,81E-05	3,46E-05	3,28E-05	3,11E-05
Średnia <i>Mean</i>	6,40E-05	4,87E-05	4,50E-05	3,69E-05	3,24E-05	3,41E-05	4,44E-05	4,64E-05	4,38E-05
MII	4,75E-05	9,77E-05	4,36E-05	4,40E-05	5,02E-05	4,15E-05	4,13E-05	3,91E-05	4,03E-05
	1,96E-05	1,89E-05	1,66E-05	1,30E-05	9,32E-06	8,31E-06	7,71E-06	6,77E-06	6,40E-06
	2,94E-05	2,99E-05	3,04E-05	2,99E-05	2,52E-05	2,92E-05	2,90E-05	2,25E-05	2,07E-05
Średnia <i>Mean</i>	3,22E-05	4,88E-05	3,02E-05	2,90E-05	2,82E-05	2,63E-05	2,60E-05	2,28E-05	2,25E-05

4. Podsumowanie

Uzyskane wyniki pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków dotyczących składu granulometrycznego i właściwości filtracyjnych odpadów przemysłowych pod kątem ich zagospodarowania w budownictwie hydrotechnicznym:

1. Uziarnienie badanych odpadów powęglowych zależy od długości okresu składowania na hałdzie. W starszych próbkach udział frakcji żwirowej i kamienistej jest znacznie mniejszy niż w świeżych, więcej znajduje się w nich cząstek należących do frakcji piaskowej, pyłowej i ilowej. We wszystkich przebadanych próbach odpadów powęglowych frakcja żwirowa zajmowała największą część i pod tym względem odpady te podobne są do żwiru i żwiru pylastego.
2. Analiza granulometryczna prób nowych materiałów powstałych po przetworzeniu refulatu pozwoliła stwierdzić, że pod względem procentowej zawartości poszczególnych frakcji odpowiadają one glinom ilastym. Próby MI zawierały najwięcej cząstek należących do frakcji pyłowej, natomiast próby MII cząstek należących do frakcji piaskowej.
3. W badanych odpadach powęglowych zaobserwowano tendencję spadkową maksymalnej gęstości objętościowej szkieletu gruntowego oraz rosnącą wilgotności optymalnej i naturalnej wraz z długością okresu ich składowania na hałdzie. Natomiast próby przetworzonego refulatu charakteryzowały się najmniejszymi wartościami maksymalnej gęstości objętościowej szkieletu gruntowego.
4. Badane odpady powęgłowe i przetworzony refulat charakteryzowały się wysokimi wartościami spójności, wyższą niż naturalne grunty spoiste o podobnym uziarnieniu. Zaobserwowane wraz z upływem czasu składowania odpadów powęglowych na hałdzie zmniejszenie się wartości kąta tarcia wewnętrznego i zwiększenie spójności związane jest z rozpadem grubych cząstek na drobne.
5. Badane odpady zarówno powęgłowe jak i przetworzony refulat można zaliczyć do materiałów średnio i słabo przepuszczalnych charakteryzujących się współczynnikiem filtracji podobnym do współczynnika notowanego dla gruntów mineralnych, takich jak: piaski drobne, pylaste i gliniaste oraz piaski zapyłone i gliny ilaste, w przypadku odpadów powęglowych obserwujemy zmniejszenie się ich przepuszczalności wraz z upływem czasu składowania na hałdzie.
6. Pomimo znacznego zróżnicowania pod względem zawartości procentowej poszczególnych cząstek wśród badanych odpadów przemysłowych, charakteryzują się one bardzo podobnym współczynnikiem filtracji. Największy, a tym samym najbardziej niekorzystny, wynik zanotowano dla odpadów powęglowych świeżych i nowego materiału MI, a był on rzędu 10^{-4} – 10^{-5} m·s⁻¹. Odpady

powęglowe wieloletnie cechowały się mniejszym współczynnikiem filtracji wynoszącym 10^{-6} – 10^{-7} m·s⁻¹.

7. Biorąc pod uwagę wartości parametrów geotechnicznych opisanych w niniejszym artykule odpadów przemysłowych można stwierdzić, że spełniają one podstawowe kryteria umożliwiające ich wykorzystanie do budowy wałów przeciwpowodziowych w zastępstwie gruntów naturalnych.

Literatura

1. **Borys M., Filipowicz P.:** Geotechnical parameters of mine wastes from The Lubelskie Coal Basin as a material for hydrotechnical embankments – Journal of Water and Land Development, No. 8, s.163-170, Falenty 2004.
2. **Filipowicz P., Borys M.:** Geotechnical properties of mining wastes and their utilization in civil engineering – rozdział w monografii pt.: „Problematic soils”, Eastern Mediterranean University Press 2005, volume 1, s. 259-267., Famagusta, Północny Cypr 2005.
3. **Filipowicz P.:** Wpływ czynników środowiskowych na parametry geotechniczne odpadów powęglowych w aspekcie ich zastosowania do budowy nasypów wodnomelioracyjnych. Rozprawa doktorska, Instytut Melioracji i Użytków Zielonych w Falentach, s. 195, Falenty 2006.
4. **Kawalec B.:** Metody empiryczne ustalania wartości kątów tarcia wewnętrznego materiałów gruboziarnistych. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria: Budownictwo z. 40, s. 33-41, 1976.
5. **Krzyk P.:** Wpływ czasu składowania na zmianę wybranych parametrów geotechnicznych nie przepalonych odpadów powęglowych Kopalni Anna. Przegląd Naukowy Wydziału Inżynierii i Kształtowania Środowiska Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, z. 20, s. 41-53, Warszawa 2001.
6. **Piecuch T., Opielka J.:** Techniczno-ekonomiczna analiza pracy zakładów utylizacji hałd. BIULETYN S.I.T.G. Informacja Techniczno-Ekonomiczna Jaworznicko-Mikołowskiego Zjednoczenia Przemysłu Węglowego. Zeszyt nr 4, s. 37-47, 1973.
7. **Piecuch T., Opielka J.:** Możliwość a celowość utylizacji hałd Jaworznicko-Mikołowskiego Zjednoczenia Przemysłu Węglowego. BIULETYN S.I.T.G. Informacja Techniczno-Ekonomiczna Jaworznicko-Mikołowskiego Zjednoczenia Przemysłu Węglowego. Zeszyt nr 2, s. 69-78, sierpień 1974.
8. **Piecuch T.:** Utylizacja odpadów przemysłowych. Wydawnictwo Politechniki Koszalińskiej. Wyd. I-e rok 1996, Wyd. II-e rok 2000.
9. PN-88/B-04481: Grunty budowlane. Badanie próbek gruntu.
10. PN-EN ISO 14688-2:2006 Badania geotechniczne. Oznaczanie i klasyfikowanie gruntów. Część 2: Zasady klasyfikowania.
11. **Skarżyńska K. M.:** Odpady powęglowe i ich zastosowanie w inżynierii lądowej i wodnej. Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Krakowie, s. 199, Kraków 1997.
12. **Skarżyńska K. M., Burda H., Kozielska-Sroka E., Michalski P.:** Laboratory and site investigations on weathering of coal mining wastes as a fill material in earth structures. W: Reclamation, treatment and utilization of coal mining wastes. Pr. zbior. Red. A.K.M. Rainbow. Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. B.V. s. 179–195, Amsterdam 1987.

Application of Industrial Waste for Construction and Modernisation of Flood Control Embankments

Abstract

Waste materials from industry are more and more often used for building purposes instead of natural soils. Large amounts of coal mine wastes are used to restore opencast aggregate mines, to build or rebuild local roads, to build or modernise the bodies of embankments including flood embankments, dikes around channels and water reservoirs and to produce building materials. Dust-slag compound, aggregates based on coal mine wastes and materials produced after processing contaminated soils are also used for these purposes.

Understanding environmental impact and knowledge of chemical composition of these materials and their water eluates and finally their geotechnical parameters are necessary to use them as building grounds. Grain size distribution, maximum dry density of solid particles, optimal moisture content, shear strength of soil and coefficient of permeability have been tested to utilise these materials in hydrotechnical constructions e.g. when building flood embankments.

Performed analysis of grain size distribution in mine wastes from Lublin Coal Mine revealed a clear effect of the storage time on obtained results. The older were the wastes the less coarse and the more fine particles they contained. Grain size distribution analysis for new materials originating from processed sediments showed that silt fraction dominated (52 - 54.6%) in MI sample and MII samples were dominated by sand fraction (50.2 - 53.2%). Grain size distribution of both samples based on percent content of particular fractions was classified as clayey loam (sasiCl).

Maximum dry density of solid particles decreases and optimal moisture content increases with the time of storage of mine wastes in a heap. The values of optimum moisture content and maximum dry density of solid particles measured for sediment samples MI and MII markedly differed from the values obtained for samples of mine wastes. Optimum moisture content of processed sediments was higher by at least 12% (maximum by 33%) than the optimum moisture content of fresh and stored mine wastes. Maximum dry density of solid particles of the MI samples was lower by $0.651 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ and $0.385 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ for the MII samples than that of fresh mine wastes.

Both waste materials were characterised by high angle of internal friction (24° - 55°) and high cohesion (21-67kPa), higher than natural compact grounds of similar grain size distribution.

Analysed coal mine wastes may be classified as moderately and poorly permeable. Their coefficient of permeability is similar to that of mineral soils like fine, silted and loamy sands. The coefficient decreases with the time of their storage on a stockpile. New materials obtained after processing dredged sediments showed coefficient of permeability c. $10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (sample MI) or between 10^{-5} and $10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (sample MII). These values fall within the range typical for poorly permeable fine-grained soils like silted sands and clayey loams.

Antropogeniczne wzbogacenie w metale ciężkie gleb obszarów zalewowych na terenie miasta Opola

*Izabella Pisarek
Uniwersytet Opolski*

1. Wstęp

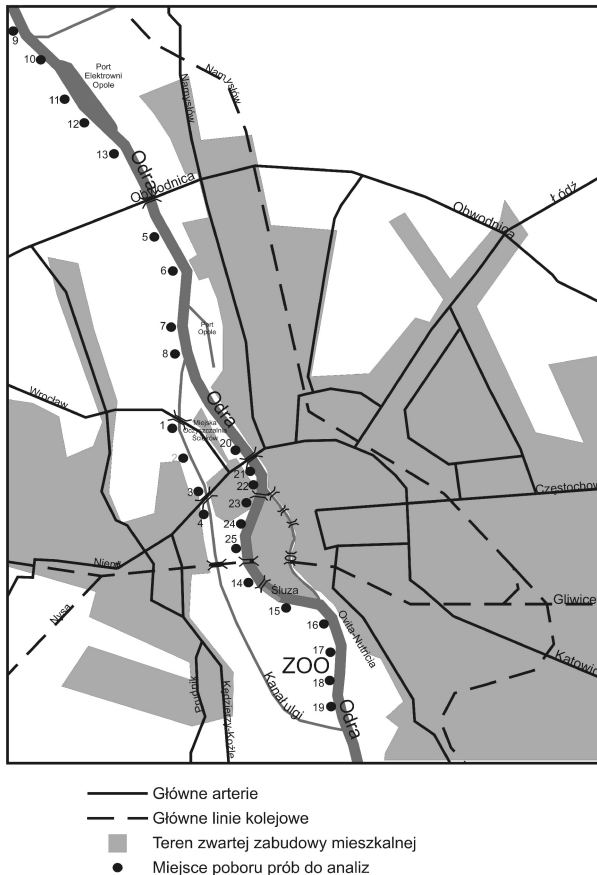
Według niektórych autorów [Ilnicki i in. 2001, Skorbiłowicz 2006] pogorszenie jakości powierzchniowych wód płynących jest powodowane przede wszystkim przez zanieczyszczenia punktowe i powierzchniowe, w tym pochodzące z terenów rolnych i leśnych. Jednocześnie za główną przyczynę zanieczyszczenia metalami ciężkimi osadów aluwialnych miast są uważane emisje pochodzące ze środków transportu, komunikacji, zakładów przemysłowych oraz odprowadzane do rzek niedostatecznie oczyszczone ścieki komunalno - przemysłowe (zanieczyszczenia punktowe) [Lewandowski i in. 1998, Kabata-Pendias, Pendias 1999]. W dolinach rzecznych – terenach zalewowych, równocześnie z procesem aluwialnym zachodzi proces darniowy sprzyjający akumulacji masy organicznej. Ilość i skład jakościowy organicznych koloidów glebowych odgrywa istotną rolę w procesach przemieszczania, immobilizacji i transformacji metali ciężkich. Wytworzone z osadów aluwialnych zadarnione gleby, położone między wałami przeciwpowodziowymi na terenie miasta Opola narażone są nie tylko na zanieczyszczenia punktowe (komunikacyjne i przemysłowe), ale także na skażenia powodowane corocznymi wylewami powodziowymi, które są nośnikiem osadów o wysokiej koncentracji metali ciężkich, których źródłem są także zanieczyszczenia powierzchniowe.

Celem pracy było określenie stopnia wzbogacenia w metale ciężkie gleb terenów zalewowych rzeki Odry występujących na terenie miasta Opola.

2. Obiekty i metodyka badań

Obiektami badań było 25 profili gleb aluwialnych zlokalizowanych wzdłuż lewego brzegu Odry i kanału Ulgi w granicach administracyjnych miasta Opola (rys. 1). Próbkę glebową pobrano z reprezentatywnych miejsc analizowanego terenu, z uwzględnieniem stopnia narażenia gleb na działanie presji czynnika antropogenicznego:

- gleby o potencjalnie niskim poziomie skażenia antropogenicznego (teren Wyspy Bolko, obszary zalewowe dzielnicy Zakrzów): gleby oznaczone nr 5, 6, 7, 8, 14, 15, 16, 17, 18, 19;
- tereny wokół uczęszczanych dróg i mostów (potencjalnie wysokie zagrożenie skażeniem antropogenicznym): gleby oznaczone nr 1, 2, 3, 4, 9, 10, 11, 12, 13, 20, 21, 22, 23, 24, 25.



Rys. 1. Lokalizacja terenu badań

Fig. 1. Location of investigated area

Z terenów objętych badaniami pobrano średnie próbki glebowe (z powierzchni 2 m²) z warstwy 0÷20 cm. W próbkach glebowych oznaczono ich podstawowe właściwości fizyko-chemiczne i zawartość ogólną pierwiastków śladowych. Skład granulometryczny oznaczono metodą areometryczną Casagrandea w modyfikacji Prószyńskiego, pH – potencjometrycznie w zawiesinie roztworu 1 mol·dm⁻³ KCl, zawartość węgla utleniającego metodą Tiurina. Kwasowość hydrolityczną (Hh) i kationy wymienne (S) – Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺ - oznaczono metodą Kappena. Dysponując wartościami Hh i S wyliczono pojemność sorpcyjną (T) i stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami (V). Ogólną zawartość metali ciężkich w glebach (Zn, Cu, Pb, Cd) oznaczono metodą AAS po ekstrakcji mieszaniną stężonych kwasów solnego i azotowego.

W celu statystycznej oceny wyników badań obliczono współczynniki korelacji i zmienności. Jednocześnie koncentrację metali ciężkich w badanych glebach porównano z wartościami określającymi tło geochemiczne gleb wg Czarnowskiej [1996].

3. Wyniki i dyskusja

Badane gleby terenów zalewowych wykazywały istotne zróżnicowanie ich składu granulometrycznego (piaski, pyły, gliny) w zależności od miejsca sedymentacji (tabela 1). Analiza składu mechanicznego wskazywała na zmienną zawartość frakcji pyłu (10÷54%), części spławianych (8÷38%) i frakcji łu (1÷32%). Wyrażało się wartościami współczynników zmienności: 36,7% dla frakcji o ϕ 0,05÷0,002 mm, 40,7% dla cząstek < 0,02 mm i 74% dla cząstek < 0,002 mm. Badane gleby zaliczono do mad lekkich (profile 9, 10, 11, 14, 16, 20, 21, 24), średnio-zwężłych (profile 3, 4, 5, 6, 7, 8, 12, 15, 17, 18, 19, 23, 25) i ciężkich (profil 1, 2, 13, 22). Charakter skał macierzystych badanych gleb, związany z gospodarką erozyjno-sedymentacyjną rzeki Odry oraz postępujący proces darniowy wpłynęły na całokształt właściwości fizykochemicznych analizowanych gleb. Ich odczyn, wahał się od 6,3 do 7,3 i nie wykazywał większego zróżnicowania (współczynnik zmienności = 4,9%). Stopień wysycenie kompleksu sorpcyjnego zasadami (V) wynosił ponad 90 %. Zawartość materii organicznej w badanych glebach była wysoka i zróżnicowana w poszczególnych punktach badawczych (10,5÷78,2 g·kg⁻¹). Wysoka zawartość węgla organicznego (średnio 43,4 g·kg⁻¹) w próbkach z wszystkich analizowanych warstw glebowych związana jest z częstymi wylewami rzeki Odry (przykrywającymi warstwy „dawnej” darni) i nanoszeniem namulów zawierających duże ilości shumifikowanej materii organicznej. Procesy te przyczyniają się do nierównomiernego rozmieszczenia materii organicznej w profilu, wyższej jego kumulacji w warstwie środkowej oraz do transportu i przemieszczania związków humusowych i metali ciężkich w profilach badanych gleb, jak wykazano we wcześniejszej pracy [Pisarek, Żarczyńska 2002].

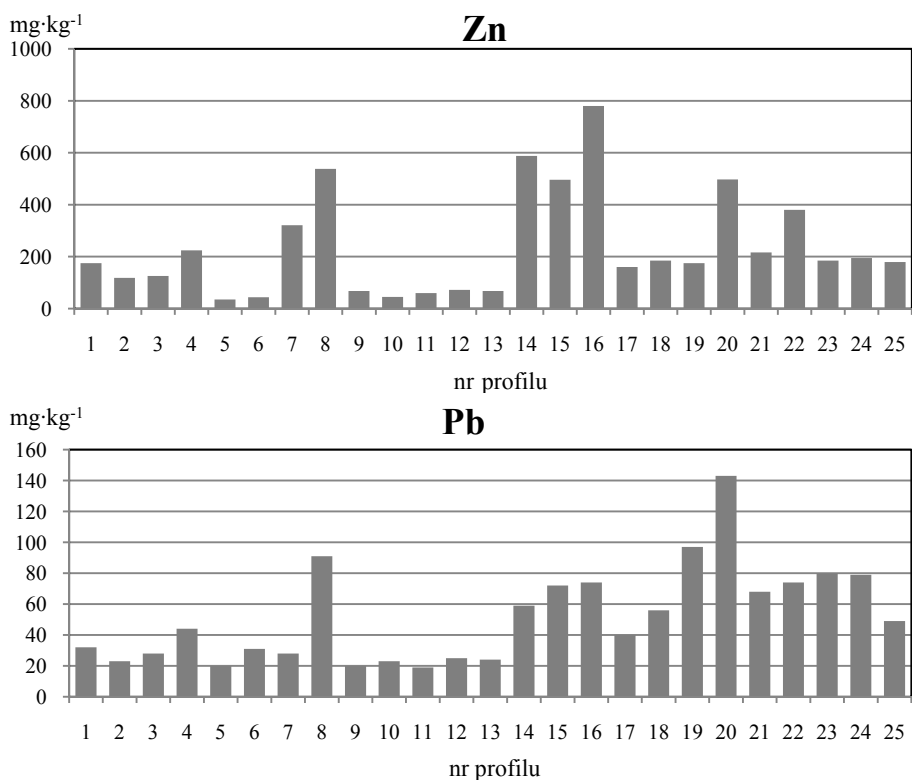
Tabela 1. Niektóre właściwości badanych gleb**Table 1.** Some properties of investigated soils

Nr prof. <i>No of profile</i>	Lokalizacja <i>Location</i>	% zawartość frakcji (o ϕ w mm) <i>Granulometric composition</i>			pH _{KCl}	C _{og.} C _{total} g·kg ⁻¹	T Cmol(+)/kg	V %
		0,05÷0,002	<0,02	<0,002				
		1.	Dzielnica Zaodrze	50				
2.	Dzielnica Zaodrze	48	36	24	7,1	58,9	17,0	96,8
3.	Dzielnica Zaodrze	49	33	30	6,7	60,2	16,4	95,9
4.	Dzielnica Zaodrze	52	34	32	6,4	64,2	20,7	96,1
5.	Dzielnica Zakrzów	36	26	9	7,0	10,5	16,3	95,8
6.	Dzielnica Zakrzów	35	30	11	6,9	12,6	14,5	94,3
7.	Dzielnica Zakrzów	33	20	18	7,1	35,1	18,1	93,5
8.	Dzielnica Zakrzów	30	14	12	7,3	17,2	16,7	96,8
9.	Dzielnica Wróblin	13	8	1	6,9	18,3	11,3	94,3
10.	Dzielnica Wróblin	18	12	2	6,9	13,4	10,9	95,8
11.	Dzielnica Wróblin	22	12	2	7,2	20,5	14,5	96,0
12.	Dzielnica Wróblin	31	27	18	7,0	27,6	16,4	94,1
13.	Dzielnica Wróblin	54	37	14	7,1	28,1	16,3	95,2
14.	Wyspa Bolko	38	15	5	7,1	20,2	19,8	95,1
15.	Wyspa Bolko	49	36	8	7,0	60,8	20,2	94,2
16.	Wyspa Bolko	24	17	6	7,3	50,2	22,3	97,6
17.	Wyspa Bolko	42	20	7	6,4	72,8	27,1	96,2
18.	Wyspa Bolko	34	25	8	6,3	51,2	26,8	93,5
19.	Wyspa Bolko	48	20	6	6,3	56,4	14,8	96,2
20.	Centrum Opola	20	13	9	6,7	19,6	19,8	95,1
21.	Centrum Opola	22	17	8	6,8	75,4	13,6	94,6
22.	Centrum Opola	40	38	10	6,8	62,1	22,2	96,4
23.	Centrum Opola	33	28	6	6,4	54,8	30,2	98,4
24.	Centrum Opola	10	9	8	6,4	78,2	20,6	92,0
25.	Centrum Opola	30	26	10	6,3	52,3	18,6	96,2

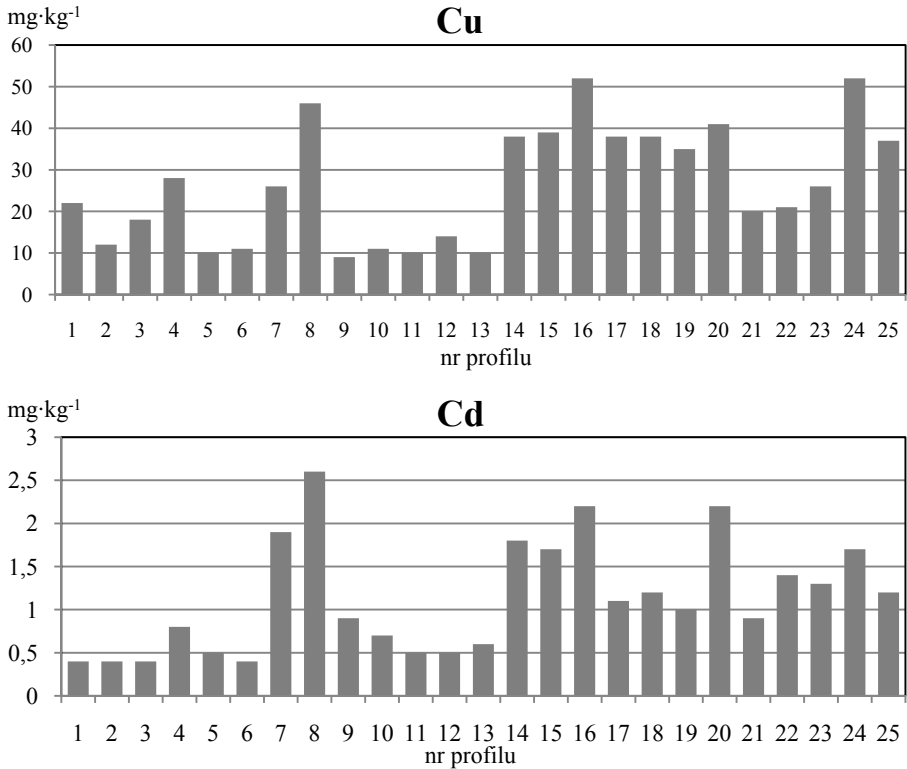
T - pojemność sorpcyjna - *sorption capacity*;V - wysycenie kompleksu sorpcyjnego zasadami - *degree of saturation*

Zawartość i rozmieszczenie metali ciężkich w profilach glebowych uwarunkowane są ilością materii organicznej, właściwościami fizykochemicznymi gleb oraz przebiegiem procesów glebotwórczych. Naturalna zawartość pierwiastków śladowych w glebie zależy przede wszystkim od rodzaju skały macierzystej, będącej ich pierwotnym źródłem [Czarnowska, Bontruk 1995, Gambuś, Grabowski 1996, Kabata-Pendias, Pendias 1999].

W badanych glebach aluwialnych stwierdzono duże zróżnicowanie zawartości metali ciężkich w warstwach powierzchniowych analizowanych gleb (rys. 2). Jest to zapewne wynikiem rozsegregowania osadów transportowanych przez rzekę, oraz depozycji poszczególnych frakcji i zanieczyszczeń w różnych miejscach [Gambuś, Grabowski 1996]. Podobnie jak we wcześniejszych pracach [Pisarek, Żarczyńska 2002], w pracy Drozda i innych [2001], analiza korelacji pomiędzy zawartością C-ogółem i składem granulometrycznym a ilością metali ciężkich nie wykazała istotnych zależności.



Rys. 2. Zawartość metali ciężkich w glebach doliny Odry
Fig. 2. Content of heavy metals in soils of Odra river valley



Rys. 2. cd

Fig. 2. cont.

Zawartość cynku w analizowanych glebach mieściła się w zakresie od 35 do 780 mg·kg⁻¹ i wykazywała najwyższą koncentrację w profilu 16 gdzie osiągnęła wartość wskazującą na 26-krotne wzbogacenie w stosunku do tła geochemicznego (tabela 4). Wskazywało to na wartość zanieczyszczenia mieszczącą się według Kabaty - Pendias i in. [1993] w stopniu średnim (III) podobnie jak w glebach oznaczonych nr 8, 14, 16 (tabela 2). Według tej samej oceny profile 4, 7, 20, 21, 22 wykazywały stopień zanieczyszczenia II (słabe zanieczyszczenie). Natomiast według skali Gorlacha [Gambuś, Grabowski 1996, Gambuś 1997] gleby te były skażone w stopniu niebezpiecznym dla środowiska.

Tabela 2. Klasy zanieczyszczenia gleb według Kabaty-Pendias i in. [1993]
Table 2. Soil contamination classes by Kabata-Pendias et al. [1993]

Metal	Numer profilu/ No of profile																								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Zn	I	I	I	II	0	0	II	III	0	0	I	0	III	II	III	I	I	I	I	II	II	II	I	I	I
Pb	0	0	0	0	0	0	I	I	0	0	0	0	I	I	I	0	I	I	I	II	I	I	I	I	0
Cu	0	0	0	I	0	0	I	I	0	0	0	0	I	I	I	II	I	I	I	I	0	0	I	II	I
Cd	0	0	0	I	0	0	II	II	I	I	0	0	I	II	II	I	I	II	I	II	I	I	I	II	I

Tabela 3. Zakresy ogólnej zawartości metali ciężkich w badanych glebach**Table 3.** Ranges of total heavy metal contents in investigated soils

Zawartość <i>Content</i>	Zn	Cu	Pb	Cd
Średnia <i>Mean</i>	236,76	26,16	51,96	1,132
Minimum	35	9	19	0,4
Maximum	780	52	143	2,6
Współczynnik zmienności <i>Coefficient of variation [%]</i>	84,0	53,1	60,3	57,8

Tabela 4. Stopień wzbogacenia w metale ciężkie badanych gleb w stosunku do tła geochemicznego wg Czarnowskiej [1996]**Table 4.** Degree of enrichment with heavy metals of investigated soils in comparison with geochemical level by Czarnowska [1996]

Nr profilu <i>No of profile</i>	Metal			
	Zn	Pb	Cu	Cd
1.	5,8	3,3	3,1	2,2
2.	3,8	2,3	1,7	2,2
3.	4,2	2,9	2,5	2,2
4.	7,5	4,5	3,9	4,4
5.	1,2	2,0	1,4	2,8
6.	1,5	3,2	1,5	2,2
7.	10,7	2,9	3,7	10,6
8.	17,7	9,3	6,5	12,0
9.	2,3	2,0	1,3	5,0
10.	1,5	2,3	1,5	3,9
11.	2,0	1,9	1,4	2,8
12.	2,4	2,6	2,0	2,8
13.	2,3	2,4	1,4	3,3
14.	19,6	6,0	5,4	10,0
15.	16,5	7,3	5,5	5,6
16.	26,0	7,6	7,3	12,2
17.	5,3	4,1	3,9	6,1
18.	6,2	5,7	5,4	6,7
19.	5,8	9,9	4,9	5,6
20.	1,7	14,6	5,8	12,2
21.	7,2	6,9	2,8	5,0
22.	12,7	7,6	2,9	7,8
23.	6,17	8,2	3,7	7,2
24.	6,5	8,1	7,3	9,4
25.	6,0	5,0	5,2	6,7

Zawartość Pb w analizowanych glebach mieściła się w zakresie zawartości naturalnej (0 stopień), podwyższonej (I stopień) i wskazującej na słabe zanieczyszczenie tym pierwiastkiem (stopień II) – tabela 2. Najwyższą koncentrację ołowiu odnotowano w profilu nr 20 (14,6-krotne wzbogacenie w stosunku do tła geochemicznego). Gleba ta reprezentowała miejsce sedymentacji mieszczące się w centrum miasta. Według skali Gorlacha [Gambuś, Grabowski 1996] wartość ta ($142 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) wskazuje na skażenie niebezpieczne. Zawartość Cu i Cd w analizowanych glebach nie przekroczyła ilości określanych jako niebezpieczne. Spośród nich profil 8 i 16 (rys. 2) charakteryzowały się najwyższą kumulacją Cu i Cd. Wartości te wyniosły odpowiednio dla miedzi wartości 46 i $52 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ wskazując na 6,5-krotne oraz 7,3-krotne wzbogacenie w stosunku do tła geochemicznego tego pierwiastka. W stosunku do kadmu stopień wzbogacenia osiągnął w tych profilach wartości 12 i 12,2 i odpowiadał zawartości Cd na poziomie 2,6 i $2,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Oceniając stopień zanieczyszczenia badanych gleb ołowiem, cynkiem, miedzią, kadmem zgodnie z kryteriami zaproponowanymi przez Kabatę-Pendias i innych [1993] można stwierdzić, iż analizowane profile glebowe charakteryzują się odmienną kumulacją metali ciężkich, wskazującą na cztery kategorie ich zawartości (tabela 2): naturalną zawartość (stopień 0), podwyższoną zawartość (stopień I), słabe zanieczyszczenie (stopień II), średnie zanieczyszczenie (stopień III). Stopień ich zróżnicowania, wyrażony współczynnikiem zmienności wynosi dla Zn: 83,9%, dla Pb: 60,3%, dla Cu: 53,0% i dla Cd 57,8% (tabela 3).

Analiza stanu zanieczyszczenia metalami ciężkimi gleb terenów zalewowych na terenie miasta Opola wskazuje, iż najbardziej zanieczyszczonymi są profile gleb oznaczone jako 8, 16 i 20. Profil 20 położony jest w sąsiedztwie najbardziej uczęszczanej w mieście trasy komunikacyjnej, zatem koncentracja metali ciężkich, a szczególnie ołowiu zależy tu od wpływu emisji z transportu i komunikacji [Pisarek, Żarczyńska 2002]. Profil nr 16 jest zlokalizowany na terenie Wyspy Bolko - parkowy obszar o znacznym ograniczeniu ruchu kołowego, podobnie jak profil nr 8 zlokalizowany w dzielnicy Zakrzów (miejscu oddalonym od tras komunikacyjnych). Źródłem tych zanieczyszczeń mogą być zlokalizowane w pobliżu miejsc poboru wyloty kanalizacji deszczowej.

Podwyższoną koncentrację Cu i Cd odnotowano także w innych profilach o potencjalnie niskim poziomie skażenia antropogenicznego (14, 15, 17, 18, 19). Jednakże brak widocznych elementów mogących świadczyć o zanieczyszczeniach punktowych wskazuje na zasobność w te pierwiastki namulów rzeki Odry i ich odkładanie w efekcie sedymentacji. Można zatem stwierdzić, iż

zanieczyszczenia badanych gleb zalewowych na terenie miasta Opola odzwierciedlają przebieg zjawisk powodziowych oraz wpływ zanieczyszczeń punktowych i powierzchniowych z obszaru miasta.

Porównując średnie zawartości metali ciężkich można ich wzbogacenie w metale ciężkie przedstawić według malejącego szeregu: $Zn > Pb > Cu >> Cd$.

Przeprowadzona analiza korelacji (tabela 5) pomiędzy zawartością poszczególnych metali ciężkich wskazuje na wysokie istotne zależności pomiędzy nimi, co może wskazywać na to samo źródło ich pochodzenia. Na podobne zależności pomiędzy pierwiastkami z grupy metali ciężkich w glebach terenów miejskich wskazują także badania Czarnowskiej [1999] oraz Kozaneckiej i innych [2000] wykazując jednocześnie ich antropogeniczne pochodzenie.

Tabela 5. Współczynniki korelacji liniowej (r) między zawartością analizowanych metali ciężkich

Table 5. Correlation coefficient (r) between content of analyzed heavy metals.

Pierwiastek - Element	r
Cu – Cd	0,8241
Pb – Cd	0,7249
Zn – Cd	0,8543
Cu – Pb	0,7389
Cu – Zn	0,7550
Pb – Zn	0,6359

r istotny przy $P = 0,01$ – significant at $P = 0,01$

$n = 25$

4. Wnioski

1. Zadarnione gleby aluwialne na terenie miasta Opola wykazują zróżnicowany skład granulometryczny i jednocześnie charakteryzują się dużą zmiennością zawartości frakcji części spławialnych oraz węgla organicznego w zależności od miejsca sedymentacji.
2. Zawartość metali ciężkich wykazuje zróżnicowanie w glebach badanych profilów, a średni wskaźnik ich nagromadzenia geochemicznego według Czarnowskiej [1996] wynosi: Zn (7,3), Cu (3,7), Pb (5,3), Cd (6,1).
3. Ocena stopnia zanieczyszczenia metalami ciężkimi badanych gleb zalewowych miasta Opola wskazuje zarówno na miejscowe oddziaływanie presji czynnika antropogenicznego jak i wpływ zjawisk powodziowych.

4. Źródłem metali ciężkich w glebach terenów o potencjalnie niskim stopniu zagrożenia presją antropogeniczną mogą być emisje o niskiej zawartości Zn, Cu, Pb, Cd. Zanieczyszczenia te mogą stopniowo podlegać immobilizacji w wierzchnich warstwach profili glebowych.

Literatura

1. **Czarnowska K.:** *Ogólna zawartość metali ciężkich w skałach macierzystych jako tło geochemiczne gleb.* Roczn. Glebozn. 47, Supl.: 43-50. Warszawa 1996.
2. **Czarnowska K., Bontruk H.:** *Zawartość metali ciężkich w glebach aluwialnych Żuław.* Roczn. Glebozn. 46,1/2: 65-77. Warszawa 1995.
3. **Drozd J., Licznar M., Nowakowski A.:** *Zawartość ołowiu i kadmu w glebach wzdłuż głównych tras komunikacyjnych miasta Wrocławia.* Acta agrophysica 56: 105-114. Lublin 2001.
4. **Gambuś F.:** *The influence of soil reaction on solubility of heavy metals in soil and their availability to plants.* Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 456: 71-78. Warszawa 1997.
5. **Gambuś F., Grabowski M.:** *Metale ciężkie w glebach i roślinach łąkowych doliny Wisły na obszarze województwa krakowskiego.* Acta Agraria et Silvestria, Series Agraria, 34: 23-34. Kraków 1996.
6. **Ilnicki P., Kaleta-Więckowska M., Marciniak M., Mikołajewska E.:** *Zanieczyszczenia rzeki Warty przez źródła punktowe w latach 1993-1998.* Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 476: 125-131. Warszawa 2001.
7. **Kabata-Pendias A., Motowicka-Terelak T., Piotrowska M., Terelak H., Witek T.:** *Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. Ramowe wytyczne dla rolnictwa.* IUNG Puławy 1993.
8. **Kabata-Pendias A., Pendias H.:** *Biogeochemia pierwiastków śladowych.* PWN Warszawa 1999.
9. **Kozanecka T., Czarnowska K., Kwasowski W.:** *Nagromadzenie metali ciężkich w glebach w otoczeniu stacji benzynowych w Warszawie.* Roczn. Glebozn. 51, 1/2: 73-78. Warszawa 2000.
10. **Lewandowski P., Burghardt W., Ilnicki P.:** *Metale ciężkie w glebach doliny Warty w obrębie miasta Poznania.* Roczn. Glebozn. 49, 3/4: 19-29. Warszawa 1998.
11. **Pisarek I., Żarczyńska B.:** *Antropogeniczne wzbogacenie w metale ciężkie gleb doliny Odry na terenie miasta Opola.* Roczn. Glebozn. 53, 3/4: 75-84. Warszawa 2002.
12. **Skorbiłowicz M.:** *Ocena wpływu rodzaju oraz intensywności źródeł zanieczyszczeń wód rzeki Supraśl.* Roczn. Glebozn. 57, 3/4: 127-134. Warszawa 2006.

Anthropogenic Enrichment of Soils with Heavy Metals in the Flooded Area in the Opole City Region

Abstract

The main cause of pollution of alluvial sediments with heavy metals are emissions coming from transportation means, communication, industrial plants and insufficiently treated municipal and industrial wastewater (point pollution) introduced to rivers.

Quantity and the qualitative composition of organic soil colloids plays essential part in the processes of transportation, immobilization and transformation of heavy metals. Turf soils created from alluvial sediments, located between flood banks in the area of Opole City are exposed not only to point pollution (communication and industrial), but also to contamination caused the annual floods which are source of sediments with high concentration of heavy metals, which come from surface sources of contamination.

The aim of the work was to determine the concentration and disposition of heavy metals in soils of flooding area (of the Odra river and Ulga Channel) in the region of Opole city. The total concentration of Zn, Pb, Cu, Cd and some soil properties (including: texture, pH, organic carbon concentration and sorption properties) were examined in twenty five soil profiles. Used soils representing alluvial soils, varied in texture and contained but the clay fraction was high in all samples. The high concentration and diversification of content of total carbon was also observed. Total contents of heavy metals ranged were: 35- 780 mg Zn, 9.0- 52.0 mg Cu, 19.0-143.0 mg Pb, 0.40-2.60 mg Cd·kg⁻¹ d.m. The heavy metal concentration can be presented by the following series: Zn>Pb>Cu>Cd. Contamination of tested alluvial soils in the Opole area reflect occurrence of floods and emission of all contamination from the area of the city.

Turf alluvial soils on within the area of Opole city show granulometric composition and they are characterized by large variability of content of eluting fraction and organic carbon in dependence on the place of sedimentation.

Content of heavy metals shows variability in soils of investigated studied profiles, and the average coefficient their of geochemical accumulation according to Czar-nowska [1996] is: Zn (7.3), Cu (3.7), Pb (5.3), Cd (6.1).

Assessment of the degree of pollution with heavy metals of investigated alluvial soils in Opole city shows both local influence of the anthropogenic pressure as well as influence of flood phenomena.

Emissions with low content of Zn, Cu, Pb, Cd may be the source of heavy metals in soils in areas with potentially low degree of threat with anthropogenic pressure. Those contaminants may gradually undergo immobilization in surface layers of soil profiles.

Ocena małej retencji wodnej w Puszczy Zielonka i jej otulinie

Daniel Liberacki, Piotr Stachowski
Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań

1. Wstęp

Woda jest jednym z najważniejszych zasobów naturalnych warunkujących istnienie życia na Ziemi. Ilość i jakość zasobów wodnych oraz ich dystrybucja w czasie i przestrzeni są podstawowymi czynnikami determinującymi funkcjonowanie ekosystemów oraz są zasadniczym warunkiem trwałego rozwoju społeczno-gospodarczego.

Polska zalicza się do krajów o bardzo małych zasobach wodnych, trzykrotnie mniejszych od średniej europejskiej, a w przeliczeniu na mieszkańca (1600 m³/rok) znajduje się na przedostatnim miejscu w Europie. Dla porównania we Francji i Włoszech wielkość ta wynosi 3 tys. m³/rok, a na Węgrzech prawie 5 tys. m³/rok. Obszary o niewystarczających zasobach wód obejmują na dzień dzisiejszy około 60% powierzchni kraju (**Kowalczyk i in** 1997a). Największymi niedoborami wody charakteryzuje się obszar Wielkopolski (**Kędziora** 1995, **Kowalczyk i in.** 1997a).

Relatywnie małe zasoby wodne Polski oraz zróżnicowanie ich rozkładu i jakości to podstawowe przesłanki wskazujące na konieczność ochrony ich ilości i jakości istniejących zasobów wodnych oraz nasilenia działań w celu wykorzystania potencjalnych możliwości retencjonowania wody na obszarach rolniczych i leśnych. Retencjonowanie wody powierzchniowej w małych zlewniach rolniczych może przyczyniać się do złagodzenia przepływów wezbraniowych, zwiększać zasoby wody gruntowej, poprawiać strukturę bilansu wodnego tych zlewni, a w rezultacie wpływać pozytywnie na zasoby wodne kraju.

Jednym ze sposobów zwiększenia odnawialnych zasobów wodnych i poprawy ich jakości jest rozwijanie małej retencji wodnej. Pod tym pojęciem najczęściej rozumie się szereg kompleksowych działań w zakresie gospodarki

wodnej zwiększających ilość i dostępność oraz poprawiających jakość zasobów wodnych na skutek spowolnienia obiegu wody, substancji rozpuszczonych i zawiesin w małych zlewniach rzecznych. Mała retencja to również zatrzymywanie lub spowalnianie spływu wód w obrębie małych zlewni przy jednoczesnym zachowaniu i wspieraniu rozwoju krajobrazu naturalnego. Celem retencji jest poprawa bilansu wodnego zlewni rzecznych poprzez zmniejszenie odpływu wód, jak również poprawa jakości środowiska oraz zaspokojenie potrzeb gospodarczych (przeciwdziałanie powodzi). Efektami pośrednimi będzie renaturyzacja niektórych siedlisk np. torfowisk przez ich nawodnienie oraz zwiększenie bioróżnorodności, ograniczanie zjawiska erozji wodnej i przeciwdziałanie pożarom lasów. Obejmuje wszelkie działania techniczne i nietechniczne, zmierzające do poprawy struktury bilansu wodnego zlewni przez zwiększenie ich zdolności retencyjnych (Mioduszewski 2003). Mała retencja wodna to zatrzymanie, przy zastosowaniu rozmaitych zabiegów, jak największej ilości wody w jej powierzchniowym i przypowierzchniowym obiegu, czyli powstrzymanie jej bezproduktywnego odpływu. W zabiegach tych ważną rolę odgrywają zalesienia, zadrzewienia, roślinne pasy ochronne oraz ochrona oczek wodnych i mokradeł. Ważnym czynnikiem prowadzącym do optymalnego wykorzystania przestrzeni rolniczej jest odbudowa małej retencji na terenach, na których ingerencja człowieka w środowisko zachwiała naturalną równowagę zasobów wodnych oraz tworzenie nowych zbiorników retencyjnych na terenach, gdzie wymagane jest zwiększenie zasobów wodnych i gospodarcze wykorzystanie zmagazynowanej w ten sposób wody. Rozwój małej retencji jest istotnym elementem w ochronie środowiska jak i w ochronie jakości zasobów wodnych. Obok zaspokajania celów gospodarczych równie ważnym argumentem przemawiającym za rozwojem retencji jest potrzeba poprawy stanu środowiska przyrodniczego. Mała retencja nie oznacza zatrzymania wód jedynie poprzez budowę zbiorników i stopni wodnych, lecz także za pomocą zalesiania, zabiegów agrotechnicznych i fitomelioracyjnych dla zwiększenia retencji gruntowej. Obecnie, gdy niedobór wody staje się jedną z barier rozwoju, priorytetowym zadaniem dla służb melioracyjnych powinny być działania uwzględniające budowę i rozbudowę urządzeń do retencjonowania wody oraz do opóźniania odpływu wód ze zlewni rolniczych. W ostatnich dziesięcioleciach zaburzona została zdolność do naturalnego retencjonowania wody, z krajobrazu zniknęło wiele naturalnych cieków, oczek wodnych i zadrzewień śródpolnych, zlikwidowano 80% stawów i piętrzeń młyńskich. Spośród nietechnicznych metod kształtowania zasobów wodnych zlewni największe znaczenie mają działania z zakresu retencji krajobrazowej (siedliskowej). Odpowiednie kształtowanie krajobrazu ma na celu zwiększanie ilości retencjonowanych wód opadowych i wydłużanie czasu ich pozostawania w obrębie zlewni, a także poprawianie jakości wód. Najbardziej skutecznym sposobem poprawy bilansu wodnego zlewni jest zwiększanie jej

lesistości oraz właściwa gospodarka na terenach leśnych. Lasy pozytywnie wpływają na kształtowanie reżimu hydrologicznego cieków, zmniejszają ekstremum stabilizując odpływ oraz spowalniają spływy wód.



Rys. 1. Obiekt małej retencji wodnej

Fig. 1. Small water retention object

Intensyfikacja rozwoju małej retencji w Polsce nastąpiła po podpisaniu porozumienia między ministrem rolnictwa i gospodarki żywnościowej oraz ministrem ochrony środowiska, zasobów naturalnych i leśnictwa, z dnia 21.12.1995 roku dotyczącego współpracy w tym zakresie. W porozumieniu określono podstawowe kierunki współpracy i formy działania w zakresie programowania, finansowania i realizacji przedsięwzięć małej retencji wodnej na

obszarze kraju. Realizacja obiektów małej retencji w Polsce opiera się obecnie na programach opracowanych w latach 1996-1998. Ich realizację planowaną na 19 lat (do 2015) rozpoczęto w 1997. W jej wyniku zakładano zwiększenie zasobów retencjonowania wody w Polsce o 1,14 mld m³ (60 mln m³ /rok). W latach 1998-2005 wykonano i oddano do użytku 2191 obiektów małej retencji wodnej. Uzyskany średnioroczny przyrost zmagazynowanej wody wynoszący nieco ponad 14 mln m³, stanowi zaledwie 23% planu zawartego w programach do 2015 roku (**Mrozik i Przybyła** 2007). Do roku 2005 w Polsce całkowitą retencję powiększono o prawie 126 mln m³. Największy przyrost pojemności uzyskano w wyniku podpiętrzania jezior (około 54 mln m³), mniejsze przyrosty dotyczą zbiorników wodnych (około 46 mln m³) oraz stawów rybnych (16 mln m³). Łącznie w latach 1997-2005 na realizację obiektów małej retencji w kraju przeznaczono około 467 mln zł, co odpowiada średnim rocznym nakładom około 52 mln zł (**Kowalewski** 2004). W tym kontekście znamienne są straty poniesione w rolnictwie na skutek suszy, jaka wystąpiła w okresie wegetacyjnym 2006 r. w wyniku, której straty szacowane wyniosły 6,1 mld zł (**Kowalewski i Mioduszeowski** 2007). Zdecydowanie najwięcej inwestycji zrealizowano w dwóch województwach: dolnośląskim 533 i wielkopolskim 488, co stanowiło razem 46% ogółu obiektów w kraju. W województwie wielkopolskim zanotowano także największy przyrost retencjonowanej wody – 30,9 mln m³, co stanowi ponad ¼ ogółu. W strukturze przyrostu retencjonowanej wody w Polsce dominuje piętrzenie jezior (43%). Ta forma małej retencji wodnej okazuje się także najtańszym rozwiązaniem (0,22 zł/m³), podczas gdy uzyskanie w małej retencji 1 m³ wody w latach 1998-2005 kosztowało średnio 3,75 zł. W Narodowym Programie Rozwoju na lata 2007-2013, który pozwoli wykorzystać środki finansowe oferowane przez Unię Europejską z zakresu ochrony środowiska (ok.5,5 mld euro), realizację obiektów małej retencji przewiduje się w priorytecie „Zarządzanie zasobami i przeciwdziałanie zagrożeniom środowiska”, w kwocie 545 mln euro pochodzącą z Funduszu Spójności, do realizacji przez Wojewódzkie Zarządy Melioracji i Urzędzeń Wodnych, Regionalne Zarządy Gospodarki Wodnej oraz PGL Lasy Państwowe.

Potrzeba retencjonowania wody powierzchniowej na obszarze Wielkopolski wynika przede wszystkim z uwarunkowań klimatycznych oraz gospodarczych potrzeb wodnych rolnictwa i leśnictwa. Stan obecny obiektów małej retencji wodnej w Wielkopolsce na tle kraju przedstawiono w tabeli 1. Biorąc pod uwagę analizę warunków topograficznych i hydrologicznych zlewni opracowano program zwiększenia retencji wód powierzchniowych na terenie województwa.

Potwierdzono możliwości wykonania: 48 spiętrzeń jezior o łącznej powierzchni 3023 ha i pojemności 33,01 mln m³, 62 zbiorników sztucznych dolinowych o łącznej powierzchni 4868 ha i pojemności 83,21 mln m³, 230 budowli piętrzących i uzyskanie przez to retencji korytowej o wielkości 8,99 mln m³, 282 stawów wiejskich o łącznej pojemności 12,1 mln m³.

Tabela 1. Obiekty małej retencji wodnej (źródło Ochrona Środowiska 2006)

Table 1. Small water retention objects

Region	Liczba obiektów	Pojemność (tys. m ³)	Obiekty małej retencji					
			piętrzenie jezior		sztuczne zbiorniki wodne		stawy rybne	
			obiekty (szt.)	tys. m ³	obiekty (szt.)	tys. m ³	obiekty (szt.)	tys. m ³
Woj. Wielkopolskie	5723	125941,9	37	64715	894	40528,1	975	54623
Polska	24104	385529,2	375	237316	2839	114887,2	5905	292447

Wykonanie do 2011 roku planowanych obiektów umożliwiłoby zwiększenie ilości retencjonowanej wody o 126,37 mln m³. Łącznie z już istniejącymi obiektami przy pomocy, których możliwe jest retencjonowanie 220,072 mln m³, wielkość retencji na terenie województwa wzrośnie do 346,442 mln m³ wody. Objętość ta stanowić będzie około 9,16 % zasobów wody roku średniego i około 19 % zasobów wody roku suchego. Wykonanie ponadto do 2011 na terenie lasów: 182 zbiorników śródleśnych, 423 budowli piętrzących na ciekach, pozwoli na zmagazynowanie dodatkowo na obszarze Wielkopolski 2,52 mln m³ wody powierzchniowej. Realizacja programu małej retencji przyczyni się do zwiększenia skromnych zasobów wody na terenach rolnych i leśnych o 128,9 mln m³, a więc o 57% w stosunku do stanu obecnego z 2005 roku. Od kilku lat w realizacji programów małej retencji aktywnie uczestniczą Lasy Państwowe. Na potrzeby małej retencji opracowano „Zasady planowania i realizacji małej retencji w Lasach Państwowych”. Finansowanie inwestycji poprawiających retencję w Lasach Państwowych odbywa się przy wykorzystaniu środków własnych LP oraz dotacji: Ekofunduszu, Wojewódzkich Funduszy Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej oraz środków Phare. W latach 1998-2001 w Lasach Państwowych odtworzono lub wybudowano nowe 743 zbiorniki retencyjne o łącznej powierzchni 930 ha i kubaturze retencjonowanej wody 5,4mln m³. Odtworzono ponad 400 budowli piętrzących (jazy, zastawki, progi) na ciekach i rowach, zwiększając tym samym retencję korytową (Wiśniewski 2006). Natomiast w latach 2008-2013 w 184 nadleśnictwach planują się zrealizować 1111 projektów małej retencji za ponad 160 mln zł, co pozwoli zwiększyć objętość retencjonowanej wody o ok. 90 mln m³. Najwięcej zadań przewidziano w Regionalnej Dyrekcji Lasów Państwowych w Poznaniu, gdzie planują się wykonanie 220 zadań o wartości ok. 11,8 mln zł, co pozwoli zwiększyć objętość zmagazynowanej wody o 1,1 mln m³.

Stabilny rozwój ekosystemów leśnych możliwy jest jedynie przy relatywnie małych zmianach warunków wodnych, a zagrożeniem dla lasu są zmiany przekraczające zdolność tolerancji drzew na brak lub nadmiar wody. Najbardziej zależne od zmian warunków wodnych są lasy na siedliskach wilgotnych i bagiennych, których udział w Lasach Państwowych wynosi łącznie 14,1% (Pierzgalski 2007). Obecnie za największe zagrożenie uważa się przesuszenie siedlisk. Występujące w lasach okresowe nadmiary i niedobory wody mogą być łagodzone za pomocą urządzeń technicznych, posiadających zdolność dwustronnego regulowania stosunków wodnych. Preferowane powinny być urządzenia piętrzące okresowo (zastawki, przepusty z piętrzeniem, spowalnicze odpływu na przepustach), ze względu na cykliczność zjawiska meteorologicznych, zarówno w krótkich, jak i dłuższych przedziałach czasowych. Stałe podpiętrzenia należy stosować w siedliskach bagiennych oraz w siedliskach wilgotnych, w których wystąpiło znaczne obniżenie wody gruntowej.

2. Cel, zakres i metodyka

Celem pracy była ocena małej retencji wodnej w ekosystemie leśnym Puszczy Zielonka i jej otulinie. W pracy oceniono zagospodarowanie retencyjne do 2005 r. i przedstawiono planowany rozwój małej retencji do roku 2011 na obszarze Puszczy Zielonka oraz w jej otulinie. Przedstawiono dotychczasowe efekty wykonanych inwestycji w trzech typach retencji (korytovej, jeziornej oraz mokradeł i bagien) oraz objętość zretencionowanej wody. Dokonano również analizy wieloletnich wyników badań i obserwacji terenowych zmian stanów wód gruntowych w zlewni leśnej cieką Hutka, położonej w centralnej części Puszczy Zielonka, prowadzonych przez Katedrę Melioracji, Kształtowania Środowiska i Geodezji Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu.

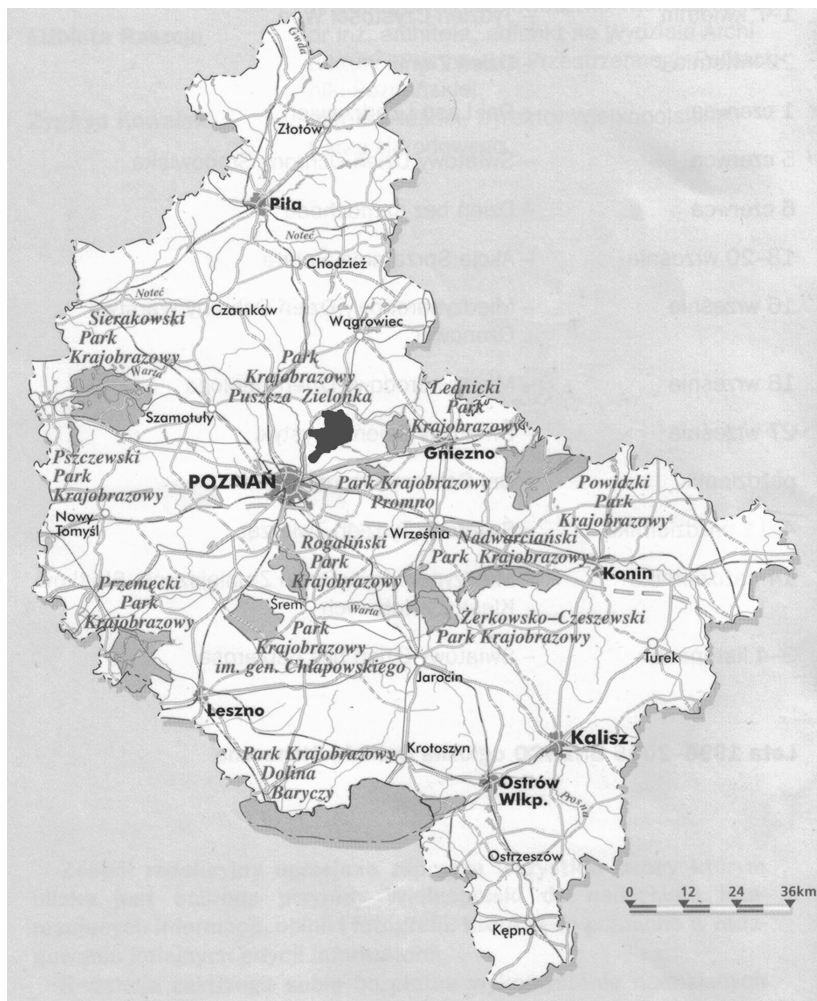
Na terenie badanej zlewni, typowej dla obszaru Puszczy Zielonka, wykonywano pomiary stanów wody gruntowej w studzienkach w charakterystycznych dla badanej zlewni profilach glebowych.

W pracy wykorzystano dane z „Programu Małej Retencji Wodnej na terenie Regionalnej Dyrekcji Lasów Państwowych w Poznaniu oraz na terenie Województwa Wielkopolskiego, plan Urządzania Lasu Nadleśnictwa Doświadczalnego Zielonka.

3. Charakterystyka fizyczno-geograficzna Puszczy Zielonka

Puszcza Zielonka leży na północny wschód od Poznania i jest jednym z największych zwartych kompleksów leśnych zagospodarowanej rolniczo centralnej Wielkopolski, w obszarze ograniczonym miejscowościami: Poznań, Murowana Goślina, Skoki, Kiszkowo, Pobiedziska (rys. 2). Zajmuje po-

wierzchnię blisko 15 tys. ha. Zarządzeniem Wojewody Poznańskiego z 20 września 1993 r. na powierzchni 11999,61 ha utworzono Park Krajobrazowy, w celu zachowania, ochrony i odnowy największego i najbardziej zbliżonego do naturalnego kompleksu leśnego środkowej Wielkopolski, o dużych wartościach przyrodniczych, i krajobrazowych.



Rys. 2. Położenie Parku Krajobrazowego „Puszcza Zielonka” wśród innych Parków Krajobrazowych Województwa Wielkopolskiego

Fig. 2. Location of the „Zielonka Forest” Scenic Park amongst other scenic parks in the „Wielkopolska” province

Dla właściwego zabezpieczenia ochrony terenu wokół Parku wyznaczono otulinę o powierzchni 10969,47 ha. Park włączony został w skład sieci Econet, w której pełnić ma rolę obszaru węzłowego o charakterze krajowym oraz zaliczono do obszarów rezerwowych projektowanej sieci Natura 2000.

Specyficzną cechą parku jest bardzo wysoki udział terenów leśnych w jego powierzchni 9406,54 ha (78,39%). Lasy charakteryzują się dobrze zachowanymi i urozmaiconymi zbiorowiskami leśnymi. Można tu wyróżnić 12 typów siedliskowych lasu. Dominują siedliska lasu mieszanego świeżego (54%) i boru mieszanego świeżego (30%). Przez tereny Puszczy przebiegają wschodnie granice naturalnego występowania buka, klona, jawora i brekinii. Grunty orne zajmują 1013,16 ha (8,44%), inne użytki zielone 350,45 ha (2,92%), a wody - 435,44 ha (3,63%).

Puszcza Zielonka leży w Krainie III Wielkopolsko-Pomorskiej, w Dzielnicy 7 Niziny Wielkopolsko-Kujawskiej, w mezoregionie 7b Pojezierza Wielkopolskiego (**Trampler i in.1990**). Najwyższym wzniesieniem jest Dziewiczka Góra (143 m n.p.m.), położona w południowo-zachodniej części Parku. W najdłuższej z rynien przebiegającej od Pobiedzisk po Murowaną Goślinę i leży 14 jezior. Inne malownicze rynny to: doliny rzek Trojanki i Dzwonówki. Najniżej położony punkt w Parku (62 m n.p.m.) znajduje się w dolinie niewielkiego strumienia koło Murowanej Gośliny.

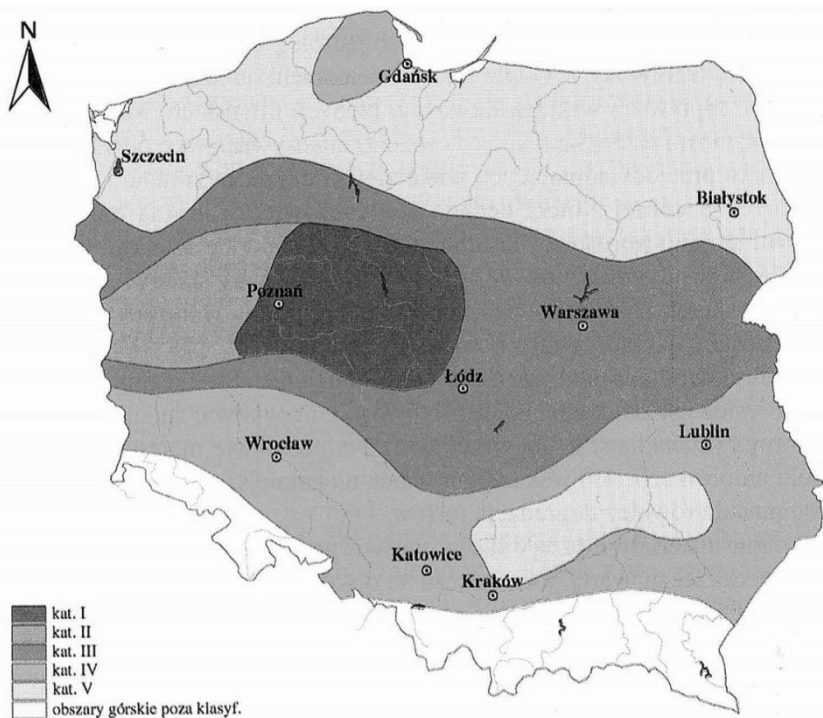
Przez tereny Puszczy przepływają niewielkie ciek wodne, m.in. Trojanka i Owińska Struga stanowiące dopływy Warty; Dzwonówka – dopływ Małej Wełny, oraz kanał Wronczyński – dopływ Głównej. Środkowa, najwyżej wyniesiona część terenów leśnych jest bezodpływowa. Na obszarze parku znajduje się 27 jezior. Większość, to śródlądne jeziora występujące zwykle w rynach subglacjalnych, przeważnie przepływowe, całkowicie otoczone lasami o zarośniętych i często zabagnionych brzegach.

Na szczególną uwagę zasługuje flora Puszczy. W runie leśnym występuje reliktowy żywiec dziewięciolistny, lilia złotogłów, wawrzynek wilczełyko, czerniec gronkowy, a na polanach i niezalesionych stokach wzniesień występują rośliny ciepłolubne np.: dziewięcił bezłodygowy, oman wierzbolistny i kosmaty, sasanka łąkowa. Z rzadkich roślin wodnych i torfowiskowych występują tu m.in. grzybienie białe, grąźel żółty, rosiczki, jaskier wielki, kłóc wiechowata.

Bogatą faunę lasów reprezentują: jelenie, daniela, sarny, wędrujące łosie i dziki, zające, lisy, borsuki, kuny oraz żyjące w wodach wydry i bobry. Tereny Puszczy odznaczają się dużymi walorami ornitologicznymi. Stwierdzono tu występowanie 134 lęgowych gatunków ptaków. Na uwagę zasługują m.in.: bocian czarny, żuraw, kania ruda, dzięcioł średni, siniaka, orzeł bielik, lerka oraz rzadka dla Wielkopolski muchówka mała.

W Parku Krajobrazowym jest 5 rezerwatów: „Jezioro Czarne” chroni fragment głębokiej rynny polodowcowej z zarastającym J. Czarnym i przyległym torfowiskiem przejściowym; „Klasztorne Modrzewie” koło Dąbrówki Kościelnej – obejmuje najstarszy w Wielkopolsce prawie 200-letni drzewostan modrzewiowo-sosnowy z domieszką dębów, buków i brzoź; „Las Mieszany” w Nadleśnictwie Łopuchówko chroni drzewostan dębowo-sosnowy rodzimego pochodzenia w wieku blisko 200 lat, z udziałem młodszych buków i grabów; „Żywiec Dziewięciolistny” chroni reliktowe stanowisko żywca dziewięciolistnego z fragmentem grądu i podmokłych łąk; „Jezioro Pławno” celem rezerwatu jest ochrona rzadkich gatunków roślinności wodnej i torfowiskowej w rynnach jezior: Pławno i Kociołek (Głębocek), torfowisku i fragmentach łąk.

Teren Puszczy Zielonka jest stosunkowo bogaty w wody powierzchniowe i znajdują się w I kategorii potrzeb małej retencji w Polsce oraz II strefie potrzeb w zlewni rzeki Warty (rys. 3 i 4).



Rys. 3. Hierarchia potrzeb obszarowych małej retencji w Polsce (Kowalczak i in. 1997a)
Fig. 3. Hierarchy of the small retention area needs in Poland (Kowalczak i in. 1997a)

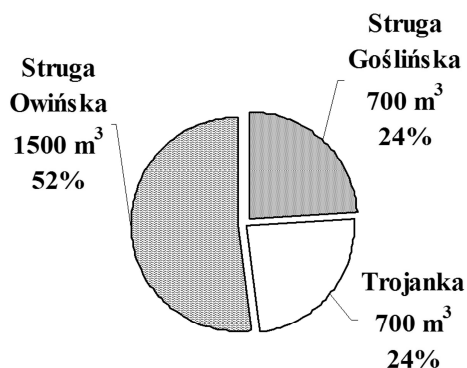


Rys. 4. Hierarchia potrzeb obszarowych małej retencji w zlewni Warty (Kowalczak 2001)
Fig. 4. Hierarchy of the small retention area in the catchment of Warta river

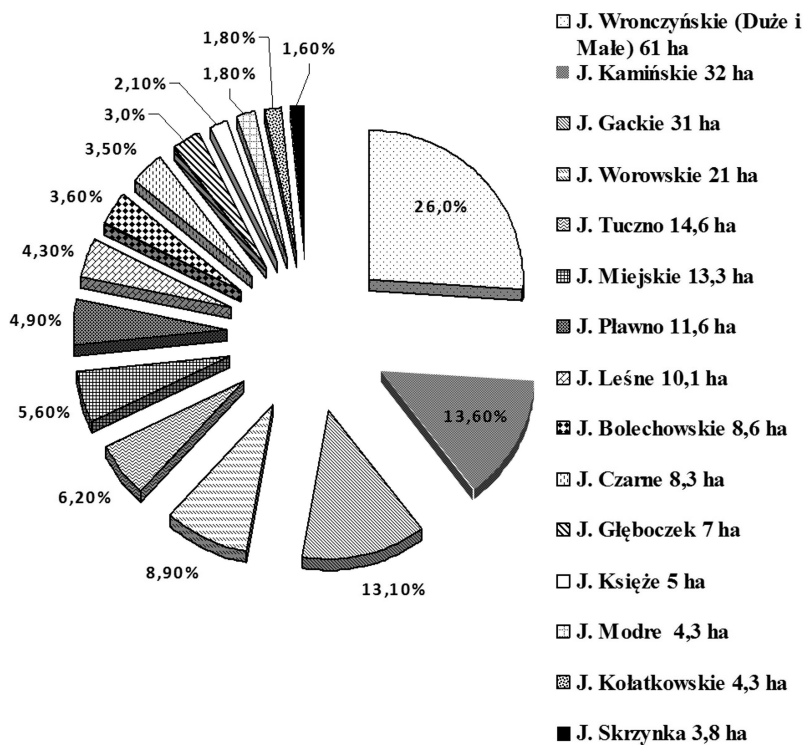
Przeprowadzona inwentaryzacja sieci cieków naturalnych i sztucznych (o szerokości >2 m) wykazała, że na terenach zalesionych Puszczy sumaryczna ich długość wynosi około 37,16 km, co kształtuje wskaźnik gęstości sieci cieków na poziomie $0,40 \text{ km} \cdot \text{km}^{-2}$ (Grajewski 2004). Głównym ciekim odprowadzającym wody powierzchniowe jest rzeka Trojanka o długości około 20 km i łącznej powierzchni zlewni 147,6 km. Dopływami Trojanki są: Kanał Goślinka (lewy dopływ Trojanki), Kanał Kąty (prawy dopływ Trojanki), Kanał Wojnowski (prawy dopływ Trojanki). W rynnicy polodowcowej w części centralnej Parku Krajobrazowego Puszcza Zielonka znajdują się trzy jeziora połączone rowem – Czarne, Pławno, Kamińsko, tworząc zlewnię bezodpływową. Na terenie Puszczy znajduje się około 36 jezior o powierzchni ponad 1ha, a całkowita powierzchnia jezior i stawów to około 422 ha (bez licznie występujących tutaj oczek wodnych). Średni odpływ jednostkowy dla Puszczy jest trzykrotnie mniejszy niż przeciętny dla Wielkopolski i wynosi jedynie około $1 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$ (Miler i in. 2001).

4. Stan obecny oraz perspektywy rozwoju zagospodarowania retencyjnego w Puszczy Zielonka i jej otulinie

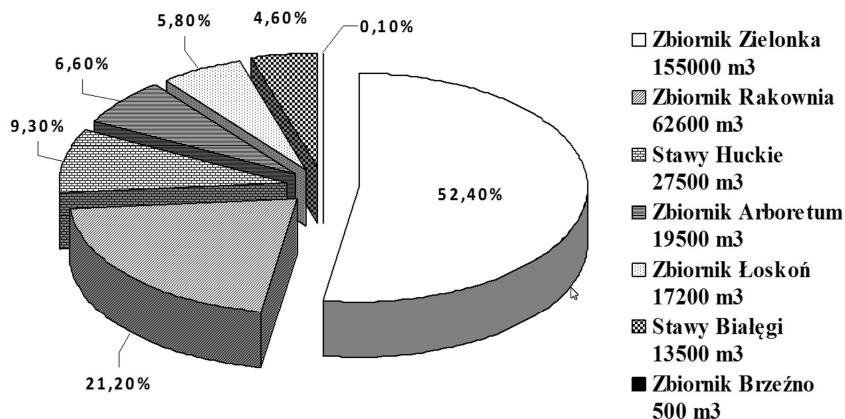
Prowadzone na terenie Puszczy wieloletnie badania terenowe Katedry Melioracji, Kształtowania Środowiska i Geodezji UP w Poznaniu w latach hydrologicznych o różnej sumie i rozkładzie opadów atmosferycznych, wskazują na duże zdolności retencyjne tego kompleksu leśnego. Na terenie Puszczy Zielonka wyróżnia się trzy zasadnicze typy retencji: korytową, jeziorną oraz retencję mokradeł bagien. Retencja korytowa związana jest z występowaniem na ciekach budowli piętrzących: jazy, zastawki i mnichy. Ich zadaniem jest magazynowanie wody w okresach posusznych i oddawanie w okresach nadmiaru wody. Wysokość piętrzenia na tych ciekach zbliżona jest do naturalnych wahań zwierciadła wody i wynosi średnio od 0,5 do 1,0 m. Ilość wody, jaką można zmagazynować dzięki tym urządzeniom wynosi ok. 2900 m³ (rys. 5). Retencja jeziorna związana jest z występowaniem na terenie Puszczy jezior, stawów i zbiorników śródlęśnych. Największym jeziorem jest J. Duże Wronczyńskie o powierzchni 39,9 ha, a najmniejszym J. Skrzynka o powierzchni 1,8 ha. Łączna powierzchnia osiemnastu jezior na obszarze Puszczy wynosi 235,9 ha (rys. 6). Natomiast powierzchnia stawów i zbiorników śródlęśnych waha się od 0,13 ha do 6,26 ha. Przy łącznej powierzchni 21,79 ha pojemność tych zbiorników wynosi 295800 m³ (rys. 7.). Łączna powierzchnia trzeciej formy retencji bagien i mokradeł na terenie Puszczy Zielonka wynosi 139,65 ha. Na obszarze Puszczy występują w dużej ilości, lecz są bardzo rozproszone, a największe mają zróżnicowaną powierzchnię, która waha się od 5,96 ha (mokradło Łopuchówko) do 52,8 ha (m. Potasie) (rys. 8). Dla tej powierzchni przy średnim opadzie atmosferycznym z wielolecia dla tego terenu wynoszącym 537 mm, pojemność retencyjna mokradeł i bagien wynosi 249724 m³. Natomiast w latach mokrych (np. 1986/1987), pod względem sumy opadów (654 mm), ilość wody zmagazynowanej jest większa o 54410 m³ i wynosi już 304134 m³. W latach suchych (np. 1988/1989) o sumie opadów 342 mm, pojemność retencyjna bagien i mokradeł wynosi zaledwie 159042 m³. Z zależności pomiędzy pojemnością retencyjną mokradeł i bagien, a sumami opadów wynika, że mniejsza od średniej z wielolecia suma opadów w latach od 1988/89 do 1991/92, spowodowała spadek tej formy retencji w Puszczy Zielonka.



Rys. 5. Retencja korytowa w Puszczy Zielonka i jej otulinie
 Fig. 5. River channel retention in the “Zielomka Forest” and its environment

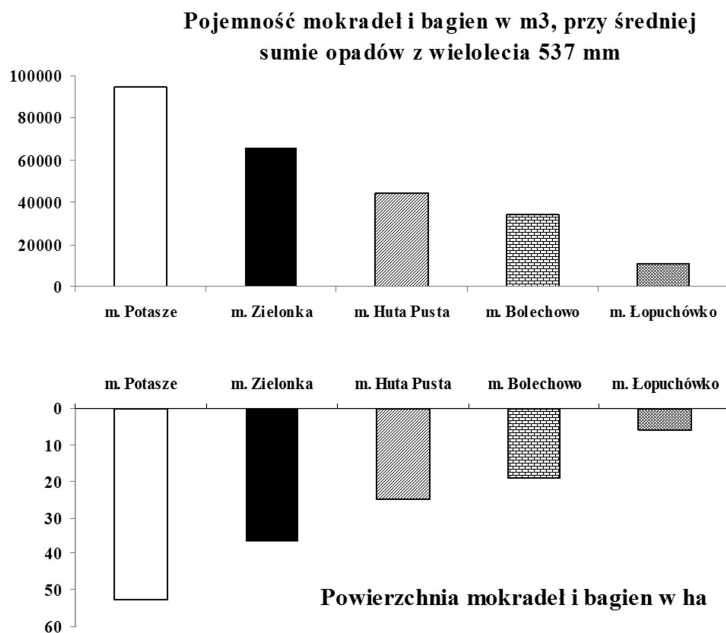


Rys. 6. Retencja jeziorna na terenie Puszczy Zielonka i jej otulinie
 Fig. 6. Lake retention in the “Zielomka Forest” and its environment



Rys. 7. Pojemność istniejących zbiorników i stawów na obszarze Puszczy Zielonka i jej otulinie

Fig. 7. Capacity of existing reservoirs and ponds in the “Zielonka Forest” and its environment



Rys. 8. Retencja bagien i mokradeł w Puszczy Zielonka i jej otulinie

Fig. 8. Marsh and bog retention in the “Zielonka Forest” and its environment

W Studium Zagospodarowania Puszczy Zielonki na lata 2005-2011 przewidziano budowę: zastawek, przepustów, jazu, dwóch zbiorników retencyjnych o powierzchni od 3 do 7 ha o łącznej pojemności 20000 m³. Dzięki tym inwestycjom retencja korytowa zwiększy się o 47700 m³, a w sumie do 2011 roku planuje zwiększenie retencji w Puszczy o 67700 m³ w stosunku do stanu istniejącego (tab. 2). Teren Puszczy Zielonka sprzyja planom zwiększenia retencji, gdyż wyróżnia się odśrodkowym układem sieci hydrograficznej. Najwyżej wyniesione wewnątrz Puszczy jest praktycznie bezodpływowe. Bezodpływowy jest cały ciąg jezior: Czarne, Pławno, Kamińskie oraz Miejskie (Anders 1997). Niestety, w wyniku przeprowadzenia prac hydrotechnicznych większość cieków została praktycznie zmieniona w rowy melioracyjne i włączona w naturalny system odwadniający przez sztucznie wykopane rowy (Grajewski 2004). Chociaż w większości przypadków nie są one konserwowane, to wpływają znacząco na kształtowanie się poziomu wód gruntowych w granicach ich zasięgu. Z racji silnego związku pomiędzy warunkami hydrologicznymi a składem gatunkowym roślinności, istnieje realne niebezpieczeństwo, że drenująca działalność systemu melioracyjnego może inicjować procesy fitosocjologiczne, zmierzające do degradacji naturalnych siedlisk bagiennych. Skłoniło to autorów artykułu do zajęcia się problemem retencji na tym terenie po zabiegach włączenia w naturalny system odwadniający sztucznie wykopanych rowów melioracyjnych.

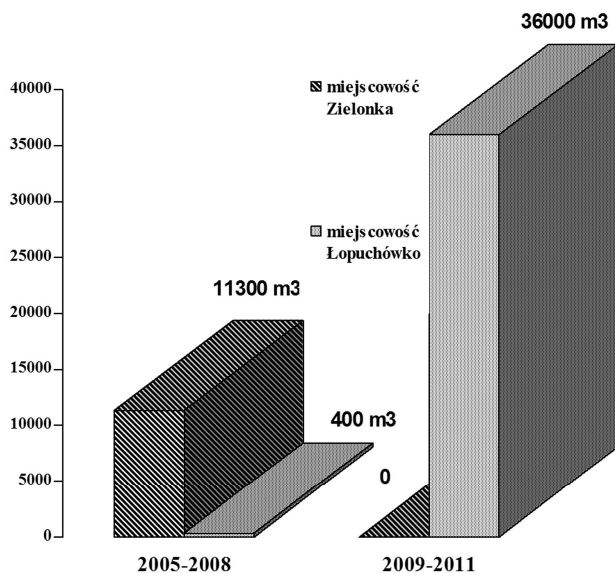
Tabela 2. Zestawienie projektowanych budowli piętrzących na obszarze Puszczy Zielonka i jej otulinie do 2011 roku

Table 2. List of project of dam structures in the “Zielonka Forest” area and its environment up to 2011

Rodzaj obiektu małej retencji	Miejscowość	Retencja korytowa [m ³]
jaz	Zielonka	18000
przepust z zastawką	Rakownia	8400
zastawka	Kąty	6400
zastawka	Uchorowo	3700
zastawka	Potasze	2900
zastawka	Łopuchowo	2700
stopnie	Łoskoń	4100
jaz	Łopuchówko	600
przepust	Zielonka	500
zastawka	Tuczno	400

Tym bardziej, że teren Puszczy wskazuje na duże zdolności retencyjne tego kompleksu leśnego, pomimo znacznych różnic w miesięcznych sumach opadów atmosferycznych. Do analizy dotychczasowych efektów wykonania inwestycji małej retencji w Puszczy, skłoniły autorów również pojawiające się środki finansowe umożliwiające ich realizację.

Wieloletnie badania terenowe prowadzone w typowej dla tego terenu zlewni leśnej ciek Hutka, położonej w centralnej części Puszczy Zielonka, prowadzonych przez Katedrę Melioracji, Kształtowania Środowiska i Geodezji UP w Poznaniu, wykazały celowość piętrzenia wody w ciekach, pozwalające gromadzić rezerwy wody, które w naturalny sposób wpływają na podniesienie zwierciadła wód gruntowych. Piętrzenie wody w ciekach Puszczy pozwala również na ograniczenie, wstrzymanie odpływu, przez co nie dopuszcza się do nadmiernego obniżenia poziomu wody gruntowej. Sprzyjają temu warunki naturalne Puszczy, gdyż jak stwierdza **Miler (1998)** średni odpływ jednostkowy dla Puszczy jest trzykrotnie mniejszy niż przeciętny dla Wielkopolski i wynosi jedynie około $1 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$. Związane jest to faktem, że parowanie terenowe (transpiracja drzewostanów) stanowi główny składnik rozchodów w bilansie wodnym.



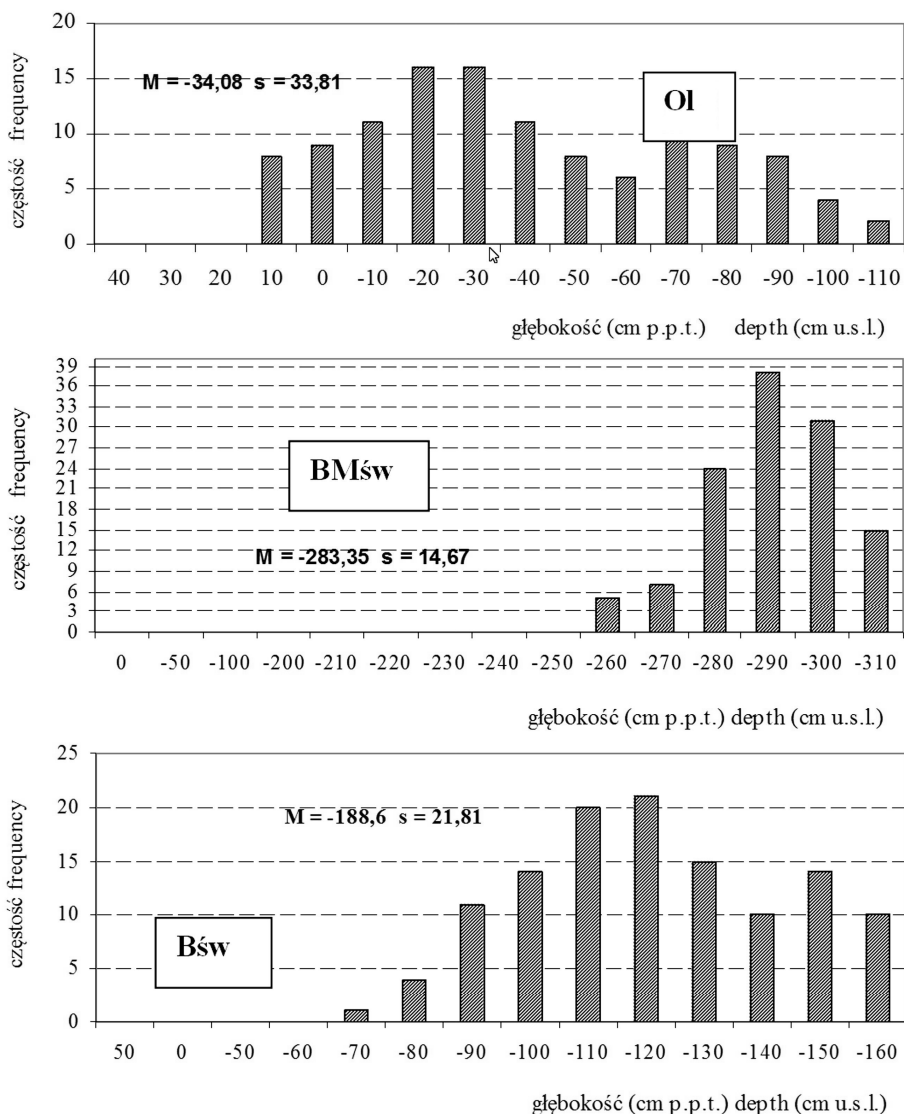
Rys. 9. Planowany wzrost retencji korytowej w Puszczy Zielonka i jej otulinie w latach 2005-2011

Fig. 9. Planned increase of river channel retention in the “Zielonka Forest” and its environment in the years 2005-2011

Na podstawie otrzymanych wyników badań w okresie pięciu lat hydrologicznych (1997/1998 – 2001/2002) stwierdzono, że najwyższe stany wody gruntowej wystąpiły w miejscach zajmowanych przez siedlisko olsów, nawet do 20 cm nad powierzchnia terenu. Stany te związane były z wystąpieniem dużej ilości zretencjonowanej wody w profilu glebowym badanej zlewni. Ta duża ilość zmagazynowanej wody w zlewni, zostaje częściowo wykorzystana dopiero w okresie późnej wiosny, poprzez zwiększone parowanie terenowe, wzrastającą temperaturę powietrza i zwiększone zapotrzebowanie w wodę przez roślinność.

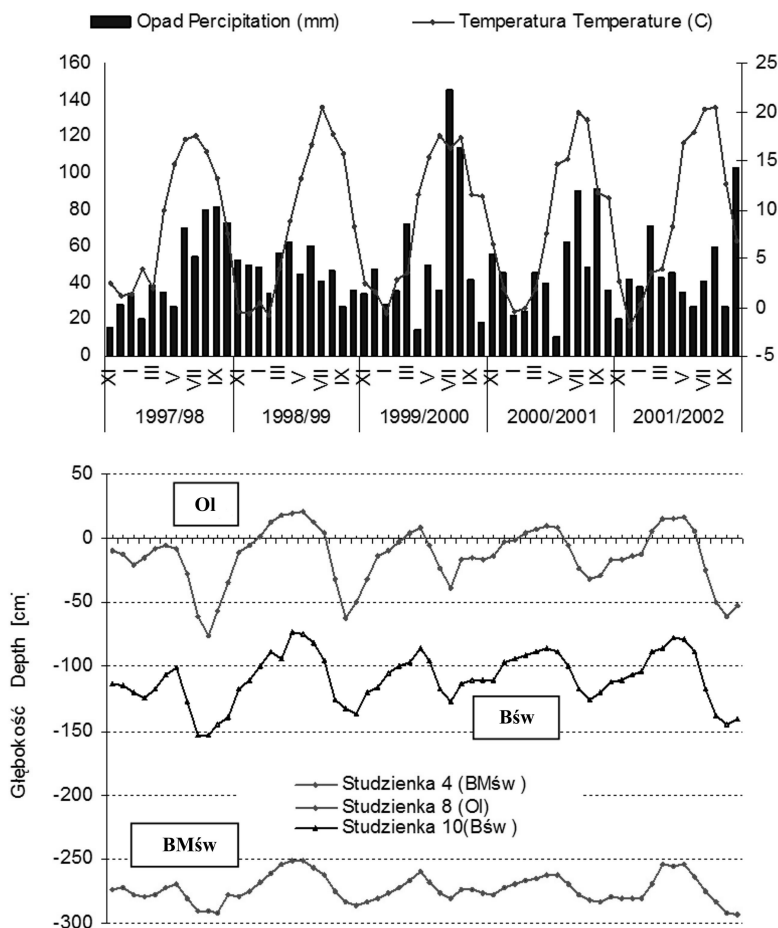
Natomiast w okresach od lipca do września, po wyczerpaniu zasobów wód zretencjonowanych w analizowanych profilach glebowych oraz w zależności od warunków meteorologicznych, które wystąpiły w omawianych pięciu latach hydrologicznych, stany wody gruntowej osiągają wartości minimalne. Najniższe stany wody gruntowej odnotowano w roku hydrologicznym 1997/1998, który pod względem warunków meteorologicznych z opadem wynoszącym 557 mm można było zaliczyć do roku średniego. Minimalne stany zwierciadła wody gruntowej wyniosły odpowiednio, 70 cm poniżej powierzchni terenu dla siedliska olsów, 157 cm dla boru świeżego, oraz 287 cm dla siedliska boru mieszanego świeżego. Także pozostałe przeprowadzone badania dotyczące częstości występowania średnich miesięcznych wartości stanów wód gruntowych, dla opisanych typów siedliskowych lasu (Ol, Bśw, BMśw) analizowanej małej zlewni leśnej, potwierdzają znaczący wpływ warunków meteorologicznych na kształtowanie się poziomu wód gruntowych badanych profili glebowych. Wyniki prowadzonych obserwacji przedstawiono w postaci wykresu rozkładów częstości występowania średnich miesięcznych głębokości zalegania wód gruntowych na przestrzeni badanych lat hydrologicznych 1997/1998 – 2001/2002 (rys. 10).

W wyniku prowadzonych badań stwierdzono, że najpłycej woda gruntowa występuje na obszarze zajmowanym przez siedlisko olsów. Najdłuższa częstość występowania zwierciadła wody gruntowej poniżej poziomu terenu uwidoczniła się w przedziale 0-10 cm i trwała aż 14 miesięcy, a w przedziałach 10-20 cm i 20-30 cm odpowiednio 9 i 7 miesięcy. Należy podkreślić, że zmienność wahań stanów wód gruntowych w tym siedlisku jest stosunkowo duża i jest ściśle związana z przebiegiem warunków meteorologicznych.



Rys. 10. Rozkład częstości średniej miesięcznej głębokości zalegania wód gruntowych w różnych siedliskach leśnych (olsów, borze świeżym i borze mieszanym świeżym): M – średnia, s – odchylenie standardowe

Fig. 10. Distribution of mean monthly frequency of ground water depth level in various forest habitats (alder swamp forest, moist coniferous forest and moist mixed coniferous forest): M – mean, s – standard deviation



Rys. 11. Przebieg średnich miesięcznych stanów wód gruntowych badanych profili glebowych (profil nr 4,8 i 10), w różnych typach siedliskowych lasu, zlewni Hutka na tle sum miesięcznych opadów atmosferycznych i średnich miesięcznych temperatur powietrza w latach hydrologicznych 1997/1998-2001/2002

Fig. 11. Time series of mean monthly ground water level in analysed soil profiles (profile no 4,8 and 10), in different forest habitats in the Hutka catchment against monthly sum of precipitation and mean air temperatures in hydrological years 1997/1998-2001/2002

Na obszarze analizowanej zlewni zajmowanym przez siedlisko boru świeżego woda gruntowa, w omawianych miesiącach najczęściej występowała w granicach przedziału od 80-90 cm oraz w przedziałach od 100-110 i 110-120 cm

poniżej powierzchni terenu. Częstość występowania zwierciadła wody gruntowej w każdym z tych przedziałów wyniosła po 14 miesięcy, co w sumie stanowi 75% całego okresy badawczego. Natomiast najgłębiej woda gruntowa występuje w siedlisku boru mieszanego świeżego (rys. 11). Najczęściej zwierciadło wody gruntowej zmieniało się w przedziale 270-280 cm poniżej powierzchni terenu. Stan, w którym woda znajdowała się w granicach tego przedziału trwał aż przez okres 27 miesięcy z pośród rozpatrywanych 60 miesięcy (5 lat badań), co stanowiło prawie połowę całego okresu badawczego. Można, zatem stwierdzić, że wpływ warunków meteorologicznych, a w szczególności opadów atmosferycznych na zmienność stanów wód gruntowych w tym siedlisku jest najmniejszy.

Uzyskane wyniki badań wskazują, że dynamika zmian poziomu wód gruntowych jest związana z typem siedliskowym lasu. Na kształtowanie się poziomu wód gruntowych znaczący wpływ wywiera przede wszystkim przebieg i rozkład opadów atmosferycznych. Kilkuletnie badania terenowe potwierdziły również, że budowa urządzeń piętrzących na ciekach, powodując załamanie spadku cieków znacznie wpływa na ograniczenie transportu rumowiska i redukcję zanieczyszczeń oraz eliminację z wody związku azotu i fosforu (Liberacki 2003).

4. Podsumowanie

Puszcza Zielonka jest jednym z największych zwartych kompleksów leśnych zagospodarowanej rolniczo centralnej Wielkopolski znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie miasta Poznania. Jako obiekt przyrodniczym wyróżnia się charakterystycznym odśrodkowym układem hydrograficznym, z obszarami bezodpływowymi, które w wyniku przeprowadzenia prac hydrotechnicznych, między innymi poprzez sztucznie wykopane rowy melioracyjne, zostały włączone w naturalny system odwadniający. Ten stan rzeczy oraz pojawiające się dodatkowe środki finansowe umożliwiające realizację inwestycji z zakresu małej retencji wodnej, skłoniły autorów do przeanalizowania dotychczasowych efektów wykonania tego typu inwestycji na obszarze Puszczy i jej otulinie oraz planów na przyszłość.

Ocena stanu istniejącego zagospodarowania retencyjnego na terenie Puszczy Zielonka wykazała, że na jej obszarze znajduje się 15 obiektów małej retencji wodnej, w której można zmagazynować około 548424 m³ wody. Przeprowadzona analiza wykazała istotny ubytek retencji na obszarze mokradeł i bagien, który związany był z pojawiającą się na tym obszarze mniejszą sumą opadów atmosferycznych. Dla łącznej powierzchni tej formy retencji na terenie Puszczy Zielonka i jej otulinie wynoszącej 139,65 ha, przy średnim opadzie atmosferycznym z wielolecia dla tego terenu wynoszącym 537 mm, pojemność retencyjna mokradeł i bagien wynosi 249724 m³. Natomiast w latach mokrych (np.

1986/1987), o sumie opadów wynoszącej 654 mm, ilość wody zmagazynowanej jest większa o 54410 m³ i wynosi już 304134 m³. W latach suchych (np. 1988/1989) o sumie opadów 342 mm, pojemność retencyjna bagien i mokradeł wynosi zaledwie 159042 m³. W celu zwiększenia retencji wód powierzchniowych na tym terenie przewidziano do roku 2011 wykonanie między innymi dwóch zbiorników retencyjnych o powierzchni od 3 do 7 ha o łącznej pojemności 20000 m³.

Obszar Puszczy Zielonka i jej otuliny sprzyja planom zwiększenia retencji. Niestety, w wyniku przeprowadzenia prac hydrotechnicznych większość cieków została praktycznie zmieniona w rowy melioracyjne i włączona w naturalny system odwadniający przez sztucznie wykopane rowy. Chociaż w większości przypadków nie są one konserwowane, to wpływają znacząco na kształtowanie się poziomu wód gruntowych w granicach ich zasięgu. Z racji silnego związku pomiędzy warunkami hydrologicznymi a składem gatunkowym roślinności, istnieje realne niebezpieczeństwo, że drenująca działalność systemu melioracyjnego może inicjować procesy fitosocjologiczne, zmierzające do degradacji naturalnych siedlisk bagiennych. Wieloletnie badania terenowe autorów jak i innych badaczy na terenie Puszczy wykazały, że najintensywniej odwadnianymi siedliskami są dominujące na tym obszarze siedliska lasu wilgotnego oraz lasu mieszanego wilgotnego, w których wskaźnik gęstości cieków kształtował się na poziomie odpowiednio 20,8 oraz 10,7 km·km⁻².

Planowane zwiększenie retencji w Puszczy w latach 2005-2011 o 67700 m³ w stosunku do stanu istniejącego, powinno zostać zrealizowane w oparciu o budowę zastawek, jazów, czyli zwiększenie retencji korytovej o 47700 m³. Jednak główny kierunek inwestycyjny małej retencji wodnej na tym obszarze powinien być skierowany na piętrzenie jezior, gdyż to najtańsza forma małej retencji (0,22 zł/m³), podczas gdy uzyskanie w małej retencji 1 m³ wody w latach 1998-2005 kosztowało średnio 3,75 zł. Sprzyjać temu także powinna dość bogata sieć jezior i stawów na terenie Puszczy (około 30 o powierzchni większej niż 1 ha) oraz ich niewielka głębokość, co przekłada się na małą zasobność wód. Piętrzeniu jezior na tym terenie sprzyja także ich położenie przepływowe, w rynnach subglacialnych oraz niewielkie wahania stanów wód, rzędu kilkudziesięciu centymetrów w wieloletnim okresie. Kilkuletnie badania terenowe prowadzone w typowej dla tego terenu zlewni leśnej ciek Hutka, położonej w centralnej części Puszczy Zielonka, potwierdziły również, że pojawiające się niedobory wody, powodują znaczne obniżanie się zwierciadła wód w ciek, ich wysychanie oraz stopniowe wypływanie zbiorników wodnych w jego zlewni. Fakty te powinny być argumentem nad dalszym zwiększeniem retencyjności tego obszaru.

Literatura

1. **Anders P.:** *Puszcza Zielonka*. Wielkopolska Bibl. Krajozn. 17. Poznań, 1997.
2. **Grajewski S.:** *Ocena zdolności retencyjnych siedlisk leśnych Parku Krajobrazowego Puszcza Zielonka*. Maszynopis rozprawy doktorskiej Katedry Inżynierii Leśnej AR w Poznaniu, ss. 78, 2004.
3. **Kędziora A.:** *Podstawy agrometeorologii*. Wyd. PWRiL Warszawa, ss. 263, 1995.
4. **Kowalczak P.:** *Hierarchia potrzeb obszarowych małej retencji w dorzeczu Warty*. Wyd. Nauk. IMGW. Warszawa, 2001.
5. **Kowalczyk P., Farat R., Kępińska-Kasprzak M., Mager P., Pietras W.:** *Hierarchia potrzeb obszarowych małej retencji w Polsce*. Wyd. Nauk. IMGW Warszawa, 1997.
6. **Kowalewski Z.:** *Realizacja programów rozwoju małej retencji w Polsce w latach 1997-2003*. Zesz. Nauk. AR Wrocław, Inż. Środ. XIII, nr 502, 195-210, 2004.
7. **Kowalewski Z., Mioduszewski W.:** *Program rozwoju małej retencji w kraju- wybrane aspekty realizacji w latach 1997-2005*. Mat. III Konf. Nauk. „Woda- Środowisko- Obszary Wiejskie. Wyd. IMUZ –Falenty, 14, 2007.
8. **Mioduszewski W.:** *Mała retencja. Ochrona zasobów wodnych środowiska naturalnego*. Poradnik MUZ Falenty, 49ss., 2003.
9. **Liberacki D.:** *Obieg wody i jej jakość w małej zlewni leśnej*. Zesz. Nauk. Wydz. Bud. I Inż. Środ. Nr 21, Kompleksowe i Szczegółowe Problemy Inżynierii Środowiska. Koszalin-Ustronie Morskie, s. 621-631, 2003.
10. **Miler A.:** *Wpływ wybranych parametrów fizjograficznych ze szczególnym uwzględnieniem zalesień na kształtowanie się potencjalnych zdolności retencyjnych w Wielkopolsce (część 1)*. PTPN, Poznań, Prace Komisji Nauk Leśnych, t. 85, 11-28, 1998.
11. **Miler A., Okoński B., Grajewski S.:** *Rozwiązanie problemu gospodarki wodno-ściekowej na obszarze Parku Krajobrazowego Puszcza Zielonka i w jego otulinie*. Zesz. Nauk. AR Kraków, Inż. Środ. z. 21, nr 382, 315-321, 2001.
12. **Mrozik K., Przybyła Cz.:** *Przestrzenne zróżnicowanie inwestycji małej retencji wodnej w Polsce w latach 1998-2005*. Wiad. Melior. i Łąk. nr 4, 2007.
13. **Pierzgalski E.:** *Specyfika obiektów małej retencji w lasach*. Wiad. Mel. I Łąk. Nr 3, 120-124, 2007.
14. **Wiśniewski K.:** *Przykłady opracowanych programów i zrealizowanych projektów małej retencji*. IBL, maszynopis, ss. 10, 2006.
15. *Ochrona Środowiska*. 1998-2006. Informacje i opracowania statystyczne. GUS Warszawa, 2006.
16. **Trampl T., Kliczkowska A., Dmyterko E., Sierpińska A.:** *Regionalizacja przyrodniczo-leśna na podstawach ekologiczno-fizjograficznych*. PWRiL Warszawa, 1990.

Estimation of Small Water Retention in the Area of "Zielonka Forest" and its Environment

Abstract

The objective of this work is estimation of the small water retention in the forest eco-system of the "Zielonka Forest" located in the proximity of Poznań.

This paper presents retention management system in the area of the "Zielonka Forest" until 2005 and the projected development up to 2011. It also shows actual effects of investments made on the river channel retention, lake retention as well as marshes and bogs. Also, it details results of analysis over many years of investigations on the change of groundwater level in the forest catchment area of Hutka watercourse located in central part of "Zielonka Forest" which have been conducted by Department of Land Improvement, Environmental Development and Geodesy from University of Life Science in Poznań. The analysis of the actual retention management system in the area of "Zielonka Forest" showed that 15 structures of small water retention accumulated approximately 548 424 m³ of water and proved that smaller water precipitation caused a decrease of retention in areas of marshy and bog ground. In order to increase the surface water retention in the area of "Zielonka Forest", it was decided to apply different hydrotechnical structures until year 2015 and construction of two retention reservoirs with a total capacity of 20 000 m³. As a result of these investments the river channel retention will increase by approximately 47 700 m³ and it is planned to increase the retention in the forest to a total of about 67 700 m³ compared to the current situation.

Field investigations conducted over many years in hydrological years with various sums and distribution of precipitation showed large retention capacities of this forest area. Analysis confirmed the usefulness of the dams on the streams which allow accumulation of water resources which naturally influence the increase of groundwater level and limit runoff in the areas of the most intensively drained forests, both wet as well as wet mixed. The natural conditions of "Zielonka Forest" favours such activities where an average unit runoff (about 1 l · s⁻¹ · km⁻²) is three times smaller than the average in Wielkopolska Region. The main direction of investments in small water retention in the "Zielonka Forest" should be concentrated on the most economic method of retention which is building dams on lakes.

Area of „Zielonka Forest” is favourable for plans of increasing retention. Unfortunately, as a result of hydrotechnical activities most of watercourses was practically changed into drainage ditches and included into the natural drainage system by human dug ditches. Although in most cases they are not maintained, but they influence significantly on shaping of groundwater levels in the range of their reach. Because of a very strong connection between hydrological conditions and flora species composition, there is a real danger, that drainage system may start phytosociological processes, which lead to degradation of natural marshy habitats.

Wykorzystanie modelu numerycznego do oceny skuteczności działania drenażu, ograniczających transport zanieczyszczeń w wodach podziemnych

Zbigniew Maruszewski
DAMARIS INVESTMENTS Ltd., Nikozja, Cypr

Bogumił Dembski
Geostab Sp. z o.o., Gdańsk

1. Wprowadzenie

Jednym z efektów ubocznych działalności zakładów przemysłowych jest zanieczyszczanie środowiska wodno-gruntowego. Przedostające się do gruntu zanieczyszczenia wchodzi w reakcje ze szkieletem gruntowym oraz z wodami podziemnymi, a następnie transportowane są wraz ze strumieniem wód podziemnych zasilając wody powierzchniowe. Umiejętność określenia zasad rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w wodach podziemnych jest istotna zwłaszcza z punktu widzenia monitoringu jakości i ochrony wód, zarówno podziemnych jak i powierzchniowych, przeznaczonych do ujęcia, zwłaszcza jako wodę do picia lub wodę do celów gospodarczych.

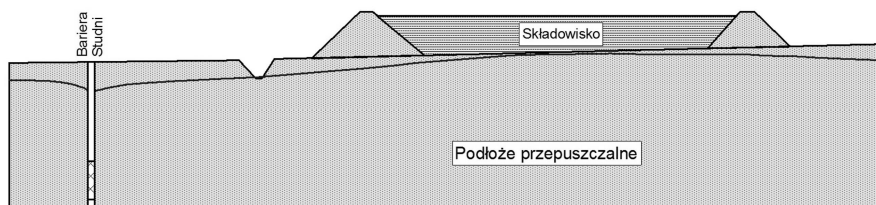
Celem niniejszej pracy jest zbadanie, na podstawie numerycznych badań modelowych, skuteczności wybranych sposobów ograniczenia transportu określonych grup zanieczyszczeń w wodach podziemnych, ze szczególnym uwzględnieniem zanieczyszczeń pochodzących ze składowiska odpadów przemysłowych i oczyszczalni ścieków – poletek odciekowych osadów ściekowych – na przykładzie zakładu papierniczego. Ze względów formalnych nazwa tego zakładu nie może być ujawniona. Zakład ten powstał na początku lat 60-tych ubiegłego stulecia, kiedy to zagadnienia negatywnego oddziaływania zakładów produkcyjnych na środowisko naturalne nie były traktowane priorytetowo. Dopiero po prywatyzacji zakładu w latach 90-tych nowy właściciel

położył nacisk na zmniejszenie i likwidację zanieczyszczenia środowiska na skutek działalności produkcyjnej. Między innymi w tym celu założona została sieć piezometrów na terenie zakładu i w jego okolicy do monitorowania zanieczyszczeń wód podziemnych i powierzchniowych [16,17,18].

Do oceny procesów migracji zanieczyszczeń w wodach podziemnych wybrano chlorki i suchą pozostałość, które często stosowane są w tego rodzaju badaniach.

2. Wybór sposobu ograniczenia transportu zanieczyszczeń

Spśród wielu sposobów ograniczenia transportu zanieczyszczeń w wodach podziemnych, najczęściej spotyka się drenaż pionowy w postaci bariery studni. Polega on na tym, że na przedpolu w kierunku zgodnym z przepływem strumienia wód podziemnych wykonuje się barierę ze studni pompowych. Poprzez pompowanie wód podziemnych zawierających zanieczyszczenia wypływające ze źródła skażeń, na przykład spod składowiska, uniemożliwia się wydostawanie tych zanieczyszczeń na przedpole poza obręb bariery. Wykonanie takiej bariery musi uwzględniać warunki hydrogeologiczne panujące na danym obszarze. W zależności od wielkości ładunku zanieczyszczeń wody z pompowania mogą być zawracane do procesu technologicznego, oczyszczane lub zrzucane z powrotem na składowisko.



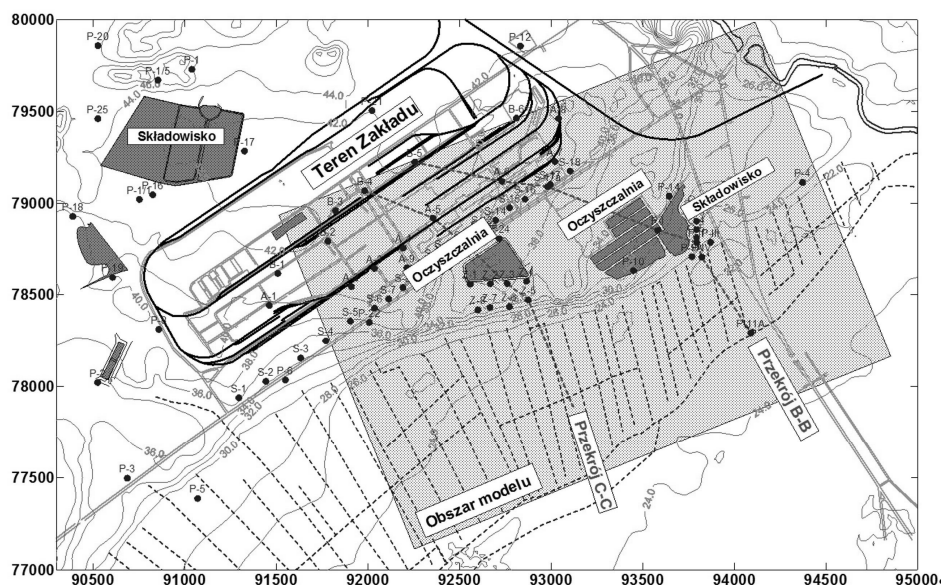
Rys. 1. Schemat drenażu pionowego w postaci bariery studni pompowych

Fig. 1. Diagram of drainage barrier of pumping wells

3. Hydrogeologiczny model numeryczny obszaru badań

Na podstawie analizy występowania i przebiegu w czasie, zanieczyszczeń wód podziemnych, stwierdzono występowanie dwóch głównych źródeł zanieczyszczeń wód podziemnych w obszarze badań: jednym jest oczyszczalnia ścieków – poletka odciekowe osadów ściekowych, drugim zaś nieczynne składowisko odpadów przemysłowych. Analiza pomiarów i obserwacji chemizmu wód podziemnych wykazuje, iż obszar zainteresowania można ograniczyć do zasadniczych stref źródeł zagrożenia, przez które przebiegają dwa założone przekroje hydrogeochemiczne: przekrój B-B, gdzie

źródłem zanieczyszczeń jest składowisko pomiędzy piezometrami P-I i P-II oraz przekrój C-C z ogniskiem zanieczyszczeń w postaci oczyszczalni ścieków pomiędzy piezometrami S-12 i Z-2. Obszar badań numerycznych ograniczono do wycinka o wymiarach 2800 m x 2000 m. Na rysunku 2 pokazano mapę powierzchni terenu zakładu wraz z przebiegiem przekrojów B-B i C-C oraz siecią piezometrów.



Rys. 2. Mapa powierzchni terenu zakładu, oczyszczalni ścieków, składowiska, położenia piezometrów i przekrojów B-B i C-C oraz obszaru modelu numerycznego VisualModflow

Fig. 2. Map of plant area; wastewater treatment plant; industrial waste landfill; location of observation wells; cross sections B-B, C-C and the area of numerical model Visual Modflow

Informacje te stały się podstawą do budowy hydrogeologicznego modelu numerycznego wybranego obszaru dla opisu zagadnienia przepływu wód gruntowych oraz modelowania transportu zanieczyszczeń w wodach podziemnych [1,7,8,13,14]. Model hydrogeologiczny obszaru zakładu został opracowany w postaci map cyfrowych przydatnych do wykorzystania przez pakiet Visual Modflow. Mapy te obejmują:

- powierzchnię terenu z systemem rowów melioracyjnych, zarysem infrastruktury zakładu, w szczególności źródeł skażenia, na podstawie map topograficznych w skali 1 : 10.000,

- powierzchnię swobodnego zwierciadła wody podziemnej oraz zanieczyszczenia gruntów w oparciu o badania z lat 1996÷2001,
- powierzchnię spągu utworów czwartorzędowych na podstawie danych z map geologicznych,
- powierzchnię izolinii współczynników wodoprzepuszczalności utworów czwartorzędowych na podstawie danych dokumentacyjnych z wierceń sieci piezometrów na obszarze badań.

4. Weryfikacja numerycznego modelu hydrogeologicznego

Bardzo ważnym etapem weryfikacji modelu numerycznego przepływu wód podziemnych było odwzorowanie rzeczywistego poziomu wód podziemnych na podstawie pomiarów i obserwacji z położeniem obliczeniowego zwierciadła wód gruntowych. W tym przypadku przyjęto, że stanem wyjściowym był stan według danych dla 2001 roku [15,16,17,18]. Jako kryterium poprawności przyjęto, iż dla założonych parametrów do modelu numerycznego przepływu wód gruntowych, różnice pomiędzy poziomem wody w modelu numerycznym a stanem rzeczywistym z pomiarów piezometrycznych są mniejsze niż $\pm 1,0$ m (rys. 4). Weryfikacja modelu numerycznego wymagała wielu prób obliczeniowych, ponieważ rozpoznanie właściwości filtracyjnych rzeczywistego ośrodka gruntowego oraz warunki zasilania warstwy wodonośnej są obarczone błędami i trudne do określenia. W obliczeniach rozważony został wpływ właściwości filtracyjnych utworów czwartorzędowych na obszarze objętym modelowaniem numerycznym. W tabeli 1 przedstawiono warianty, w których zmieniano właściwości filtracyjne utworów czwartorzędowych:

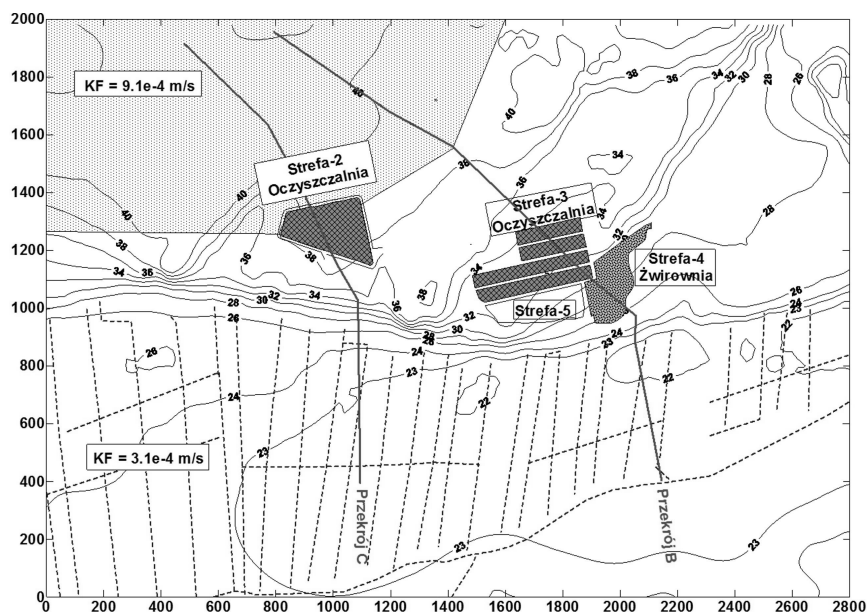
- na podstawie mapy izolinii współczynników wodoprzepuszczalności zmodyfikowanych przez pominięcie wartości współczynnika KF dla otworów P-2 oraz P-10,
- jako strefową zmianę wartości współczynników wodoprzepuszczalności w przedziale od $3,1 \cdot 10^{-4}$ m/s do $9,1 \cdot 10^{-4}$ m/s, (rys. 3).

W obliczeniach weryfikacyjnych rozpatrywano również wariantowo sposoby zasilania modelu przepływu wód gruntowych, z poszczególnych stref oczyszczalni ścieków i składowiska odpadów, jako stały poziom piezometryczny lub założonego strumienia infiltracji. Wyniki obliczeń weryfikacyjnych, przykładowo dla wybranego wariantu obliczeniowego, pokazano w postaci graficznej jako mapę różnicową między poziomem zwierciadła wody według założonego stanu wyjściowego z obserwacji piezometrycznych a obliczeniowym zwierciadłem wody z modelu numerycznego Visual Modflow dla przepływu wód podziemnych. Warunki brzegowe zostały przyjęte zgodnie z mapą poziomu zwierciadła wody podziemnej oraz mapą powierzchni terenu szcze-

gólnie w rejonie rowów melioracyjnych na tarasie odbiornika – rzeki [15,16,17,18]. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń weryfikacyjnych numerycznego modelu przepływu wód podziemnych stwierdzono, że zasilanie powierzchniowe z opadów wynosiło $q_{inf} = 100$ mm/rok lub 200 mm/rok i nie miało istotnego wpływu na obliczeniowe poziomy piezometryczne. Analiza właściwości filtracyjnych pozwoliła na przyjęcie uproszczonego schematu zmiany właściwości filtracyjnych to jest w postaci strefowej zmiany współczynnika wodoprzepuszczalności w zależności od wartości $KF = 3,1 \cdot 10^{-4}$ m/s do $KF = 9,1 \cdot 10^{-4}$ m/s. Największą zgodność pomiędzy poziomem zwierciadła wody podziemnej według założonego stanu wyjściowego a obliczeniowym zwierciadłem wody w różnych wariantach symulacji numerycznych wykazały wyniki z wariantu 7 lub wariantu 8, dla zasilania (vide tabela 1):

- w strefie #2 $q_{strefy} = 40000$ mm/rok
- oraz
- w strefie #3 $q_{strefy} = 8000$ mm/rok

gdzie różnice poziomów wody wynosiły od $-1,0$ m do $+1,0$ m. Dalsze badania prowadzono zatem w oparciu o wariant 8 zasilania.



Rys. 3. Obszar modelowania numerycznego – lokalizacja źródeł skażenia oraz strefy współczynnika wodoprzepuszczalności

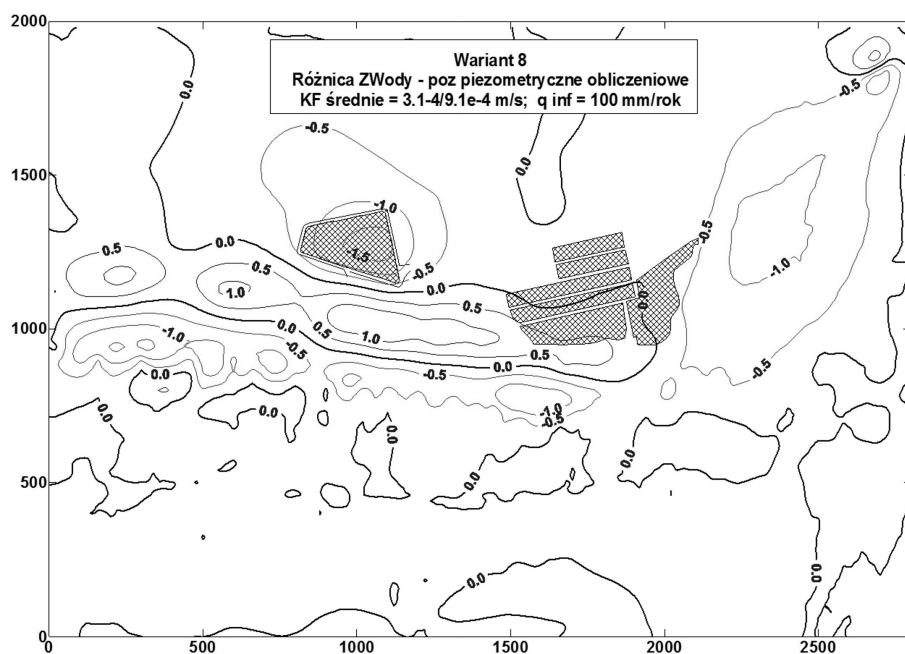
Fig. 3. Numerical modelling area: situation of the pollution sources and permeability coefficient zones

Wyniki tych analiz stanowiły podstawę do budowy modelu transportu zanieczyszczeń z założeniem wariantowych rozwiązań ograniczających migrację wybranych grup zanieczyszczeń w wodach podziemnych [1,3,12,13,14].

Tabela 1. Warianty zasilania powierzchniowego i właściwości filtracyjnych warstwy wodonośnej w obliczeniach weryfikacyjnych numerycznego przepływu wód podziemnych

Table 1. Variants of infiltration from surface and filtration properties of the aquifer in the numerical verification of the ground water flow

Współczynniki wodoprzepuszczalności	Warianty zasilania powierzchniowego	
	$q_{inf} = 100$ mm/rok	$q_{inf} = 200$ mm/rok
Bez zasilania z oczyszczalni		
K_F wg. mapy	wariant 1	wariant 2
Zasilanie z oczyszczalni jako zadany poziom piezometryczny - H_{strefy}		
K_F wg. mapy	wariant 1 + zasilanie	wariant 2 + zasilanie
K_F \acute{s} redn = $3,1 \cdot 10^{-4}$ m/s	wariant 3 - jednorodny	wariant 4 - jednorodny
K_F $_{strefy}$ = $3,1 \cdot 10^{-4}$ m/s K_F $_{strefy}$ = $9,1 \cdot 10^{-4}$ m/s	wariant 3 + strefy K_F	wariant 4 + strefy K_F
Zasilanie z oczyszczalni zadane jako strumień ze strefy $q_{strefy} = const$		
K_F $_{strefy}$ = $3,1 \cdot 10^{-4}$ m/s K_F $_{strefy}$ = $9,1 \cdot 10^{-4}$ m/s	wariant 5= wariant 3 + $q_{strefy} = 20000$ mm/rok	wariant 6 = wariant 4 + $q_{strefy} = 30000$ mm/rok
Zasilanie z oczyszczalni jako zadany strumień zmienny		
wariant 7; q_{strefy} zmienne		
K_F $_{strefy}$ = $3,1 \cdot 10^{-4}$ m/s K_F $_{strefy}$ = $9,1 \cdot 10^{-4}$ m/s	#2 = 40000 mm/rok #3 = 10000 mm/rok #4 = 5000 mm/rok #5 = 100 mm/rok	
wariant 8; q_{strefy} zmienne		
K_F $_{strefy}$ = $3,1 \cdot 10^{-4}$ m/s K_F $_{strefy}$ = $9,1 \cdot 10^{-4}$ m/s	#2 = 45000 mm/rok #3 = 8000 mm/rok #4 = 4000 mm/rok #5 = 100 mm/rok	



Rys. 4. Różnice poziomu zwierciadła wody – wariant 8 dla $K_F=3,1 \cdot 10^{-4}$ m/s oraz $9,1 \cdot 10^{-4}$ m/s

Fig. 4. Differences between observed and calculated water table; variant 8, for $K_F=3,1 \cdot 10^{-4}$ m/s and $K_F=9,1 \cdot 10^{-4}$ m/s

5. Analizy numeryczne transportu zanieczyszczeń

Do analiz numerycznych transportu zanieczyszczeń w wybranym obszarze badań, w wodach podziemnych oraz prognozy rozwoju sytuacji, zastosowano pakiet obliczeniowy VisualModflow i MT3D [4,5,6]. Jako barierę ograniczającą rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń w wodach podziemnych przyjęto drenaż pionowy w postaci bariery studni pompowych [2,9,10].

Na podstawie wyników pomiarów zawartości jonów chlorkowych i suchej pozostałości w przekrojach B-B oraz C-C, wykonano obwiednię tych pomiarów dla okresu od 1991r. do 2001r. Obwiednię zastąpiono funkcją schodkową jako zadane warunki brzegowe w tych przekrojach. Na rys. 5 pokazano „skokową” zmianę koncentracji suchej pozostałości, która w analizach numerycznych traktowana była jako nieaktywna, to znaczy nie ulegała znaczącej sorpcji lub desorpcji między fazą ciekłą i szkieletem gruntowym.

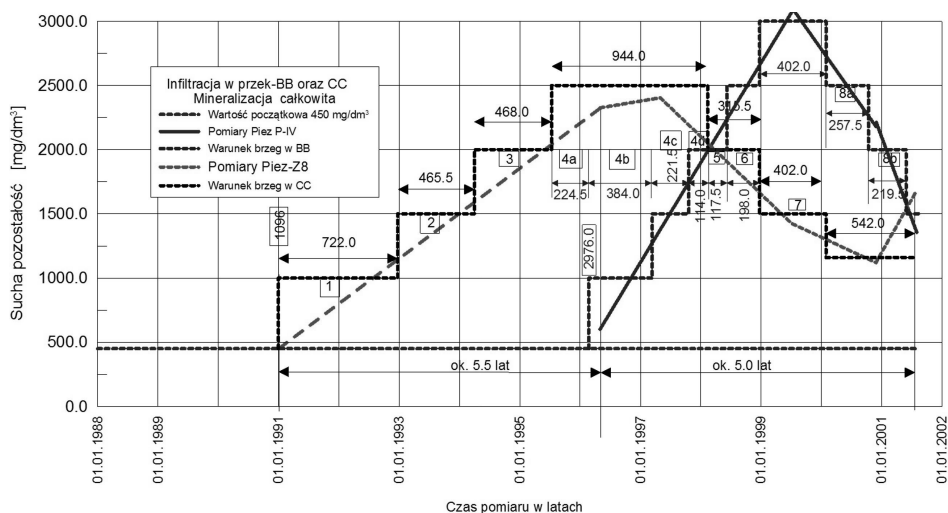
Weryfikacja obliczeniowego poziomu wód gruntowych pokazała, iż dobrą zgodność uzyskuje się z wynikami z mapy hydroizohips przedstawionej w dokumentacji POLGEOL [15,16], dla strumienia infiltracji z przedziału od:

$$q_{2 \text{ strefy}} = 40000 \text{ mm/rok do } 45000 \text{ mm/rok}$$

$$\text{oraz dla } q_{3 \text{ strefy}} = 8000 \text{ mm/rok}$$

Pierwszy etap modelowania obejmował okres około 7,12 lat tj. 2600 dób od 1.01.1991 roku do 13.02.1998 roku, czyli zmiany warunków brzegowych w okresach od 1 do 4d, pokazanych graficznie na rysunku 5 oraz w tabeli 2. Celem tego etapu obliczeń było uzyskanie stanu zawartości suchej pozostałości po okresie ponad 7 lat procesu zanieczyszczania warstwy wodonośnej jako stanu wyjściowego do następnego okresu symulacji, w którym włączona została bariera studni. Rozpatrzono dwa warianty lokalizacji bariery studni pompowych, co pozwoliło ocenić wpływ lokalizacji studni na efekt działania bariery:

- studnie bliskie – w odległości około 40÷50 m od źródła skażenia w kierunku zgodnym z kierunkiem przepływu wód podziemnych,
- studnie dalekie – w odległości około 220÷230 m od źródła skażenia w kierunku zgodnym z kierunkiem przepływu wód podziemnych.



Rys. 5. Zmiana warunków brzegowych w strefach infiltracji zanieczyszczeń z obszaru składowiska i oczyszczalni w przekrojach B-B oraz C-C

Fig. 5. Variation of boundary conditions for infiltration zones from the pollution sources: wastewater treatment plant and industrial waste landfill, in cross sections B-B and C-C

Tabela 2. Zestawienie czasów symulacji oraz warunki brzegowe na obrysie składowiska i oczyszczalni bez pracy bariery studni

Table 2. Simulation times and boundary conditions for the zones of pollution sources: wastewater treatment plant and industrial waste landfill without wells barrier

Warunek początkowy		Przekrój B-B	Przekrój C-C
		450,0 mg/dm ³	450,0 mg/dm ³
Okres symulacji	Czas trwania	Warunek brzegowy [mg/dm ³]	
	[doby]	Przekrój B-B	Przekrój C-C
1	7220	450	1000
2	4655	450	1500
3	4680	450	2000
4	a	450	2500
	b	1000	2500
	c	1500	2500
	d	2000	2500

Następny okres symulacji obejmował okres kolejnych 5 lat, w którym włączone zostały bariery studni. Warunkiem początkowym dla tego okresu jest wynikowy stan obliczeniowy mineralizacji dla końca okresu 4d. W obszarze oddziaływania oczyszczalni i składowiska zadane były warunki brzegowe koncentracji (przez kolejne 5 lat) zgodnie z danymi zestawionymi w tabeli 3.

Tabela 3. Zestawienie warunków brzegowych na obrysie składowiska i oczyszczalni dla działania bariery studni przez kolejne 5 lat, po czasie t = 2600 dób (po 7,12 latach)

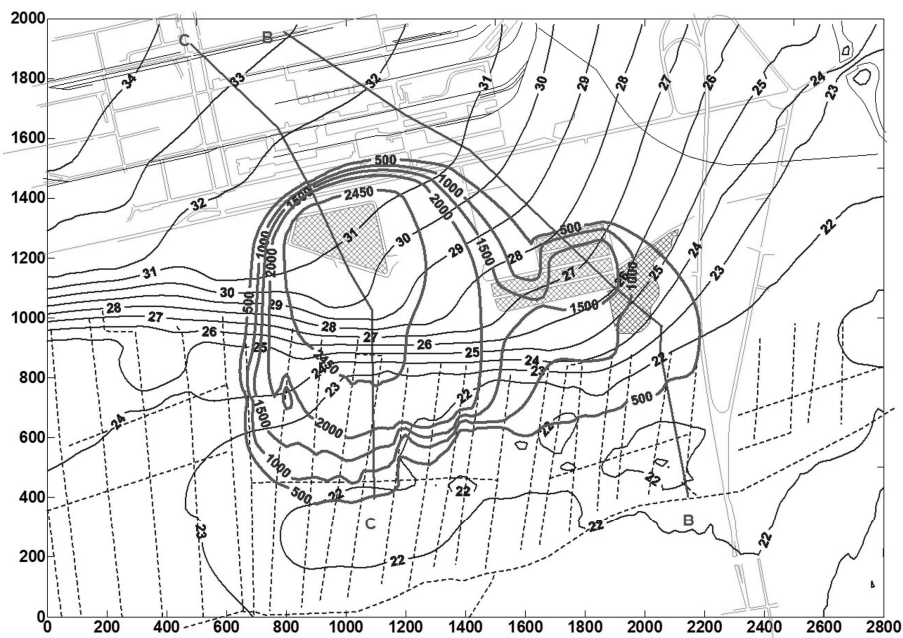
Table 3. Boundary conditions for the zones of pollution sources: wastewater treatment plant and industrial waste landfill during successive 5 years, after a period of time t=2600 days (t=7.12 years)

Warunek początkowy		Wyniki z okresu 4d	
Praca studni	Czas trwania	Warunek brzegowy [mg/dm ³]	
	[doby]	Przekrój B-B	Przekrój C-C
	1825 (5 lat)	2000	2500

Dla oceny efektywności i skuteczności bariery studni zmieniane były parametry bariery w symulacjach numerycznych przy zastosowaniu pakietu obliczeniowego VisualModflow.

Wyniki symulacji i ich analiza została pokazana na zestawieniach graficznych. Wariant wyjściowy – stan odniesienia – stanowią wyniki migracji zanieczyszczeń bez uwzględnienia bariery studni, pokazane w postaci rozwoju obszaru izolacji koncentracji przedstawione na rysunku 6 dla czasu symulacji

$t = 2.600$ dób (7,12 lat – koniec okresu 4d). Na rysunku widoczne są rozchodzące się izolinie stężenia zanieczyszczeń z wyraźnie widocznymi lokalnymi ogniskami zanieczyszczeń, to znaczy oczyszczalni ścieków i składowiska odpadów przemysłowych.

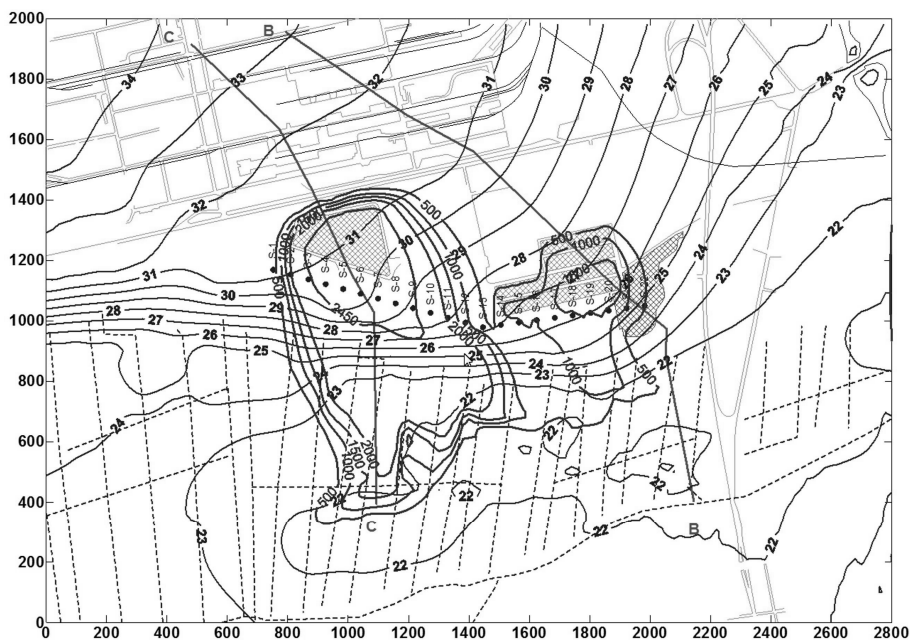


Rys. 6. Wynik symulacji bez uwzględnienia pracy bariery studni po okresie $T=7,12$ lat (po okresie 4d) – mapy izolinii koncentracji suchej pozostałości [mg/dm^3]

Fig. 6. Map of the total solids concentration [mg/dm^3]; results without the drainage barrier for $T = 7.12$ years (after a period of 4d)

Po upływie założonego okresu $t = 2\ 600$ dób (koniec okresu 4d) została włączona do pracy bariera studni. Wyniki symulacji zostały pokazane jako rozwój i zmiany w obszarze zanieczyszczeń przez kolejne 5 lat, zakładając jako stan wyjściowy, obszar skażeń z rysunku 6 przy równoczesnym utrzymaniu zasilania ze źródeł zanieczyszczeń zgodnie z danymi zestawionymi w tabeli 3.

Na rysunku 7 pokazano przykładowo wyniki symulacji jako izolinie koncentracji dla wybranych kombinacji parametrów bariery studni, których zadaniem było ograniczenie migracji zanieczyszczeń, po czasie $t = 5$ lat działania bariery i rozstawu studni w barierze $B = 60$ m dla wariantu studni „bliskich” o wydajności $Q_{\text{studni}} = 360 \text{ m}^3/\text{d}$.

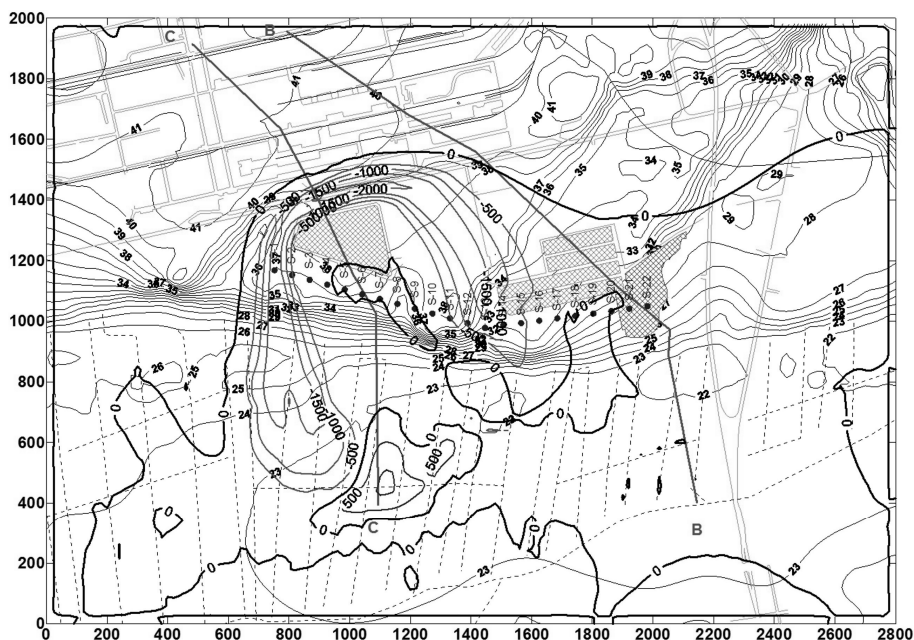


Rys. 7. Wynik symulacji dla bariery studni „bliskich“ $Q_{\text{studni}} = 360 \text{ m}^3/\text{d}$ po okresie $t = 5$ lat – mapy izolinii koncentracji suchej pozostałości [mg/dm^3]

Fig. 7. Map of the total solids concentration [mg/dm^3]; results for the drainage barrier of „close” pumping wells $Q_{\text{well}} = 360 \text{ m}^3/\text{day}$ after $t = 5$ years

Na rysunku 8 przedstawiono przykładowo różnice koncentracji zanieczyszczeń po 5 latach działania bariery studni „bliskich” o wydajności $Q_{\text{studni}} = 360 \text{ m}^3/\text{d}$ i rozstawie $B = 60 \text{ m}$, przy równoczesnym zasilaniu warstwy wodonośnej zanieczyszczeniami pochodzącymi z oczyszczalni i składowiska zgodnie z danymi zawartymi w tabeli 3 w odniesieniu do koncentracji początkowej – założonego stanu odniesienia (rys. 6). Analizowano również wyniki symulacji dla przypadków studni „dalekich” o wydajności $Q_{\text{studni}} = 360 \text{ m}^3/\text{d}$.

Z otrzymanych wyników symulacji widoczny jest niewielki wpływ bariery studni – zarówno „bliskich” jak też „dalekich” – na rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń w wodach podziemnych. Nie obserwuje się wyraźnych zmian w obrazie izolinii, jako efekt działania bariery studni „dalekich” po okresie $t = 5$ lat, przy równoczesnym zasilaniu warstwy wodonośnej zanieczyszczeniami pochodzącymi z oczyszczalni i składowiska zarówno w wypadku natężenia dopływu do studni pojedynczej $Q_{\text{studni}} = 360 \text{ m}^3/\text{d}$ jak i $Q_{\text{studni}} = 120 \text{ m}^3/\text{d}$.



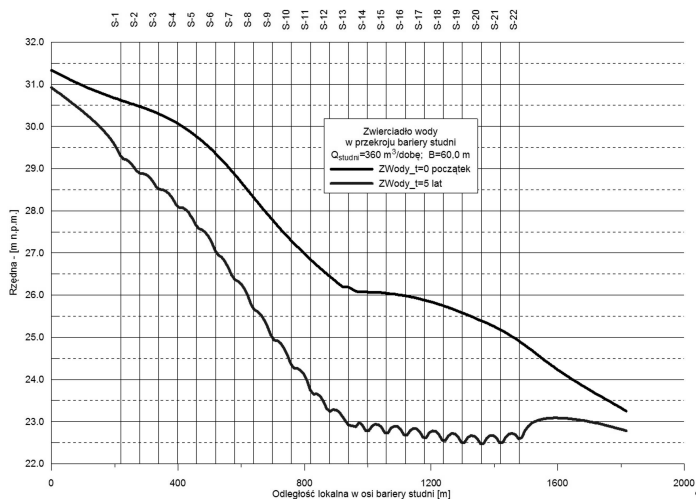
Rys. 8. Mapa izolinii różnicy koncentracji suchej pozostałości jako wynik symulacji dla bariery studni “bliskich” $Q_{\text{studni}} = 360 \text{ m}^3/\text{d}$ po okresie $t = 5$ lat, w odniesieniu do stanu początkowego według rysunku 6 [mg/dm^3]

Fig. 8. Map of the total solids concentration differences [mg/dm^3]; results for the drainage barrier of “close” pumping wells $Q_{\text{well}} = 360 \text{ m}^3/\text{day}$ after $t = 5$ years compared with the initial condition shown in fig. 6

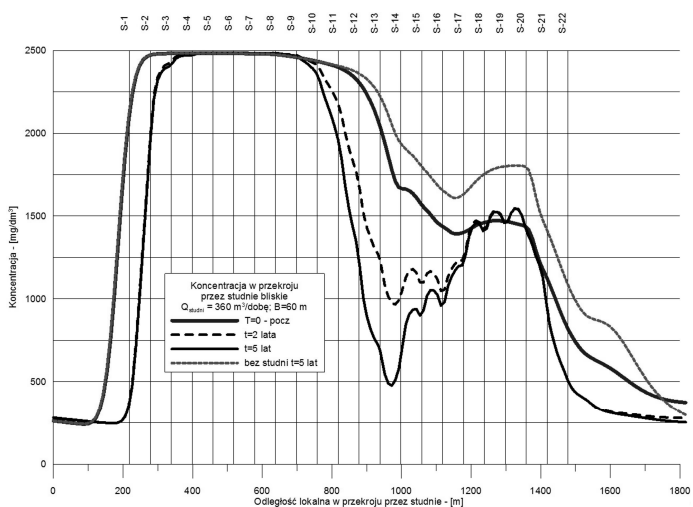
Na rysunkach 9, 10 i 11 pokazany jest wpływ działania bariery studni na położenie zwierciadła wody podziemnej oraz na zmianę koncentracji wybranej grupy zanieczyszczeń – suchej pozostałości w przekrojach:

- przez studnie (w osi studni),
- równoległym do przekroju przez studnie, w odległości $\Delta L = 100 \text{ m}$, w kierunku przedpola,

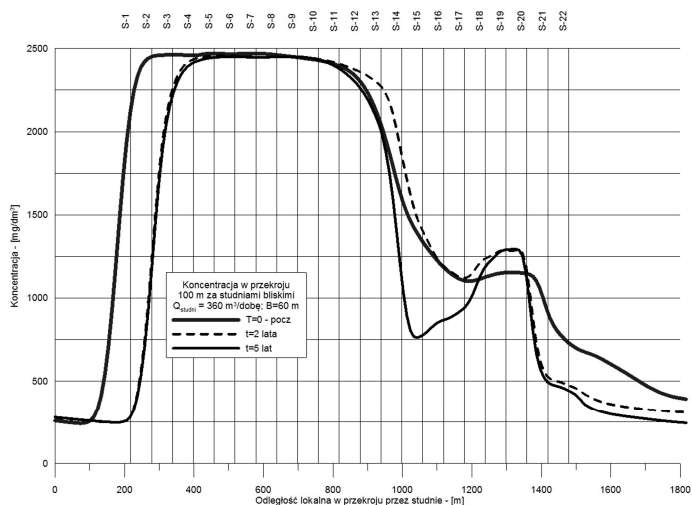
w porównaniu do stanu początkowego, jak i na poziom stężenia zanieczyszczeń (obniżenie zawartości suchej pozostałości średnio o $250 \text{ mg}/\text{dm}^3$).



Rys. 9. Położenie zwierciadła wody podziemnej w przekroju przez barierę studni “bliskich” przy wydajności $Q_{studni} = 360 \text{ m}^3/\text{d}$ i rozstawie studni w barierze $B = 60 \text{ m}$
Fig. 9. Water table in cross section along the drainage barrier of “close” pumping wells $Q_{well} = 360 \text{ m}^3/\text{day}$ in the distance between wells of $B = 60 \text{ m}$



Rys. 10. Zmiana koncentracji suchej pozostałości $[\text{mg}/\text{dm}^3]$ w przekroju przez barierę studni “bliskich” przy wydajności $Q_{studni} = 360 \text{ m}^3/\text{d}$ i rozstawie studni w barierze $B = 60 \text{ m}$
Fig. 10. Variation of the total solids concentration $[\text{mg}/\text{dm}^3]$ in cross section along the drainage barrier of “close” pumping wells $Q_{well} = 360 \text{ m}^3/\text{day}$ in the distance between wells of $B = 60 \text{ m}$



Rys. 11. Zmiana koncentracji suchej pozostałości [mg/dm^3] za barierą studni “bliskich” w przekroju $DL = 100 \text{ m}$ w kierunku na przedpole, przy wydajności $Q_{\text{studni}} = 360 \text{ m}^3/\text{d}$ i rozstawie studni w barierze $B=60 \text{ m}$

Fig. 11. Variation of the total solids concentration [mg/dm^3] in the cross section $DL = 100 \text{ m}$ of the drainage barrier of “closely” pumping wells $Q_{\text{well}} = 360 \text{ m}^3/\text{day}$ and distance between wells of $B=60 \text{ m}$

6. Analiza wyników obliczeń numerycznych transportu zanieczyszczeń wraz z wnioskami

W badaniach numerycznych ograniczania migracji zanieczyszczeń rozpatrzono kilka rozwiązań (tabela 4) bariery studni.

Tabela 4. Charakterystyka parametrów uwzględnionych w badaniach studni

Table 4. Parameters of pumping wells used in the numerical simulation

Opis parametrów w badaniach bariery studni	Zakres parametrów
rozstaw studni w barierze, [m]	60
wydajność pojedynczej studni w barierze Q_{studni} , [m^3/d]	120 lub 360
odległość bariery od źródła skażenia	
a) studnie „bliskie” [m]	40÷50 m
b) studnie „dalekie” [m]	220÷230 m
liczba studni w barierze	22 szt. lub 26 szt.
Czas prognozy dla działania bariery studni	$t = 5 \text{ lat}$
Gęstość siatki obliczeniowej dla studni (podstawowa)	$\Delta x = \Delta y = 10,0 \text{ m}$.

Wyniki symulacji dla wariantu studni "bliskich" $Q_{\text{studni}} = 360 \text{ m}^3/\text{d}$; $B = 60 \text{ m}$ zostały pokazane na rysunkach 7, 8, 9, 10, 11. Analiza wyników symulacji pozwala stwierdzić, że:

- Przebieg izolinii koncentracji zanieczyszczeń pokazuje znikomy wpływ działania bariery studni na ograniczenie transportu zanieczyszczeń (rys. 7). Fakt ten potwierdza mapa różnicowa (rys. 8), pomiędzy stanem początkowym i wynikiem symulacji dla $t=5$ lat. Za barierą studni dla wydajności $Q_{\text{studni}} = 360 \text{ m}^3/\text{d}$ obserwuje się zmniejszenie koncentracji o wartość od -500 do $-1000 \text{ mg}/\text{dm}^3$.
- Nie obserwuje się istotnych zmian jako efekt działania bariery studni „dalekich” lub studni „bliskich” przez okres 5 lat zarówno w wypadku natężenia dopływu do studni pojedynczej $Q_{\text{studni}} = 360 \text{ m}^3/\text{d}$ jak i $Q_{\text{studni}} = 120 \text{ m}^3/\text{d}$, w obszarze między źródłami zanieczyszczania warstwy wodonośnej a barierą.
- Położenie zwierciadła wody podziemnej w przekroju przez barierę studni o wydajności $Q_{\text{studni}} = 360 \text{ m}^3/\text{d}$ (w osi studni - rys. 9) wykazuje obniżenie zwierciadła wody od 1,50 m. do 3,20 m. W przypadku studni o wydajności $Q_{\text{studni}} = 120 \text{ m}^3/\text{d}$ efekt obniżenia zwierciadła wody jest mniejszy i wynosi od 0,6 m. do 1,0 m.
- Efekty działania bariery na zmianę koncentracji wybranej grupy zanieczyszczeń – suchej pozostałości pokazano na rysunkach 10 i 11, w przekrojach:
 - przez barierę studni (rys. 10),
 - poza barierą w kierunku na przedpole $\Delta L=100 \text{ m}$ (rys. 11).
- W porównaniu do stanu początkowego można stwierdzić niewielki wpływ oddziaływania bariery studni, czy to „bliskich” czy też „dalekich” na poziom stężenia zanieczyszczeń (obniżenie zawartości suchej pozostałości średnio o $250 \text{ mg}/\text{dm}^3$). Świadczy to o niewielkim wpływie oddziaływania założonej bariery studni przy zadanych parametrach pracy, zasilaniu strumieniem zanieczyszczeń i rozstawie na poziom zwierciadła wody podziemnej jak i na poziomie stężenia zanieczyszczeń przed i poza barierą studni.
- Wpływ bariery studni widoczny jest tylko w ograniczonym zakresie i to na odcinku krótszym niż 800 m. Poza tym nie widać istotnych zmian w przebiegu koncentracji zanieczyszczeń między stanem początkowym ($t=0$), symulacją działania bariery studni dla czasu $t=2$ lata i $t=5$ lat, oraz symulacją zanieczyszczania ośrodka bez działania bariery studni przez okres 5 lat ($t=+5$ lat).

7. Podsumowanie

W konkretnych warunkach hydrogeologicznych, przy dużych wartościach współczynników wodoprzepuszczalności warstwy wodonośnej oraz dużych natężeniach infiltracji zanieczyszczeń do podłoża gruntowego, **obliczenia numeryczne wykazały bardzo niską efektywność zastosowania drenażu pionowego w postaci bariery pompowych studni pionowych.** Należy przy tym podkreślić, iż założona wydajność całkowita bariery studni wyniosła dla obu wariantów bariery:

$$\Sigma Q_{\text{bariery}} = 26 \cdot 120 = 3\,120 \text{ m}^3/\text{d},$$

$$\Sigma Q_{\text{bariery}} = 26 \cdot 360 = 9\,360 \text{ m}^3/\text{d}.$$

Literatura

1. **Bear A.L., et al.:** *Estimating Spatial Variability Of Recharge In Southern New Jersey From Unsaturated-Zone Measurements.* U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 02-4288, West Trenton, 2003.
2. **Barton, G.J., et al.:** *Case Study for Delineating a Contributing Area to a Well in a Fractured Siliciclastic-Bedrock Aquifer Near Lansdale, Pennsylvania.* U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 02-4271, New Cumberland, 2003.
3. **Chiang W.-H.:** *3D-Groundwater Modeling with PMWIN, A Simulation System for Modeling Groundwater Flow and Transport Process.* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2005.
4. **Goode D.J., et al.:** *Contamination in Fractured-Rock Aquifers – Research at former Naval Air Warfare Center, West Trenton, New Jersey.* U.S. Geological Survey Fact Sheet 2007-3074, September 2007.
5. **Goode D.J., Konikow L.F., et al.:** *A three dimensional method of characteristics solute-transport model (MOC3D).* U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 96-4267, September 2007.
6. **Goode D.J.:** *Modifications to the Solute-Transport Model MOC3D for Simple Reactions, Double Porosity, and Age, with Application at Mirror Lake, New Hampshire, and Other Sites.* U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 99-4018. Charleston, March 1999.
7. **Goode D.J.:** *Simulating Contaminant Attenuation, Double-Porosity Exchange, and Water Age in Aquifers using MOC3D.* U.S. Geological Survey Fact Sheet 086-99, April 1999.
8. **Goode D.J., Senior L.A.:** *Simulation of Aquifer Tests and Ground-Water Flowpaths at the Local Scale in Fractured Shales and Sandstones of the Brunswick Group and Lokatong Formation, Lansdale, Montgomery County, Pennsylvania.* U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Open-File Report 00-97, Lemoyne 2000.

9. **Harbaugh A.W., et al.:** *MODFLOW-2000, The U.S. Geological Survey Modular Ground-Water Model – User Guide to Modularization Concepts and the Ground-Water Flow Process.* U.S. Geological Survey Open-File Report 00-92, Reston 2000.
10. **Harbaugh A.W., McDonald M.G.:** *User's Documentation for MODFLOW-96, an update to the U.S. Geological Survey Modular Finite-Difference Ground-Water Flow Model.* U.S. Geological Survey Open-File Report 96-485, Virginia 1996.
11. **Heberton C.I., et al.:** *A Three-Dimensional Finite Volume Eulerian-Lagrangian Adjoint Method (ELLAM) for Solute-Transport Modeling.* U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 00-4087, Reston 2000.
12. **Kennedy C., et al.:** *Gaussian Plume Modeling of Contaminant Transport.* Springer-Verlag Berlin-Heidelberg 2005.
13. **Konikow L.F., Neuzil C.E.:** *A method to estimate groundwater depletion from confining layers.* Water Resources Research, Vol. 43, W07417, July 2007.
14. **Konikow L.F., et al.:** *A Three-Dimensional Method-of-Characteristics Solute-Transport Model (MOC3D).* U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 96-4267, Reston 1996.
15. *Przegląd ekologiczny składowisk odpadów przemysłowych (...).* Politechnika Łódzka Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Katedra Systemów Inżynierii Środowiska, Łódź, czerwiec 2002.
16. *Raport z monitoringu jakości wód podziemnych i powierzchniowych oraz zanieczyszczenia gruntów wykonanego w latach 1999÷2001 w rejonie Zakładów (...).* Przedsiębiorstwo Geologiczne w Warszawie POLGEOL w likwidacji w celu prywatyzacji, Zakład w Gdańsku, Gdańsk, grudzień 1999 r.
17. *Raport z monitoringu jakości wód podziemnych i powierzchniowych oraz zanieczyszczenia gruntów w rejonie Zakładów (...).* (1999), POLGEOL, Gdańsk. luty 2002.
18. *Wniosek o wydanie pozwolenia zintegrowanego na wprowadzenie zanieczyszczeń do środowiska (...).* Tom IX. Stan środowiska wodno – gruntowego, Politechnika Łódzka Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Katedra Systemów Inżynierii Środowiska, Łódź, październik 2003.
19. *Wniosek o wydanie pozwolenia zintegrowanego na wprowadzenie zanieczyszczeń do środowiska (...).* Tom IV. Gospodarka ściekowa, Politechnika Łódzka Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Katedra Systemów Inżynierii Środowiska, Łódź, październik 2003.

Application of Numerical Model for Assessment of Vertical Drainage System Efficiency for Limitation of Pollutants Migration in Ground Waters

Abstract

One of the side effects of activities of industrial plants is pollution of water soil environment. Pollutants penetrating to soil react soil skeleton and with underground waters, and are transported together with the stream of underground waters and supply superficial waters. Ability of assessment of pollutants spreading in underground waters principles is essential especially from the point of view of monitoring of quality and protection of waters, both underground and superficial, destined to be intaken, especially as drinking or industrial water.

Vertical drainage realised as barrier of wells is most often used, among many ways of the limitation of the transportation of pollutants in underground waters. On the ground in direction along with the flow of underground waters stream barrier of pumping wells is built. By pumping underground waters containing pollutants flowing from the source of contaminations, eg. from under landfill, pollutants can not flow out of the area enclosed with the barrier. Realization of such barrier has to take into account hydrological conditions on the given area. Waters pumped out from wells, in dependence on size of pollutants loading, may be turned back to the technological process, treated or pumped back to the landfill.

The paper presents numerical analysis of the pumping wells barrier efficiency for limitation of pollutants migration in ground waters. The numerical assessment is based on measurement results carried out at a certain production plant. For this purpose two groups of representative pollutants were selected with a special focus on pollutants deriving from the industrial waste lagoon and from sludge drying beds of the sewage station.

The numerical simulations were carried out using hydrogeological model of the production plant area elaborated in form of digital maps for the further application in the Visual Modflow Software. As a first step of the numerical modelling of the ground water flow was its verifying. It was assumed that the difference between assessed ground water table and the real taken from the measurements ground water table be less than ± 1.0 m.

The pollutants migration analyses were divided into two phases: the first one dealt with a development of the pollution areas within a period of 2,600 days when the infiltration from the industrial waste lagoon and sewage station were as an input according to the envelope of the measurements results. The next simulation period covered the subsequent 5 years when the barrier of pumping wells was put into operation.

Under the given hydrogeological circumstances the numerical assessment showed a very low efficiency of the drainage barrier of vertical pumping wells.

Wybrane właściwości fizyko-chemiczne nanosów mineralnych powstałych w wyniku powodzi w 1997 roku na terenie Powiatu Krapkowickiego

*Grzegorz Kusza, Tomasz Ciesielczuk
Uniwersytet Opolski*

1. Wstęp

Transport osadów przez rzekę jest jednym z podstawowych elementów wpływających na tworzenie się gleb aluwialnych. Proces ten jest uzależniony od szeregu czynników, w tym prędkości przepływu, szorstkości dna, głębokości i szerokości koryta, a także przeszkód, które napotyka woda niosąc osady mineralne. W badaniach na Amazonce Hedges (1994) stwierdził iż sedymenty zostały przenoszone przez wodę na odległość ponad 200 km. Podobną tendencję zaobserwowano badając przemieszczanie się węgla organicznego w rzece Po we Włoszech (Berner 1982, Tesi i in. 2008), rzece Orinoko (Dezseo i in. 2000). Mobilność metali ciężkich zawartych w osadach-sedymentach powstałych w trakcie powodzi może przyczynić się do zagrożenia środowiska glebowego terenów zalewowych (Salomons i Forstner 1984, Bradley i Cox 1990). Ponadto istotnym elementem wpływającym na stan środowiska glebowego jest zarówno ilość jak również jakość zanieczyszczeń przynoszonych przez wodę, w trakcie powodzi (Gibbs 1973, Macklin 1996, Siuta 1998).

Celem pracy było oznaczenie wybranych właściwości fizyko-chemicznych nanosów mineralnych powstałych po powodzi 1997r. Posłuży to określenia ich przydatności do wykorzystania w ramach rekultywacji gruntów, na których powstały wyrwy i zagłębienia.

2. Metodyka badań

Nanos mineralny, do badań fizykochemicznych, pobrano jesienią 2007 jako średnie próby utworzone z 25 próbek indywidualnych przypadających na każdy analizowany obiekt. Ze względu na lokalizację obiekt badań podzielono na trzy powierzchnie (1, 2 i 3).

Analizy fizykochemiczne materiału mineralnego oparto o metodykę przyjętą powszechnie w badaniach gleboznawczych: skład granulometryczny oznaczono metodą areometryczną Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego, odczyn – potencjometrycznie, przewodnictwo elektrolityczne – konduktometrycznie, węgiel ogółem – Tiurina, kwasowość hydrolityczna i suma kationów zasadowych – Kappena (Ostrowska i in. 1991). Pierwiastki śladowe (cynk, miedź, ołów i kadm) oznaczono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej po uprzednim trawieniu próbek glebowych roztworem wody królewskiej.

3. Charakterystyka obiektu badań

Powiat Krapkowicki położony jest w centralnej części województwa opolskiego. Rzeka Odra stanowi główny ciek powierzchniowy dzielący powiat na dwie części zachodnią z gminami Krapkowice, Strzeleczyki i Walce oraz wschodnią gminy Gogolin i Zdzeszowice. Na omawianym obszarze występują trzy lewobrzeżne dopływy Odry tj. Osobłoga, Swornica i Stradunia. W prawobrzeżnej części powiatu brak jest większych cieków wodnych. Wody opadowe zbierane są do nielicznych rowów melioracyjnych, a następnie odprowadzane do Odry.

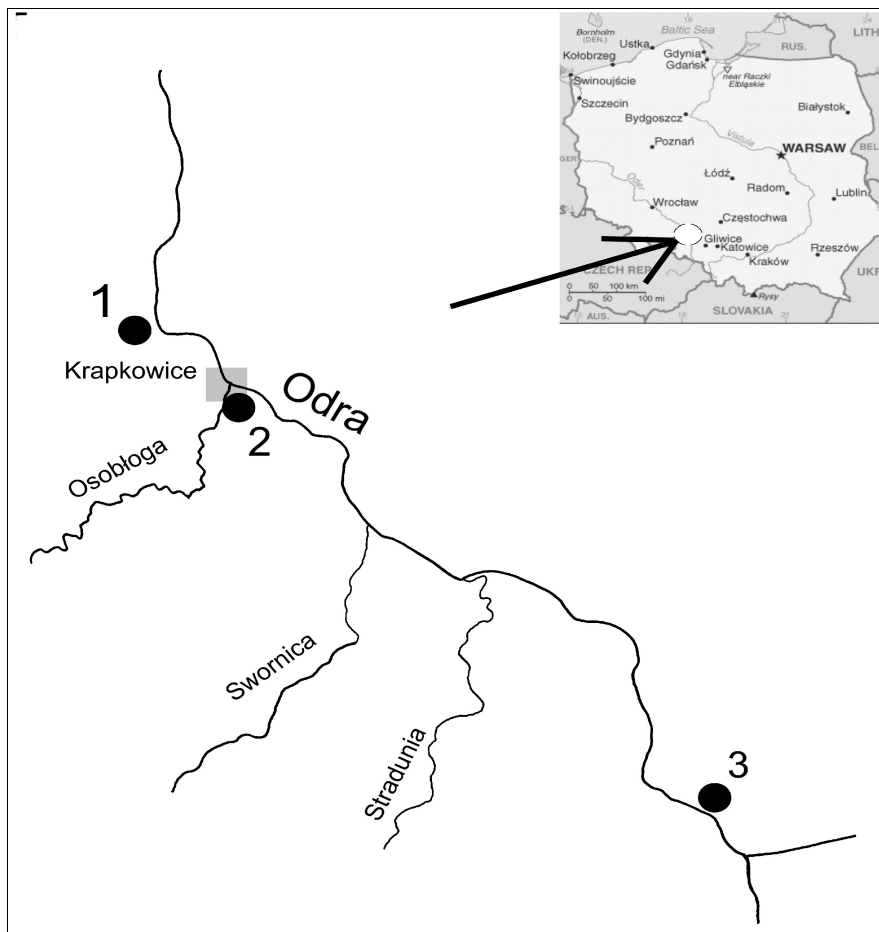
Obiekt nr 1 (Krapkowice)

Obiekt ten zlokalizowany jest w granicach administracyjnych miasta Krapkowice, obejmując działki nr: 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77 k.m. 2 obręb Krapkowicach. Przedmiotowe działki położone są w północnej części miasta w bezpośrednim sąsiedztwie wału przeciwpowodziowego rzeki Odry. Podczas powodzi (1997r.), teren ten został zdewastowany poprzez erozyjno-sedymentacyjną działalność wód powierzchniowych rzeki Odry - powstanie nanosu mineralnego.

Obiekt nr 2 (Krapkowice)

Powierzchnia działek 84, 89 i 339 km. 6 obręb Krapkowice została w miarę równomiernie przykryta warstwą nanosu mineralnego utworzonego z piasków słabogliniastych. Przedmiotowy obszar zlokalizowany jest w południowej części miasta Krapkowice w bezpośrednim sąsiedztwie koryta rzeki Osobłogi. Powstanie nanosu było efektem wylania wód rzeki Osobłogi (powódź 1997r.). Miąższość nanosu zawiera się w granicach 10-40 cm. Powierzchnia pozbawiona jest roślinności krzewiastej i drzewiastej, natomiast pokryta jest

roślinnością zielną, między innymi stwierdzono takie gatunki jak: starzec, wrotycz pospolity. Obszar znajduje się w odległości około 400m od ujścia Osobłogi do Odry.



Rys.1. Lokalizacja obiektów badań na tle odcinka rzeki Odry w Powiecie Krapkowickim: 1 – obiekt nr 1 w miejscowości Krapkowice, 2 – obiekt nr 2 w miejscowości Krapkowice, 3 – obiekt nr 3 w miejscowości Januszkowice

Fig. 1. Location of investigation sites in the section of Odra River in Krapkowice Powiat: 1 – site no 1 in Krapkowice locality, 2 – site no 2 in Krapkowice locality, 3 – site no 3 in Januszkowice locality

Obiekt nr 3 (Januszkowice)

Powierzchnia działek 1165, 1169, 1170, 1271 k.m. 12 obręb Januszkowice została w miarę równomiernie przykryta warstwą nanosu mineralnego utworzonego z piasków gliniastych mocnych oraz piasków luźnych. Miąższość nanosu zawiera się w granicach 15-50 cm. Na powierzchni obiektu stwierdzono występowanie pojedynczych przedstawicieli roślin drzewiastych – brzozy brodawkowatej i wierzby białej. Ponadto na większości obszaru warstwa nanosu jest zadarniona.

Charakterystyka gleb

Powierzchnię analizowanego obszaru pokrywają utwory czwartorzędu. Występujące w otoczeniu obiektu gleby należą według klasyfikacji Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego (1989 r.) do działu gleb napływowych, rzędu gleb aluwialnych typu mady rzeczne. Charakterystycznymi cechami tych gleb jest budowa warstwowa profilu oraz wysortowanie materiału pod względem składu mineralogicznego i granulometrycznego. Typowym układem warstw w profilu jest A-C lub A-C-D. Wartość tych gleb zależy od jakości materiałów naniesionych przez wody rzeczne. Gleby obiektu nr 1 to mady właściwe wytworzone na piaskach słabogliniastych i luźnych. Są one charakterystyczne dla siedlisk łąkowych, określanych jako łągi właściwe średniego i słabego kompleksu użytków zielonych. Zaliczane są tu gleby IVb i V klasy bonitacyjnej. Odczyn tych gleb należy określić w stopniu kwasowości jako gleby obojętne. Pod względem granulometrycznym są to piaski gliniaste mocne. Zawartość próchnicy tych gleb waha się w szerokich granicach od 1,6 do 3,7%. Natomiast gleby na obiektach nr 2 i 3 to mady wytworzone na utworach cięższych o składzie granulometrycznym glin średnich. Odczyn gleby kształtuje się na poziomie pH = 5,8-6,9. Natomiast zawartość próchnicy w porównaniu do obiektu 1 jest wyższa, w granicach od 3,1 do 6%. Przedmiotowe gleby zaklasyfikowano do IVa, V i PsV klasy bonitacyjnej (tab. 1).

Tabela 1. Udział poszczególnych klas bonitacyjnych na obiektach nr 1-3

Table 1. Partition of individual soil valuation classes in sites 1-3

Klasy bonitacyjne	Obiekt 1	Obiekt 2	Obiekt 3
	[ha]		
IVa	-	0,1054	0,4240
IVb	0,1702	-	-
V	07065	0,0565	-
Ps V	-	0,0107	-
Razem [ha]	0,8767	0,1726	0,4240

4. Omówienie i dyskusja wyników

Odcinek rzeki Odry, położony na terenie województwa opolskiego, ze względu na sąsiedztwo obszarów górzystych (z dużą ilością opadów atmosferycznych), brak prawidłowej infrastruktury przeciwpowodziowej, w tym zbiorników retencyjnych jest szczególnie podatny na powstawanie fal powodziowych (Dubicki i in. 2005).

Wpływ na zawartość metali ciężkich w madach rzecznych miała przede wszystkim wielkość zanieczyszczenia i częstotliwość powodzi. Nawet niewielkie ilości, które kumulowały się w wierzchnich poziomach zalanych gleb z biegiem lat poprzez systematyczne wylewy wód mogą przyczynić się do znacznego zagrożenia ekosystemów położonych wzdłuż koryt rzecznych (Turner i in. 2008). Dlatego też prowadzenie badań zanieczyszczeń mad rzecznych, a zwłaszcza świeżych osadów mineralnych powstałych po powodziach stanowić powinny jeden z ważniejszych elementów monitoringu jakości rzek. Ze względu na lokalizację nanosów mineralnych (stosunkowo bliska odległość od koryta rzeki) oraz skład granulometryczny – osady w dużym stopniu tworzone są przez utwory piaszczyste, mogą one stanowić źródło zanieczyszczenia metalami ciężkimi dla przepływającej rzeki. Dodatkowym czynnikiem przyspieszającym mobilność pierwiastków śladowych jest odczyn osadów. W badaniach nanosów mineralnych na terenie Powiat Krapkowickiego stwierdzono iż odczyn pobranych próbek kształtował się w zakresie od obojętnego do zasadowego ($\text{pH H}_2\text{O} = 6,4-6,6$ do $\text{pH H}_2\text{O} = 7,8$). Pozwala to wnioskować o niewielkim stopniu uruchomienia pierwiastków śladowych z istniejących nanosów, a tym samym braku możliwości nadmiernego przemieszczenia metali do niżej zalegających poziomów genetycznych. Biorąc pod uwagę skład granulometryczny stwierdzono występowanie nanosów piaszczystych w grupie mechanicznej piasku luźnego (Januszkowice) do piasku gliniastego mocnego (Krapkowice pow. 2). W trakcie prowadzonych prac nie stwierdzono istotnych koncentracji soli łatwo rozpuszczalnych, a tym samym zasolenia badanych utworów. Na uwagę zasługuje ilość węgla organicznego występująca w nanosach mineralnych (od 0,99 do 1,24%) co wskazuje na proces tworzenia kolejnego poziomu próchnicznego na glebie aluwialnej, gdzie nanos stanowić będzie kolejną wierzchnią warstwę mady rzecznej. Stwierdzona zawartość węgla wynika przede wszystkim z rozkładu materii organicznej, która dostała się na nanos wraz z rozwojem roślinności w wyniku sukcesji (od powstania nanosu minęło 10 lat). Naturalnym czynnikiem charakterystycznym przy tworzeniu się mad jest ich wielowarstwowy układ sedymentów.

Tabela 2. Wybrane właściwości fizyko-chemiczne nanosów mineralnych powstałych w trakcie powodzi w 1997 r.

Table 2. Selected physico chemical properties of mineral alluvia created during flood in 1997

Parametr	Jednostka	Obiekt Nr 1 Działki nr 71-77	Obiekt Nr 2 Działki nr 84, 89, 339	Obiekt Nr 3 Działki 1165, 1166, 1169, 1170, 1271	Wartość graniczna*
		Krapkowice	Krapkowi-ce	Januszkowi-ce	
piasek (2-0,05mm)	%	83	74	93	-
pył (0,05-0,002mm)	%	7	10	5	-
ił (0,05-0,002mm)	%	10	16	2	-
pH	H ₂ O	7,79	6,63	6,38	-
	KCl	6,95	5,45	5,75	-
przewodnictwo właściwe	μS/cm	55,4	20,5	81,3	-
zasolenie	‰	0,06	0,04	0,09	-
węgiel org.	%	0,99	1,24	0,75	-
próchnica	%	1,71	2,14	1,29	-
kwasowość hydrolityczna (Hh)	me/100g	0,1	0,8	1,15	-
suma kationów zasadowych (S)	me/100g	18,9	13,2	12,1	-
pojemność sorpcyjna (T)	me/100g	19,3	14,1	10,1	-
miedź	mg/kg	3,44	3,03	9,58	150
cynk	mg/kg	15,4	7,92	156,93	300
nikiel	mg/kg	4,36	1,76	5,57	100
olów	mg/kg	3,82	1,75	27,48	100
chrom	mg/kg	2,28	0,50	5,06	150
kadm	mg/kg	<0,03	<0,03	0,61	4

* dla kategorii B – grunty orne, według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz. U. Nr 165, poz. 1359 z dnia 4 października 2002 r.)

Jak wykazał Turner i inni (2008) największa zawartość metali nie zawsze znajduje się w wierzchnich poziomach genetycznych. Autor stwierdził w badaniach prowadzonych na glebach aluwialnych przy rzece Rio Guadiamar w Hiszpanii, występowanie maksimum zawartości arsenu, kadmu cynku czy ołowiu w poziomie występującym pomiędzy 100 a 150 cm pod powierzchnią terenu, co świadczy o istotnym wpływie dostarczonego przez rzekę nanosu (zgromadzonego w tej warstwie) zawierającego znaczne ilości metali ciężkich, których przy kolejnych wylewach nie stwierdzono. Aktualnie w naszym kraju aktem prawnym regulującym jakość gleb i powierzchni ziemi jest Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz. U. Nr 165, poz. 1359 z dnia 4 października 2002 r.). Zawartość metali ciężkich w nanosach jest jednym z podstawowych kryteriów umożliwiających określenie przydatności tych osadów do dalszego zagospodarowania. Na podstawie wytycznych powyższego rozporządzenia stwierdza się, że badane próbki gleb są niezanieczyszczone pierwiastkami śladowymi.

Uzyskane wyniki badań fizyko-chemicznych próbek nanosów mineralnych pobranych z powierzchni wszystkich analizowanych obiektów pozwalają wnioskować o możliwości wykorzystania nanosu jako materiału mineralnego do uzupełnienia powstałych w trakcie powodzi wyrw i nierówności (położonych w pobliżu badanych obszarów).

5. Wnioski

1. Nanosy mineralne powstałe w wyniku powodzi 1997 r. zlokalizowane w miejscowości Krapkowice i Januszkowice nie zawierają ponadnormatywnych ilości metali ciężkich, co umożliwia wykorzystanie ich m.in. do rekultywacji wyrw i zagłębień powstałych w trakcie erozyjnego działania wody.
2. Na kształtowanie się właściwości fizyko-chemicznych naturalnie występujących gleb aluwialnych istotny wpływ wywiera pochodzenie nanosów mineralnych. W pracy stwierdzono większą zawartość pierwiastków śladowych w nanosie zgromadzonym w Januszkowicach (poniżej aglomeracji Kędzierzyna-Koźła) w porównaniu do wyników uzyskanych w Krapkowicach (powyżej znajdują się grunty rolne i niewielkie miejscowości).
3. Badania właściwości fizyko-chemicznych nanosów powstałych w trakcie większych powodzi są niezbędne i powinny stanowić podstawę, na bazie której podejmowane będą decyzje odnośnie dalszego zagospodarowania terenów zalewowych i sposobu wykorzystania nanosów.

Literatura

1. **Berner R.A.** *Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: its geochemical and environmental significance.* Am J. Sci. 282, 451-473, 1982.
2. **Bradley S.B., Cox J.J.** *The significance of the floodplain to the cycling of metals in the River Derwent catchment, UK.* Sci. Total Environ 97/98, 441-454, 1990
3. **Dezseo N., Herrera R., Escalante G. Chacon N.** *Deposition of sediments during a flood event on seasonally flooded forests of the Lower Orinoco River and two of its Black-water tributaries,* Biogeochemistry 49, 241-257, Venezuela 2000.
4. **Dubicki A., Malinowska-Malek J., Strońska K.** *Flood hazards In the Upper and Middle Odra River basin- a short review over the last century,* Limnologica 35, 123-131, 2005.
5. **Gibs R.U.** *Mechanisms of trace metal transport in river,* Science 189, 71-73, 1973.
6. **Hedges J.L., Clark W.A., Quay P.D. Richey J.E., Devol A.H., Santos U.M.** *Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon river,* Limnol. Oceanogr. 31, 717-738, 1986.
7. **Macklin M.G.** *Fluxes and storage of sediment-associated metals in floodplain systems: assessment and river basin management issues at a time of rapid environmental change.* (In) Anderson M.G., Walling D.E., Bates P (red.) *Floodplain processes.* Chichester, Wiley, 441-460, 1996.
8. **Ostrowska A. Gawliński St., Szczubiałka Z.** *Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin.* Katalog IOŚ, Warszawa 1991.
9. **Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi** (Dz. U. Nr 165, poz. 1359 z dnia 4 października 2002 r.).
10. **Salomons W., Förstner U.** *Metals in the hydrocycle.* Berlin Springer-Verlag ss. 349, 1984.
11. **Siuta J.** *Rekultywacja gruntów. Poradnik.* Instytut Ochrony Środowiska, ss. 204, Warszawa 1998.
12. **Systematyka gleb Polski., Roczniki Gleboznawcze.** T.40, nr 3/4, 1989
13. **Tesi T., Langone L., GoniM.A., Miserocchi S., Bertasi F.** *Changes in the composition of organic matter from prodeltaic sediments after a large flood event (Po River, Italy).* Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 2100-2114, 2008.
14. **Turner J.N., Brewer P.A., Macklin M.G.** *Fluvial-controlled metal and As mobilisation, dispersal and storage in the Rio Guadiamar, SW Spain and its implications for long-term contaminant fluxes to the Donana wetlands.* Sci. Total Environ 394, 144-161, 2008.

Selected Physical and Chemical Properties of Mineral Alluvia Formed Within the Area of Krapkowice County After the Great Flood in the Year 1997

Abstract

Transportation of sediments by a river is one of basic elements influencing creation of alluvial soils. This process depends on several factors, including flow velocity, roughness of bottom, depth and the width of the river-bed, and also the obstacles which meets water carrying mineral sediments.

Both quantity and quality of contaminations carried by water during flood is also essential element influencing the condition of the soil environment. For example mobility of heavy metals contained in sediments created during flood may contribute to threat of soil environment of floodlands.

The paper presents the evaluation of heavy metal pollution of mineral alluvia formed as a result of the flood in 1997 year, concerning activity of the Odra River (near towns of Januszkowice and Krapkowice) and the Osobłoga River (near the town of Krapkowice). Basic physical and chemical parameters have been analyzed in the sediments. The results obtained indicate a significant differentiation in heavy metal content among particular objects. The highest trace element concentrations were recorded in alluvia formed near the town of Januszkowice, whereas the lowest ones in Krapkowice (near the Osobłoga River). Despite a various level of sediment contamination it was stated that all the investigated alluvia might be used for land reclamation of co-occurring breaches and alluvia.

Mineral alluvia formed as the result of flood in 1997, located in Krapkowice and Januszkowice localities contain quantities of heavy metals not exceeding standards, which makes possible their utilization for reclamation of gaps and hollows formed during the erosive action of water.

The origin of mineral alluvia has essential influence on shaping of physico-chemical proprieties of naturally occurring alluvial soils. Higher content of trace element was determined in alluvia accumulated in Januszkowice (below agglomeration of Kędzierzyn-Koźle) in comparison with results determined in Krapkowice (there are agricultural soils and small localities in the vicinity).

Determination of physico-chemical proprieties of alluvia formed during the larger floods are indispensable and should make up the basis for making decisions regarding further development of floodlands and method of alluvia utilization.

Neutralizacja przykrych zapachów poprzez rozpylanie roztworów powstałych na bazie ekstraktów z owoców cytrusowych, imbiru oraz goździków

*Ludmiła Andriyevska, Barbara Juraszka, Anna Kowalczyk,
Tadeusz Piecuch, Karolina Pol, Agnieszka Zimoch
Politechnika Koszalińska*

1. Wstęp

Zanieczyszczenie powietrza spowodowane jest nie tylko emisją zanieczyszczeń toksycznych, ale również i uciążliwych – czasem bardzo uciążliwych, a mianowicie emisją nieprzyjemnych zapachów zwanych odorami.

Źródłem pochodzenia gazów złownonych są procesy zachodzące zarówno w naturze jak i w działalności człowieka. Wchodzące w ich skład lotne związki chemiczne, należą do połączeń nieorganicznych i organicznych. Naturalne odory są wprowadzane do środowiska w wyniku działalności wulkanicznej planety, rozkładu materii przez mikroorganizmy, pożarów lasów i stepów, emisji gazów złownonych przez tereny bagniste, a także w wyniku erozji słonecznej i wietrznej materiałów. Gazy pochodzenia antropogenicznego swoje źródło mają w procesach produkcyjnych, w których powstają dobra materialne (przemysł chemiczny, energetyczny, papierniczy, farmaceutyczny, metalurgiczny, przetwórstwa węgla i ropy, spożywczy i in.) oraz w wyniku spalania paliw, a także wytwarzania odpadów bytowych i ścieków.

Badania nad maskowaniem tych złownonych gazów prowadzone są m.in. w Politechnice Koszalińskiej w Katedrze Techniki Wodno-Mułowej i Utylizacji Odpadów w której od kilku lat trwają prace nad wyprodukowaniem skutecznego i taniego środka zmniejszającego uciążliwość zapachów [10, 11, 15]. Opracowywana metoda polega na zastępowaniu zapachu niepożądanego przyjemniejszym. Jako środki maskujące wykorzystywane są naturalne olejki eteryczne, pozyskiwane ze świeżych surowców roślinnych w procesie destyla-

cji. Dotychczas badaniom poddano olejki eteryczne pozyskiwane z takich surowców jak: igliwie tui i sosny, mięty pieprzowej, róży dzikiej oraz skórek pomarańczy, cytryny i grejpfruta.

Przedmiotem niniejszej publikacji jest opis i analiza wyników badań, będących kontynuacją wcześniejszych badań w pozyskiwaniu z roślin olejków eterycznych i ich zastosowania w celu maskowania odorów w zakładzie SUPERFISH w Kukini koło Ustronia Morskiego.

2. Charakterystyka olejków eterycznych i ich zastosowanie

Olejkami eterycznymi nazywa się ciekłe, najczęściej o dużej lepkości oraz wonne mieszaniny organicznych związków chemicznych, wydzielane z roślin lub części roślin najczęściej za pomocą destylacji parą wodną [10÷12].

W skład każdego olejku eterycznego wchodzi co najmniej kilkanaście składników – związków chemicznych, należących przeważnie do grupy terpenów, tj. połączeń hydroaromatycznych oraz do grupy związków alifatycznych o długich łańcuchach węglowych, nazywanych również terpenami alifatycznymi. Terpeny nie odznaczają się nadzwyczajnymi cechami organoleptycznymi. Najważniejszymi i charakterystycznymi składnikami olejków eterycznych są najczęściej połączenia tlenowe: estry, alkohole alifatyczne lub terpenowe, aldehydy, ketony, tlenki i laktony [6, 10÷12].

Działanie olejków eterycznych jest wielostronne, tzn. działają przeciwbakteryjnie, odkażająco, przeciwzapalnie, a nawet przeciwwirusowo, dodatkowo pobudzają układ odpornościowy organizmu, poprawiając krążenie oraz działając przeciwbólowo [13].

W związku z coraz większym zanieczyszczeniem środowiska przez ciągle rozwijający się przemysł, olejki eteryczne znalazły również zastosowanie do neutralizacji zapachów i zmniejszenia ich uciążliwości.

Metody maskowania zapachu są wykorzystywane od wielu lat w takich gałęziach gospodarki, jak oczyszczalnie ścieków, składowiska odpadów, papiernie, przetwórnictwo ryb i odpadów rybnych, zakłady mięsne i tłuszczowe. Obszar zastosowań stopniowo się powiększa, w miarę opracowywania nowych preparatów kompensujących zapach [12].

3. Metody otrzymywania olejków eterycznych

Olejki eteryczne pozyskuje się z różnych części roślin, głównie na trzy sposoby [12]:

- poprzez destylację z parą wodną, która jest najpopularniejszą metodą otrzymywania olejków,
- poprzez ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi,
- poprzez wytlącanie.

3.1. Destylacja z parą wodną

Destylacja z parą wodną stosowana jest przy produkcji olejków słabo rozpuszczalnych w wodzie, których składniki nie ulegają praktycznie rozkładowi w temperaturze około 100°C w obecności pary wodnej i u których ubytek części składników rozpuszczalnych w wodzie nie wpływa w sposób zasadniczy na jakość olejku.

Zaletą metody destylacji parą wodną jest stosunkowo mało skomplikowana aparatura, nie wymagająca wysoko kwalifikowanej obsługi i zachowywania specjalnych środków ostrożności [6].

Destylacją nazywa się proces przeprowadzania cieczy w parę i następnie skraplania jej w oddzielnym naczyniu. Destylacja stosowana jest powszechnie w technice w celu oddzielenia cieczy od ciał stałych i do rozdzielenia mieszanin cieczy.

Olejki eteryczne zawarte są w różnych częściach rośliny: w kwiatach, liściach, łodygach, owocach, nasionach, korzeniach i kłęczach. Surowce olejkodajne poddawane są przerobowi w stanie świeżym lub wysuszonym. Suszenie surowców prowadzi do pewnych strat w zawartości olejku, niemniej jednak przerób suchego surowca przynosi poważne korzyści, jak możliwość prowadzenia produkcji w sposób ciągły przez cały rok [12].

Otrzymanie odpowiedniej jakości olejku uwarunkowane jest jego czystością. W związku z tym części roślin, z których otrzymuje się olejki powinny być pozbawione wszelkich zanieczyszczeń (części zbutwiały, spleśniały), które przyczyniają się do uzyskania olejków gorszej jakości [1].

Zwraca się uwagę, że w przemyśle stosowane są dwa zasadnicze sposoby prowadzenia destylacji parą wodną: destylacja parą wodną wytwarzaną w aparacie destylacyjnym przez ogrzewanie gazami spalinowymi lub węzownią parową oraz destylacja parą wodną wytwarzaną poza aparatem destylacyjnym: źródłem pary jest kocioł parowy, a para wprowadzona jest do aparatu bezprzeponowo [12].

3.2. Ekstrakcja rozpuszczalnikami organicznymi

Pierwsze laboratoryjne próby ekstrakcji olejków za pomocą lotnych rozpuszczalników przeprowadził Robiquet w roku 1835. Użył on do tego celu eteru. W ślad za nim zastosowano do ekstrakcji olejków szereg innych rozpuszczalników [6].

Mimo znacznej liczby rozpuszczalników jakimi obecnie się dysponuje, tylko kilka z nich odpowiada większości warunków, jakie stawia się rozpuszczalnikowi idealnemu.

Rozpuszczalnik do ekstrakcji olejków powinien być tani, powinien wrzeć w możliwie niskiej temperaturze, a więc łatwo się dawać oddestylować

po ukończonej ekstrakcji i regenerować, powinien łatwo rozpuszczać składniki wonne ekstrahowanego surowca, ale nie wchodzić z nimi w reakcje, nie powinien być trujący ani łatwopalny, ciepło parowania rozpuszczalnika musi być możliwie niewysokie, ponieważ jednym z zasadniczych warunków otrzymania dobrego produktu wonnego jest skrócenie czasu ogrzewania do minimum.

W praktyce do otrzymywania olejków stosuje się takie rozpuszczalniki jak: eter naftowy, aceton, metanol i etanol [12].

3.3. Wytłaczanie

Metoda wytłaczania jest stosowana wyłącznie do otrzymywania olejków cytrusowych, tj. cytrynowego, pomarańczowego, grejpfrutowego, limetowego i bergamotowego. Olejki cytrusowe destylowane parą wodną zawsze ustępują jakością olejkom wytłaczanym [12].

4. Dezodoryzacja

Likwidacja odorów może polegać m.in. na [10÷12]:

- usuwaniu zanieczyszczeń uciążliwych zapachowo (często występujących w ilościach śladowych obok dominujących zanieczyszczeń),
- przekształcaniu zanieczyszczeń zapachowo uciążliwych w substancje bezwonne lub substancje charakteryzujące się wysokimi progami węchowej wyczuwalności,
- wprowadzeniu domieszek, zmieniających charakter zapachu lub zmniejszających jego intensywność (środki maskujące i neutralizujące).

Metody likwidacji odorów z gazów odlotowych różnią się od standardowych metod oczyszczania gazów. Ich celem nie musi być usunięcie wszystkich zanieczyszczeń (nie wszystkie są odorami).

Wśród tych metod wyróżniamy takie jak [10÷12]:

- sorpcja [3];
- spalanie termiczne i katalityczne,
- biologiczne oczyszczanie gazów [4],
- neutralizacja zapachu, tzw. maskowanie.

Wybór skuteczniejszej metody jest trudny. Opiera się zwykle na przeglądzie piśmiennictwa dotyczącego efektywności różnych technik stosowanych w zakładach o podobnym profilu. W Polsce obecnie likwidacją odorów zajmuje się kilka ośrodków, m.in. w Politechnice Szczecińskiej [7, 8], Politechnice Wrocławskiej [14], Politechnice Koszalińskiej [10÷12, 15].

5. Badania własne

5.1. Zakres przeprowadzonych badań

Badania nad zastosowaniem olejków eterycznych do maskowania odorów zostały podzielone na dwa etapy:

Etap I – w laboratorium z surowców roślinnych pozyskiwano olejki eteryczne. Następnie po ich wytworzeniu określono ilość uzyskanego olejku eterycznego V_o oraz następujące wskaźniki tj.: odczyn pH, zawiesina ogólna Z_o , substancje rozpuszczone S_R , sucha pozostałość S_P oraz wskaźnik odzysku olejku W_{odz} .

Etap II – w zakładzie SUPERFISH wykonano próbę zmniejszenia uciążliwości emitowanych odorów przez zastosowanie pozyskanych w pierwszym etapie badań olejków eterycznych. Źródłem uciążliwych zapachów w tej przetwórni są zawiesinowe ścieki poprodukcyjne zebrane w zbiorniku buforowym oraz pochodzące z kolejnych procesów, tj. flotacja, sedymentacja z koagulacją, sorpcja oraz sedymentacja w osadniku radialnym [5].

5.2. Wybór metody

W niniejszej pracy w celu pozyskania olejków eterycznych z materiału roślinnego zastosowano metodę destylacji z parą wodną.

Destylacja parą wodną jest metodą najczęściej stosowaną. Nie wymaga ona skomplikowanej aparatury z wysoko wykwalifikowaną obsługą oraz zachowywania specjalnych środków ostrożności.

5.3. Wybór surowca

Jako surowce, z których pozyskiwano w procesie destylacji olejki eteryczne posłużyły korzenie imbiru oraz wysuszone pąki kwiatowe goździka.

Charakterystyka zastosowanych surowców:

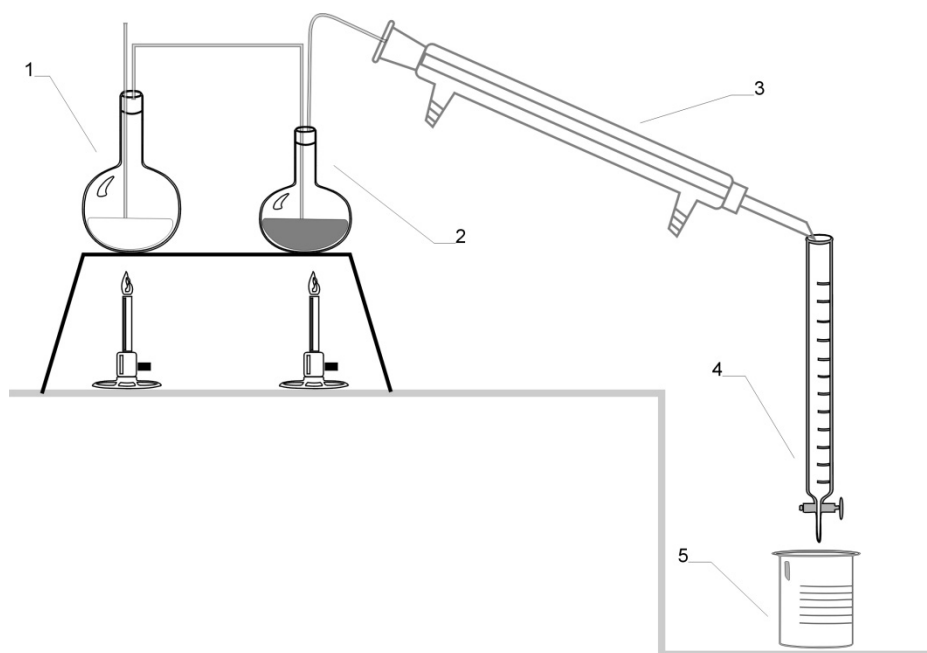
Imbir lekarski (*Zingiber officinale* Rosc.) – gatunek rośliny uprawnej z rodziny imbirowatych (Zingiberaceae). W stanie dzikim obecnie nie występuje. Pochodzi prawdopodobnie z Malezji. Roślina ta posiada pędy pływne i pędy kwiatowe. Pędy pływne osiągają wysokość 80–100cm, natomiast pędy kwiatowe są krótsze, łuskowate i bezlistne. Liście ma duże, lancetowate oraz siedzące. Kwiaty zebrane są w kłosowate kwiatostany i mają barwę zielonkawożółtą z fioletową warzką. Posiada grube, mięsiste kłącze o jasnobrązowej barwie. Powszechnie uprawiany na Jamajce, w Indiach, Australii. Nadaje się do uprawy doniczkowej.

Goździki – nierozkwitłe, wysuszone pączki kwiatowe drzewa goździkowego, służące jako przyprawa. Drzewa goździkowe nie przekraczają 12÷20 m wysokości. Potrzebują aż 20 lat by osiągnęły pełną dojrzałość. Owo-

cują przez kolejne pięćdziesiąt lat. Najlepiej rosną w warunkach podrównikowego klimatu morskiego. Jeszcze zamknięte różowe pąki kwiatowe zbierane są na krótko przed kwitnieniem, a następnie suszone na słońcu, aż do uzyskania brązowej barwy. Smak mają piekący dzięki olejki znajdującemu się w pączkach w ilości 15÷20%. Do Europy goździki trafiły około XI wieku.

5.4. Opis aparatury

Do produkcji olejków eterycznych otrzymywanych z korzeni imbiru oraz z wysuszonych pąków kwiatowych goździków posłużyła aparatura przedstawiona na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat stanowiska doświadczenia do produkcji kondensatów zapachowych
Fig. 1. Diagram of experimental stand for production of aromatic condensates

Zasada działania tej aparatury jest następująca: kolba (1), służy do wytwarzania pary wodnej nasyconej. Następnie, przy pomocy szklanej rurki, para jest wprowadzana do naczynia nr 2 z właściwą mieszaniną destylowaną. W dalszym etapie, destylat skrapla się w chłodnicy z wodą (3) i odprowadzany jest do odbieralnika (4), w którym oddzielona od olejku woda, zlewana jest do naczynia (5).

5.5. Opis i analiza wyników przeprowadzonych badań w laboratorium

Parametrami stałymi procesu destylacji były:

- czas prowadzenia procesu destylacji – 4h,
- temperatura prowadzenia procesu destylacji – 101°C,
- objętość wody potrzebna do wytworzenia pary wodnej – 1,5 dm³.

Parametrami zmiennymi niezależnymi procesu destylacji była:

- masa surowca nadana do procesu destylacji: 50 g/dm³, 100 g/dm³, 200 g/dm³.

W niniejszej publikacji celem porównania przedstawiono również wyniki badań pochodzą z artykułu z Rocznika Ochrony Środowiska Tom 8. Koszalin 2006 r. „**Produkcja i rozpylanie roztworów neutralizujących przykre zapachy w hali technologicznej Przedsiębiorstwa SUPERFISH**” [11] – badanym surowcem były skórki z pomarańczy oraz z Zeszytów Naukowych Wydziału Budownictwa I Inżynierii Środowiska Nr 23. Koszalin 2007 r. „**Zastosowanie środków maskujących odory, powstałych na bazie olejków eterycznych owoców cytrusowych**” [15] – a badanymi surowcami były skórki z cytryny oraz grejpfruta.

W tabeli 1 przedstawiono ogólną charakterystykę uzyskanych ekstraktów przy użyciu takich wskaźników jak: objętość olejku, pomiar pH, zawiesina ogólna, substancje rozpuszczone, sucha pozostałość oraz wskaźnik odzysku olejku.

Na podstawie rysunku 2 można stwierdzić, że wraz ze zwiększeniem masy surowców nadanych do procesu destylacji następuje wzrost zawiesiny ogólnej w ekstraktach wszystkich surowców. Największy wzrost Z_0 odnotowano w ekstrakcie z wysuszonych pąków kwiatowych goździków, natomiast najmniejszy w ekstrakcie z korzeni imbiru.

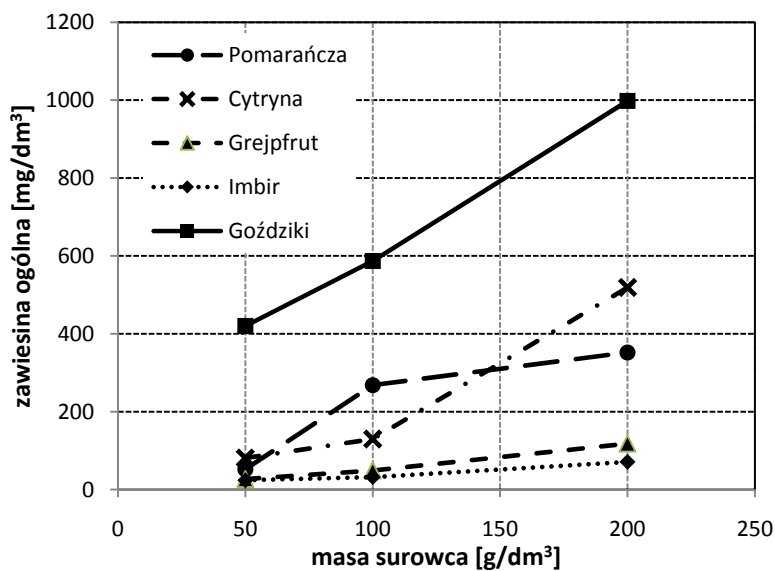
Na rysunku 3 można zauważyć, że wraz ze wzrostem naważki substratów użytych do procesu destylacji następuje wzrost substancji rozpuszczonych we wszystkich ekstraktach. Największy wzrost tego wskaźnika odnotowano w ekstrakcie ze skórek cytryny, natomiast najmniejszy w ekstrakcie z korzeni imbiru.

Tabela 1. Charakterystyka ekstraktów zapachowych

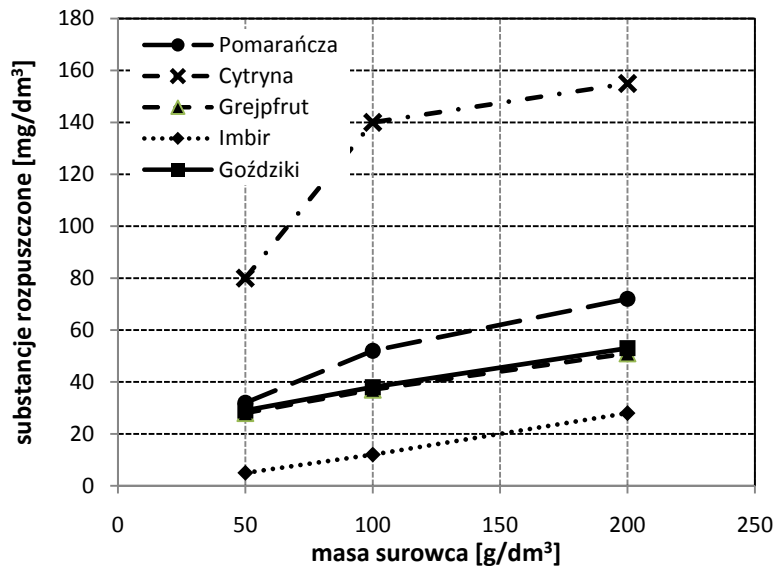
Table 1. Characteristics of aromatic extracts

Naważka [g/dm ³]	Objętość olejku [cm ³]	pH	Zawiesina ogólna [mg/dm ³]	Substancje rozpuszczone [mg/dm ³]	Sucha pozostałość [mg/dm ³]	Wskaźnik odzysku olejku [cm ³ /g]
Pomarańcza						
50	no*	4,83	52	32	84	-
100	no*	4,77	268	52	320	-
200	no*	4,71	352	72	424	-
Cytryna						
50	2,0	5,41	81	80	161	0,04
100	3,6	5,31	130	140	270	0,036
200	6,4	5,05	519	155	674	0,032
Grejfrut						
50	0,6	5,56	27	28	55	0,012
100	1,6	5,46	49	37	86	0,016
200	4,2	5,04	118	51	169	0,021
Imbir						
50	2,9	9,98	24	5	29	0,058
100	3,8	9,78	32	12	44	0,038
200	6,5	9,62	71	28	99	0,033
Goździki						
50	3,4	5,73	420	29	449	0,068
100	4,6	5,21	587	38	625	0,046
200	6,7	4,92	998	53	1051	0,034

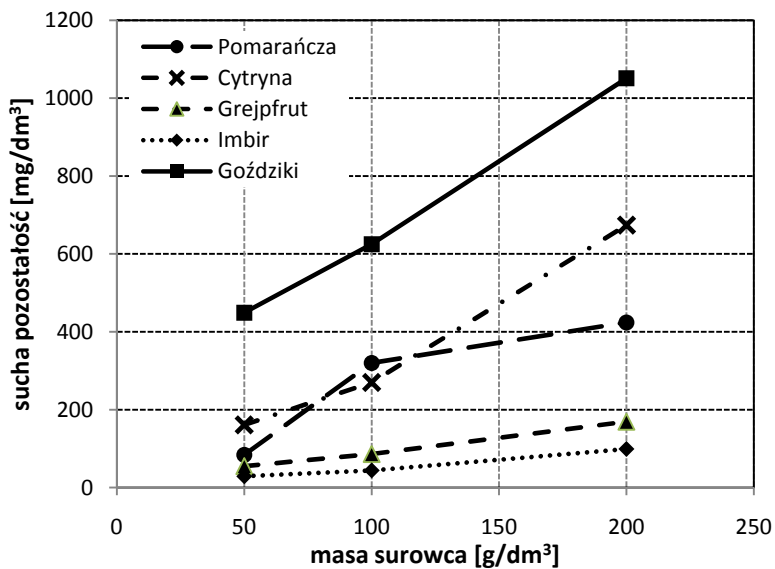
no* - nie oznaczano



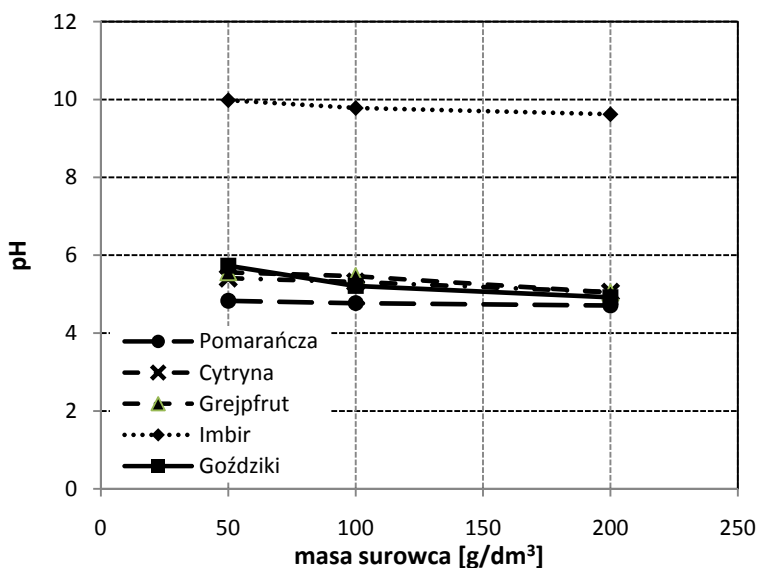
Rys. 2. Wpływ masy nadanego surowca na zawiesinę ogólną w ekstrakcie
Fig. 2. Influence of material mass on total suspension in extract



Rys. 3. Wpływ masy nadanego surowca na substancje rozpuszczone w ekstrakcie
Fig. 3. Influence of material mass on dissolved substances in extract



Rys. 4. Wpływ masy nadanego surowca na suchą pozostałość w ekstrakcie
 Fig. 4. Influence of material mass on dry residue in extract



Rys. 5. Wpływ masy nadanego surowca na pH ekstraktu
 Fig. 5. Influence of material mass on pH of extract

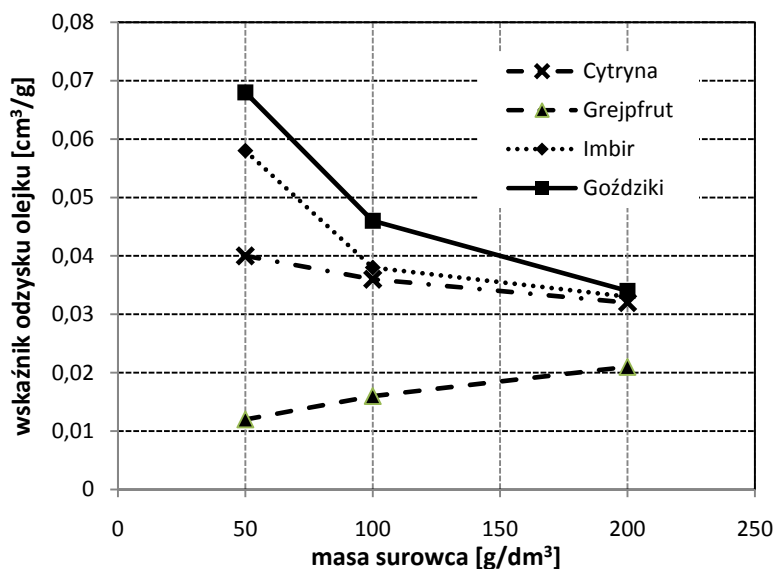
Sucha pozostałość stanowi sumę zawiesiny ogólnej i substancji rozpuszczonych. Zwiększenie masy surowca nadanego do procesu destylacji powoduje wzrost suchej pozostałości we wszystkich ekstraktach co obrazuje rysunek 4.

Ekstrakty z owoców cytrusowych oraz z wysuszonych pąków kwiatowych goździków charakteryzowały się odczynem kwaśnym, natomiast ekstrakt z korzeni imbiru charakteryzował się odczynem zasadowym. Wraz ze wzrostem masy surowca nadanego do procesu destylacji wartość wskaźnika pH malała.

Analizując wyniki przedstawione w tabeli 1 można zauważyć, że wraz ze wzrostem naważki wszystkich substratów użytych do procesu destylacji, objętość uzyskanego olejku maleje (wskaźnikowo). Okazuje się, że z mniejszej porcji danego substratu uzyskujemy więcej olejku niż z krotności tej porcji. Ponieważ imbir i goździki nie stanowią odpadu tj. skórki z pomarańczy, cytryny czy grejfruta i za te surowce trzeba zapłacić, dlatego też nie jest bez znaczenia stopień wykorzystania surowca W_{odz} (wskaźnik odzysku olejku).

Rysunek 6 przedstawia wykres wpływu masy nadanego surowca na wskaźnik odzysku olejku.

Na podstawie rysunku 6 można stwierdzić, że wraz ze wzrostem naważki surowców (cytryna, imbir, goździki) wskaźnik odzysku olejku maleje, natomiast w przypadku grejfruta ten wskaźnik wzrasta.



Rys. 6. Wpływ masy nadanego surowca na wskaźnik odzysku olejku

Fig. 6. Influence of material mass on aromatic extract gain index

5.6. Opis i analiza wyników przeprowadzonych badań w terenie

Celem badań w terenie było sprawdzenie efektywności działania olejków eterycznych, które zostały wytworzone w I etapie badań w laboratorium, do maskowania nieprzyjemnych zapachów.

W badaniach tych wziął udział czteroosobowy zespół, którego zadaniem było zmierzenie czasu utrzymującego się zapachu rozpylonego roztworu w dwóch strefach.

Przygotowano roztwory składające się z olejków eterycznych w trzech dawkach: 5 cm³, 10 cm³, 20 cm³ i 100 cm³ 96% alkoholu etylowego. Następnie za pomocą zraszacza rozpylono roztwory zapachowe na hali podczyszczania ścieków poprodukcyjnych z przetwórnicy ryb SUPERFISH, zlokalizowanej w Kukini koło Ustronia Morskiego. Po rozpyleniu dokonano pomiaru czasu utrzymującego się zapachu próbek w dwóch strefach, tzn. w odległości 0,6 m i 1,2 m od miejsca rozprzestrzeniania substancji, czyli odstojników Dorra nr III i V (rysunek 7).



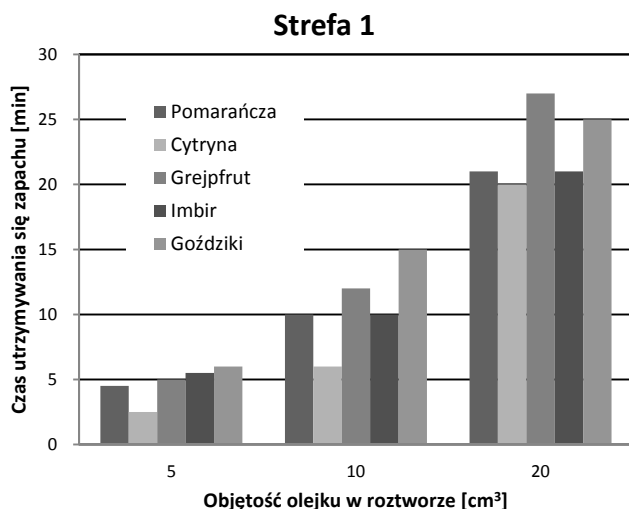
Rys. 7. Osadniki typu Dorra nr III i V w hali podczyszczania ścieków firmy SUPERFISH – strefa przeprowadzonych badań

Fig. 7. Dorr type settlers no. III and V in wastewater pretreatment plant in SUPERFISH Company – experimental zone

Tabela 2. Zestawienie czasów utrzymywania się zapachu w dwóch strefach, w zależności od stężenia roztworu

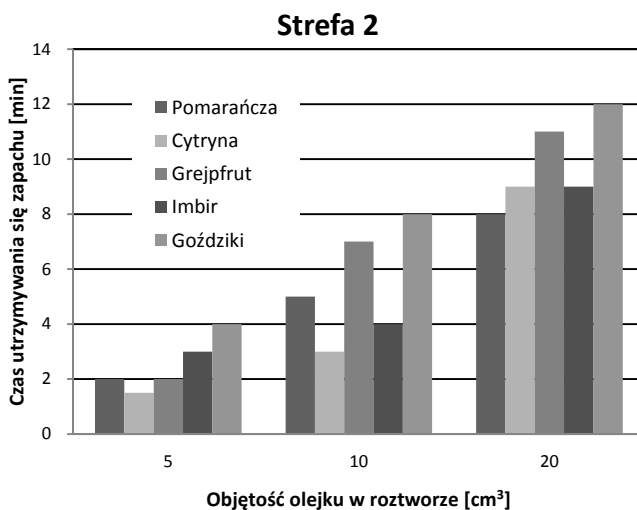
Table 2. Time of smell lasting in two zones, depending on solution concentration

Objętość olejku w roztworze [cm ³]	Czas utrzymywania się zapachu [min]	
	Strefa I	Strefa II
Pomarańcza		
5	4,5	2
10	10	5
20	21	8
Cytryna		
5	2,5	1,5
10	6	3
20	20	9
Grejpfrut		
5	5	2
10	12	7
20	27	11
Imbir		
5	5,5	3
10	10	4
20	21	9
Goździki		
5	6	4
10	15	8
20	25	12



Rys. 8. Czas utrzymywania się zapachu ekstraktu z pomarańczy, cytryny, grejpfruta, imbiru oraz goździków w strefie 0,6 m od miejsca rozpylenia substancji zapachowej

Fig. 8. Fragrance of orange, lemon, grapefruit, ginger, carnation extracts duration in 0.6 m zone from spraying spot of aromatic substance



Rys. 9. Czas utrzymywania się zapachu ekstraktu z pomarańczy, cytryny, grejpfruta, imbiru oraz goździków w strefie 1,2 m od miejsca rozpylenia substancji zapachowej

Fig. 9. Fragrance of orange, lemon, grapefruit, ginger, carnation extract duration in zone 1.2 m from spraying spot of aromatic substance

6. Wnioski

- w wyniku przeprowadzonej destylacji z parą wodną wszystkich surowców roślinnych otrzymano ekstrakty charakteryzujące się właściwościami aromatycznymi,
- wszystkie otrzymane olejki eteryczne były bezbarwne ze wskazaniem na odcień jasnożółty,
- ilość otrzymanego olejku eterycznego zależy od rodzaju oraz naważki surowca użytej do procesu destylacji,
- intensywność zapachowa wszystkich ekstraktów wzrasta wraz ze zwiększeniem wielkości naważki substratów użytych do procesu destylacji,
- wszystkie otrzymane substancje zapachowe skutecznie neutralizowały przykre zapachy,
- skuteczność dezodoryzacji maleje wraz ze wzrostem odległości od miejsca rozpylenia roztworów maskujących odory,
- wraz ze wzrostem stężenia ekstraktu wydłuża się czas skutecznej neutralizacji przykrych zapachów,
- najlepsze właściwości maskujące wykazał ekstrakt z grejpfruta oraz goździka, ponieważ czas utrzymywania się zapachu rozpylonego roztworu z grejpfruta w odległości 0,6 m od miejsca rozprzestrzenienia substancji wynosił 27 min., natomiast zapach roztworu z goździka w odległości 1,2 m utrzymywał się przez 12 min.

Literatura

1. **Bandrowski J., Troniewski L.:** *Destylacja i rektyfikacja*. Skrypty uczelniane nr 1954, Politechnika Śląska, Gliwice 1996.
2. **Chmiel K., Palica M., Waluś J.:** *Hydraulika i biofiltracja trietyloaminy na złożu modyfikowanym EKOSORB – IVO*. Rocznik Ochrony Środowiska. Tom 2, Rok 2000.
3. **Chmiel K., Palica M., Tatoj P., Waluś J.:** *Wpływ nawilżania złoża naturalnego z dodatkiem supersorbentu polimerowanego na wybrane własności hydrauliczne*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej Nr 20. Seria Inżynieria Środowiska rok 2001.
4. **Chmiel K., Palica M.:** *Modelowanie procesu biofiltracji*. Rocznik Ochrona Środowiska Tom 7, Koszalin 2005r.
5. **Dąbrowski T.:** *Oczyszczanie ścieków z zakładu przetwórstwa ryb*. Praca doktorska. Promotor prof. dr hab. inż. T. Piecuch. Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Środowiska. Warszawa 2004.

6. **Klimek R.:** *Olejki eteryczne*. Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego i Spożywczego, Warszawa 1957.
7. **Kośmider J., Krajewska B.:** *Normalizacja olfaktometrii dynamicznej*. Podstawowe pojęcia i jednostki miar. Normalizacja 1/2005.
8. **Kośmider J., Mazur – Chrzanowska B., Wszyński B.:** *Odory*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
9. **Ożarowska A., Jaroniewski W.:** *Rośliny lecznicze i ich praktyczne zastosowanie*.
10. **Piecuch T., Sasinowski M., Nowak A., Dąbrowski J., Kościerzyńska-Siekan G.:** *Produkcja i rozpylanie roztworów neutralizujących przykre zapachy w hali technologicznej Przedsiębiorstwa SUPERFISH budowanych na bazie ekstraktów z igliwia tui i sosny pospolitej*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa I Inżynierii Środowiska Nr 22, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki, Koszalin 2005.
11. **Piecuch T., Sasinowski M., Nowak A., Dąbrowski J., Kościerzyńska-Siekan G., Dworaczyk J., Zaremba W.:** *Produkcja i rozpylanie roztworów neutralizujących przykre zapachy w hali technologicznej Przedsiębiorstwa SUPERFISH*. *Rocznik Ochrona Środowiska Tom 8*, Koszalin 2006.
12. **Piecuch T.:** *Technika wodno – mulowa – urządzenia i procesy*. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2007.
13. **Suchorska K., Olszewska-Kaczyńska I.:** *Botanika lekarska*. Wydawnictwo SGGW, Warszawa 1998r.
14. **Szklarczyk M.:** *Biologiczne oczyszczanie gazów odlotowych*. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1991.
15. **Zaremba W., Piecuch T.:** *Zastosowanie środków maskujących odory, powstałych na bazie olejków eterycznych owoców cytrusowych*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa I Inżynierii Środowiska Nr 23, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2007.

Neutralisation of Noxious Odours by Spraying Solutions Created on the Base of Extracts from Citrus Fruits, Ginger and Carnation

Abstract

Processes taking place both in the nature and in the human activities are the source of bad smelling gases (odours). Odours contain volatile chemical compounds, which belong to inorganic and organic connections. Natural odours are introduced to the environment as a result of volcanic activities of the planet, degradation of matter by microorganisms, fires of forests and grasslands, release of odours by boggy terrains, and also in the result of the sun and wind erosion of materials. Gases of anthropogenic origin have their source in production processes, in which they come into being material goods (chemical, energetic, paper, pharmaceutical, metallurgical, processing of coal and

oil, food and other industries) and as a result of burning fuels, and also production of municipal wastes and sewage.

The working of ethereal oils is many-sided, i.e. antibacterial, disinfectant, anti-inflammatory, and even antiviral, additionally stimulating immunological system of the organism, improving circulation and acting analgesically [13].

Ethereal oils also found their use for neutralization of odours and decrease of their noxiousness as a result of bigger and bigger contamination of the environment by still developing industry.

Methods of odours masking have been used for many years in such branches of economy like wastewater treatment, landfills of wastes, paper-mills, fish and fish wastes processing plants, meat and fat processing plants. Area of use grows gradually, along with working out new preparations compensating odours [12].

The object of this paper is description and analysis of results of investigations, being continuation of earlier investigations on extracting ethereal oils from plants and their use in order to mask of odours in institution SUPERFISH fish processing plant in Kukinia near Ustronie Morskie, northern Poland.

Badania nad zastosowaniem olejków eterycznych do maskowania odorów zostały podzielone na dwa etapy:

Investigations on use of ethereal oils for masking of odours were divided into two stages:

Stage I – in laboratory from plant materials that is: orange, lemon and grapefruit skins, ginger roots and dried flower buds of carnation ethereal oils were obtained in the process of distillation with water steam. Quantity of obtained ethereal oil V_o and following parameters: pH, total suspension Z_o , dissolved substances S_R , dry residues S_P and aromatic extract gain index W_{odz} were determined after their producing.

Stage II – test of decrease of noxiousness of emitted odours was executed in SUPERFISH plant by application of obtained in the first stage of investigations ethereal oils. Produced aromatic solutions had been sprayed using sprinkler in hall of post-production wastewater pretreatment plant in fish processing plant SUPERFISH, located in Kukinia near Ustronie Morskie, northern Poland. After spraying time of fragrance duration was measured in two zones, i.e. in the distance 0.6 m and 1.2 m from the spot of spreading the substance, that is Dorr settlers no. III and V. It must be stressed, that the source of noxious odours processing plant are post-production suspension wastewater collected in the buffer reservoir and coming from following processes: flotation, sedimentation with coagulation, sorption and sedimentation in radial settler.

Conducted investigations showed that all obtained aromatic substances had neutralized unpleasant odours effectively. The best masking properties has extract from grapefruit and carnation, because time of fragrance duration of sprayed solution from grapefruit in distance 0.6 m from the spot of spread of substance was 27 min. and fragrance duration of sprayed solution of carnation extract, in the distance 1.2 m was 12 min.

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 +943478525 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 +943478301
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 +228414478
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 +943478540
Redaktor działu – technologia wody i ścieków
5. *Prof. dr hab. Włodzimierz Deluga* – Kierownik Zakładu Marketingu Politechniki Koszalińskiej, ul. Kwiatkowskiego 6e, 75-343 Koszalin tel. służbowy +943439149
Redaktor działu – ekonomika ochrony środowiska
6. *lek. med. Seweryn Jurgielaniec* – 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* – Kierownik Zakładu Technologii Węgla i Odpadów Stałych Politechniki Śląskiej, ul. Bol. Krzywoustego 6, 44-101 Gliwice, tel. służbowy +322371818
Redaktor działu – chemia
8. *Prof. dr hab. inż. Michał Palica* – Kierownik Zakład Inżynierii Chemicznej Politechniki Śląskiej, ul. M. Strzody 7, 44-100 Gliwice, tel. służbowy +322372832
Redaktor działu – inżynieria i aparatura chemiczna
9. *Prof. dr hab. Janusz Pempkowiak* – Zakład Chemii i Biochemii Morza, Instytut Oceanologii PAN, ul. Powstańców Warszawy 55, 81-712 Sopot, tel. służbowy +585517281
Redaktor działu – chemia i biochemia morza, jezior i rzek
10. *Prof. dr hab. inż. Hanna Obarska-Pempkowiak* – Kierownik Katedry Technologii Wody i Ścieków, ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk, tel. służbowy +583472319
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 +943478588
Redaktor działu – energetyka, sieci i instalacje
12. *Prof. dr hab. inż. Mirosław Szklarczyk* – Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław tel. służbowy +713202055
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 +943478244, 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 0609 800 439, 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 Environmental Engineering of the 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, 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 Seym of the Republic of Poland, 1 Maja 26/1, 78-200 Białogard, mobile 0602 788 544 Associate Editor, Health Protection

7. *Professor Andrzej Mianowski*, Head of Division of Coal and Waste Technology, Silesian University of Technology, Bolesława Krzywoustego 8, 44-101 Gliwice, Tel. +48 32 2371818 Associate Editor, Minerals Chemistry
8. *Professor Michał Palica*, Head of Division of Chemical 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*, Division of Maritime Chemistry and Biochemistry, Institute of Oceanology of PAoS, 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* – Head of Division of Water and Sewage Technology, Gdańsk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk, Tel. +48 58 3472319 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 of Environment Protection Engineering, 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
3501 Market Street, PA 19104, Philadelphia, USA

St. Petersburg State University of Architecture
and Civil Engineering
2-nd Krasnoarmejskaia St. 4, 190005 St. Petersburg, Russia

Universitaetsbibliothek Hannover und
Technische Informationsbibliothek (UB/TIB)
East-European Department/Exchange
Welfengarten 1b
D-30167 Hannover

Biblioteka Narodowa
al. Niepodległości 213, 02-086 Warszawa

Biblioteka Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk
ul. M. Curie Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze

Biblioteka Politechniki Białostockiej
ul. Wiejska 45 C, 15-351 Białystok

Biblioteka Politechniki Częstochowskiej
Aleja Armii Krajowej 36, 42-200 Częstochowa

Biblioteka Politechniki Gdańskiej
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

Biblioteka Politechniki Koszalińskiej
ul. Raclawicka 15/17, 75-620 Koszalin

Biblioteka Politechniki Krakowskiej
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

Biblioteka Politechniki Lubelskiej
ul. Nadbystrzycka 36A, 20-618 Lublin

Biblioteka Politechniki Łódzkiej
ul. Wólczańska 223, 90-924 Łódź

Biblioteka Politechniki Poznańskiej
pl. M. Skłodowskiej-Curie 5, 60-965

Biblioteka Politechniki Szczecińskiej
ul. K. Pułaskiego 10, 70-310 Szczecin

Biblioteka Politechniki Śląskiej w Gliwicach
ul. Kaszubska 23, 44-100 Gliwice

Biblioteka Politechniki Śląskiej filia w Katowicach
ul. Krasieńskiego 8, 40-019 Katowice

Biblioteka Politechniki Warszawskiej
pl. Politechniki 1, 00-661 Warszawa

Biblioteka Politechniki Wrocławskiej
Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

The list of Institutions – Libraries where this publication has been always passed on

Institute for Scientific Information
3501 Market Street, PA 19104, Philadelphia, USA

St. Petersburg State University of Architecture
and Civil Engineering
2-nd Krasnoarmeiskaia St. 4, 190005 St. Petersburg, Russia

Universitaetsbibliothek Hannover und
Technische Informationsbibliothek (UB/TIB)
East-European Department/Exchange
Welfengarten 1b
D-30167 Hannover

Polish National Library
al. Niepodległości 213, 02-086 Warszawa

Library of Institute of Environmental Engineering
of the Polish Academy of Sciences
ul. M. Curie Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze

Library of Białystok University of Technology
ul. Wiejska 45 C, 15-351 Białystok

Library of Częstochowa University of Technology
Aleja Armii Krajowej 36, 42-200 Częstochowa

Library of Gdańsk University of Technology
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

Library of Koszalin University of Technology
ul. Raclawicka 15/17, 75-620 Koszalin

Library of Kraków University of Technology
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

Library of Lublin University of Technology
ul. Nadbystrzycka 36A, 20-618 Lublin

Library of Łódź University of Technology
ul. Wólczańska 223, 90-924 Łódź

Library of Poznań University of Technology
pl. M. Skłodowskiej-Curie 5, 60-965

Library of Szczecin University of Technology
ul. K. Pułaskiego 10, 70-310 Szczecin

Library of Silesian University of Technology in Gliwice
ul. Kaszubska 23, 44-100 Gliwice

Library of Silesian University of Technology branch in Katowice
ul. Krasieńskiego 8, 40-019 Katowice

Library of Warsaw University of Technology
pl. Politechniki 1, 00-661 Warszawa

Library of Wrocław University of Technology
Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław