MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY
OF THE ENVIRONMENT PROTECTION

ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE
OCHRONY ŚRODOWISKA

Annual Set
The Environment Protection
Volume 18. Year 2016

Part 2

Rocznik
Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016

Część 2

Koszalin, Poland 2016

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY
OF THE ENVIRONMENT PROTECTION

Annual Set
The Environment Protection
Volume 18. Year 2016

Part 2

Koszalin 2016

ISSN 1506-218X

Scientific Committee – Editorial – Programming Board

Waldemar Borjaniec
(Scientific Secretary),
Tomasz Dąbrowski,
Włodzimierz Deluga,
Józef Domagała,
Zdzisław Harabin,
Jan Hehlmann,
Alexander V. Ivanov (Russia),
Mirosław Krzemieniewski,
Renata Krzyżyńska,
Karl E. Lorber (Austria),
Lesław Macieik
(vice Secretary),
Hanna Obarska-Pempkowiak,
Janusz Pempkowiak,
Tadeusz Piecuch
(Chairman),
Jacek Piekarski
(vice Chairman),
Małgorzata Pilecka-Rapacz,
Wojciech Piotrowski
(vice Chairman),
Czesława Rosik-Dulewska,
Aleksander Szkarowski (Russia)
(vice Chairman),
Kazimierz Szymański.

Editor in Chief – Scientific Editor
Tadeusz Piecuch

Technical Editors
Janusz Dąbrowski, Tomasz Dąbrowski

Website Editor http://ros.edu.pl
Jacek Piekarski

Annual Set The Environment Protection is covered by:
Polish Ministry of Science and Higher Education – Part A, no. 9736
Journal Rankings of Environmental Science
Master Journal List, Thomson Reuters

Publication of Middle Pomeranian Scientific Society
of The Environment Protection
Koszalin phone +48 94 3410542, +48 94 3478524 or 609800439

Edition 200 copies, 88 publishing sheets, format B-5
Printed by: Agencja TOP – Drukarnia Cyfrowa, Włocławek

Reviewers

Anna Anielak, *Cracow University of Technology*
Kazimierz Banasik, *Warsaw University of Life Sciences*
Stanisław Baran, *University of Life Sciences in Lublin*
January Bień, *Częstochowa University of Technology*
Mariola Chomczyńska, *Lublin University of Technology*
Andrzej Demetraki-Paleolog, *University of Life Sciences in Lublin*
Marzenna Róża Dudzińska, *Lublin University of Technology*
Małgorzata Gorzel, *Vincent Pol University in Lublin*
Marek Gromiec, *Water Supply Committee*
Stanisław Hławiczka, *Częstochowa University of Technology*
Wojciech Jarzyna, *Lublin University of Technology*
Jerzy Jeznach, *Warsaw University of Life Sciences*
Marek Mardarowicz , *Lublin University of Technology*
Marian Mazur, *AGH University of Science and Technology*
Eugeniusz Mokrzycki, *Mineral and Energy Economy Research Institute, PAS*
Agnieszka Montusiewicz, *Lublin University of Technology*
Ewa Neczaj, *Częstochowa University of Technology*
Małgorzata Kabsch-Korbutowicz, *Wrocław University of Technology*
Ewa Klimiuk, *University of Warmia and Mazury in Olsztyn*
Piotr Koszelnik , *Rzeszów University of Technology*
Beata Kowalska, *Lublin University of Technology*
Dariusz Kowalski , *Lublin University of Technology*
Magdalena Lebiocka, *Lublin University of Technology*
Grzegorz Łagód, *Lublin University of Technology*
Małgorzata Pawłowska, *Lublin University of Technology*
Artur Pawłowski, *Lublin University of Technology*
Lucjan Pawłowski, *Lublin University of Technology*
Adam Piotrowicz, *Lublin University of Technology*
Bernard Połednik, *Lublin University of Technology*
Janusz Rak, *Rzeszów University of Technology*
Czesława Rosik-Dulewska, *University of Opole*
Marian Rosiński, *Warsaw University of Technology*
Jerzy Siepak, *Hipolit Cegielski State College of Higher Education in Gniezno*
Tadeusz Siwiec, *Warsaw University of Life Sciences*
Joanna Surmacz-Górska , *Silesian University of Technology*
Teodora Małgorzata Traczewska, *Wrocław University of Technology*
Henryk Wasąg, *Lublin University of Technology*
Marcin Widomski, *Lublin University of Technology*
Maria Włodarczyk-Makuła, *Częstochowa University of Technology*
Piotr Wodziński, *Lodz University of Technology*
Waldemar Wójcik , *Lublin University of Technology*
Małgorzata Wysocka, *Central Mining Institute*
Agata Zdyb, *Lublin University of Technology*

ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE
OCHRONY ŚRODOWISKA

Rocznik
Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016

Część 2

Koszalin 2016

ISSN 1506-218X

Komitet Naukowy – Wydawniczy – Rada Programowa

Waldemar Borjaniec
(Sekretarz Naukowy),
Tomasz Dąbrowski,
Włodzimierz Deluga,
Józef Domagała,
Zdzisław Harabin,
Jan Hehlmann,
Alexander V. Ivanov (Rosja),
Mirosław Krzemieniewski,
Renata Krzyżyńska,
Karl E. Lorber (Austria),
Lesław Macieik
(z-ca Sekretarza),
Hanna Obarska-Pempkowiak,
Janusz Pempkowiak,
Tadeusz Piecuch
(Przewodniczący),
Jacek Piekarski
(z-ca Przewodniczącego),
Małgorzata Pilecka-Rapacz,
Wojciech Piotrowski
(z-ca Przewodniczącego),
Czesława Rosik-Dulewska,
Aleksander Szkarowski (Rosja),
(z-ca Przewodniczącego),
Kazimierz Szymański.

Redaktor Naczelny – Redaktor Naukowy
Tadeusz Piecuch

Redaktor Techniczny
Janusz Dąbrowski, Tomasz Dąbrowski

Redaktor strony internetowej http://ros.edu.pl
Jacek Piekarski

Rocznik Ochrona Środowiska znajduje się w wykazie czasopism:
Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego – Część A, poz. 9736
Journal Rankings of Environmental Science
Master Journal List, Thomson Reuters

Wydawnictwo Środkowo-Pomorskiego Towarzystwa
Naukowego Ochrony Środowiska
Koszalin tel. +48 94 3410542, +48 94 3478524 lub tel. kom. 609800439

Nakład 200 egzemplarzy, ark. wyd. 88, format B-5
Druk: Agencja TOP – Drukarnia Cyfrowa, Włocławek

Recenzenci

Anna Anielak, *Politechnika Krakowska*
Kazimierz Banasik, *Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie*
Stanisław Baran, *Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie*
January Bień, *Politechnika Częstochowska*
Mariola Chomczyńska, *Politechnika Lubelska*
Andrzej Demetraki-Paleolog, *Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie*
Marzenna Róża Dudzińska, *Politechnika Lubelska*
Małgorzata Gorzel, *Wyższa Szkoła Społeczno-Przyrodnicza im. Wincentego Pola w Lublinie*
Marek Gromiec, *Komitet Gospodarki Wodnej*
Stanisław Hławiczka, *Politechnika Częstochowska*
Wojciech Jarzyna, *Politechnika Lubelska*
Jerzy Jeznach, *Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie*
Marek Mardarowicz , *Politechnika Lubelska*
Marian Mazur, *Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie*
Eugeniusz Mokrzycki, *Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN*
Agnieszka Montusiewicz, *Politechnika Lubelska*
Ewa Neczaj, *Politechnika Częstochowska*
Małgorzata Kabsch-Korbutowicz, *Politechnika Wrocławska*
Ewa Klimiuk, *Uniwersytet Warmińsko-Mazurski*
Piotr Koszelnik , *Politechnika Rzeszowska*
Beata Kowalska, *Politechnika Lubelska*
Dariusz Kowalski , *Politechnika Lubelska*
Magdalena Lebiocka, *Politechnika Lubelska*
Grzegorz Łagód, *Politechnika Lubelska*
Małgorzata Pawłowska, *Politechnika Lubelska*
Artur Pawłowski, *Politechnika Lubelska*
Lucjan Pawłowski, *Politechnika Lubelska*
Adam Piotrowicz, *Politechnika Lubelska*
Bernard Połednik, *Politechnika Lubelska*
Janusz Rak, *Politechnika Rzeszowska*
Czesława Rosik-Dulewska, *Uniwersytet Opolski*
Marian Rosiński, *Politechnika Warszawska*
Jerzy Siepak, *Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Gnieźnie*
Tadeusz Siwiec, *Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie*
Joanna Surmacz-Górska , *Politechnika Śląska*
Teodora Małgorzata Traczewska, *Politechnika Wrocławska*
Henryk Wasąg, *Politechnika Lubelska*
Marcin Widomski, *Politechnika Lubelska*
Maria Włodarczyk-Makuła, *Politechnika Częstochowska*
Piotr Wodziński, *Politechnika Łódzka*
Waldemar Wójcik , *Politechnika Lubelska*
Małgorzata Wysocka, *Główny Instytut Górnictwa*
Agata Zdyb, *Politechnika Lubelska*

Table of Contents

1. **Artur Pawłowski, Lucjan Pawłowski** *Impact of energy acquisition methods on the implementation of sustainable development paradigms* 19
2. **Piotr Czaja, Krzysztof Kwaśniewski** *Polish coal, Energy and Environment – Chances and Dangers* 38
3. **Anna Kwarciak-Kozłowska, Aleksandra Krzywicka, Monika Gałwa-Widera** *The use of ozonation process in coke wastewater treatment* 61
4. **Małgorzata Szewczyńska, Małgorzata Pośniak, Joanna Dąbrowska, Krystyna Pyrzyńska** *The distributin of concentrations carcinogenic substances in fractions of fine particles emitted during the operation of motor vehicles* 74
5. **Izabela Biedroń, Teodora M. Traczewska, Grażyna Płaza** *Characteristics of biofilm bacteria from tapping points of the drinking water distribution system* 86
6. **Izabela Sówka, Urszula Miller, Waldemar Adamiak** *Preliminary assessment of the use of β cyclodextrin as a factor affecting the efficiency of purifying gases by biofiltration* 100
7. **Anna Remiszewska-Skwarek, Sylwia Fudala-Książek, Aneta Łuczkiewicz** *The influence of industrial wastewater on the energy consumption and the efficiency of technological processes in municipal wastewater treatment plant* 110
8. **Rafał Nowak, Maria Włodarczyk-Makuła, Ewa Wiśniowska, Klaudia Grabczak** *The comparison of the effectiveness of pre-treatment processes of landfill leachate* 122
9. **Artur Choma, Dariusz Kowalski** *The concept of protection method of centrifugal pumps from the effects of water hammer phenomena - laboratory results* 134
10. **Dorota Kondej, Tomasz R. Sosnowski** *The influence of cerium oxide nanoparticles on the surface activity of pulmonary surfactant* 146
11. **Aneta Czechowska-Kosacka** *Phosphorus speciation forms in sewage sludge from selected wastewater treatment plants* 158
12. **Tomasz Cholewa, Alicja Siuta-Olcha, Rafał Anasiewicz** *The analysis of factors influencing on the heat consumption used for hot water preparation in multi-family buildings* 169
13. **Ewelina Wikarek-Paluch, Czesława Rosik-Dulewska, Urszula Karwaczyńska** *Mobility of selected heavy metals in municipal sewage sludge* 181

14. **Małgorzata Gołofit-Szymczak, Anna Ławniczek-Wałczyk, Rafał L. Górny, Marcin Cyprowski, Agata Stobnicka** *Characteristics of biological hazards associated with processing of biomass for energy purposes* 193
15. **Gabriel Borowski, Jan. J. Hycnar, Tomasz Józefiak** *Industrial Briquetting Trials for the Waste Management of Bearing Grinding* 205
16. **Sławomir Cięszczyk, Paweł Komada, Ardak Akhmetova, Assel Mussabekova** *Open path FT-IR spectra analysis method for monitoring of environment and processes with varying conditions* 218
17. **Dorota Holc, Alina Pruss, Michał Michałkiewicz, Zefiryn Cybulski** *Effectiveness of organic compounds removing during water treatment by filtration through a biologically active carbon filter with the identification of microorganisms* 235
18. **Adam Zydroń, Dariusz Kayzer, Magdalena Antkowiak, Barbara Matecka** *Planning for residential areas from the perspective of sustainable development on the example of Murowana Goślina* 247
19. **Alicja Siuta-Olcha, Tomasz Cholewa, Maciej Syroka, Rafał Anasiewicz** *Analysis of the influence of a glazed surface type and solar shading devices on the building energy balance* 259
20. **Paweł Komada, Sławomir Cięszczyk, Oxana Zhirnova, Nursanat Askarova** *Optical method for biomass syngas monitoring* 271
21. **Mirosław Żukowski** *Assessment of the environmental effects resulting from the use of solar collectors* 284
22. **Marcin Cyprowski, Agata Stobnicka, Rafał Górny, Małgorzata Gołofit-Szymczak, Anna Ławniczek-Wałczyk** *Aerosols of bacterial origin in working rooms of waste management facility* 294
23. **Grzegorz Dziubiński, Damian Harasim, Krzysztof Skorupski, Kanat Mussabekov, Aliya Kalizhanova, Ainur Toigozhinov**a *Optimization of fiber optic sensors parameters for temperature measurement* 309
24. **Tadeusz Ciupa, Roman Suligowski, Mirosław Wiatkowski** *The influence of water discharge from planned limestone mine in Iłża Foothills on runoff of 5th to 2nd order streams* 325
25. **Rafał L. Górny, Małgorzata Gołofit-Szymczak** *Glass fibers as environmental hazard* 336
26. **Mateusz Rzeszutek, Marek Bogacki** *Evaluation of the OSPM air pollutants dispersion model: case study, Poland, Krakow* 351
27. **Wioletta Kałamucka, Krzysztof Kałamucki, Paweł Cebrykow, Jacek Cygan** *Changes of forest area and forest cover and development of a network of protected areas on Roztocze in 20th century* 363

28. **Mariola Chomczyńska, Justyna Kujawska, Henryk Wasąg** *Application of drilling waste in the reclamation of acidic soils* 375
29. **Lidia Zapór** *Evaluation of selected toxicity endpoints in ovary cells exposed to nanoceria* 389
30. **Daniel Sawicki, Andrzej Kotyra, Ardak Akhmetova, Imanbek Baglan Talgatkyzy, Alibek Suleymenov** *Using optical methods for process state classification of co-firing of coal and biomass* 404
31. **Paweł Suchorab, Beata Kowalska & Dariusz Kowalski** *Numerical investigations of water outflow after the water pipe breakage* 416
32. **Daniel Liberacki, Mariusz Korytowski. Paweł Kozaczyk, Piotr Stachowski, Rafał Stasik** *Effects of implementation of small retention programme on the example of two forest districts of lowland area* 428
33. **Marcin K. Widomski, Witold Stępniewski, Rainer Horn** *Sustainability of compacted clays as materials for municipal waste landfill liner* 439
34. **Lidia Dąbrowska, Agata Ogrodnik, Agata Rosińska** *Effect of the efficiency of organic matter removal by coagulation on THM concentration in chlorinated water* 455
35. **Mirosław Wiatkowski,Czesława Rosik-Dulewska** *Hydrological and hydraulic conditions for a construction of a pre-dam reservoir in the Słup reservoir backwater* 468
36. **Elżbieta Bezak-Mazur, Renata Stoińska, Bartosz Szeląg** *Evaluation of the impact of operational parameters and particular filamentous bacteria on activated sludge volume index – a case study* 480
37. **Agata Stobnicka, Rafał Górny, Małgorzata Gołofit-Szymczak, Marcin Cyprowski, Anna Ławniczek-Wałczyk** *Microbial agents on board of light passenger aircrafts* 492
38. **Tomasz Ciesielczuk, Czesława Rosik-Dulewska, Agnieszka Szewczyk, Joanna Poluszyńska** *Dynamic of nitrogen leachate from slow-action fertilizers in a laboratory experiment* 506
39. **Zbysław Dymaczewski, Małgorzata Komorowska-Kaufman, Piotr Krajewski, Michał Michałkiewicz, Joanna Jeż-Walkowiak** *Determination of potential possibility of organic compounds removal in a sewer system* 518
40. **Paweł Kozaczyk, Czesław Przybyła, Jerzy Bykowski, Piotr Stachowski** *Assessment of water management in the some valley areas of Wielkopolska* 530

41. **Adam Rybka, Karolina Kozłowska** *The reintegration of degraded aquatic network in the city* 543
42. **Magdalena Lebiocka, Agnieszka Montusiewicz, Marcin Depta** *Co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid waste in the aspect of heavy metals content* 555
43. **Paweł A. Mazurek, Joanna Pawłat** *The electromagnetic interaction of the plasma reactor installations* 567
44. **Julita Milik, Rafał Pasela, Marek Szymczak, Mariusz Chalamoński** *Evaluation of the physico-chemical composition of sludge from municipal sewage treatment plant* 579
45. **Bernard Polednik, Marzenna Dudzińska, Jacek Czerwiński, Aleksandra Polednik** *Air quality in a brewery bottling plant* 591
46. **Izabela Sówka, Łukasz Pachurka, Marta Przepiórka, Wioletta Rogula-Kozłowska, Anna Zwoździak** *Assessment of the short-term influence of particulate matter concentrations on the health of the inhabitants of Wroclaw* 603
47. **Katarzyna Pietrucha-Urbanik, Andrzej Studziński** *Selected issues of costs and failure of pipes in an exemplary water supply system* 616
48. **Krzysztof Polakowski** Electric car and atmosphere protection 628
49. **Tadeusz Maciołek, Adam Szeląg** *Methods of reducing the negative influence of weather phenomena, icing in particular, on the operation of an overhead catenary* 640
50. **Tomasz Zyska, Waldemar Wójcik, Baglan Imanbek, Oxana Zhirnova** *Diagnosis of the thermocouple in the process of gasification of biomass* 652
51. **Małgorzata Wojtkowska, Magdalena Matula** *Analysis of Heavy Metals in Selected Particular Granulometric Fractions of Bottom Sediments* 667
52. **Beata Karwowska** *Dynamics of Zn, Cu, Ni, Pb and Cd extraction from industrial and municipal sewage sludge using EDTA and citric acid solutions* 681
53. **Jarosław Gawdzik, Bartosz Szeląg, Elżbieta Bezak-Mazur, Renata Stoińska** *Application of selected nonlinear methods to forecast the amount of excess sludge* 695
54. **Justyna Kujawska, Małgorzata Pawłowska, Katarzyna Wójcik, Stanisław Baran, Grażyna Żukowska, Artur Pawłowski** *Application of exploratory waste and compost frommunicipal waste for the production of soil-like materials for reclamation of degraded areas* 709
55. **Agnieszka Żelazna, Agata Zdyb, Artur Pawłowski** *The influence of selected factors on PV systems environmental indicators* 722

56. **Roman Babko, Tatiana Kuzmina, Volodimir Pliashechnik, Grzegorz Łagód** *Anaerobic Ciliates in Activated Sludge Communities* 733
57. **Joanna Kowalska, Anna Jeżewska** *The use of chromatographic techniques for the determination of 3,3'-dichlorobenzidine in workplace air* 746
58. **Kinga Dopieralska, Alicja Siuta-Olcha, Tomasz Cholewa, Monika Studzińska** *Experimental and theoretical studies of heat losses from the hot water storage tank* 758
59. **Beata Karolińczak, Rafał Miłaszewski** *Application of assessment methods of the economic effectiveness of water supply and sewerage facilities* 770
60. **Ewa Wiśniowska, Maria Włodarczyk-Makuła, Rafał Nowak** *Effect of chemical stabilization method on Zn and Cu forms in digested sewage sludge* 783
61. **Izabela Sówka, Agnieszka Grzelka** *Application of national and European solutions in the assessment of odour air quality in the vicinity of waste facilities* 794
62. **Małgorzata Widłak** *The variability of selected parameters of arable soils during the vegetation cycle of plants* 803
63. **Agnieszka Szuster - Janiaczyk** *The microbiological evaluation of deposits come from water network on the example of selected water supply system* 815
64. **Lucjan Gazda, Bernard Połednik, Marzenna Dudzińska, Krzysztof Kozak, Jadwiga Mazur** *Zone-related variability of radon exhalations in Nałęczów region* 828
65. **Józefa Wiater, Mariusz Rynkiewicz** *The impact of treated wastewater discharge from MPP on the quality of water in a collection reservoir on the Szkwa River* 838
66. **Monika Gałwa-Widera, Anna Kwarciak-Kozłowska** *Methods for elimination of odor in the composting process* 850
67. **Iwona Skoczko, Janina Piekutin, Ewa Szatyłowicz, Marta Niedźwiecka** *Removal of boron from groundwater by filtration through selected filter bed materials* 861
68. **Oktawia Pliżga, Beata Kowalska, Anna Musz-Pomorska** *Laboratory and numerical studies of water flow through selected fittings installed at copper pipelines* 873
69. **Piotr Maciołek, Beata Janowska, Kazimierz Szymański** *Removal of nitrogen from municipal wastewater using an external carbon source* 885

70. **Joanna Szulżyk-Cieplak, Aneta Duda, Klaudiusz Lenik** *The selection of design parameters of the rotating biological contactor using tracer studies* 897
71. **Justyna Kujawska, Wojciech Cel, Henryk Wasąg** *Leachability of heavy metals from shale gas drilling waste* 909
72. **Marina Valentukeviciene, Genrika Rynkun** *Water reuse possibilities at student dormitories* 920
73. **Mariusz Skwarczyński, Ewelina Skwarczyńska-Kalamon** *Analysis of the microbial efficiency of the nanosilver filter materials* 930
74. **Wojciech Góra, Paweł Góra, Katarzyna Jaszczyszyn** *Perspectives of natural bentonite application in industrial wastewater treatment* 940
75. **Sylwia Fudala-Książek, Aneta Łuczkiewicz, Eliza Kulbat, Anna Remiszewska-Skwarek** *Characteristics of liquid by-products generated at municipal solid waste plants, in terms of treatment method choice* 952
76. **Łukasz Guz, Henryk Sobczuk, Henryk Wasąg, Ewa Guz** *Application of gas sensor array to preliminary food quality assessment* 964
77. **Łukasz Szałata, Łukasz Kuźmiński, Jerzy Zwoździak** *Application of the Extreme Values Theory to assess the dynamics of flood risk in the River Odra basin on the example of the hydrological station in town Trestno* 974
78. **Grażyna Żukowska, Stanisław Baran, Artur Pawłowski, Magdalena Myszura, Anna Wójcikowska-Kapusta, Sylwia Wesołowska, Małgorzata Pawłowska** *Reclamation of grill cuttings landfill* 988
79. **Nadzeya Viktarovich, Aneta Czechowska-Kosacka** *Energy production from biomass in a trigeneration system* 1007
80. **Justyna Kujawska, Wojciech Cel** *Method for removal of CO_2 from landfill gas* 1018
81. **Olaf Gembarzewski, Katarzyna Wróbel** *Comparison of investment efficiency of selected PV farms in Bulgaria* 1025
82. **Aneta Czechowska-Kosacka, Zofia Lubańska, Piotr Dragan** *Natural processes in mitigation of CO_2 and CH_4 emission* 1039

Spis treści

1. **Artur Pawłowski, Lucjan Pawłowski** *Wpływ sposobów pozyskiwania energii na realizację paradygmatów zrównoważonego rozwoju* 19
2. **Piotr Czaja, Krzysztof Kwaśniewski** *Polski węgiel, energia i środowisko – szanse i zagrożenia* 38
3. **Anna Kwarciak-Kozłowska, Aleksandra Krzywicka, Monika Gałwa-Widera** *Wykorzystanie procesu ozonowania w oczyszczaniu ścieków koksowniczych* 61
4. **Małgorzata Szewczyńska, Małgorzata Pośniak, Joanna Dąbrowska, Krystyna Pyrzyńska** *Badanie rozkładu stężeń wybranych WWA we frakcjach cząstek drobnych emitowanych z silników pojazdów samochodowych* 74
5. **Izabela Biedroń, Teodora M. Traczewska, Grażyna Płaza** *Charakterystyka mikroorganizmów biofilmów pochodzących z punktów czerpalnych wody do picia* 86
6. **Izabela Sówka, Urszula Miller, Waldemar Adamiak** *Wstępna ocena możliwości zastosowania β-cyklodekstryny jako czynnika wpływającego na skuteczność oczyszczania gazów metodą biofiltracji* 100
7. **Anna Remiszewska-Skwarek, Sylwia Fudala-Książek, Aneta Łuczkiewicz** *Wpływ ścieków przemysłowych na energochłonność i efektywność procesów technologicznych w komunalnej oczyszczalni ścieków* 110
8. **Rafał Nowak, Maria Włodarczyk-Makuła, Ewa Wiśniowska, Klaudia Grabczak** *Porównanie efektywności procesów podczyszczania odcieków składowiskowych* 122
9. **Artur Choma, Dariusz Kowalski** *Koncepcja metody zabezpieczenia pomp odśrodkowych przed skutkami zjawiska uderzenia hydraulicznego – wyniki badań laboratoryjnych* 134
10. **Dorota Kondej, Tomasz R. Sosnowski** *Wpływ nanocząstek tlenku ceru na aktywność powierzchniową surfaktantu płucnego* 146
11. **Aneta Czechowska-Kosacka** *Formy specjacyjne fosforu w osadach ściekowych z wybranych oczyszczalni ścieków* 158
12. **Tomasz Cholewa, Alicja Siuta-Olcha, Rafał Anasiewicz** *Analiza czynników wpływających na zużycie ciepła dostarczanego na potrzeby przygotowania ciepłej wody użytkowej w budynkach wielorodzinnych* 169
13. **Ewelina Wikarek-Paluch, Czesława Rosik-Dulewska, Urszula Karwaczyńska** *Mobilność wybranych metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych* 181

14. **Małgorzata Gołofit-Szymczak, Anna Ławniczek-Wałczyk, Rafał L. Górny, Marcin Cyprowski, Agata Stobnicka** *Charakterystyka zagrożeń biologicznych występujących przy przetwarzaniu biomasy do celów energetycznych* 193
15. **Gabriel Borowski, Jan. J. Hycnar, Tomasz Józefiak** *Przemysłowe Próby Brykietowania dla Zagospodarowania Łożyskowych Odpadów Poszlifierskich* 205
16. **Sławomir Cięszczyk, Paweł Komada, Ardak Akhmetova, Assel Mussabekova** *Metoda analizy widm mierzonych z wykorzystaniem spektrometrów OP-FTIR w monitorowaniu powietrza atmosferycznego oraz gazów w procesach przemysłowych* 218
17. **Dorota Holc, Alina Pruss, Michał Michałkiewicz, Zefiryn Cybulski** *Efektywność usuwania związków organicznych podczas oczyszczania wody w procesie filtracji przez biologicznie aktywny filtr węglowy z identyfikacją mikroorganizmów* 235
18. **Adam Zydroń, Dariusz Kayzer, Magdalena Antkowiak, Barbara Matecka** *Planowanie terenów mieszkaniowych y perspektywy zrównoważonego rozwoju na przykładzie Gminy Murowana Goślina* 247
19. **Alicja Siuta-Olcha, Tomasz Cholewa, Maciej Syroka, Rafał Anasiewicz** *Analiza wpływu rodzaju powierzchni przeszklonych oraz urządzeń przeciwsłonecznych na bilans energetyczny budynku* 259
20. **Paweł Komada, Sławomir Cięszczyk, Oxana Zhirnova, Nursanat Askarova** *Optyczna metoda diagnostyki gazu syntezowego z biomasy* 271
21. **Mirosław Żukowski** Ocena efektu ekologicznego wynikającego z zastosowania kolektorów słonecznych 284
22. **Marcin Cyprowski, Agata Stobnicka, Rafał Górny, Małgorzata Gołofit-Szymczak, Anna Ławniczek-Wałczyk** *Aerozole pochodzenia bakteryjnego w pomieszczeniach roboczych zakładu gospodarki odpadami* 294
23. **Grzegorz Dziubiński, Damian Harasim, Krzysztof Skorupski, Kanat Mussabekov, Aliya Kalizhanova, Ainur Toigozhinova** *Optymalizacja parametrów światłowodowych czujników do pomiaru temperatury* 309
24. **Tadeusz Ciupa, Roman Suligowski, Mirosław Wiatkowski** *Wpływ zrzutów wód z planowanej kopalni wapieni na Przedgórzu Iłżeckim na przepływ w ciekach od V do II rzędu* 325
25. **Rafał L. Górny, Małgorzata Gołofit-Szymczak** *Zagrożenie środowiskowe powodowane przez włókna szklane* 336

26. **Mateusz Rzeszutek, Marek Bogacki** *Ocena modelu dyspersji zanieczyszczeń powietrza OSPM: studium przypadku, Polska, Kraków* 351
27. **Wioletta Kałamucka, Krzysztof Kałamucki, Paweł Cebrykow, Jacek Cygan** *Zmiany wielkości i struktury przestrzennej lesistości a rozwój sieci obszarów chronionych na Roztoczu w XX w.* 363
28. **Mariola Chomczyńska, Justyna Kujawska, Henryk Wasąg** *Zastosowanie odpadów wiertniczych do rekultywacji gleb kwaśnych* 375
29. **Lidia Zapór** *Ocena wybranych parametrów toksycznego działania nanocząstek ditlenku ceru na komórki CHO-9* 389
30. **Daniel Sawicki, Andrzej Kotyra, Ardak Akhmetova, Imanbek Baglan Talgatkyzy, Alibek Suleymenov** *Wykorzystanie metod optycznych do klasyfikacji stanu procesu współspalania pyłu węglowego i biomasy* 404
31. **Paweł Suchorab, Beata Kowalska, Dariusz Kowalski** *Analiza numeryczna wypływu wody po awarii przewodu wodociągowego* 416
32. **Daniel Liberacki, Mariusz Korytowski. Paweł Kozaczyk, Piotr Stachowski, Rafał Stasik** *Efekty realizacji programu małej retencji w lasach na przykładzie dwóch nadleśnictw obszarów nizinnych* 428
33. **Marcin K. Widomski, Witold Stępniewski, Rainer Horn** *Zrównoważoność zagęszczonych iłów jako materiałów na przesłony mineralne składowisk odpadów komunalnych* 439
34. **Lidia Dąbrowska, Agata Ogrodnik, Agata Rosińska** *Wpływ skuteczności usuwania materii organicznej w procesie koagulacji na stężenie THM w chlorowanej wodzie* 455
35. **Mirosław Wiatkowski, Czesława Rosik-Dulewska** *Hydrologiczne i hydrauliczne uwarunkowania budowy zbiornika wstępnego w cofce zbiornika Słup* 468
36. **Elżbieta Bezak-Mazur, Renata Stoińska, Bartosz Szeląg** *Ocena wpływu parametrów operacyjnych i występowania bakterii nitkowatych na objętościowy indeks osadu czynnego – studium przypadku* 480
37. **Agata Stobnicka, Rafał Górny, Małgorzata Gołofit-Szymczak, Marcin Cyprowski, Anna Ławniczek-Wałczyk** *Czynniki mikrobiologiczne na pokładzie lekkich samolotów pasażerskich* 492
38. **Tomasz Ciesielczuk, Czesława Rosik-Dulewska, Agnieszka Szewczyk, Joanna Poluszyńska** *Dynamika uwalniania azotu z nawozów o powolnym działaniu w eksperymencie laboratoryjnym* 506
39. **Zbysław Dymaczewski, Małgorzata Komorowska-Kaufman, Piotr Krajewski, Michał Michałkiewicz, Joanna Jeż-Walkowiak** *Określenie potencjalnych możliwości usuwania związków organicznych w sieci kanalizacyjnej* 518

40. **Paweł Kozaczyk, Czesław Przybyła, Jerzy Bykowski, Piotr Stachowski** *Ocena gospodarowania wodą na wybranych obszarach dolinowych Wielkopolski* 530
41. **Adam Rybka, Karolina Kozłowska** *Reintegracja zdegradowanych sieci wodnych w mieście* 543
42. **Magdalena Lebiocka, Agnieszka Montusiewicz, Marcin Depta** *Współfermentacja osadów ściekowych i organicznej frakcji odpadów komunalnych w zakresie stężeń metali ciężkich* 555
43. **Paweł A. Mazurek, Joanna Pawłat** *Badania natężeń pól elektrycznych i magnetycznych generowanych przez instalację reaktorów plazmowych* 567
44. **Julita Milik, Rafał Pasela, Marek Szymczak, Mariusz Chalamoński** *Ocena składu fizyczno-chemicznego osadów ściekowych pochodzących z komunalnej oczyszczalni ścieków* 579
45. **Bernard Połednik, Marzenna Dudzińska, Jacek Czerwiński, Aleksandra Polednik** *Jakość powietrza w rozlewni piwa w browarze* 591
46. **Izabela Sówka, Łukasz Pachurka, Marta Przepiórka, Wioletta Rogula-Kozłowska, Anna Zwoździak** *Ocena krótkoterminowego wpływu stężeń pyłu zawieszonego na zdrowie mieszkańców Wrocławia* 603
47. **Katarzyna Pietrucha-Urbanik, Andrzej Studziński** *Wybrane aspekty kosztów oraz awaryjności przewodów przykładowego systemu wodociągowego* 616
48. **Krzysztof Polakowski** *Samochód elektryczny a ochrona atmosfery* 628
49. **Tadeusz Maciołek, Adam Szeląg** *Metody zmniejszenia oddziaływania zjawisk pogodowych, szczególnie oblodzenia, na funkcjonowanie napowietrznej sieci trakcyjnej* 640
50. **Tomasz Zyska, Waldemar Wójcik, Baglan Imanbek, Oxana Zhirnova** *Diagnostyka stanu czujnika termoelektrycznego w procesie zgazowania biomasy* 652
51. **Małgorzata Wojtkowska, Magdalena Matula** *Analiza metali ciężkich w wybranych frakcjach granulometrycznych osadów dennych rzeki Utraty* 667
52. **Beata Karwowska** *Dynamika ekstrakcji Zn, Cu, Ni, Pb i Cd z przemysłowych i komunalnych osadów ściekowych przy zastosowaniu roztworów EDTA i kwasu cytrynowego* 681
53. **Jarosław Gawdzik, Bartosz Szeląg, Elżbieta Bezak-Mazur, Renata Stoińska** *Zastosowanie wybranych modeli nieliniowych do prognozy ilości osadu nadmiernego* 695

54. **Justyna Kujawska, Małgorzata Pawłowska, Katarzyna Wójcik, Stanisław Baran, Grażyna Żukowska, Artur Pawłowski** *Zastosowanie odpadów wydobywczych i kompostu z odpadów komunalnych do tworzenia materiałów glebopodobnych do rekultywacji terenów zdegradowanych* 709
55. **Agnieszka Żelazna, Agata Zdyb, Artur Pawłowski** *Wpływ wybranych czynników na wskaźniki oddziaływania na środowisko instalacji fotowoltaicznych* 722
56. **Roman Babko, Tatiana Kuzmina, Volodimir Pliashechnik, Grzegorz Łagód, Janusz Fyda** *Orzęski anaerobowe w osadzie czynnym* 733
57. **Joanna Kowalska, Anna Jeżewska** *Zastosowanie technik chromatograficznych do oznaczania 3,3'-dichlorobenzydyny w powietrzu na stanowiskach pracy* 746
58. **Kinga Dopieralska, Alicja Siuta-Olcha, Tomasz Cholewa, Monika Studzińska** *Badania eksperymentalne i teoretyczne strat ciepła zasobnika ciepłej wody* 758
59. **Beata Karolińczak, Rafał Miłaszewski** *Zastosowanie metod oceny ekonomicznej efektywności obiektów wodociągowych i kanalizacyjnych* 770
60. **Ewa Wiśniowska, Maria Włodarczyk-Makuła, Rafał Nowak** *Wpływ sposobu stabilizacji chemicznej na zmiany form Zn i Cu w osadach przefermentowanych* 783
61. **Izabela Sówka, Agnieszka Grzelka** *Zastosowanie krajowych i europejskich rozwiązań w ocenie jakości zapachowej powietrza na obszarach w pobliżu obiektów gospodarowania odpadami* 794
62. **Małgorzata Widłak** *Zmienność wybranych parametrów gleb ornych w okresie cyklu wegetacyjnego roślin* 803
63. **Agnieszka Szuster - Janiaczyk** *Ocena mikrobiologiczna osadów wodociągowych, na przykładzie wybranego Systemu Zaopatrzenia w Wodę* 815
64. **Lucjan Gazda, Bernard Połednik, Marzenna Dudzińska, Krzysztof Kozak, Jadwiga Mazur** *strefowość ekshalacji radonowych w rejonie Nałęczowa* 828
65. **Józefa Wiater, Mariusz Rynkiewicz** *Wpływ ścieków oczyszczonych odprowadzanych z Zakładu Przemysłu Mięsnego na jakość wody rzeki Szkwa* 838
66. **Monika Gałwa-Widera, Anna Kwarciak-Kozłowska** *Sposoby eliminacji odorów w procesie kompostowania* 850
67. **Iwona Skoczko, Janina Piekutin, Ewa Szatyłowicz, Marta Niedźwiecka** *Usuwanie z wody związków boru metodą filtracji na wybranych złożach* 861

68. **Oktawia Pliżga, Beata Kowalska, Anna Musz-Pomorska** *Laboratoryjne i modelowe badania przepływu wody przez wybrane opory miejscowe na przewodach miedzianych* 873
69. **Piotr Maciołek, Beata Janowska, Kazimierz Szymański** *Usuwanie azotu ze ścieków komunalnych z wykorzystaniem zewnętrznego źródła węgla organicznego* 885
70. **Joanna Szulżyk-Cieplak, Aneta Duda, Klaudiusz Lenik** *Dobór parametrów konstrukcyjnych rotacyjnego złoża biologicznego metodą znacznikową* 897
71. **Justyna Kujawska, Wojciech Cel, Henryk Wasąg** *Wymywalność metali ciężkich z odpadów wiertniczych górnictwa gazu łupkowego* 909
72. **Marina Valentukeviciene, Genrika Rynkun** *Możliwości ponownego wykorzystania wody w akademikach* 920
73. **Mariusz Skwarczyński, Ewelina Skwarczyńska-Kalamon** *Analiza efektywności mikrobiologicznej filtrów powietrza z warstwą nanosrebra* 930
74. **Wojciech Góra, Paweł Góra, Katarzyna Jaszczyszyn** *Perspektywy zastosowania naturalnych bentonitów w technologii ścieków przemysłowych* 940
75. **Sylwia Fudala-Książek, Aneta Łuczkiewicz, Eliza Kulbat, Anna Remiszewska-Skwarek** *Charakterystyka odcieków powstających na składowiskach odpadów w aspekcie wyboru metody ich oczyszczania* 952
76. **Łukasz Guz, Henryk Sobczuk, Henryk Wasąg, Ewa Guz** *Zastosowanie matrycy tlenkowych czujników gazu do oceny jakości produktów spożywczych* 964
77. **Łukasz Szałata, Łukasz Kuźmiński, Jerzy Zwoździak** *Zastosowanie elementów teorii wartości ekstremalnych do oceny dynamiki ryzyka powodziowego w dorzeczu Odry na przykładzie stacji hydrologicznej w m. Trestno* 974
78. **Grażyna Żukowska, Stanisław Baran, Artur Pawłowski, Magdalena Myszura, Anna Wójcikowska-Kapusta, Sylwia Wesołowska, Małgorzata Pawłowska** *Rekultywacja składowisk odpadów wiertniczych* 988
79. **Nadzeya Viktarovich, Aneta Czechowska-Kosacka** *Produkcja energii z biomasy w systemie trójgeneracyjnym* 1007
80. **Justyna Kujawska, Wojciech Cel** *Sposób usuwania CO_2 z gazu składowiskowego* 1018
81. **Olaf Gembarzewski, Katarzyna Wróbel** *Porównanie efektywności inwestycyjnych wybranych farm PV w Bułgarii* 1025
82. **Aneta Czechowska-Kosacka, Zofia Lubańska, Piotr Dragan** *Procesy naturalne redukujące emisję CO_2 i CH_4* 1039

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 19–37

Wpływ sposobów pozyskiwania energii na realizację paradygmatów zrównoważonego rozwoju

Artur Pawłowski, Lucjan Pawłowski
Politechnika Lubelska
Wydział Inżynierii Środowiska

1. Wprowadzenie

Prawdopodobnie najstarsze formalne zarządzenie odnoszące się do ochrony przyrody wprowadzono w Chinach, podczas rządów dynastii Czou ok. 1122 roku przed Chrystusem. Odnosiło się ono do konieczności zachowania cenniejszych drzew, lasów i zieleni oraz ustanowienia urzędu leśnika. Zarządzenie wielokrotnie później powtarzano, umieszczając je w kontekście ogólnych zasad prowadzenia gospodarki leśnej, które uwzględniały nawet finansowe wspieranie zalesiania prywatnych posiadłości (Jarosz 1964). W praktyce jednak aż po średniowiecze, jeżeli nawet podejmowano inicjatywy zmierzające do ochrony przyrody, główną motywacją była ochron dóbr władcy. Tak było np. w Polsce, gdzie wprowadzono oryginalny system regaliów i statutów królewskich.

Ważnym momentem był wiek XVII w. Francuscy naukowcy pod wodzą Philiberta Commersona i Bernardina de Saint Pierre zwrócili uwagę na ogromną dewastację drzewostanów wyspy Mauritius, szczególnie w łatwo dostępnej strefie przybrzeżnej. Nie bez znaczenia była także informacja o wyginięciu w 1670 r. – żyjącego tylko tutaj – gatunku ptaka Dodo. W relacji padły ważne słowa „na Mauritiusie została zakłócona harmonia pomiędzy człowiekiem a przyrodą" (Grove 1992), a jej przywrócenie wymaga konkretnych działań ochronnych. W 1769 r., przy wsparciu gubernatora Mauritiusa – jezuity Pierre Poivra, doprowadzono do otoczenia wyspy ochroną prawną, a motywacją była wartość przyrody dla niej samej oraz skala negatywnych konsekwencji, jakie wycinanie

lasów przyniosło dla lokalnego klimatu. Zapisy prawa zradykalizowano w 1803 r., wprowadzając całkowity zakaz wycinania lasów na zboczach górskich (powyżej 1/3 ich wysokości).

Początki współczesnych działań na rzecz ochrony przyrody w Europie sięgają przełomu XIX i XX w. Symboliczny jest założony przez Hugona Conwentza (1855-1922) ruch opieki nad pomnikami przyrody, określonymi wówczas, jako zabytki przyrody – Naturdenkmalpflege. Wprawdzie samo pojęcie pomnika przyrody zostało wprowadzone już w 1819 r. przez Alexandra von Humboldta, jednak to właśnie Conwentzowi udało się nadać mu rozgłos i przeprowadzić faktyczne prace ochronne.

Z perspektywy całego XX w. widać jednak wyraźnie, że otoczenie ochroną coraz większych obszarów nie jest w stanie zrównoważyć degradacji środowiska wynikające z ludzkiej działalności przemysłowej. Punktem przełomowym stał się słynny raport sekretarza generalnego ONZ U'Thanta „Człowiek i jego środowisko" (U'Thant 1969) wygłoszony na forum ONZ 26 maja 1969 r. Przez kolejną dekadę był to najczęściej cytowany dokument w całej historii Narodów Zjednoczonych. Stwierdzono w nim, że „po raz pierwszy w historii ludzkości pojawił się kryzys o zasięgu ogólnoświatowym, obejmującym kraje rozwinięte, jak i rozwijające się – kryzys dotyczący stosunku człowieka do środowiska. Jego oznaki widoczne były od dawna – eksplozja demograficzna, niedostateczna integracja nadmiernie rozwiniętej techniki z wymogami środowiska, wyniszczenie ziem uprawnych, bezplanowych rozwój stref miejskich, zmniejszenie się wolnych terenów i coraz większe niebezpieczeństwo wyginięcia wielu form życia zwierzęcego i roślinnego" (Tobera 1988). Znaczący był także wniosek: „Stało się jasne, że wszyscy żyjemy w biosferze, której przestrzeń i zasoby, jakiekolwiek olbrzymie, są jednak ograniczone" (Sztumski 2016, Cel i in. 2016, Meadows i in. 1972).

Powyższe ostrzeżenie stało się inspiracją dla Klubu Rzymskiego. Pierwszy raport tego znanego ośrodka opiniotwórczego pod jakże znaczącym tytułem „Granice wzrostu" (Mersarovic i Pestel 1975) przypomniał o istnieniu granic w przyrodzie, których przekroczenie (czy to poprzez przeeksploatowanie zasobów naturalnych, czyli też wzrost emisji zanieczyszczeń) może doprowadzić do załamania się równowagi biologicznej biosfery.

Ocena przeprowadzonych przez Klub Rzymski, w oparciu o model komputerowy „World 3", odniosła się do globalnej perspektywy,

a przyjęty horyzont czasowy był bardzo szeroki. Wskazano, że jeżeli współczesne trendy rozwojowe, znaczone wykładniczym wzrostem ilości zanieczyszczeń trafiają do środowiska, nie ulegną zmianie, postulowana katastrofa nastąpi w ciągu najbliższych 100 lat. Zarazem nadal istnieją możliwości odwrócenia biegu wydarzeń. Dlatego we wnioskach „Granic wzrostu" pojawia się propozycja alternatywnej drogi rozwojowej, prowadzącej do wytworzenia stanu równowagi światowej, w ramach którego „podstawowe potrzeby materialne każdego człowieka na Ziemi byłyby zaspokojone i żeby każdy człowiek miał jednakowe szanse wykorzystania swoich osobistych możliwości" (Boć i Samborska-Boć 2005). Jest to sposób rozumowania bardzo bliski zasadzie zrównoważonego rozwoju: odnajdziemy tu wszak wyraźne odniesienie do jakości ludzkiego życia i troski o uwarunkowania, jakimi podlega ona teraz i będzie podlegać w przyszłości.

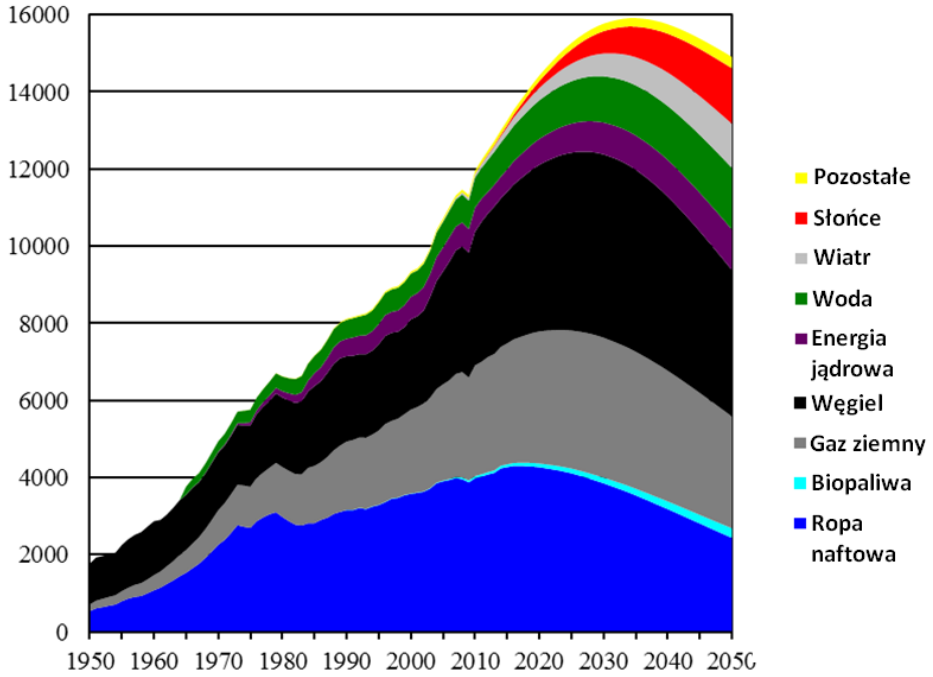
Rozwiniecie dyskusji przyniósł kolejny raport Klubu Rzymskiego „Ludzkość w punkcie zwrotnym" (Bielińska i in. 2015) z 1974 r. Sugerowano w nim, że współczesne kryzysy środowiska (m. in. energetyczne, żywnościowe, surowcowe) nie są chwilowe, ale stanowią trwały rezultat dominujących historycznie trendów rozwojowych. Rozwiązanie tych problemów możliwe jest na płaszczyźnie globalnej współpracy. Jak piszą autorzy: „potrzeba nam integracji wszystkich warstw naszego hierarchicznego modelu świata, to znaczy równoczesnego rozważania wszystkich aspektów ewolucji ludzkości, od indywidualnych systemów wartości i postaw do warunków ekologicznych i środowiska" (Karcerauskas 2016, Brundtland 1987).

Ujmując inaczej, mimo bardzo intensywnego rozwoju w XX w. ochrony środowiska, nie udało się zażegnać kryzysu ekologicznego. Okazało się, ze realna poprawa jakości powietrza, wody i gleb wymaga umieszczenia dyskusji w szerszym wymiarze, uwzględniając także ekonomiczne i społeczne wyzwania świata.

Takie właśnie podejście zaproponowano w raporcie ONZ „Nasza wspólna przyszłość" z 1987 r. formując koncepcję rozwoju zrównoważonego, umieszczającego dyskusję w kontekście zaspokajania praw i obowiązków obecnych i przyszłych pokoleń (WEC Report 2013).

Pozyskiwanie energii i przetwarzanie na formy energii użytkowej wywiera ogromny wpływ na ekonomiczny, środowiskowy i społeczny wymiar rozwoju cywilizacji. Rewolucja techniczna, która zapoczątkowa-

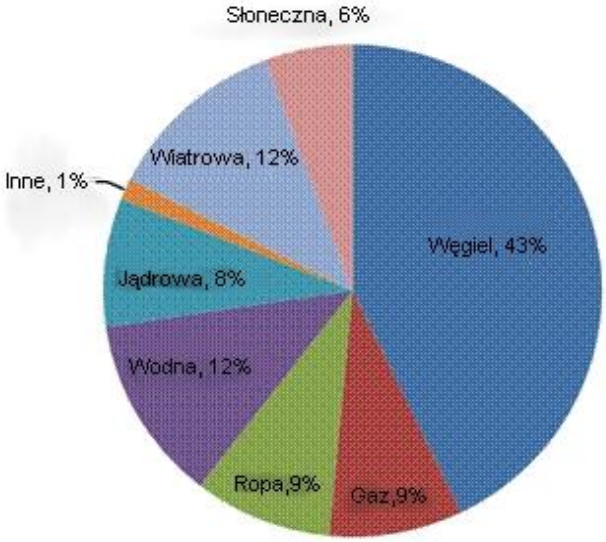
ła gwałtowny, trwający do dzisiaj rozwój świata, oparta była i jest przede wszystkim, na wykorzystaniu paliw kopalnych. Problem w tym, że zagadnienie zaopatrywania w energię najczęściej rozpatrywane jest w kontekście emisji CO_2. Pojawiają się głosy, że należy odejść od wykorzystywania paliw kopalnych, w szczególności węgla. Tymczasem wg. programu „Energy International Agency" węgiel jeszcze przez kilkadziesiąt lat będzie podstawowym surowcem energetycznym, a jego zasoby powinny wystarczyć na ok. 150 lat (rys. 1) (Chefuruka 2007). Prognozowane zasoby ropy i gazu, przy obecnym tempie zużycia, wystarczą na około 50-60 lat.



Rys 1. Charakterystyka zużycia nośników energii pierwotnej w latach 1950-2015, oraz prognozowane zużycie w latach 2015-2050 (Chefuruka 2007).
Fig. 1. Characteristics of primary energy carriers consumption in years 1950-2015 and the forecast consumotion in until 2050 (Chefuruka 2007).

Z prognozowanego mixu energetycznego w roku 2050 węgiel będzie stanowił aż 43% zużywanych nośników energii pierwotnej (rys. 2) (Chefuruka 2007). W kontekście tych prognoz koncentrowanie się na

ograniczeniu emisji gazów cieplarnianych poprzez odchodzenie od stosowania węgla jako podstawowego surowca energetycznego jest mało realne. Co nie oznacza, że nie należy rozwijać alternatywnych źródeł energii. Z tym, że do nowych rozwiązań należy podchodzić z rozwagą, stosując pełną analizę cyklu życia proponowanego źródła. Wtedy uniknie się błędnych rozwiązań.



Rys. 2. Prognozowane zużycie nośników energii pierwotnej w 2050 roku (Chefuruka 2007)**.**
Fig. 2. Forecast consumption of primary energy carriers in 2050 (Chefuruka 2007)**.**

2. Problemy z biopaliwami

Zgodnie z decyzją komisji Unii Europejskiej podjętą w 2009 roku, aż 10% energii używanej w transporcie powinna pochodzić głównie z biopaliw uzyskanych z upraw rolniczych. Aby uczynić biopaliwa opłacalnymi rządy wspierają subwencjami produkcję biopaliw. W USA w 2011 roku przeznaczono na produkcję bioetanolu aż 127 mln ton kukurydzy, tj. 40% rocznej produkcji. Produkcja etanolu do celów paliwowych pochłaniała aż 6 mld dolarów dopłat z budżetu państwa. Przeznaczanie tak dużych ilości kukurydzy na produkcje etanolu spowodowało w latach 2007-2012 dwukrotny wzrost ceny kukurydzy. Co więcej, duży

import upraw rolniczych na biopaliwa przez kraje Unii Europejskiej spowodował w latach 2007-2010 dramatyczny, bo 2,5 krotny, wzrost indeksu cen żywności Organizacji Narodów Zjednoczonych do spraw Wyżywienia i Rolnictwa. Należy podkreślić, że wzrost cen żywności jest szczególnie dotkliwy dla ludzi ubogich.

W świetle powyższych stwierdzeń używanie biomasy z upraw rolniczych jako źródła energii zagraża realizacji strategii zrównoważonego rozwoju, gdyż narusza paradygmat wewnątrzpokoleniowej sprawiedliwości, ograniczając ubogim dostęp do żywności (Liu 2015, Konstańczak 2014).

Ponadto zauważmy, że promocja biopaliw oparta jest na błędnym założeniu, według którego w wyniku ich spalania uwalniane jest tylko tyle CO_2, ile rośliny wcześniej zaabsorbują. To uproszczone rozumowanie nie uwzględnia całego cyklu produkcji biopaliw. Pomija się w tych szacunkach zarówno skutki zmiany użytkowania terenu jak i nakłady energetyczne na uprawę i przerób biomasy na biopaliwa.

Duża presja, w szczególności w polityce Unii Europejskiej, na stosowanie biopaliw do transportu spowodowała, w krajach rozwijających się zaczęto karczować lasy tropikalne i na ich miejsce uprawiać rośliny przeznaczone na biopaliwa. Z badań przeprowadzonych przez Danielsena wynika, że pochłanianie CO_2 przez lasy tropikalne jest znacznie większe niż z uprawianych na ich miejscu roślin używanych do produkcji biopaliw. W konsekwencji uprawa biopaliw zmniejsza pochłanianie CO_2 na obszarach pochodzących z wykarczowanych lasów tropikalnych. Przekształcanie lasów tropikalnych i torfowisk na uprawę biopaliw prowadzi w konsekwencji do dodatkowej emisji CO_2 w ilości około 55 Mg CO_2 rocznie z 1 hektara przez okres około 120 lat. Tak więc stosowanie biopaliw otrzymywanych z upraw rolniczych najczęściej nie prowadzi do zmniejszania emisji CO_2.

Nie zapominajmy także, że aby wytworzyć biopaliwo, np. etanol z kukurydzy, koniecznie jest użycie energii do uprawy, wytworzenia nawozów, zebrania roślin, przetworzenia na paliwo w procesie fermentacji i destylacji. Stosując technikę analizy cyklu życia (LCA) wykazano, że ilość wyemitowanego CO_2 przypadająca na jednostkę energii uzyskanej z etanolu produkowanego z kukurydzy jest wyższa aż o 60% w stosunku do ilości CO_2 wyemitowanego przy spalaniu równoważnej ilości paliw wytworzonych z ropy. Nawet w przypadku produkcji etanolu z trzciny

cukrowej w Brazylii, gdzie najlepiej jest rozwinięta produkcja etanolu i w pełni wykorzystuje się pozostałą biomasę np. łodyg do produkcji energii cieplnej, nie udało się obniżyć emisji CO_2 na jednostkę uzyskanej energii poniżej emisji z paliw ciekłych uzyskiwanych z ropy naftowej.

Biopaliwa niejednoznacznie wypadają także od strony efektywności energetycznej. Z badań przeprowadzonych przez profesora Pimentela (Piemental 2012) z Cornell University wynika, że ilość energii zużyta do produkcji bioetanolu jest wyższa od tej uzyskanej ze spalania etanolu w silnikach samochodowych. I tak w procesie wytwarzania etanolu z kukurydzy na jego wytworzenie zużywa się o 29% więcej energii od energii uzyskanej ze spalania wyprodukowanego etanolu, z trawy - 45% a z drewna -57%.

Sytuacja wygląda podobnie w przypadku produkcji biodiesla, którego produkcja z soi wymaga zużycia 27% więcej energii od energii uzyskanej ze spalania wyprodukowanego biodieslu, a w przypadku produkcji biodiesla z nasion słonecznika wartość ta wzrasta aż do 118% .

Dane przedstawione powyżej pokazują, że w przypadku Stanów Zjednoczonych (i prawdopodobnie innych krajów rozwiniętych) stosowanie roślin uprawnych do produkcji paliw płynnych nie jest zrównoważone, ponieważ prowadzi do zwiększonego zużycia paliw kopalnych i do zwiększenia emisji CO_2.

Bardzo istotny jest również negatywny wpływ, jaki rosnąca powierzchnia upraw roślin energetycznych wywiera na rodzime środowiska i różnorodność biologiczną.

Zauważmy, że w lasach tropikalnych żyje ponad połowa ziemskich gatunków lądowych. Najbardziej zagrożone, przez powstające plantacje roślin energetycznych, są lasy w południowo-wschodniej Azji.

Ponadto lasy tropikalne absorbują około 46% zawartego w atmosferze dwutlenku węgla. Ich zniszczenie może doprowadzić do wynoszącego aż 25% wzrostu zawartości dwutlenku węgla w atmosferze.

Istnieje zatem wewnętrzna sprzeczność w przeznaczaniu lasów tropikalnych na uprawy roślin na tzw. biopaliwa o rzekomo niskiej emisji dwutlenku węgla. Szacuje się, że zamiana lasów na plantacje roślin do produkcji biopaliw zmniejsza pięciokrotnie liczbę gatunków bytujących na tych obszarach.

Produkcja biopaliw płynnych na potrzeby transportu wywiera także negatywny wpływ na środowisko wodne, z powodu dużego zużycia wody używanej zarówno do nawadniania upraw jak i w procesach

przeróbki roślin energetycznych na biopaliwa. W procesach przeróbki wytwarzane są duże ilości uciążliwych dla środowiska ścieków, przykładowo wytworzenie 1 litra etanolu związane jest z wytworzeniem 6-12 litrów wysoko zanieczyszczonych ścieków. Tymczasem już obecnie niedostatek wody ma negatywny wpływ na produkcję żywności.

Ogólnie rzecz biorąc, w celu wytworzenia 1 litra biopaliwa zużywa się około 2500 litrów wody. Taka ilości wody potrzebna jest do produkcji żywności dla jednej osoby. Do nawodnienia 30.000.000 hektarów wykorzystywanych do upraw biopaliw, niezbędne będzie zużycie około 180 km^3 świeżej wody.

Należy przy tym pamiętać, że z powodu wzrostu populacji do 8,3 mld w 2030 r. (z 7,2 w 2012 roku), zapotrzebowanie na żywność, wodę i energię będzie rosnąć odpowiednio o 35%, 40% i 50%.

Duże obszarowo uprawy monokulturowe, a z takimi z reguły mamy do czynienia w przypadku upraw roślin na biopaliwa, wymagają stosowania dużej ilości herbicydów i pestycydów, które następnie przenikają do wód gruntowych – zanieczyszczając je. Przykładem negatywnego oddziaływania pestycydów są uprawy soi w Brazylii. Stosowane na dużą skalę pestycydy i herbicydy zagrażają podmokłym obszarom Pantanal, który jest jednym z najważniejszych siedlisk na ziemi dla setek gatunków ptaków, ssaków oraz gadów. Jako inny przykład może posłużyć plantacja trzciny cukrowej (20 000 ha), przewidziana do produkcji etanolu, znajdująca się w Tana River Delta w Kenii. Przy planowanym poborze 1680 m^3 wody/min, co stanowi około 30% przepływu w rzece, występują poważne zagrożenia dla lokalnego ekosystemu, w którym żyje 345 gatunków ptaków wodnych i błotnych.

Przeprowadzona powyżej dyskusja pokazuje, że choć biopaliwa są bez wątpienia odnawialnym źródłem energii, to jednak ich wykorzystywanie nie jest obojętne dla środowiska. Oznacza to, że biopaliwa nie spełniają kryteriów rozwoju zrównoważonego.

3. Rola węgla

Niewątpliwie podaż energii jest i będzie jednym z najważniejszych czynników warunkujących rozwój, czy wręcz trwanie cywilizacji ludzkiej (Yohe 2007, Banuri i Opschoor 2007, Munasinghe 2001, Konarski 2014, Beer i in. 2010).

Krytyczna analiza obecnych trendów w zaopatrzeniu w energię zdaje się wskazywać, że niezbędnym jest korzystanie ze wszystkich osiągalnych źródeł energii.

Optymalizacja technologii wykorzystania węgla, prowadząca do minimalizacji oddziaływania na środowisko, stanowi racjonalne uzupełnienie problematyki dyskutowanej na COP, szczególnie z polskiej perspektywy (tu w najbliższych latach nie jest możliwe istotne ograniczenie roli węgla jako źródła energii pierwotnej).

Jednym z kluczowych zagadnień związanych z przetwarzaniem nośników energii pierwotnej na różne formy energii użytkowej są zmiany klimatu wywoływane przez nadmierna emisję gazów cieplarnianych, w tym szczególnie dwutlenku węgla. Zmiany te stanowią zagrożenie dla realizacji dwóch najważniejszych paradygmatów zrównoważonego rozwoju: sprawiedliwości wśród-generacyjnej i sprawiedliwości międzygeneracyjnej (Piemental 2012).

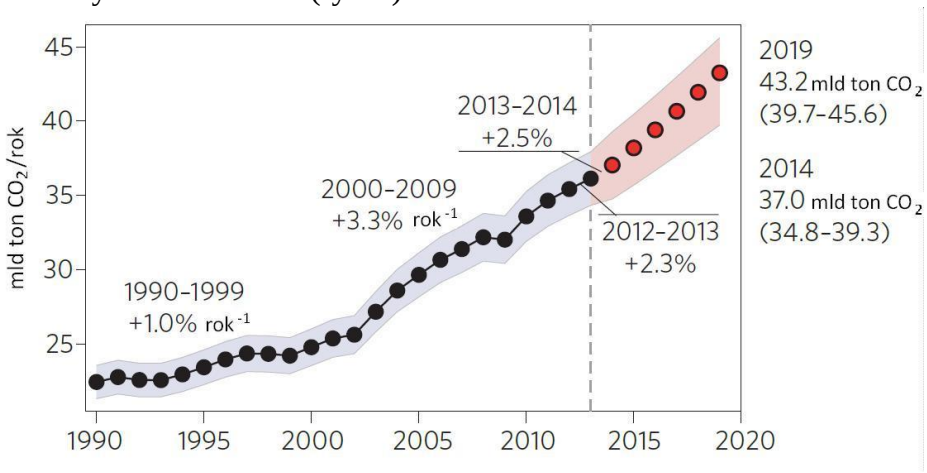
Raporty Międzyrządowego Zespołu ds. Zmian Klimatu (Intergovernmental Panel on Climate Change – IPCC) przewidują, że jeśli nie powstrzymamy emisji CO_2 do atmosfery konsekwencje dla klimatu będą dość poważne. Jedną z najważniejszych będzie zaburzenie poziomu opadów deszczu w poszczególnych strefach klimatycznych, co wpłynie na zmniejszenie produkcji żywności. Choć powszechnie przyjmuje się, że skutki zmian klimatu będą katastrofalne, to wobec ogromnych kosztów związanych z wprowadzeniem gospodarki niskoemisyjnej warto odnotować prace wybitnego amerykańskiego klimatologa Lindzena, który kwestionuje przewidywaną przez IPCC skalę zmian klimatu (Lindzen 2010). Jest to o tyle ważne, że szereg technologii obniżania emisji CO_2 (np. zatłaczanie CO_2 do ziemi) związane jest z dodatkowym zużyciem energii, co prowadzi do jeszcze szybszego wyczerpywania, ograniczonych przecież, zasobów paliw kopalnych. To zaś narusza paradygmat sprawiedliwości międzygeneracyjnej.

Ponadto, warto odnotować, że wzrost stężenia CO_2 w atmosferze ma też pozytywne skutki, mianowicie przyczynia się do wzrostu biomasy, a wzrost biomasy, w tym żywności, uzależniony jest od asymilacji CO_2 z atmosfery.

Okazuje się jednak, że emisja CO_2 ze źródeł antropogenicznych stanowi niewielką część naturalnych strumieni CO_2. Dla lepszego zrozumienia roli dwutlenku węgla w środowisku przeanalizujemy obieg węgla w ekosystemach Ziemi.

W procesach fotosyntezy przekształcane jest na biomasę rocznie około 455 mld ton CO_2 (Le Quere 2015, IPCC 2013, Statistical Year Book 2014). Równocześnie w procesach oddychania organizmów i rozkładu biomasy emitowane jest rocznie około 440 mld ton CO_2. Oznacza to, że ekosystemy lądowe absorbują z atmosfery netto 15 mld ton CO_2. Duże przepływy CO_2 mają miejsce także pomiędzy atmosferą a oceanami i morzami. Wody morskie i oceaniczne absorbują rocznie 296 mld ton CO_2, równocześnie wydalają 289 mld ton CO_2. Zatem absorbcja netto CO_2 przez wody morskie i oceaniczne wynosi około 7 mld ton CO_2. Niestety, w wyniku zakwaszenia absorbcja CO_2 przez wody morskie i oceaniczne będzie się zmniejszać. Ponadto niewielkie ilości CO_2 są absorbowane przez wietrzejące minerały oraz emitowane przez wulkany.

Na tle wyżej wymienionych przepływów naturalnych emisja ze źródeł antropogenicznych, tj. z procesów spalania i produkcji cementu, jest relatywnie niewielka (rys. 3).

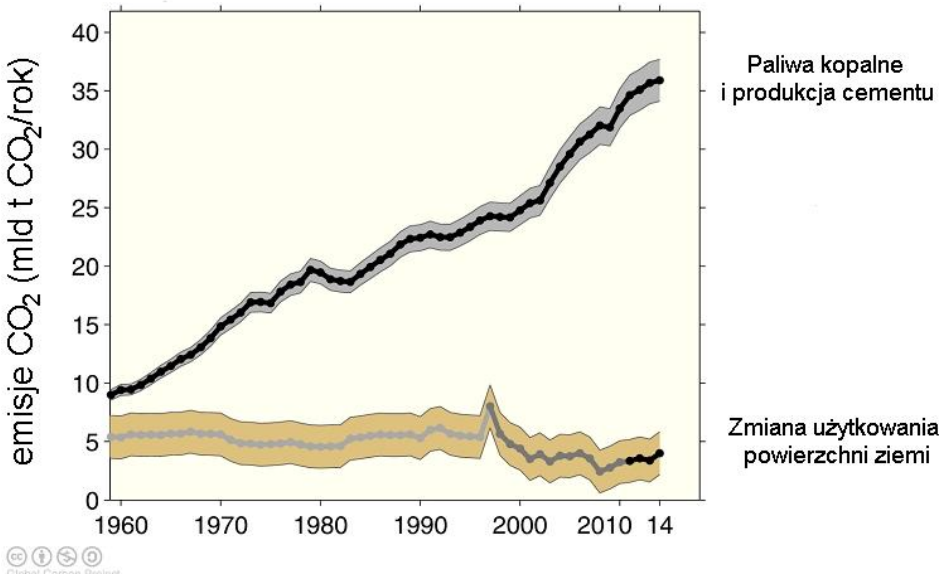


Rys. 3. Charakterystyka emisji CO_2 ze źródeł antropogenicznych (Le Quere 2015)
Fig. 3. Characteristics of CO_2 emissions from anthropogenic sources (Le Quere 2015)

Z danych przedstawionych na tym rysunku wynika, że emisja CO_2 w 2014 roku kształtowała się w przedziale 34.8 do 39.3 mld ton CO_2, natomiast prognozowana w 2020 emisja CO_2 będzie zawarta w przedziale 39.7 do 45.6 mld ton CO_2.

Drugim źródłem emisji CO_2, powiązanym z działalnością człowieka, jest emisja wywołana zmianami użytkowania powierzchni ziemi (wyle-

sianie, pożary, osuszanie bagien itp.). Charakterystykę emisji z tego źródła przedstawiono na rys. 4. Poczynając od gwałtownego wzrostu emisji CO_2 w 1990 r., spowodowanego pożarami bagien, emisja CO_2 z tego źródła spada – w wyniku zalesień. Szacuje się, że poczynając od 2020 r. emisja z tego źródła będzie spadać, osiągając zerową wartość w 2045 roku.

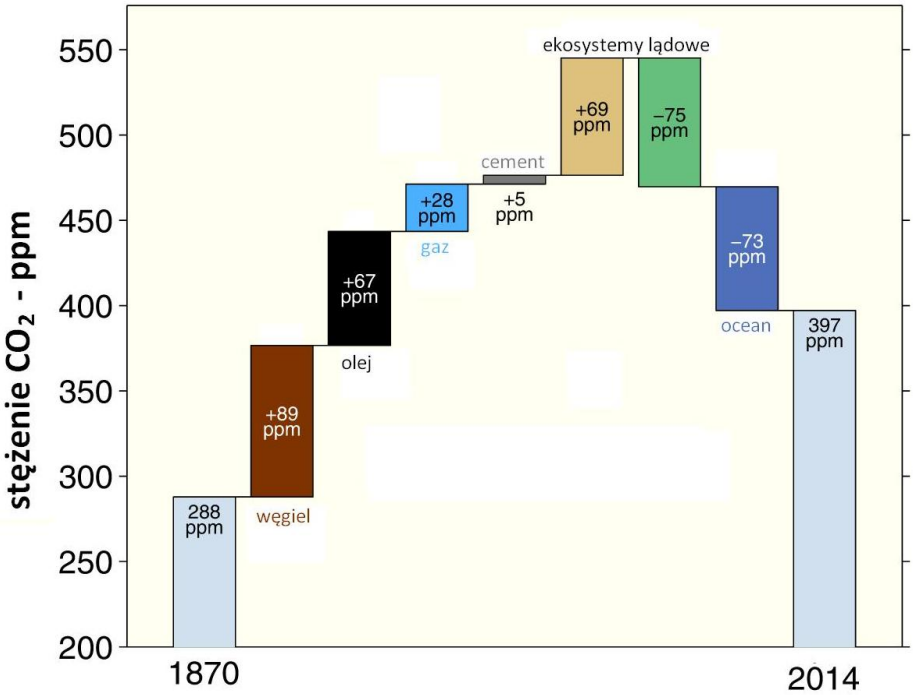


Rys. 4. Charakterystyka emisji CO_2 ze spalania paliw oraz produkcji cementu oraz zmian użytkowania powierzchni Ziemi (Le Quere 2015)

Fig. 4. Characteristics of CO_2 emissions from the fuels combustion, cement production, and changes in land use (Le Quere 2015)

Bilans emisji i absorpcji CO_2 wykazuje, że emisja CO_2 do atmosfery rosła w latach 2011 do 2014 o 3,6%, w konsekwencji obserwuje się wzrost stężenia CO_2 w atmosferze, np. w latach 1870-2014 stężenie CO_2 w atmosferze wzrosło z 288 ppm do 397 ppm. Na ten wzrost nakładały się emisje ze spalania: węgla +89 ppm, produktów ropy naftowej + 67 ppm, gazu +28 ppm i z produktów cementu + 5 ppm. Natomiast dwa główne procesy naturalne, tj. absorbcja netto przez ekosystemy lądowe odpowiadające za obniżenie stężenia CO_2 w atmosferze o 6 ppm i absorbcję netto przez morza i oceany, spowodowała odpowiednio obniżenie stężenia w atmosferze aż o 79 ppm CO_2 (patrz rys. 5). Poczynając od

2014 roku zarysował się niewielki spadek. Emisja CO_2 była w 2015 roku niższa o 0,6 % (rys. 4).



Rys. 5. Charakterystyka wpływu poszczególnych źródeł na zmiany stężenia CO_2 w atmosferze (Le Quere 2015).

Fig. 5. Impact of individual emission sources on the CO^2 concentration in the atmosphere (Le Quere 2015).

Z powyższego wynika, że procesy naturalne emisji i absorpcji CO_2 przez poszczególne ekosystemy Ziemi są dominujące. Ich rola zostanie zilustrowana na przykładzie Polski.

4. Ocena możliwości sekwestracji CO_2 przez ekosystemy lądowe w Polsce

Emisja CO_2 ze spalania paliw kopalnych i produkcji cementu w Polsce od roku 1990 systematycznie spada, głównie w wyniku likwidacji przemysłu wskutek tzw. reform Balcerowicza. W 2014 roku całko-

wita emisja CO_2 w Polsce wyniosła 316,8 mln t CO_2 (Statistical Year Book 2014).

Jednym z ważnych ekosystemów, z punktu widzenia ograniczania emisji CO_2, są lasy, których powierzchnia w Polsce wynosi około 9,4 mln ha (Statistical Year Book 2014). W zależności od rodzaju i wieku drzew 1 ha lasu absorbuje od 30 do 35 t CO_2/rok. Zatem łączna roczna absorpcja CO_2 przez polskie lasy wynosi od 283 do 329 mln t CO_2. Równocześnie, w wyniku oddychania oraz rozkładu materii organicznej, lasy emitują CO_2. Gaj (Gaj 2012), opierając się na badaniach Veroustraele i Sabie, podaje, że absorpcja netto CO_2 przez polskie lasy wynosi średnio 9 t/ha rok. Z powyższego wynika, że rocznie lasy polskie absorbują netto 84,6 mln t CO_2, tj. 26% emisji ze źródeł antropogenicznych. Podobną intensywność absorpcji wykazują sady, których powierzchnia w Polsce wynosi 341,8 tys. ha – absorbują one 3,1 mln ton CO_2/rok.

Znaczącą absorpcję CO_2 wykazują także pastwiska (4,8 t CO_2/ha rok) i łąki (2,6 t CO_2/ha rok) (Gaj 2012, Sauerbeck 2001, Acharya i in. 2012, Mota 2010). Powierzchnia pastwisk w Polsce wynosi 486 tys. ha. Zatem, roczna sekwestracja CO_2 przez pastwiska wynosi 1,9 mln t CO_2/rok. Natomiast powierzchnia łąk jest znacznie większa i wynosi 2,6 mln ha, zatem roczna sekwestracja CO_2 przez łąki wynosi 6,8 mln t CO_2/rok.

Największy areał w Polsce zajmują zboża, wynosi on 7,48 mln ha. Dostępne dane na temat sekwestracji CO_2 zostały ustalone dla Hiszpanii (Mota 2010). Wynoszą one dla pszenicy 13,9 t CO_2/ha rok i 11,7 t CO_2/ha rok dla owsa. Sekwestracja w strefie klimatycznej w której leży Polska będzie mniejsza. Posługując się tymi danymi można oszacować, że sekwestracja CO_2 przez zboża wynosi 74,8 mln t CO_2/rok. Łączna sekwestracja CO_2 przez sady, zboża, pastwiska, łąki wynosi 86,6 mln t węgla /rok, co stanowi 27%. Ponadto w Polsce uprawiane są rośliny przemysłowe na obszarze 1,16 mln ha oraz ziemniaki na obszarze 267 tys. ha. Dla tych roślin brak jest danych o sekwestracji CO_2. Można założyć, że sekwestracja będzie zbliżona do sekwestracji dla warzyw, takich jak kalafior, brokuły, karczoch i pomidor. Dla tych warzyw w literaturze (Mota 2010) podawane są następujące wartości sekwestracji CO_2: kalafior – 36 t CO_2/ha rok, brokuły – 22 t CO_2/ha rok, karczoch – 13 t CO_2/ha rok, pomidor – 24 t CO_2/ha rok. Ziemniaki uprawiane są w Polsce na obszarze 267 tys. ha. Przyjmując sekwestrację CO_2 przez uprawy ziemniaków na poziomie karczochów można policzyć, że uprawy ziemniaków pochłoną 3,5 mln t CO_2/ rok. Dla upraw

przemysłowych przyjmujemy sekwestrację jaką wykazują zboża, tj. 11 t CO_2/ha rok, co dla powierzchni upraw wynoszącej 1,16 mln ha da wartość całkowitej sekwestracji wynosi 12,8 mln t CO_2/rok.

Z przedstawionych powyżej obliczeń wynika, że sekwestracja CO_2 przez uprawy rolne wynosi 103 mln t CO_2/rok, a łącznie z lasami 187,5 mln t CO_2/ rok, co stanowi w przybliżeniu 59% emisji ze spalania paliw i produkcji cementu. Oznacza to, że 59% emisji CO_2 ze spalania paliw i produkcji cementu jest pochłaniane przez uprawy rolne i lasy.

Co więcej, istnieją potencjalne możliwości zwiększenia sekwestracji CO_2 przez ekosystemy lądowe. W literaturze (Wójcik i in. 2014) można odnaleźć wskazania, że w Polsce istnieje 2,3 mln ha gruntów marginalnych. Ich zalesienie pozwoliłoby w przyszłości na zwiększenie sekwestracji CO_2 o 20,6 mln t CO_2/ rocznie. Ponadto ugorowane jest około 475 tys. ha. Można je wykorzystać do sekwestracji CO_2, poprzez uprawy na przyoranie, co dałoby podwójną korzyść. Pozwoliłoby na zwiększenie sekwestracji CO_2 w skali kraju o dodatkowe 6,2 mln t CO_2/rok oraz na poprawę żyzności gleby w wyniku wzrostu zawartości próchnicy powstałej z przyoranej zieleni. Niewątpliwe spowodowałoby to zmniejszenie zapotrzebowania na nawozy mineralne, w szczególności gdyby do upraw zielonek na ugorach wykorzystano rośliny wiążące azot z powietrza. W konsekwencji dodatkowo możliwe byłoby zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych związanych z wywarzaniem nawozów mineralnych.

Sekwestracja CO_2 przez ekosystemy lądowe jest ważnym, daleko niewykorzystanym, sposobem neutralizacji emisji CO_2 do atmosfery. Autorzy artykułu nie są specjalistami od uprawy roślin, dlatego też przedstawione w pracy dane należy traktować jako wielkości przybliżone. Celowym byłoby przeprowadzenie szczegółowej analizy istniejących i potencjalnych możliwości sekwestracji CO_2 przez ekosystemy lądowe w Polsce. Jest to tym bardziej ważne, że jak wykazano w pracy, istnieją możliwości zwiększenia sekwestracji CO_2 przez dalsze zalesienia i wykorzystanie ugorów do uprawy zielonego nawozu o co najmniej 27 mln t CO_2/rok, co odpowiada aż 8,5% rocznej emisji CO_2 ze spalania paliw kopalnych i produkcji cementu.

5. Rola emisji metanu

Mówiąc o roli CO_2 w wywoływaniu efektu cieplarnianego, którego udział wynosi 65%, należy także pamiętać o drugim ważnym gazie

cieplarnianym jakim jest metan. Jego udział w efekcie cieplarnianym wynosi 16% (NASA homepage). Globalna emisja metanu ze wszystkich źródeł kształtuje się na poziomie 771 milionów t/rok. Z tym, ze ilość metanu emitowana ze źródeł naturalnych kształtuje się na poziomie 223,6 mln t/rok (169,6 mln t/rok emitowane jest z obszarów bagiennych, 30,8 mln t/rok emitują termity, 23,1 mln t./rok emitowane jest z hydratów zalegających w oceanach). Emisja ze źródeł antropogennych jest znacznie większa i kształtuje się na poziomie 547 mln t/rok (z kopalni gazu, ropy i węgla 103,9 mln t/rok, z hodowli przeżuwaczy 87,5 mln t/rok, z upraw ryżu 65,6 mln t/rok, spalania biomasy 43,8 mln t/rok, z wysypisk odpadów 32,8 mln t/rok, oczyszczalni ścieków i odpadów zwierzęcych po 27,4 mln t/rok).

Jednym ze źródeł emisji metanu, bezpośrednio wiążącym się z inżynierią środowiska, jest emisja ze składowisk odpadów stanowiąca 6% całkowitej emisji ze źródeł antropogennych. W wysypiskach metan powstaje w procesie fermentacji metanowej biodegradowalnych odpadów (Montusiewicz et al. 2008, Staszewska i Pawłowska 2011).

Realizacja koncepcji zrównoważonego rozwoju wymaga, aby w maksymalnym stopniu emitowany metan wykorzystywać do celów energetycznych (Hoglund-Isaksson 2012). Przy niskiej emisji metanu można zwiększyć jego produkcję przy wprowadzeniu do składowisk osadów ściekowych (Pawłowska i Siepak 2006) lub wykorzystując naturalne procesy utleniania metanu w odpowiednio ukształtowanej pokrywie (Stępniewski i Pawłowska 1996, 2006) lub pasywnym biofiltrze (Pawłowska 2008).

6. Podsumowanie

Koncepcja rozwoju zrównoważonego narzuca na nas konieczność dbania o przyszłe pokolenia. W aspekcie pozyskiwania energii oznacza to:

- Obowiązek zdecydowanie bardziej oszczędnego zużywania kopalnych nośników energii.
- Obowiązek poszukiwania alternatywnych źródeł energii, nie zapominając jednak o pełnej analizie cyklu życia (problem negatywnego wpływu na środowisko odnosi się wszak także do odnawialnych źródeł energii).
- Zarazem postulat całkowitej rezygnacji z wykorzystywania kopalnych nośników energii, szczególnie w przypadku węgla, któ-

rego zasoby są jeszcze znaczne, należy określić jako nieuzasadniony.

- Ponadto należy zauważyć, że współczesne technologie umożliwiają znaczne zmniejszenie emisji CO_2 ze źródeł antropogenicznych.
- Podkreślić należy także ogromne znaczenie procesów naturalnych, do tej pory często niedocenianych. W artykule przedstawiliśmy przykład sekwestracji CO_2, która w polskich warunkach może wynosić nawet więcej niż 80%.

Literatura

1. Acharya B.S., Rasmussen, J., Eriksen, J. (2012). Grassland Carbon Sequestration and Emissions Following Cultivation in a Mixed Crop Rotation. *Agriculture, Ecosystems and Environment, vol. 153,* 33-39.
2. Banuri T, Opschoor H. (2007). *Climate Change and sustainable Development*, DESA working Paper No 56/2007, St/ESA/2007/DWP/56.
3. Beer C. et al. (2010). Terrestrial Gross Carbon Dioxide Uptake: Global Distribution and Covatiation with Climate, w: *Science,* vol. 329/2010, issue 5993, s. 834-838. doi: 10.1126/science.1184984.
4. Beg N. et al. (2002). *Linkages between climate change and sustainable development,* w: *Climate Policy* 2/2002, p. 129-144.
5. Bielińska E., Futa B., Baran S., Żukowska G., Pawłowska M., Cel W., Zhang T. (2015). Integrating Role of Sustainable Development Paradigm in Shaping the Human-Landscape Relations, w: *Problemy Ekorozwoju/ Problems of Sustainable Development, vol. 10, no. 2*, s.159-168.
6. Boć J., Samborska-Boć E. (2005). *Determinacja pozaprawna*, w: Boć J., Nowacki K., Samborska-Boć E. (red.), *Ochrona środowiska*. Wrocław: Kolonia Limited.
7. Brundtland G.H. (1987). *Our Common Future, Report of the World Commission on Environment and Development, Our Common Future (Brundtland Report).* New York: Oxford University Press 87.
8. Cel W., Czechowska-Kosacka A., Zhang T. (2016). Sustainable Mitigation of Greenhouse Gases Emissions, in: *Problemy Ekorozwoju/ Problems of Sustainable Development, vol. 11, no. 1*, s. 173-176.
9. Chefuruka P. (2007). *Report: World Energy to 2050, Forty Years of Decline,* 2007.
10. Danielsen F. et al. (2009). Biofuel plantations on forested lands: double jeopardy for biodiversity and climate. *Conserv Biol., vol. 23*, no. 2, 348-58. doi: 10.1111/j. 1523-1739.2008.01096

11. Gaj K., (2012). Carbon Dioxide Sequestration by Polish Forest Ecosystems. *Leśne Prace Badawcze (Forest Research Papers), vol. 73*, no. 1, 17-21, 2012. doi: 10.2478/v10111-012—0002-8
12. Grove R.G. (1992). Rodowód zachodniej polityki ochrony środowiska, w: *Świat Nauki* nr 9.
13. Höglund-Isaksson L. (2012). Global anthropogenic methane emissions 2005-2030: technical mitigation potentials and costs, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 9079-9096
14. IPCC, (2013). *Climate Chage 2013: The Physical Science Basis, The Fifth Assessmetn Report of the Intergovernmental Panel on climate Change.* Cambridge University Press, Cambridge. doi: 10.1017/CBO9781107415324
15. Jarosz S. (1964). *Istota i znaczenie ochrony przyrody*. Warszawa: Liga Ochrony Przyrody.
16. Kacerauskas T. (2016). Discourses of Ecology and the Sketches of Creative Ecology in the Context of Sustainable Development, w: *Problemy Ekorozwoju/ Problems of Sustainable Development vol. 11, no. 1*, s. 31-39.
17. Konarski W. (2014). Mineral energy sources and political activities: introduction to mutual dependencies and their selected exemplification, w: *Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development, vol. 9,* no. 1, s. 63-70.
18. Konstańczak S. (2014). Theory of sustainable development and social practice, w: *Problemy Ekorozwoju/ Problems of Sustainable Development,* vol. 9, no. 1, s. 37-46.
19. Le Quere C. et al. (2015). Global Carbon Budget 2014, w: *Earth Syst. Sci. Data, vol. 7,* s. 47-85.
20. Lindzen R. S. (2010). Global warming: the origin and nature of the alleged scientific consensus, w: *Problemy Ekorozwoju/ Problems of Sustainable Development*, vol. 5, no. 2, *s.* 13-28.
21. Liu H. (2015). Biofuel's Sustainable Development under the Trilemma of Energy, Environment and Economy, w: *Problemy Ekorozwoju/ Problems of Sustainable Development*, vol.10, no.1, s. 55-59.
22. Meadows D. H., D. L. Meadows, W. W. Behrens. (1972). *The Limits to Growth*. Nowy Jork: Universe Books.
23. Mersarovic M., E. Pestel (1975). *Mankind at the Turning Point*. Nowy Jork: Dutton.
24. Montusiewicz A., Lebiocka M., Pawłowska M. (2008). Characterization of the biomethanization proces in selected waste mixtures. *Archives of Environmental Protection*, 34 (3), 49-61
25. Mota C. et al. (2010) *Absorption of CO_2 by the Most Representative in the Region of Murcia Crops,* CSIC report

26. Munasinghe M. (2001). Exploring the Linkages between climate Change and sustainable Development: A Challenge for Transdisciplinary research, w: *Ecology and Society, vol. 5*, no. 1, art. 14.
27. NASA homepage. www.nasa.gov
28. Pawłowska M. (2008). Reduction of methane emission from landfills by its microbial oxidation in filter bed, *Management of Pollutant Emission from Landfills and Sludge, Book Series: Proceedings and Monographs in Engineering Water and Earth Sciences*, pages 3-20.
29. Pawłowska M., Siepak J. (2006). Enhancement of methanogenesis at a municipal landfill site by addition of sewage sludge, *Environmental Engineering Science*, 23 (4), 673-679
30. Pawłowska M., Stępniewski W. (2006), Biochemical reduction of methane emission from landfills, *Environmental Engineering Science*, 23 (4), 666-672
31. Piementel D. 92012). Energy Production from Maize, w: *Problemy Ekorozwoju/ Problems of Sustainable Development*, vol.7, no. 2, s. 15-22.
32. Sauerbeck, D.R. (2001). CO_2 Rmissions and C Sequestration by Agriculture – Perspectives and Limitations. *Nutrient Cycling in Agroecosystems, vol. 60*, no. 1.
33. Staszewska E., Pawłowska M. (2011). Characteristics of emissions from municipal waste landfills. *Environment Protection Engineering*, 37 (4), 119-130
34. Statistical Year Book 2014
35. Stępniewski W., Pawłowska M. et al. (1996). A possibility to reduce methane emission from landfills by its oxidation in the soil cover, *Chemistry for the Protection of the Environment 2, Book Series: Environmental Science research*, 51, 75-92
36. Sztumski W. (2016). The Impact of Sustainable Development on the Homeostasis of the Social Environment and the Matter of Survival, w: *Problemy Ekorozwoju/ Problems of Sustainable Development*, vol. 11, no. 1, s. 41-47.
37. Tobera P. (1988). *Kryzys środowiska, kryzys społeczeństwa, Kryzys środowiska – kryzys społeczeństwa.* Warszawa: Ludowa Spółdzielnia Wydawnicza.
38. U'Thant. (1969). *Raport Człowiek i jego środowisko*, w: *Biuletyn Polskiego Komitetu ds. UNESCO* nr 1.
39. Wójcik J., Balawejder, M., Leń, P. (2014) Grunty marginalne, propozycje sposobów ich zagospodarowania w pracach scaleniowych w powiecie Brzozowski. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, no. 2, 399-410
40. *World Energy Council Report: World Energy Scenarios, Composing Energy Futures to 2050, 2013*
41. Yohe G.W. et al. (2007). *Perspectives on climate change and sustainability. Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contri-*

bution of Working Group II to the fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change., s. 811-841.
42. Zdeb M., Pawłowska M. (2009). An influence of temperature on microbial removal of hydrogen sulphide from biogas, *Rocznik Ochrona Środowiska*, 11, 1235-1243
43. Żelazna A., Gołębiowska J. (2015). Measures of Sustainable Development – a Study Based on the European Monitoring of Energy-related Indicators, w: *Problemy Ekorozwoju/ Problems of Sustainable Development*, vol. 10, 2015, s. 169-177.

Impact of energy acquisition methods on the implementation of sustainable development paradigms

Abstract

The role of energy acquisition in the implementation of sustainable development idea is discussed. The impact of biofuels production on the degradation of the environment, with CO_2 emission taken into account, was discussed in detail. It was shown, that the production of biofuels from agricultural crops causes an increase in food prices. The carbon cycle in our biosphere was described as well, showing that the natural fluxes are much more important, than anthropological ones. The potential of Poland in bio-sequestration of carbon dioxide was also analyzed.

Słowa kluczowe: zrównoważony rozwój, podaż energii, zmiany klimatu, gazy cieplarniane
Key words: sustainable development, energy supply, climate change, greenhouse gases

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 38-60

Polski węgiel, energia i środowisko – szanse i zagrożenia

Piotr Czaja, Krzysztof Kwaśniewski
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

1. Wprowadzenie

Współczesny przemysł wydobywczy przez swoją nieuchronną ingerencję w ekosystem jest oskarżany o katastroficzną dewastacje terenów przemysłowych i otaczającego je środowiska.

Zatem współczesna inżynieria środowiska w dużej mierze odnosi się do minimalizowania wpływu przemysłu na otoczenie i jednoczesne kompleksowe przeobrażanie terenów zwracanych przez przemysł ich przyszłym użytkownikom. W ostatnich latach w polityce energetycznej dużego znaczenia nabiera koncepcja zrównoważonego rozwoju (Pawłowski 2009a, 2009b, 2013, Jarzyna et al. 2014)

Czynniki te w dużej mierze wpływać będą w najbliższej przyszłości na kształt gospodarki paliwami kopalnymi. Zwiększone wymogi ochrony środowiska w znaczący sposób wpływać będą na ekonomikę wydobywania i przetwarzania surowców mineralnych. Koszty planowej gospodarki odpadami górniczymi, nakłady na rekultywację terenów przemysłowych muszą obciążać każdą wydobytą tonę surowca i będą go czynić mniej konkurencyjnym względem podmiotów, które tych operacji technologicznych nie muszą wykonywać.

Dlatego też celowym jest, aby na Kongresie Inżynierii Środowiska mówić o aktualnej sytuacji przemysłu wydobywczego surowców mineralnych, a zwłaszcza przemysłu pozyskiwania i przetwarzania paliw kopalnych, od których zależeć będzie

bezpieczeństwo energetyczne kraju, poziom życia ludności i globalna kondycja finansowa polskiej gospodarki.

2. Człowiek energia i środowisko

Ze Słońca dociera do ziemi wiele razy więcej energii niż ludzkość jej potrzebuje. W opinii wielu futurologów zajmujących się rozwojem techniki, nie ma wątpliwości, że już w nie tak odległej przyszłości, praktycznie cała wykorzystywana na ziemi energia nie będzie pochodziła ze spalania węgla, ropy czy gazu tylko ze Słońca. Wydaje się jednak, że zanim do tego dojdzie, czeka nas w dającej się przewidzieć przyszłości, okres przejściowy, w którym miejsce kurczących się zasobów ropy naftowej i gazu zajmie węgiel, surowiec którego udokumentowane zasoby są zdecydowanie największe. Międzynarodowa Agencja Energii (IEA) szacuje, że w zależności od realizowanej strategii rozwoju zużycie węgla na świecie wzrośnie o kilkadziesiąt procent. Na przeszkodzie szybszej i pełniejszej substytucji ropy naftowej i gazu ziemnego węglem stoją dostępne technologie jego przetwórstwa. Dzisiaj, jak się powszechnie sądzi, technologie te są mniej efektywne z energetycznego, ekologicznego i ekonomicznego punktu widzenia. Ocena ta jednak obowiązuje przy pewnych zewnętrznych uwarunkowaniach i przyjętych wcześniej założeniach. W przypadku zmiany tych uwarunkowań i założeń oceny ulegną zapewne zmianie. Uwarunkowania makroekonomiczne, określane przez zmiany geopolityczne i rynkowe, czy mikroekonomiczne wynikające w głównej mierze z rozwoju technologii, ulegają ciągłym zmianom. Chociaż kierunek tych zmian jest widoczny, to ich dynamika, choć trudniejsza do identyfikacji, jest możliwa do oszacowania.

Polska stoi przed koniecznością stworzenia długofalowej polityki energetycznej na kolejne dziesiątki lat. Potrzebna jest strategia zapewnienia równowagi pomiędzy bezpieczeństwem dostaw surowców energetycznych, efektywnością procesów gospodarczych i odpowiednim standardem ochrony środowiska. Gospodarka kraju od dziesięcioleci bazuje na wykorzystaniu węgla, a wynika to z faktu posiadanych zasobów, zarówno węgla kamiennego, jak i brunatnego. W „Polityce Energetycznej Polski do roku 2030” uzewnętrznionej w dokumencie przygotowanym przez Ministerstwo Gospodarki (MG, 2009), w celu

zagwarantowania odpowiedniego stopnia bezpieczeństwa energetycznego kraju, nadal zakłada się wykorzystanie węgla jako głównego paliwa dla elektroenergetyki, a także jako podstawowego paliwa dla ciepłownictwa.

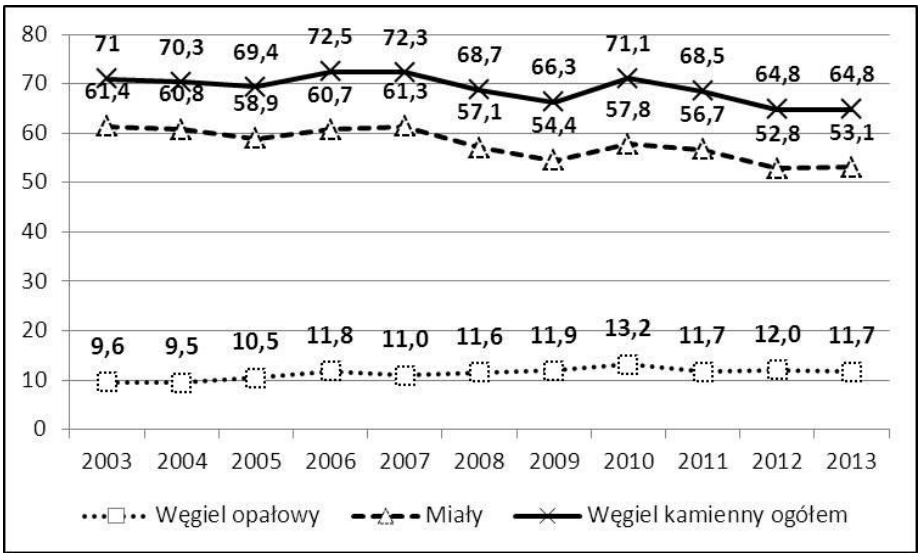
Paliwo to jednak, w całym procesie od wydobycia, poprzez spalanie, do wykorzystania zawartej w nim energii, stwarza liczne problemy związane z wymogami ochrony środowiska. Równocześnie w tej dziedzinie zaostrzane są w Unii Europejskiej standardy, przyjmowane nowe przepisy i zobowiązania, także w ramach umów międzynarodowych, obligujące Polskę do podejmowania kolejnych wysiłków, mających na celu dochodzenie do zrównoważonej, niskoemisyjnej gospodarki (Żelazna, Gołębiowska 2015, Rydzewski 2016, Sztumski 2016, Bujanowicz-Haraś et al. 2015, Bielińska et al. 2015). Silny nacisk na obniżenie emisji CO_2 wynikający z polityki klimatyczno-energetycznej Unii Europejskiej spowodować może zdecydowane pogorszenie konkurencyjności technologicznej i ekonomicznej węgla, a w konsekwencji polskiej gospodarki. Dzisiaj jest kwestią nie podlegającą dyskusji, iż Polska nie może osiągnąć celów określonych w protokołach z Kioto bez istotnego uszczerbku dla gospodarki narodowej. Pozostaje zatem oszacowanie tych strat, podjęcie działań ograniczających ich zakres, a następnie znalezienie źródła ich finansowania.

3. Obecna sytuacja ekonomiczna polskiego węgla

Postęp techniczny w przemyśle i gospodarstwach domowych znacząco obniżył zużycie energii, natomiast wysokie koszty wydobycia węgla poważnie ograniczyły nasze możliwości eksportowe węgla. Poniżej na kilku wykresach zostanie zobrazowana obecna sytuacja polskiego węgla, an którym bazuje nasza energetyka zawodowa. Wykres na rysunku 1. ukazuje trendy w zużyciu węgla energetycznego w Polsce w ostatnim dziesięcioleciu.

Ponieważ około 90 % energii elektrycznej produkuje się w Polsce z węgla kamiennego i brunatnego to naturalnym jest wniosek, że na wielkość zużycia węgla zasadniczy wpływ ma zużycie energii elektrycznej. Na rysunku nr 2. pokazano jak zmienia się zużycie energii elektrycz-

nej w Polsce i u poszczególnych kluczowych odbiorców na tle zmieniającego się wskaźnika wzrostu PKB.



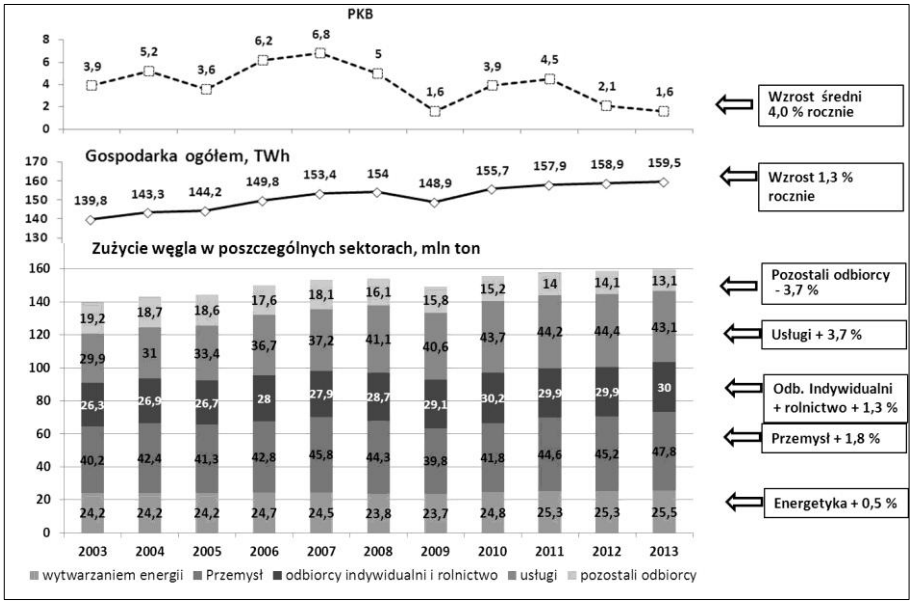
Rys. 1. Zużycie węgla energetycznego w Polsce w ostatniej dekadzie. (Źródło: Opracowanie własne na podstawie GUS, ARP)
Fig. 1. Steam coal consumption in Poland in the last decade (Sources: GUS, ARP)

Podstawowe wnioski wynikające z tej ilustracji są następujące:

a) węgiel gruby i średni notuje lekki wzrost zużycia około 2.0 % rocznie (w sumie 2,1 mln ton w latach 2003-2013),
b) węgle drobne (miały) wykazują istotny spadek zużycia wynoszący około 1,4 % rocznie, co w sumie w ostatniej dekadzie zmniejszyło zużycie sumaryczne o około 8,0 mln ton.

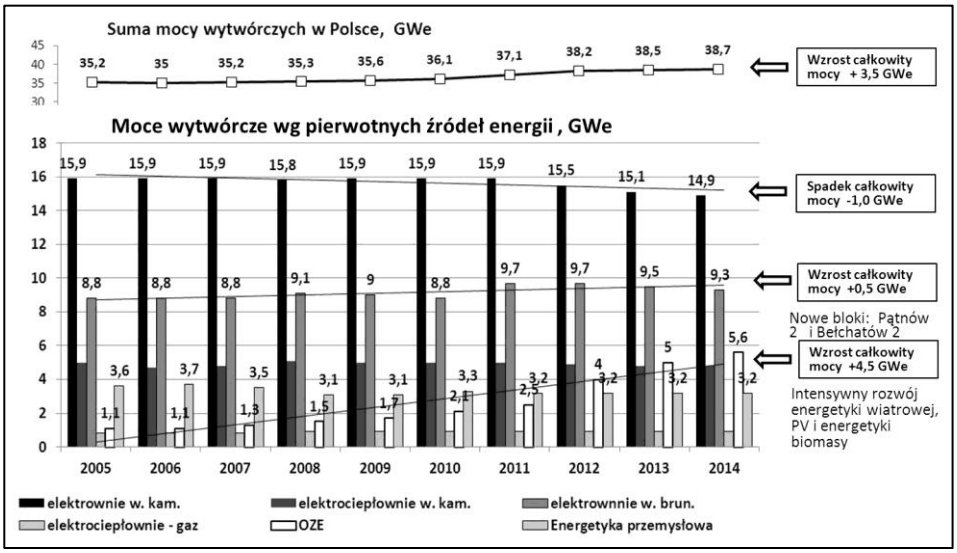
Z wykresu wynika, że zużycie całkowite energii elektrycznej w ostatnim analizowanym dziesięcioleciu rosło średniorocznie o około 1,3 %, co w sumie daje wzrost o około 20 TWh.

Spadek zapotrzebowania na węgiel zwłaszcza kamienny częściowo wyjaśnia wykres na rysunku 3.



Rys. 2. Zużycie energii elektrycznej w Polsce wg. głównych źródeł popytu w latach 2003–2013. (Źródło: opracowanie własne na podstawie: GUS, Eurostat, ARE)
Fig. 2. Electricity consumption in Poland according to the main sources of demand in the years 2003–2013. (Sources: GUS, Eurostat, ARE)

Przy całkowitym wzroście mocy wytwórczych energii elektrycznej o 3,5 GWe, jednocześnie następuje systematyczny spadek mocy wytwórczych w elektrowniach opalanych węglem kamiennym. Podobnie widać wyraźnie dynamiczny wzrost energetyki bazującej na odnawialnych źródłach energii (OZE) i niewielki wzrost mocy elektrowni na węgiel brunatny. Rozwój energetyki opartej o węgiel brunatny jest następstwem budowy dwóch nowy bloków o parametrach nadkrytycznych o wysokiej sprawności przekraczającej już 45,0 %.



Rys. 3. Struktura mocy wytwórczych w Polsce wg paliw. (Źródło: opracowania własne na podstawie GUS, ARP)
Fig. 3. Structure of power production capacities in Poland according to applied fuels (Sources: ARF, Authors` own sources)

Najważniejsze przyczyny znaczącego spadku zapotrzebowania na węgiel w Polsce:

a) intensywność zużycia energii elektrycznej w Polsce w ostatnich latach spadała, tj. ilość energii elektrycznej przypadająca na jednostkę PKB uległa obniżeniu. Do 2013 r. zużycie energii elektrycznej w Polsce rosło w tempie ok. 1,3 % rocznie – w tym czasie wzrost PKB wyniósł średniorocznie 4,0%.
b) Spadek energochłonności w Polsce jest efektem: przechodzenia gospodarki w kierunku gospodarki opartej na usługach oraz poprawy efektywności energetycznej sektora energetycznego, przemysłu i urządzeń domowych,
c) Wolny wzrost zużycia własnego energetyki jest związany także z rozwojem energetyki wiatrowej i systemów fotowoltaicznych (PV), które nie zużywają energii na potrzeby własne jak elektrownie konwencjonalne.
d) W elektrowniach węglowych nastąpi przyrost mocy wytwórczych, jednak dokona się on poprzez modernizację

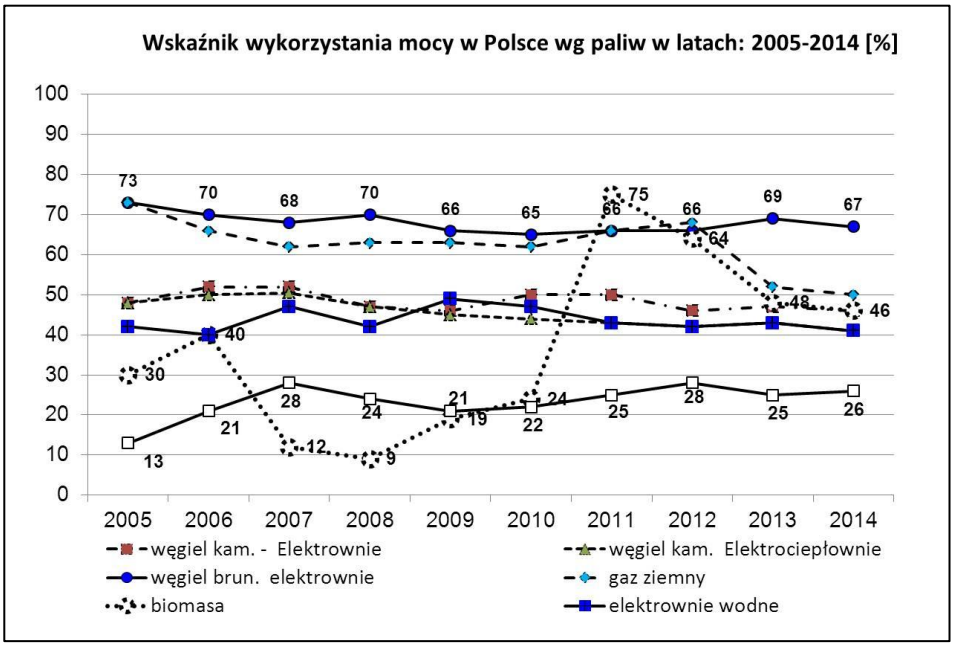
i instalację nowych bloków cechujących się wyższą sprawnością i konsumujących mniejsze ilości węgla.

W wybudowanych w Pątnowie oraz w Bełchatowie i obecnie budowanych elektrowniach w Opolu, Kozienicach i Jaworznie bloki na parametry nadkrytyczne mają lub będą miały sprawność powyżej 45,0 % wobec sprawności w starych blokach małej mocy wynoszącej zaledwie 33-38 %.

Dodatkowe przyczyny mniejszego zapotrzebowania na węgiel kamienny i strukturę popytu na energię według jej producentów to:

a) W zabezpieczeniu mocy dla odbiorców pierwszej kolejności korzystać się będzie z energii pozyskiwanej z tzw. generacji wymuszonej („must-run"), która charakteryzuje się krańcowym kosztem produkcji zbliżonym do zera, przez co energia z tych źródeł będzie miała pierwszeństwo w zaspokajaniu popytu na energię elektryczną.
b) W dalszej kolejności popyt na energię będzie zaspokajany przez elektrownie oparte o węgiel brunatny z uwagi na najniższy koszt jej pozyskania.
c) Energia pozyskiwana z jednostek opartych o węgiel kamienny jest obecnie tańsza od energii pozyskanej w elektrowniach gazowych, ale bez uwzględnienia kosztów uprawnień do emisji, zatem elektrownie gazowe będą działały jako szczytowe źródło zapewniając produkcję energii w porze wzmożonego zapotrzebowania dziennego/okresowego lub będą pełniły rolę rezerwy mocy w przypadku braku energii generowanych przez źródła typu „must-run" (np. okresowa bezwietrzność, czy brak światła w przypadku generatorów PV).
d) Pogorszenie konkurencyjności elektrowni na węgiel kamienny (np. w wyniku znacznego spadku cen gazu, znacznego wzrostu cen węgla kamiennego lub cen uprawnień do emisji CO_2) może spowodować wypieranie droższych jednostek węglowych na koniec krzywej podaży i spadek ich udziału w strukturze wytwarzania energii elektrycznej.

Podsumowując, na dzień dzisiejszy rezygnacja z elektrowni węglowych nie jest możliwa ze względu na stabilność ich pracy wobec dużej zmienności innych źródeł zwłaszcza OZE, co ilustruje wykres na rysunku 4.

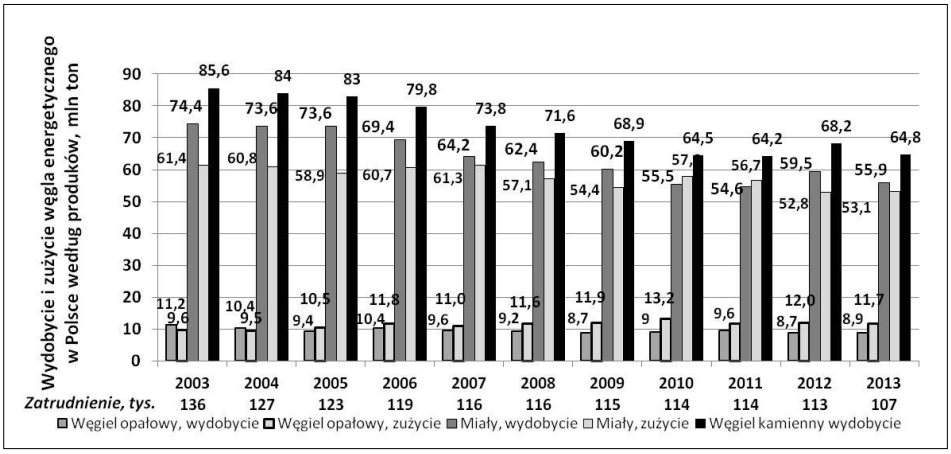


Rys. 4. Wykorzystanie mocy produkcyjnych różnych źródeł energii elektrycznej w ostatniej dekadzie (Źródło: opracowanie własne na podstawie GUS, Eurostat)

Fig. 4. Utilisation rates of power production capacities in Poland in the years 2005-2014, according to different fuels (Sources: ARE, Eurostat, Authors` own sources)

Z powyższych rozważań wynika wniosek podstawowy, że udział węgla kamiennego w miksie energetycznym Polski spadł z 54% w 2005 roku do 47% w roku 2014. W tym samym czasie podaż mocy zainstalowanej bazującej na OZE wzrosła z 2% do 11%.

Porównując podaż węgla w Polsce i jego wykorzystanie (rysunek 5.) widać wyraźnie, że na chwilę obecną jest ewidentna nadprodukcja węgla energetycznego zwłaszcza miału używanego głównie przez energetykę zawodową przy jednoczesnym niedoborze węgla typowo opałowego (grubego). Fakt ten skrzętnie wykorzystują importerzy węgla opałowego wprowadzając na polski rynek między innymi węgiel z Rosji.



Rys. 5. Wydobycie i zużycie węgla w Polsce według rodzajów paliw (Źródło: opracowanie własne na podstawie: GUS, ARP).
Fig. 5. Steam coal extraction and consumption in Poland according to products (Sources: GUS, ARP, Authors` own sources)

Mimo wolnego spadku energochłonności polskiej gospodarki, sumaryczne zapotrzebowanie na energię rośnie średniorocznie o około 1,3 %. Uwzględniając powyżej przedstawione czynniki, uwarunkowania i prognozy wydobycia węgla kamiennego oraz węgla brunatnego w pierwszej połowie XXI wieku (bez złóż perspektywicznych) należy się liczyć z koniecznością znacznego importu węgla, co prezentuje wykres na rysunku 6.

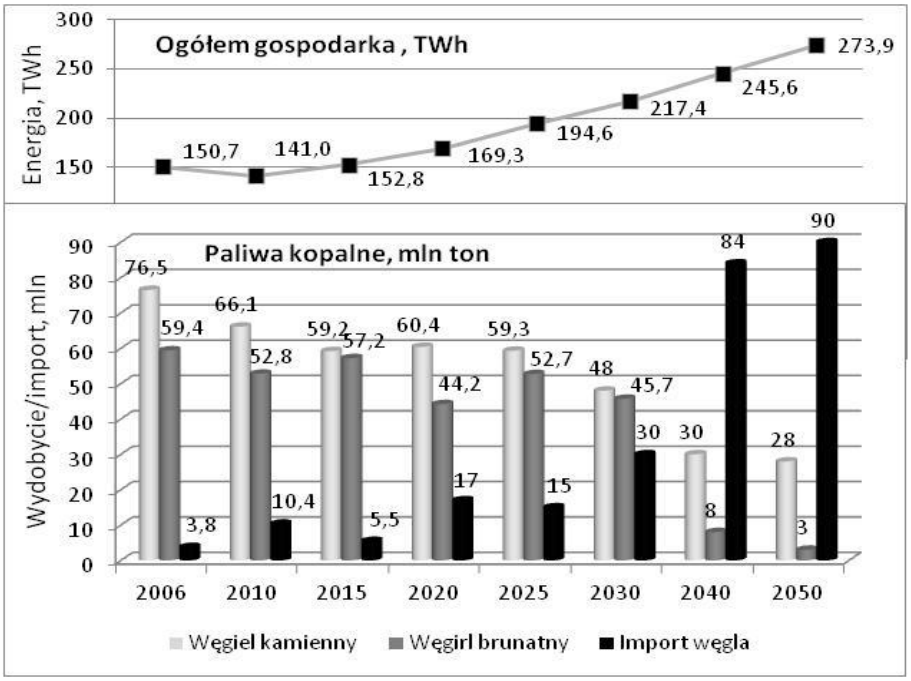
Posiadając znaczne zasoby węgla, tak kamiennego jak i brunatnego rezygnacja z ich wydobywania nie byłaby rozsądną decyzją społeczno-gospodarczą.

Współczesne polskie górnictwo to:

1. wydobywanie własnych surowców, a nie kupowanie ich od innych,
2. miejsca pracy dla polskich pracowników i wpływy z podatków od setek tysięcy zatrudnionych,
3. wpływy znaczących środków pieniężnych:
    - do skarbu państwa wnoszone przez firmy górnicze,
    - do instytucji ubezpieczeń społecznych i ubezpieczeń zdrowotnych,

- do kas samorządów terytorialnych pochodzące z podatków lokalnych i opłat eksploatacyjnych,

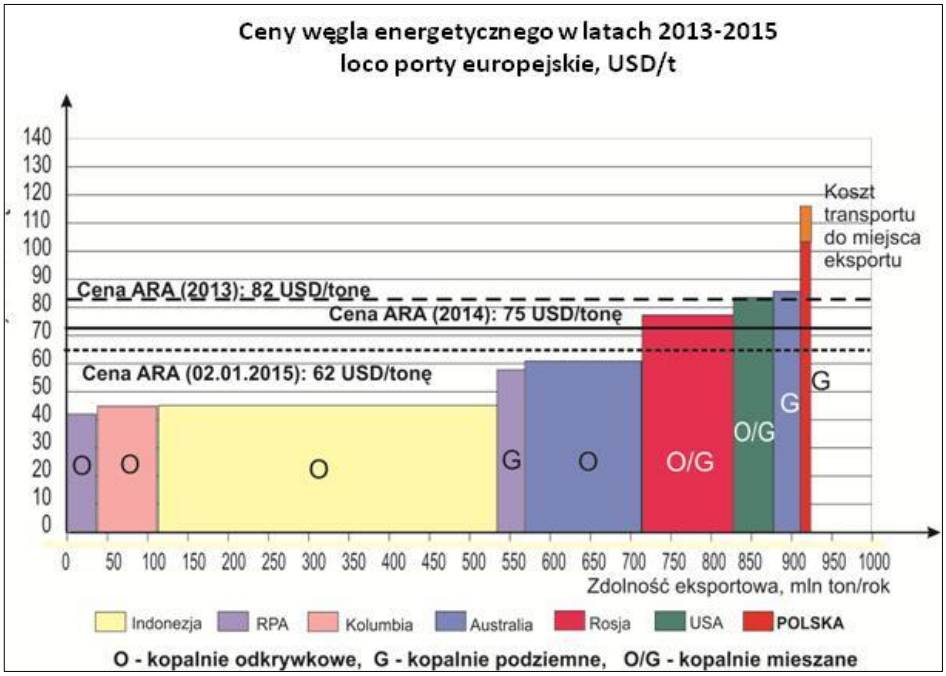
4. integracja społeczeństwa wokół kopalni oraz miejsce kultywowania bogatej tradycji.



Rys. 6. Możliwy scenariusz rozwoju energetyki po rezygnacji z wydobycia własnych surowców energetycznych (Źródło: opracowanie własne, MG, 2009)
Fig. 6. A possible scenario for the energy sector development, after resignation of its own raw materials (Sources: MG. 2009, Authors` own sources)

4. Obecne uwarunkowania ekonomiczne polskiego górnictwa węgla kamiennego

Obecną sytuację polskiego górnictwa węglowego mocno komplikują ceny tego paliwa na rynkach światowych oraz określona polityka klimatyczna Unii Europejskiej. Kiedy w roku 2003 ceny ARA dla węgla o kaloryczności 21 GJ/tonę wynosiła wg IEA, RWE, 82 USD/tonę, to już na początku roku 2015 cena ta spadła do poziomu 62 USD/tonę (por. rysunek 7.).



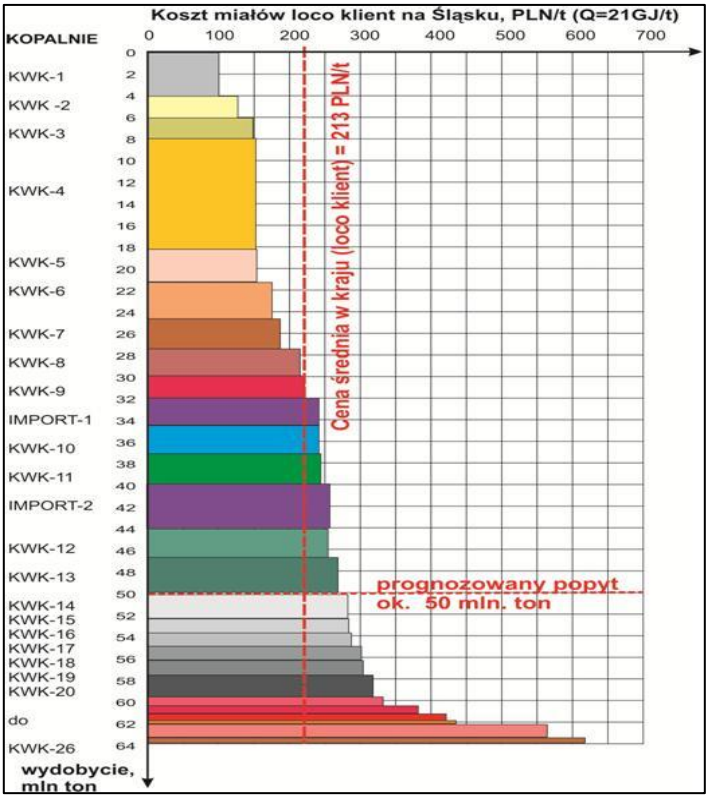
Rys. 7. Ceny i dostępność węgla energetycznego w portach europejskich ARA w latach 2013-2015 w zależności od dostawców (Źródło: opracowanie własne na podstawie IEA, RWE),

Fig. 7. Prices of steam coal and export capacities of different countries in the years 2013-2015 at the European locations (Sources: IEA, RWE, Authors` own sources)

Jeżeli obok zapotrzebowania polskiej gospodarki na węgiel rozważymy jego średnie koszty wydobycia w polskich kopalniach, zwłaszcza w odniesieniu do węgla energetycznego (miału), zaprezentowane na wykresie rysunek 8, to następujące wnioski wydają się być oczywiste:

a) niskie ceny węgla na rynkach światowych i wysokie koszty wydobycia w Polsce mogą spowodować jego większy import,
b) zapasy węgla na zwałach wynoszące około 7,5 mln ton na koniec roku 2014 spowodują mniejsze zakupy i otwierają drogę do wewnętrznej wojny cenowej,
c) wraz ze zmniejszającym się zużyciem węgla kamiennego w energetyce popyt miałów energetycznych nie przekroczy w najbliższych latach 50 mln ton i będzie spadał,

d) średnia cena rynkowa oscylowała będzie wokół 210-215 PLN/t, a w tej sytuacji tylko nieliczni polscy producenci są w stanie osiągnąć dodatni efekt finansowy (por. rysunek 8).



Rys. 8. Koszty wydobycia miałów w polskich kopalniach w roku 2015 (Źródło: opracowanie własne na podstawie GUS, MG, ARP)
Fig. 8. Extraction costs of fine coals in Polish mines in 2015 (Sources: RWE, MG, Authors` own sources)

5. Sytuacja w polskim górnictwie węgla brunatnego (Kasztelewicz et al. 2016)

Węgiel brunatny stanowi znaczący potencjał polskiej energetyki zawodowej. Obecnie zaspokaja on około 34,8 % (strona internetowa: http://www.rynek-energii-elektrycznej) jej potrzeb z wydobyciem przekra-

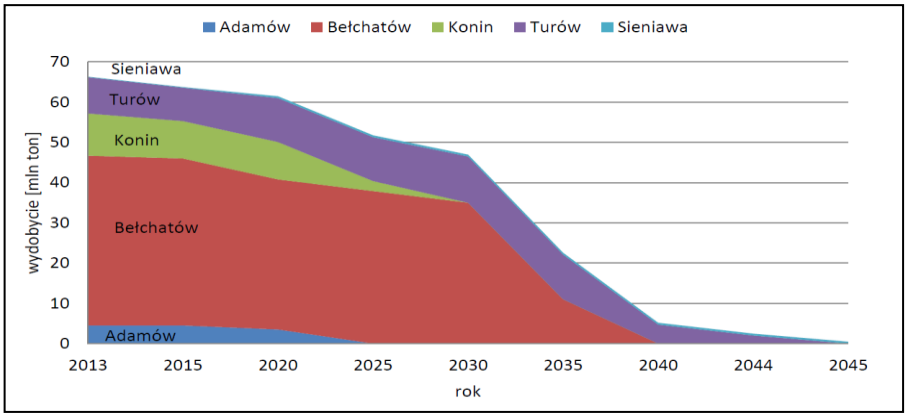
czającym 63 mln ton. Jest powszechnie wiadomo, ze na dzień dzisiejszy, przy obecnych uwarunkowaniach ekonomicznych i ekologicznych energia z węgla brunatnego jest najtańsza (Kasztelewicz et al. 2016).

Udokumentowane zasoby węgla brunatnego w Polsce należą do największych w Europie i szacowane są na przeszło 23 mld ton. Przy obecnej intensywności wydobycia około 60 mln ton na rok, zasobów tych starczyłoby na przeszło 350 lat.

Zbudowane w drugiej połowie XX wieku i ciągle pracujące kopalnie węgla brunatnego bazują obecnie w całości na polskich maszynach i polskim potencjale kadrowym, gwarantując swym górniczym regionom miejsca pracy i wielorakie korzyści od przychodów podatkowych i opłat eksploatacyjnych po wszechstronny ich rozwój.

Doskonałe prosperity węgla brunatnego niestety dramatycznie się skurczy. Bez nowych inwestycji już w latach czterdziestych XXI wieku (por. rysunek 6. oraz rysunek 9) zasoby udostępnione zostaną wyczerpane. Na dzień dzisiejszy podstawowe scenariusze dla dalszego funkcjonowania górnictwa węgla brunatnego są następujące:

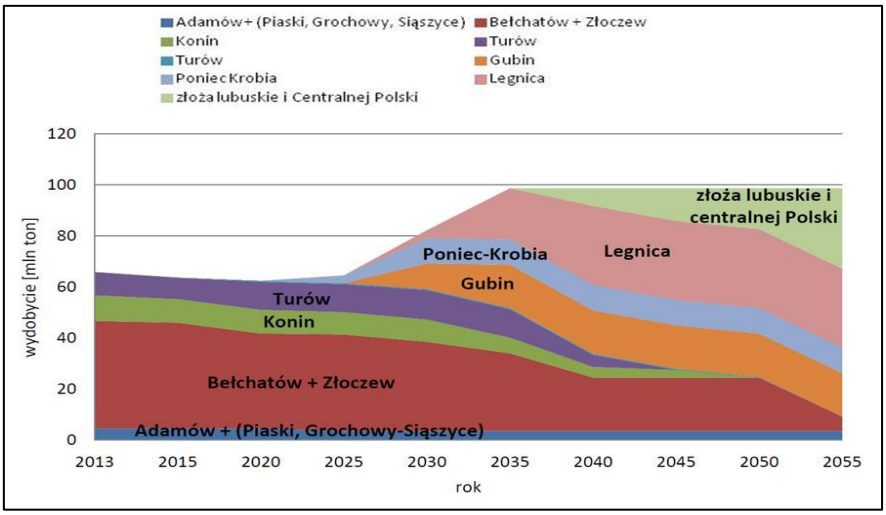
1. Wariant najbardziej pesymistyczny (rysunek 6 i rysunek 9) wystąpi wtedy gdy wyczerpią się zasoby obecnie funkcjonujących kopalń Bełchatów, Turów, Adamów i Konin, a w najbliższych kilku latach nie zostaną zbudowane nowe kopalnie węgla brunatnego.



Rys. 9. Scenariusz pesymistyczny wydobycia węgla brunatnego w Polsce do roku 2045 (Kasztelewicz et al. 2016)

Fig. 9. Pessimistic scenarios for the development of lignite mining in Poland to year 2045 (Kasztelewicz et al. 2016)

2. Wariant realny (rysunek 10) zrealizuje się wtedy, gdy obok kopalń Bełchatów, Konin, Turów uda się uzyskać koncesję na eksploatacje i zbudować nową kopalnie na złożu Złoczew:



Rys. 10. Scenariusze optymistyczne rozwoju górnictwa węgla brunatnego w Polsce (Kasztelewicz et al. 2016)
Fig. 10. Optimistic scenarios for the development of lignite mining in Poland (Kasztelewicz et al. 2016)

3. Wariant optymistyczny to budowa nowych kopalń dodatkowo na złożach Gubin, Poniec Krobia i Legnica. (por. rysunek 10.).
4. Wariant najbardziej optymistyczny zwany „optymistyczny plus" to budowa dodatkowych kopalń na złożach lubuskich i złożach Centralnej Polski. Wtedy górnictwo węgla brunatnego mogłoby wydobywać do 100 mln ton węgla rocznie i w dużej części przejąć z węgla kamiennego ciężar produkcji energii elektrycznej.

Tania energia z węgla brunatnego, posiadane zasoby, własna kadra inżynierska i własne maszyny to liczne i ważkie atuty rozwoju tej branży.

Zasadniczym hamulcem dla rozwoju tego rodzaju górnictwa jest brak zdecydowania w czynnikach rządzących oraz powszechny brak przyzwolenia społecznego na rozbudowę kopalń. Górnictwo oskarżane jest o dewastację terenów oraz wielkie szkody dla środowiska łącznie z chorobami i zgonami setek ludzi. Istotnie górnictwo ingeruje

w środowisko w znaczącym stopniu, ale przy obecnych uregulowaniach prawnych oraz możliwościach rekultywacji i rewitalizacji terenów poprzemysłowych, zajęte pod górnictwo tereny, wracają do użytku społeczności lokalnej w formie znacząco lepszej i atrakcyjniejszej. Świadczą o tym liczne przykłady wspaniałych rekultywacji terenów nie tylko w Niemczech ale także i w Polsce (Tajduś et al. 2014).

Podnoszone przez Ekologów argumenty o dewastacji środowiska nie potwierdzają się, a życie biologiczne wraca na zrekultywowane tereny przeważnie w znacznie bogatszej formie niż to było przed budową kopalni (Tajduś et al. 2014).

Podobnie zrozumiały jest opór ludności przed ewentualnymi przesiedleniami. Jest jednak bardzo wiele przykładów, gdzie ludność potrafi skorzystać ze skoku cywilizacyjnego jaki się im oferuje w postaci nowych domów zbudowanych według najnowszych standardów, nowych miejsc pracy i bogatej infrastruktury – wcześniej absolutnie niedostępnej.

Węgiel brunatny – podobnie jak wszystkie surowce nie jest własnością prywatną Wójta Gminy czy Sołtysa. Węgiel jest dobrem narodowym i powinien być dostępny dla wszystkich w postaci przetworzonej i koniecznej do życia – jaką jest energia.

6. Wnioski dotyczące górnictwa węglowego w Polsce

Wobec powyższych obserwacji perspektywa dla polskiego węgla kamiennego może być scharakteryzowana następującymi stwierdzeniami:

a) W konsekwencji wielu czynników zużycie węgla energetycznego w Polsce będzie powoli spadać, ale co najmniej do roku 2050 węgiel kamienny wraz z węglem brunatnym może być solidnym gwarantem bezpieczeństwa energetycznego kraju.
b) Niedostatek węgla opałowego (grubego) może intensyfikować jego tani import.
c) Przy obecnych cenach węgla na rynkach światowych i kosztach wydobycia w polskich kopalniach – eksport węgla energetycznego z Polski jest niemożliwy.
d) W trosce o liczne miejsca pracy i znaczące wpływy do budżetu z górnictwa znacząca redukcja wydobycia nie powinna być brana pod uwagę.

e) Konieczna jest głęboka restrukturyzacja sektora górnictwa węgla kamiennego pozwalająca na łatwiejsze konkurowanie z węglem z importu.
f) Konieczna jest nowelizacja prawa tak, aby dobra narodowe jakimi są surowce energetyczne były dostępne dla ogółu społeczeństwa i nie mogły być blokowane przez garstkę „ekoterorystów".

Zasadne jest też pytanie o alternatywne dla energetyki wykorzystanie węgla. Jedną z opcji skrzętnie i coraz szerzej wykorzystywaną na świecie jest zgazowanie węgla i dalsze jego przetwarzanie na produkty chemiczne.

7. Cele rozwoju technologii zgazowania węgla (Kwaśniewski et al. 2016)

Bezpieczeństwo energetyczne Polski, jej bilans handlowy w wymianie zagranicznej, a także interes krajowych producentów energii, paliw i bazowych surowców chemicznych wymaga skupienia się na maksymalnym wykorzystaniu dostępnych krajowych surowców energetycznych, w tym głównie węgla kamiennego i brunatnego, które z racji posiadanych zasobów od dziesięcioleci stanowią bazę rozwoju gospodarki energetycznej.

Z drugiej zaś strony priorytetem Unii Europejskiej pozostaje budowa konkurencyjnego rynku energii oraz zagadnienia ochrony środowiska. Równolegle dąży ona do zmniejszenia ekspozycji na dostawy zewnętrzne surowców energetycznych. Oprócz realnego wsparcia, jakiego udziela dla pozyskania energii ze źródeł odnawialnych, w niewielkim stopniu zajmuje się kwestią wsparcia rozwoju źródeł wewnętrznych, w tym sektora węglowego, który został uznany za ważny z punktu widzenia bezpieczeństwa, ale którego rozwój na dzień dzisiejszy wydaje się być sprzeczny z celami polityki klimatycznej. Budowa konkurencyjnego rynku energii może zostać zakłócona w wyniku, restrykcyjnej w stosunku do węgla, polityki wobec pozwoleń na emisję CO_2 i związanych z tym kosztami.

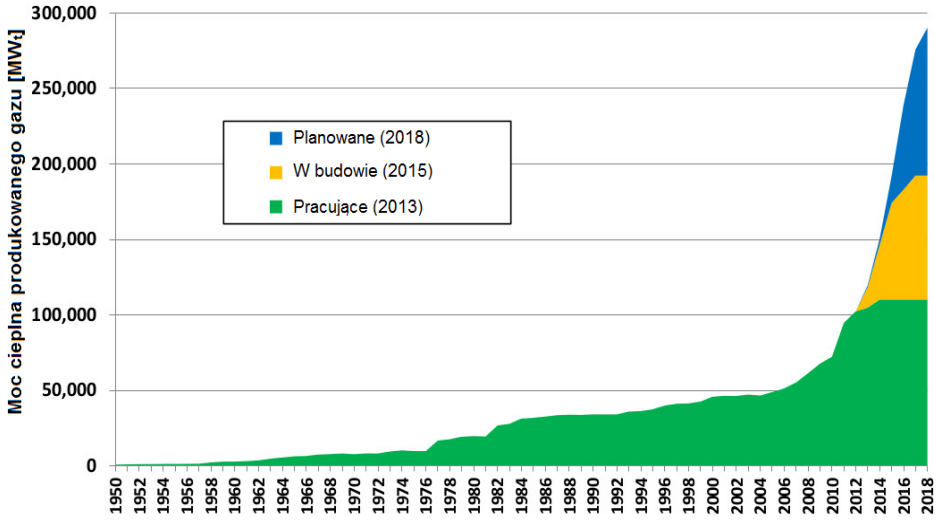
Wobec powyższego programowanie rozwoju zastosowań technologii zgazowania węgla, jest obarczone ryzykiem związanym ze

zmianą priorytetów, reguł prawnych, czy norm obowiązujących dla kontroli emisji zanieczyszczeń i związanych z tym kosztów, nie wspominając o cenach nośników energii w przyszłości. W tej sytuacji dynamika uwarunkowań makroekonomicznych ma nie mniejsze znaczenie dla długoterminowej strategii komercjalizacji zgazowania węgla niż wyniki prac związanych z rozwojem i optymalizacją technologii zgazowania węgla.

Krajowe zasoby ropy naftowej i gazu ziemnego, nawet z uwzględnieniem potencjalnych zasobów gazu łupkowego, którego dostępność w średnim terminie czasu i akceptowalnym koszcie wydobycia na dzień dzisiejszy wydają się być niewystarczające. Toteż podjęcie prac nad wdrożeniem do komercyjnych zastosowań technologii zgazowania węgla, zapewniającym efektywną substytucję deficytowych surowców węglowodorowych, pozostaje strategicznym celem i wyzwaniem polityki przemysłowej Polski. Obecnie nie jest ono możliwe bez aktywnych działań przeciwko polityce dekarbonizacji, na rzecz promowania czystych technologii węglowych.

W obecnych uwarunkowaniach makroekonomicznych i technicznych aktywne działania ze strony państwa przeciwko polityce dekarbonizacji na rzecz promowania czystych technologii węglowych mają znaczenie krytyczne zarówno w procesie budowy instalacji komercyjnych jak i prowadzenia dalszych, koniecznych prac nad rozwojem tych technologii.

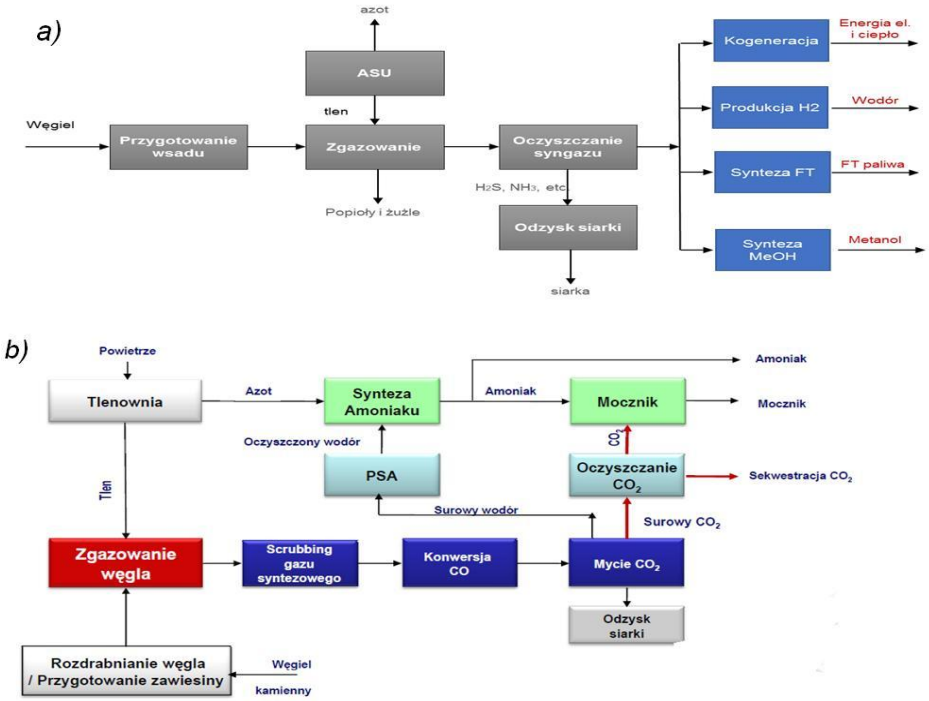
Zgazowanie węgla dynamicznie rozwijające się w świecie (por rysunek 11) jest postrzegane jako potencjalnie atrakcyjna technologia dla gospodarki Polski przynajmniej z dwóch powodów. Dla sektora chemicznego oznacza możliwości dywersyfikacji bazy surowcowej, a przez to ograniczenia siły oddziaływania dostawców ropy naftowej i gazu ziemnego. Dla sektora górniczego oznacza wyjście ze swoimi produktami poza energetykę i hutnictwo, poszerzenie rynków zbytu, czy możliwość wzrostu (utrzymania) poziomu wydobycia w długiej perspektywie.



Rys. 11. Wzrost mocy produkcyjnych instalacji zgazowania na przestrzeni lat - stan na rok 2015. (Źródło: opracowanie własne na podstawie DOE 2015)
Fig.11. Dynamics of implementation of coal gasification technologies worldwide (Source: DOE 2015, Authors' own sources)

Przewidywane, wzrastające dysproporcje cen ropy naftowej i węgla powodować będą w przyszłości coraz większe zainteresowanie wdrażaniem czystych technologii węglowych np. projektami typu CTC (Coal to Chemicals) patrz rysunek 12. Odpowiednie kombinacje rozwiązań technologicznych, pozwalające zastąpić CCS sekwestracją chemiczną, nad którymi pracuje wiele ośrodków na świecie pozwalają zakładać, że polepszy się ich atrakcyjność w przypadku znacząco wyższych cen uprawnień do emisji CO_2.

Wybór właściwej strategii rozwoju wymaga uzyskania odpowiedzi na następujące pytania: które z dostępnych technologii zgazowania węgla i w jakich obszarach rynku zastosować, jakie jest ryzyko zmiany uwarunkowań makroekonomicznych, czy i poprzez jakie narzędzia polityki przemysłowej stymulować rozwój technologii zgazowania w Polsce?



Rys. 12. Główne kierunki zastosowań zgazowania węgla (Kwaśniewski et al. 2015)
a) podstawowe produkty zgazowania węgla, b) technologia produkcji mocznika i amoniaku.
Fig. 12. Coal gasification today (Kwaśniewski et al. 2015)
a) main products of coal gasification, b) technology of production of urea and ammonia

8. Zgazowanie i polski węgiel (Czaja 2014a, 2014b, Kwaśniewski et al 2015)

Ożywienie dyskusji w ostatnim czasie na temat zgazowania węgla wynika z logicznego rozumowania. Skoro mamy duże ilości węgla i jednocześnie musimy importować duże ilości gazu to naturalnym jest pytanie czy węgiel nie może zastąpić gazu i ropy naftowej. W Republice Południowej Afryki ten manewr technologiczno-gospodarczy powiódł

się całkowicie i od przeszło 60 lat węgiel w dużym stopniu zastępuje surowce energetyczne płynne i gazowe.

Zrealizowany w Polsce projekt strategiczny NCBiR dotyczący zgazowania węgla wykazał, że w polskich warunkach są pewne ilości węgla możliwego do zgazowania tak w reaktorach powierzchniowych jak też w technologii podziemnego zgazowania (PZW), choć w przypadku tej technologii ilości te są znacznie mniejsze niż się powszechnie sądzi.

Pozostaje więc drugie ale podstawowe pytanie: czy proces zgazowania będzie konkurencyjny ekonomicznie do wykorzystywania gazu naturalnego i jakie są podstawowe problemy związane z wdrożeniem tych technologii.

Wszystkie dotychczasowe prace na świecie, a ostatnio także w Polsce (Kwaśniewski et al. 2015) wskazują na następujące dwa wnioski:

a) przy obecnie niskich cenach gazu i ropy zgazowanie węgla na potrzeby energetyki nie ma sensu, gdyż otrzymane produkty będą droższe niż te pozyskane z gazu naturalnego lub ropy,
b) w tej sytuacji kosztowo-cenowej zgazowanie węgla może być atrakcyjne w sektorze produkcji chemicznej w dłuższej perspektywie czasu, wymaga jednak dyscypliny kosztowej górnictwa i odpowiednich uregulowań prawnych

Proces zgazowania węgla jest powszechnie stosowany w firmie Sasol w Afryce Południowej od przeszło 60 lat. O opłacalność ekonomicznej gwarantują tam dwie bariery (Czaja. 2014a, 2014b):

- koszt pozyskania węgla odpowiedniego do zgazowania loco reaktor, nie może przekraczać 20 USD/t;
- koszt pozyskania ropy naftowej jest wyższy od 80 USD/baryłkę.

W tych warunkach w firmie Sasol wszystkie około 120 produktów procesu zgazowania węgla bronią się z powodzeniem na współczesnym – mocno przepełnionym – rynku surowców i produktów przemysłowych.

9. Podsumowanie

W obecnych uwarunkowaniach makroekonomicznych i technicznych aktywne działania ze strony państwa przeciwko polityce dekarbonizacji na rzecz promowania czystych technologii węglowych mają znaczenie krytyczne zarówno w procesie budowy instalacji komercyjnych jak i prowadzenia

dalszych, koniecznych prac nad rozwojem technologii zgazowania węgla. W długiej perspektywie głównymi dźwigniami rozwoju technologii zgazowania węgla pozostaje postęp w rozwoju technologii stymulowany uwarunkowaniami makroekonomicznymi oraz polityka klimatyczna Polski. W perspektywie krótko i średnioterminowej zadecyduje polityka energetyczna państwa oraz związane z nią mechanizmy wspierania przedsięwzięć poprawiających bezpieczeństwo energetyczne Polski.

Naziemne zgazowanie węgla jawi się jako technologia w pełni dojrzała do zastosowań komercyjnych. Przyśpieszenie działań związanych z umożliwieniem jej aplikacji do dywersyfikacji surowcowej sektora chemicznego poprzez budowę komercyjnej instalacji produkcji metanolu – strategia ofensywna, lub wodoru – strategia konserwatywna, związane jest z podjęciem decyzji politycznej oznaczającej w praktyce bezpośrednią subwencję dla przedsiębiorstwa wdrażającego technologię produkcji gazu syntezowego w oparciu o zgazowanie węgla w miejsce atrakcyjniejszej dzisiaj technologii bazującej na gazie ziemnym. Ostatecznie, o wysokość tej dotacji zadecyduje przyjęta skala inwestycji, dostawca technologii oraz założenia związane z poziomem cen praw do emisji CO_2. Z perspektywy Polski aktualnie, różnica jaka występuje pomiędzy efektywnością technologii produkcji metanolu z węgla kamiennego przy wykorzystaniu komercyjnie sprawdzonej technologii zgazowania naziemnego, a technologią wykorzystującą gaz ziemny nie wydaje się być wygórowaną ceną do poniesienia dla Polski. Naturalnym następstwem ewentualnego implementowania do polskiej gospodarki technologii zgazowania węgla będą nowe wyzwania względem szeroko rozumianej inżynierii środowiska, co należy brać pod uwagę już na obecnym etapie konstruowania planów społeczno-gospodarczych kraju.

Praca została wykonana w ramach zadania badawczego nr3 pt. „Opracowanie technologii zgazowania węgla dla wysokoefektywnej produkcji paliw i energii elektrycznej” finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach strategicznego programu badań i prac rozwojowych „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii”.

Literatura

1. Bielińska E.J., Futa B., Baran S., Żukowska G., Pawłowska M., Cel W., Zhang T. (2015). Integrating Role of Sustainable Development Paradigm in Shaping the Human-landscape Relation. *Problemy Ekorozowju/Problems of Sustainable Development, 10/2*, 159-168.

2. Bujaowicz-Haraś B., Janulewicz P., Nowak A., Krukowski A. (2015). Evaluation of Sustainable Development in the Member States of hte European Union. *Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development, 10/2*, 71-78.
3. Czaja P. (2014) Czarna Afryka, czarny węgiel i złote paliwo. O zgazowaniu węgla w koncernie Sasol słów kilka. *Przegląd Górniczy 11*. Katowice.
4. Czaja P. (2014). Energia z węgla pozyskana na drodze zgazowania. *Chemik nr 12*.
5. Jarzyna, W, Pawłowski A., Viktarovich N. (2014). Technical development of wind energy and compliance with the requirements for sustainable development. *Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development*, 9*(1)*, 167-177
6. Kasztelewicz Z., Tajduś A., Słomka T. (2016) *Węgiel brunatny to paliwo przyszłości czy przeszłości.* Monografia IX Międzynarodowy Kongres Górnictwo Węgla Brunatnego. Bełchatów 11-13 Kwietnia 2016 r. Kraków: Agencja Wydawniczo-Poligraficzna Art-Tekst.
7. Kwaśniewski K.; Kopacz M., Grzesiak P., Kapłon R., Sobczyk E. J. (2015) *Zgazowanie węgla. Uwarunkowania, efektywność i perspektywy rozwoju*. Kraków: Wydawnictwa AGH.
8. MG. (2009). *Prognoza zapotrzebowania na paliwa i energię do 2030 roku*. Warszawa: Ministerstwo Gospodarki.
9. Pawłowski A. (2009a). Sustainable energy as a sine qua non condition for the achievement of sustainable development. *Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development, 4/2*, 9-12.
10. Pawłowski A. (2009b). Theoretical Aspects of Sustainable Development Concept. *Rocznik Ochrona Środowiska 11(2),* 985-994.
11. Pawłowski A. (2013). Sustainable Development and Globalization. *Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development, 8/2*, 5-16.
12. Rydzewski P. (2016). Changes in Environmental Attitudes in Selected Countries of Central and Eastern Europe. *Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development, 11(1),* 65-72.
13. Strona internetowa: http://www.rynek-energii-elektrycznej.cire.pl
14. Sztumski W. (2016). The Impact of Sustainable Development on the Homeostasis of the Social Environment and the Matter of Survival. *Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development,11(1)*, 41-47.
15. Tajduś A., Kaczorowski J., Kasztelewicz Z., Czaja P., Cała M., Bryja Z., Żuk S. (2014) *Węgiel Brunatny – oferta dla polskiej energetyki. Możliwości rozwoju działalności górnictwa węgla brunatnego w Polsce do roku 2050*. Monografia. Kraków: Agencja Wydawnioczo-Poligraficzna Art-Tekst.
16. Żelazna A., Gołębiowska J. (2015). The Measures of Sustainable Development – a Study Based on the European Monitoring of Energy-related Indicators.

Polish Coal, Energy and Environment – Chances and Dangers

Abstract

The state of the contemporary environment largely determines the industry especially level of its development and introduced innovations to the technology. Mining industry plays a leading role in providing all kind of mineral resources to national economy, but also deeply interferes in the environment at the both, exploration stage, exploitation as well as after the end of mining activity. Modern environmental engineering has to deal with the current ecological challenges and should be in line with the professor Walery Goetel motto: "What the industry broke this Man must repair". This means that after the industrial use of the land must bring it to its original state. This must generate extremely high costs that the mining industry has to take into account in its economic calculations. Therefore, the answer to the question about the chances of Polish coal, must take into account the fact that the cost of reclamation and revitalization of post-mining areas significantly undermine its competitiveness in the global market. Especially dangerous are the producers not applying ecological principles. This is one of the reasons why the highly eco-friendly Europe resigns from his own mining and prefer to buy raw materials from other. The article presents the economic and financial situation of Polish coal and the possible directions of development its surface gasification.

Słowa kluczowe: Polski węgiel, surowce energetyczne, rekultywacja, zgazowanie węgla
Keywords: Polish coal, raw materials, reclamation, coal gasification

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 61–73

Wykorzystanie procesu ozonowania w oczyszczaniu ścieków koksowniczych

Anna Kwarciak-Kozłowska, Aleksandra Krzywicka, Monika Gałwa-Widera
Politechnika Częstochowska

1. Wstęp

Ścieki koksownicze charakteryzują się złożonym i zmiennym składem, zależnym od jakości węgla użytego w procesie koksowania oraz od wykorzystanej technologii prowadzącej do otrzymania koksu oraz produktów ubocznych. Zawierają między innymi: WWA, związki heterocykliczne, oleje, smoły oraz substancje o charakterze nieorganicznym, takie jak: cyjanki, siarczki, siarczany, tiosiarczany, amoniak, a także metale ciężkie (Chang i in. 2008; Kim i in. 2009; Li. i in. 2003; Mielczarek i in. 2009; Bohdziewicz i in. 2010).

Zaawansowane procesy utleniania są stosunkowo nowymi metodami stosowanymi do oczyszczania ścieków zawierających wysokie bądź śladowe zawartości różnych zanieczyszczeń, w tym toksycznych (Zarzycki 2002). W miarę postępów w badaniach, stają się obiecującymi procesami jednostkowymi mającymi zastosowanie w doczyszczaniu ścieków zawierających związki chemiczne nie podlegające konwencjonalnym, biologicznym metodom oczyszczania (Ferre-Aracil i in. 2016). Mechanizm tych procesów opiera się na wytwarzaniu wolnych rodników hydroksylowych. Wprowadzenie do ośrodka energii w postaci kwantów promieniowania elektromagnetycznego lub jako energii fali akustycznej mogącej doprowadzić do wzrostu ciśnienia i temperatury w ośrodku może przyczynić się do wygenerowania rodników hydroksylowych. Charakteryzują się one niską selektywnością w oddziaływaniu na substancje zawarte w ściekach, a działanie to opiera

się na procesach utleniania prowadzących do otrzymania związków prostych takich jak ditlenek węgla czy woda (Barbusiński 2013; Cesaro i in. 2013; Krzywicka, 2014a, 2014b; Zarzycki 2002).

Ozon, ze względu na nietrwałość w środowisku wodnym oraz silne właściwości utleniające, znalazł zastosowanie w zaawansowanym utlenianiu. W odpowiednich warunkach środowiska reakcji może dochodzić do bezpośredniego utleniania cząsteczek zanieczyszczeń przez ozon. Istotny wpływ na zaistnienie tych reakcji mają budowa chemiczna i właściwości zanieczyszczeń. W środowisku zasadowym przeważają procesy rozpadu cząsteczek ozonu i tworzenia rodników hydroksylowych (Ferre-Aracil i in. 2016; Hansen i in. 2016; Zarzycki 2002). Obecność nadtlenku wodoru w mieszaninie reakcyjnej (proces Peroxone) stanowi dodatkowe źródło rodników hydroksylowych oraz przyspiesza proces ich powstawania z cząsteczek ozonu (Catalkaya and Kargi, 2007; Hansen i in. 2016; Jeong i Yoon, 2005; Liu i in. 2015; Zarzycki 2002). Z kolei działanie fali ultradźwiękowej wiąże się z wywoływaniem zjawiska kawitacji (Suslick 1989). Energia uwalniana podczas implozji pęcherzyków kawitacyjnych jest w stanie zainicjować termiczny rozpad cząsteczek wody z utworzeniem rodników hydroksylowych. Efektem ubocznym działania ultradźwięków jest również generowanie reaktywnych rodników OH z udziałem cząsteczek ozonu (Xu i in. 2005).

2. Substrat badań

Substrat badań stanowiły poprodukcyjne ścieki powstające w Zakładzie Koksowniczym ISD Huta Częstochowa „Koksownia" Sp. z o.o. Wykorzystane w badaniach ścieki już na terenie koksowni zostały wstępnie podczyszczone mechanicznie w celu usunięcia z nich m.in. stałych zanieczyszczeń, olejów i substancji smołowych. Przedmiotowe ścieki charakteryzowały się fenolowym zapachem, brązową barwą i alkalicznym odczynem (pH-9,2). ChZT badanych ścieków wynosiło średnio 8010 mg/dm^3, a wartość BZT_5 była na bardzo niskim poziomie (180 mg/dm^3). Odnotowano w nich również wysokie stężenie OWO wynoszące 2240 mg/dm^3. Stężenie cyjanków i indeksu fenolowego wyniosło odpowiednio 27 mg/dm^3 i 470 mg/dm^3.

3. Aparatura

Proces ozonowania badanych ścieków prowadzono w szklanej komorze reakcyjnej o objętości 4000 cm^3 i średnicy 5 cm. Zastosowano nadciśnieniowy system wprowadzania mieszaniny powietrzno-ozonowej do komory reakcyjnej, a drobnopęcherzykowe napowietrzanie realizowano przy pomocy dyfuzora umieszczonego centralnie na jej dnie. Ozon wytwarzano z tlenu przy użyciu ozonatora firmy OZOMATIC LAB 802. Tlen stosowany do wytwarzania ozonu dostarczany był z butli gazowej. Zakres produkcji mieszaniny powietrzno-ozonowej wynosił od 0,1 do 1 dm^3/min przy jego stężeniu 100 g/Nm^3. Regulacja prędkości przepływającego gazu (max. 45 dm^3/h) kontrolowana była za pomocą rotametru typu RO6 RP T96193. Ścieki surowe do komory reakcyjnej doprowadzano przez jej górną część, a oczyszczone ścieki odprowadzono za pomocą zaworu spustowego umieszczonego w dolnej części kolumny. Pomiar stężenia ozonu na wylocie z komory reakcyjnej przeprowadzano za pomocą płuczki Drechsla z roztworem pochłaniającym, połączonej z zaworem znajdującym się na jej szczycie.

Proces nadźwiękawiania ścieków koksowniczych prowadzono z zastosowaniem dezintegratora ultradźwiękowego typu Sonics vibro cell, który generował falę ultradźwiękową o częstotliwości drgań 40 kHz. Regulacja mocy urządzenia możliwa była poprzez cyfrową regulację procentu maksymalnej amplitudy sonotrody, której wartość dla tego urządzenia wynosiła 123 μm (Kwarciak-Kozłowska i Krzywicka 2015a).

4. Metodyka badań

Badania prowadzono w trzech etapach. W pierwszym etapie ścieki koksownicze poddawano tylko działaniu ozonu. Wielkość dawki ozonu regulowana była poprzez dostosowanie wydajności generatora (od 5% do 100%) do określonej wielkości przepływu gazu (od 10 dm^3/h do 40 dm^3/h). Dawkę zmieniano w zakresie od 10 mg/dm^3 do 40 mg/dm^3.

W ramach tego etapu badań określono wpływ zmiany pH ścieków poddanych procesowi ozonowania na efektywność usuwania OWO. Przy wszystkich przebadanych wartościach pH (pH=3,5, pH= 7, pH=8,5 i pH=11) wyznaczano stałą szybkości usuwania OWO (k_{Rowo}) podczas prowadzenia procesu.

W drugim etapie badań szybkość generowania rodników OH• w procesie ozonowania przyśpieszono poprzez dodanie do komory reakcyjnej nadtlenku wodoru. Ilość nadtlenku wodoru zwiększano w postępie geometrycznym o q=2, przy wyjściowej ilości odpowiadającej 1:2,5 (ChZT:H_2O_2).

W ostatnim etapie badań podjęto próbę wspomagania procesu ozonowania polem ultradźwiękowym. Każdorazowo nadźwiękawiano stałą objętość ścieków (500 cm^3) w naczyniu o średnicy 8 cm. Zastosowane parametry pola ultradźwiękowego takie jak czas sonifikacji (8 min) i wielkość amplitudy drgań (61,5 μm) były najkorzystniejszymi wartościami wyznaczonymi we wcześniejszych badaniach (Kwarciak-Kozłowska i Krzywicka 2015a).

Kontrolę efektywności procesu ozonowania i wybranych układów skojarzonych zastosowanych w oczyszczaniu ścieków koksowniczych oceniano w oparciu o zmiany wielkości wskaźników ChZT, OWO, BZT_5, indeksu fenolowego i cyjanków.

Do wykonania pomiarów chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) wykorzystywano spektrofotometr firmy HACH typu DR/4000. BZT_5 określano metodą respirometryczną z zastosowaniem zestawu pomiarowego OXI Top WTW. W oznaczeniu ogólnego węgla organicznego (OWO) wykorzystano analizator węgla Kiper TOC 10C Analyzer PX-120 z autosamplerem AS40-Dione3,11. W trakcie prowadzenia procesów utleniania dokonywano pomiaru i korekty pH ścieków z zastosowaniem pH-metru CP-401/CP-40. Pomiar stężenia cyjanków i indeksu fenolowego dokonywano przy użyciu gotowych testów kuwetowych Hach-Lange. Stężenie ozonu w zaozonowanym powietrzu wyznaczono metodą jodometryczną.

5. Wyniki badań

5.1. Wpływ pH ścieków koksowniczych i dawki ozonu na stopień usunięcia z nich zanieczyszczeń

W pierwszym kroku przeprowadzonego eksperymentu przebadano wpływ początkowej wartości pH ścieków poddawanych ozonowaniu na stopień usunięcia z nich OWO. Etap ten prowadzono przy stałej dawce ozonu wynoszącej 10 mg/dm^3. W przypadku gdy procesowi ozonowania poddano ścieki wstępnie zakwaszone (pH 3,5) stopień usunięcia

wahał się od 5% (5 min procesu) do 16,3% (60 min procesu). Dla tak wstępnie zakwaszonych ścieków wartość OWO po 60 minutach procesu z poziomu 2240 mg/dm^3 obniżyła się do 1864 mg/dm^3.

Stwierdzono, że proces ozonowania ścieków koksowniczych najefektywniej przebiega gdy ich pH wstępnie doprowadzono do poziomu 8,5. Po 60 minutach ozonowania stopień usunięcia OWO z takich ścieków osiągnął poziom 34% (1470 mg/dm^3).

Dalsza alkalizacja ścieków surowych do pH=11 skutkowała nieznacznym spadkiem stopnia usunięcia 29% (1590 mg/dm^3). Podobne efekty zaobserwowano gdy odczyn ścieków był obojętny. Stopień usunięcia OWO osiągnął poziom 31% (1545 mg/dm^3). W etapie tym przeanalizowano również zmiany szybkości usuwania OWO. Również i w tym przypadku szybkość degradacji OWO była wyższa przy wyższych wartościach pH ścieków poddawanych ozonowaniu. Dla określonego przedziału czasu (od 5 do 30 min) prowadzony proces degradacji OWO był reakcją I rzędu przechodzącą następnie w quasi- statyczną.

Przyjmując, że rozkład związków organicznych oznaczanych jako OWO w procesie ozonowania był reakcją I rzędu, stałą szybkości reakcji wyznaczono, korzystając z zależności (Kępa 2012):

$$\ln \frac{C_o}{C_t} = kt \tag{1}$$

gdzie:
k – szybkość reakcji utlenienia związków organicznych wg modelu „Langmuira-Hinshelwooda”
C_o/C_t – stężenie związków organicznych oznaczanych jako OWO w chwili t = 0 i po czasie t

Analizując uzyskane wyniki stałych szybkości degradacji OWO stwierdzono, iż utlenianie związków organicznych znajdujących się w ściekach koksowniczych przebiega znacznie szybciej w pierwszych 15 minutach. Wartość k_{rOWO} dla ścieków o pH= 3,5, pH=7,0, pH=8,5 i pH=11 w 15 minucie procesu wynosiła odpowiednio 0,01 min^{-1}, 0,015 min^{-1}, 0,023 min^{-1} i 0,019 min^{-1}. W 60 minucie procesu wartości tych współczynników uległy znacznemu zmniejszeniu i wynosiły 0,003 min^{-1} (pH=3,5), 0,0057 min^{-1} (pH=7,0), 0,007 min^{-1} (pH=8,5) i 0,006 min^{-1} (pH=11).

W drugim kroku tego etapu badań przebadano jaki wpływ na stopień usunięcia zanieczyszczeń z przedmiotowych ścieków ma ilość dostarczanego do komory reakcyjnej ozonu. Dawkę ozonu zmieniano w zakresie od 10 mg/dm^3 do 40 mg/dm^3.

Wartość ChZT i OWO ścieków surowych wynosiła odpowiednio 8010 mg/dm^3 i 2240 mg/dm^3. Najgorsze efekty w utlenieniu zanieczyszczeń oznaczanych jako ChZT i OWO zaobserwowano gdy zastosowano najmniejszą dawkę ozonu. Sześćdziesięciominutowy okres ozonowania przedmiotowych ścieków przyczynił się do zmniejszenia zanieczyszczeń oznaczanych jako OWO i ChZT odpowiednio o 34% (1570 mg/dm^3) i 39% (4886 mg/dm^3). Podwojenie dawki ozonu (20 mg/dm^3) skutkowało nieznacznym wzrostem stopnia usunięcia OWO (o 7%) i ChZT (o 9%). Najlepsze efekty zaobserwowano gdy dawka ozonu została ustalona na poziomie 30 mg/dm^3. Stopień usunięcia ChZT ze ścieków koksowniczych po godzinnym procesie ich ozonowania wynosił 57% a wartość ChZT ścieków oczyszczonych 3444 mg/dm^3. W przypadku OWO stopień jego usunięcia wynosił 50% a jego ilość w ściekach oczyszczonych obniżyła się do poziomu 1120 mg/dm^3.

Stwierdzono, że przy wszystkich zastosowanych dawkach ozonu wydłużanie czasu powyżej 30 minut nie wpływa na zwiększenie utlenienia zawartych w ściekach zanieczyszczeń.

Po ustaleniu najkorzystniejszej dawki ozonu (30 mg/dm^3) przystąpiono do określenia zmian stężenia cyjanków, indeksu fenolowego i wielkości BZT_5 podczas 60 minutowego procesu utleniania ścieków koksowniczych. Już po 5 minucie prowadzenia procesu ozonowania wartość wskaźnika BZT_5 obniżyła się z poziomu 180 mg/dm^3 do 140 mg/dm^3. Wydłużenie czasu ozonowania do 15 minut skutkowało wzrostem jego stopnia usunięcia o kolejne 33% czyli do poziomu 57,7% (76 mg/dm^3). Po 30 minutowym, 45 minutowym i 60 minutowym czasie ozonowania wartość wskaźnika BZT_5 nie ulegała zmianie i była na zbliżonym poziomie wynoszącym średnio 33 mg/dm^3.

W badanych ściekach zawartość cyjanków wynosiła średnio 27 mg/dm^3. Stwierdzono, że już w 10 minucie procesu ich stężenie obniżyło się do poziomu 15 mg/dm^3 (stopień usunięcia 44,4%). Wydłużenie czasu ozonowania o dalsze 20 minut skutkowało wzrostem usunięcia CN^- o kolejne 19%. Zaobserwowano, że wydłużenie czasu powyżej 45 minut nie wpływało na wzrost stopnia utlenienia CN^- zawartych w ściekach

koksowniczych. Po 45 minucie i 60 minucie prowadzenia ozonowania zawartość cyjanków w ściekach oczyszczonych obniżyła się do 2,8 mg/dm^3 a stopień ich usunięcia wynosił 89,6%.

W przeprowadzonym eksperymencie okazało się, że wymagany czas do utlenienia fenoli to około 45 minut. Po tym czasie wartość indeksu fenolowego utrzymywała się na stałym poziomie wynoszącym 1,2 mg/dm^3 (470 mg/dm^3- ścieki surowe). Zaobserwowano, że po 10 minutach ozonowania stopień usunięcia fenoli wyniósł 43% (270 mg/dm^3) a po kolejnych 5 minutach wzrósł do 76% (112 mg/dm^3). Trzydziestominutowy proces ozonowania przedmiotowych ścieków pozwolił na 95,5% utlenienie znajdujących się w nich fenoli oznaczanych jako indeks fenolowy (21 mg/dm^3).

5.2.Oczyszczanie ścieków koksowniczych w układzie O_3+H_2O_2

W dwóch kolejnych etapach badań podjęto próbę zintensyfikowania procesu ozonowania poprzez skojarzenie go z innym procesem jednostkowym. W pierwszym kroku proces ozonowania wspomagano działaniem nadtlenku wodoru.

W prezentowanych badaniach zastosowano cztery dawki nadtlenku, którego stosunek masowy do wartości ChZT ścieków surowych wynosił 2,5:1, 5:1, 10:1 i 20:1. Dawkę ozonu utrzymywano na poziomie 30 mg/dm^3.

Stwierdzono, że prowadząc proces kojarzący ozonowanie z nadtlenkiem wodoru (układ O_3+H_2O_2) przy najmniejszej jego dawce (ChZT:H_2O_2=1:2,5) efektywność utleniania zanieczyszczeń oznaczanych jako ChZT i OWO była najniższa. Po 10 minutach prowadzenia procesu stopień usunięcia ChZT wynosił 51,4% a jego wydłużenie do 60 minut spowodowało wzrost sprawności utleniania zanieczyszczeń do 68% (ChZT ścieków oczyszczonych - 2540 mg/dm^3). Przy tej dawce nadtlenku wodoru stopień usunięcia OWO podczas godzinnego procesu ozonowania wynosił 59% a jego wartość w ściekach oczyszczonych obniżyła się z 2240 mg/dm^3 (ścieki surowe) do 920 mg/dm^3.

Najlepsze efekty zaobserwowano gdy stosunek ChZT:H_2O_2 wynosił 1:10. Po 45 i 60 minutach prowadzenia procesu skojarzonego (O_3+H_2O_2) wartość ChZT ścieków oczyszczonych była zbliżona i wynosiła odpowiednio 1630 mg/dm^3 (79,6%) i 1560 mg/dm^3 (80,5%). Stopień usunięcia OWO po 60 minutach procesu oczyszczania osiągnął

wartość 67% a jego wielkość w ściekach oczyszczonych wynosiła 735 mg/dm^3.

5.3. Oczyszczanie ścieków koksowniczych w układzie O_3+UD

W ostatnim etapie przeprowadzonego eksperymentu przebadano wpływ fal ultradźwiękowych na zmianę efektywności oczyszczania ścieków koksowniczych poddawanych następnie ozonowaniu. Założono, że powstające podczas działania fal ultradźwiękowych wolne rodniki tj.: $H^{\bullet}$, $HO^{\bullet}$, $HOO^{\bullet}$, ozonu, a także nadtlenku wodoru przyczynią się do zwiększenia stopnia utlenienia i/lub destabilizacji substancji organicznej w porównaniu do samodzielnie prowadzonego procesu ozonowania.

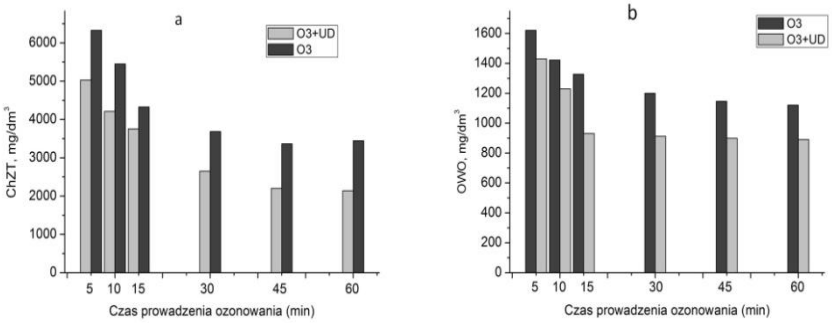
Przeprowadzone przez autorów wcześniejsze badania wykazały, że najkorzystniej prowadzić proces sonifikacji przy wielkości amplitudy drgań 61,5 μm i czasie reakcji wynoszącym 8 minut. Wartość energii akustycznej, która wprowadzana jest do próbki ścieków przy tak dobranych parametrach pola ultradźwiękowego (UD) wynosi średnio 29885 J. Wywołane zmiany w ściekach koksowniczych wiążą się m.in. z wystąpieniem zjawiska kawitacji. Stwierdzono, że przy tak ustalonych parametrach pola UD natężenie fali ultradźwiękowej było wyższe od teoretycznego progu do wywołania kawitacji (1,0 W/cm^2) i wynosiło średnio 1,28 W/cm^2 (Kwarciak-Kozłowska i Krzywicka 2015b).

Na rys.1 porównano wartość zanieczyszczeń organicznych oznaczanych jako ChZT (a) i OWO (b) w samodzielnie prowadzonym procesie ozonowania z procesem w którym działanie ozonu zostało zintensyfikowane przez fale ultradźwiękowe. Stwierdzono, że korzystniej prowadzić proces oczyszczania ścieków koksowniczych w układzie skojarzonym (układ O_3+UD), gdyż wielkość ChZT ścieków oczyszczonych po każdym analizowanym czasie prowadzenia procesu była średnio o 1000 mg/dm^3 niższa w porównaniu do ścieków które były tylko ozonowane. Po 60 minutach ozonowania i ozonowania połączonego z procesem sonifikacji wartość ChZT w ściekach oczyszczonych wynosiła odpowiednio 3444 mg/dm^3 i 2140 mg/dm^3.

W przypadku OWO ścieki oczyszczone w układzie zintegrowanym charakteryzowały się niższą wartością tego wskaźnika średnio o 300 mg/dm^3.

Dodatkowo stwierdzono, że wydłużanie czasu prowadzenia procesu oczyszczania ścieków w układzie O_3+UD powyżej 15 min (z uwagi

na OWO) i 30 min (z uwagi na ChZT) nie wpływa na poprawę utleniania tych zanieczyszczeń.



Rys.1 Porównanie zmian wskaźnika ChZT (a) i OWO (b) w ściekach oczyszczonych w układach O_3 i O_3+UD
Fig.1 The comparison of COD value (a) and TOC value (b) in wastewater treated with O_3 and O_3+UD processes

6. Podsumowanie i wnioski

W ostatnim kroku zestawiono wyniki otrzymane w poszczególnych układach w których oczyszczano ścieki koksownicze. Podane wartości w tabeli 1 są wynikami jakie uzyskano w każdym z układów przy wyznaczonych najkorzystniejszych warunkach ich prowadzenia.

Stwierdzono, że przedmiotowe ścieki najkorzystniej oczyszczać w układzie kojarzącym proces ozonowania z dodatkiem nadtlenku wodoru (ChZT:H_2O_2=1:10). Wartość ChZT, OWO i BZT_5 w ściekach tak oczyszczonych była niższa w porównaniu do samodzielnie prowadzonego procesu ozonowania odpowiednio o 54%, 35% i 20%. Stężenie cyjanków i wartość indeksu fenolowego w ściekach oczyszczonych we wszystkich przebadanych układach była zbliżona.

Tabela 1 Porównanie jakości ścieków koksowniczych oczyszczonych w przebadanych układach skojarzonych
Table 1 The summary of values pertaining to coke wastewater treated with combined processes

Wskaźnik	Ścieki surowe	Zastosowany układ oczyszczania (charakterystyka ścieków oczyszczonych-po 60 min)			Dopuszczalne wartości*
		O_3	$O_3+H_2O_2$	O_3+UD	
ChZT	8010	3444	1560	2140	125
BZT_5	180	30	24	26	25
OWO	2240	1120	735	890	30
Cyjanki	27	2,8	2,7	2,8	0,1
Indeks fenolowy	470	1,5	1,0	1,5	0,1

*Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego

Otrzymane wyniki pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- proces ozonowania ścieków koksowniczych najefektywniej przebiega gdy ich pH wynosi 8,5. Po 60 minutach ozonowania stopień usunięcia OWO wynosił 34% (1470 mg/dm^3);
- utlenianie związków organicznych oznaczanych jako OWO przebiega najszybciej w pierwszych 15 minutach prowadzenia procesu ozonowania;
- najlepsze efekty utleniania zanieczyszczeń oznaczanych jako OWO i ChZT zaobserwowano gdy dawka ozonu wynosiła 30 mg/dm^3;
- najkorzystniejszym układem do oczyszczania ścieków koksowniczych okazał się układ kojarzący ozon z nadtlenkiem wodoru (ChZT:H_2O_2=1:10). Wartość ChZT, OWO i BZT_5 w ściekach tak oczyszczonych była niższa w porównaniu do samodzielnie prowadzonego procesu ozonowania odpowiednio o 54%, 35% i 20%;
- włączenie procesu sonifkacji w ozonowanie ścieków koksowniczych skutkowało obniżeniem wielkości ChZT i OWO odpowiednio o 1000 mg/dm^3 i 300 mg/dm^3 w porównaniu do samodzielnego ozonowania.

Badania realizowano w ramach BS/PB-401-301/11

Literatura

1. Barbusiński K. (2013). *Zaawansowane utlenianie w procesach oczyszczania wybranych ścieków przemysłowych.* Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.
2. Bohdziewicz J., Mielczarek K., Kwarciak-Kozłowska A. (2010). Ciśnieniowe techniki membranowe w oczyszczaniu poprocesowych wód koksowniczych, *Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk 65 (1),* 53-58
3. Catalkaya, E.C., Kargi, F. (2007). Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials 139,* 244–253
4. Chang E-E., Hsing Hao-Jan., Chiang Pen-Chi., Chen Mei-Yin., Shyng Jhieh-Yu. (2008). The chemical and biological characteristics of coke-oven wastewater by ozonation. *Journal of Hazardous Materials 156,* 560-567
5. Ferre-Aracil, J., Valcárcel, Y., Negreira, N., de Alda, M.L., Barceló, D., Cardona, S.C., Navarro-Laboulais, J. (2016). Ozonation of hospital raw wastewaters for cytostatic compounds removal. Kinetic modelling and economic assessment of the process. *Science of The Total Environment 556,* 70–79
6. Hansen, K.M.S., Spiliotopoulou, A., Chhetri, R.K., Escolà Casas, M., Bester, K., Andersen, H.R. (2016). Ozonation for source treatment of pharmaceuticals in hospital wastewater – Ozone lifetime and required ozone dose. *Chemical Engineering Journal 290,* 507–514
7. Jeong, J., Yoon, J. (2005). pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system. *Water Research 39,* 2893–2900
8. Kim, Y.M., Park, D., Lee, D.S., Jung, K.A., Park, J.M. (2009). Sudden failure of biological nitrogen and carbon removal in the full-scale pre-denitrification process treating cokes wastewater. *Bioresource Technology 100,* 4340–4347
9. Kępa U. (2012). Kinetyka utleniania cyjanków za pomocą ozonowania, Inżynieria i Ochrona Środowiska, *Inżynieria i Ochrona Środowiska, tom 15, nr 3,* 265-275
10. Krzywicka, A. (2014a) Wybrane metody pogłębionego utleniania wykorzystujące promieniowanie ultrafioletowe. *Dokonania Młodych Naukowców 2,* 310–314
11. Krzywicka, A. (2014b). *Ultradźwięki w oczyszczaniu ścieków,* Materiały Konferencyjne, Materiały Konferencyjne Nr 6. Presented at the Innowacje w Procesach Produkcyjnych, Technologicznych i Bezpieczeństwie. XXXVIII Studencka Sesja Naukowa, Częstochowa: Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów Politechniki Częstochowskiej, 80–83

12. Kwarciak-Kozłowska A., Krzywicka A. (2015a). Effect of ultrasonic field to increase the biodegradability of coke processing wastewater. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska 17 (3)*, 133—142
13. Kwarciak-Kozłowska A., Krzywicka A., Gałwa-Widera M. (2015b), Wspomaganie procesu Fentona polem ultradźwiękowym w oczyszczaniu ścieków koksowniczych. *Przemysł Chemiczny nr 94,* 1527-1529
14. Li, Y.M., Gu, G.W., Zhao, J.F., Yu, H.Q., Qiu, Y.L., Peng, Y.Z. (2003). Treatment of coke-plant wastewater by biofilm systems for removal of organic compounds and nitrogen. *Chemosphere 52*, 997–1005
15. Liu, Y., Jiang, J., Ma, J., Yang, Y., Luo, C., Huangfu, X., Guo, Z. (2015). Role of the propagation reactions on the hydroxyl radical formation in ozonation and peroxone (ozone/hydrogen peroxide) processes. *Water Research 68*, 750–758.
16. Mielczarek K., Bohdziewicz J., Kwarciak-Kozłowska A. (2009). Membrany polisulfonowe w oczyszczaniu ścieków koksowniczych. *Proceedings of ECOpole 3 (1)*, 185-190.
17. Rice R.G. (1997). Application of Ozone for Industrial Wastewater Treatment – a Review. *Ozone Science and Engeenering, International Ozone Association*, USA, 477-515
18. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 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. 2014 poz. 1800.)
19. Suslick, K.S. (1989). The chemical effects of ultrasound. *Scientific American 2*, 80–86.
20. Xu, X., Shi, H., Wang, D. (2005). Ozonation with ultrasonic enhancement of p-nitrophenol wastewater. *J Zhejiang Univ Sci B 6*, 319–323
21. Zarzycki R. (2002). *Zaawansowane technik utleniania w ochronie środowiska*. Łódź: Wydawnictwo PAN.

The use of ozonation process in coke wastewater treatment

Abstract

The paper presents presents the possibility of using the ozonation process in coke wastewater treatment. The wastewater produced during processing of coke was initially pre-treated mechanically in order to remove solid impurities, oils and tar substances. The raw wastewater was characterized by the phenolic odor, brown color and alkaline pH (pH 9.2). The COD value of raw wastewater was 8100 mg/dm^3 and the value of BOD was very low (180mg/dm^3). A high concentration of total nitrogen (2420 mg/dm^3) and TOC (2240 mg/dm^3) was also noted.

The study was conducted in three stages. In the first stage, coking wastewater was treated only by ozone, the dose of which varied from 10 mg/dm^3 to 40 mg/dm^3. The effect of pH during ozonation process was determined on TOC removal efficiency. For all of the pH values (pH=3.5, pH= 7, pH=8.5 and pH=11.5) the TOC removal rate constant was determined. In the second stage, the rate OH radicals generation was accelerated by the addition of hydrogen peroxide to the reactor. The ratio by weight of COD: H_2O_2 was 1:2.5, 1:5, 1:10 and 1:20. In the last stage of the study, we attempted to assist the ozonation process with ultrasonic field. The sonication time was 8 minutes and the amplitude was 61.5 μm.

It was found that the ozonation process is the most effective at alkaline pH (8.5). The TOC removal efficiency was 34% (1470 mg/dm^3) after 60 minutes of ozonation. The best results of oxidation of pollutants measured as COD and TOC removal were observed when the dose of ozone was 30 mg/dm^3.The combination of sonication and ozonation has resulted in a reduction of COD and TOC values by 1000 mg/dm^3 and 300 mg/dm^3, respectively, in comparison to ozonation process alone. It was found that the most effective process in coke wastewater treatment is the combination of ozonation with hydrogen peroxide addition (COD:H_2O_2=1:10). The COD, TOC and BOD value were 54%, 35% and 20% lower, respectively, in comparison to ozonation process conducted alone.

Słowa kluczowe:
ścieki koksownicze, ozonowanie, zaawansowane metody utleniania

Keywords:
Coke wastewater, ozonation, advanced oxidation process

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 74–85

Badanie rozkładu stężeń wybranych WWA we frakcjach cząstek drobnych emitowanych z silników pojazdów samochodowych

Małgorzata Szewczyńska[1)], Małgorzata Pośniak[1)], Joanna Dąbrowska[2)], Krystyna Pyrzyńska[2)]
[1)]Centralny Instytut Ochrony Pracy-PIB
[2)]Uniwersytet Warszawski

1. Wstęp

W powietrzu atmosferycznym, a także w powietrzu otaczającym człowieka w pomieszczeniach pracy oraz życia są substancje zanieczyszczające oraz pył zawieszony z zaadsorbowanymi na nim niebezpiecznymi związkami chemicznymi (Mainka i inn. 2015), które mogą wywoływać negatywny wpływ na zdrowie człowieka. Jednym z istotnych źródeł niebezpiecznych dla zdrowia czynników są spaliny silników Diesla, czyli mieszaniny związków chemicznych powstające w wyniku niedoskonałego spalania oleju napędowego i silnikowego, a także zawartych w nich modyfikatorów i zanieczyszczeń. Te niepożądane produkty spalania wydzielają się do atmosfery w postaci cząstek stałych o różnych wymiarach i kształcie jak również w postaci gazów i par.

Emisja spalin z silników w ciągu ostatnich lat znacznie się zmieniła ze względu na nowe rodzaje paliw, nowe ulepszone modele silnika i nowe technologie kontroli emisji. Wciąż jednak spaliny silnika to mieszanina substancji w różnych stanach skupienia. Znaczna część to substancje w gazowym stanie skupienia, ale są również substancje ciekłe i stałe, pochodzące z niecałkowitego spalania paliwa i oleju silnikowego. Ekstrakt z organicznej części cząstek stałych zawiera głównie niespalone węglowodory, które również znajdują się pierwotnie w paliwie – oleju napędowym. Organiczna część frakcji rozpuszczalnej składa się, z fazy

aromatycznej pochodzących miedzy innymi z niespalonych węglowodorów (benzen, toluen, styren, ksyleny) raz z fazy parafinowej, kwasowej (krezol, kwas benzoesowy), zasadowej (pirydyna, anilina). Pozostałe składniki zaadsorbowane na węglu to miedzy innymi rozpuszczalne w wodzie siarczany, azotany, metale (Chao He i in. 2011).

Cząstki stałe o wymiarach 0,1 ÷ 0,5 μm łatwo wchłaniają się do organizmu i kumulują w pęcherzykach płucnych. Mogą w nich pozostawać przez kilkaset dni, co prowadzi do chronicznych zaburzeń w układzie oddechowym, a także potencjalnie działa rakotwórczo (Raghu i in. 2011, Villeneuve i in. 2011, Makoto i in. 2011). W warunkach narażenia ostrego spaliny wywołują podrażnienie błon śluzowych oczu i górnych dróg oddechowych, bóle oraz zawroty głowy, zmęczenie i nudności. Wciąż istnieje wiele obaw związanych z emisją do powietrza pyłu zawieszonego (PM), w tym również pyłu z silników Diesla (Katoshevski i in. 2010, Kizu i in 2013). Ponieważ wielkość aerodynamiczna cząstek wpływa na przedostawanie się i kumulowanie ich w organizmie (Kizu i in 2003) ważne jest poznanie ich składu ilościowego i jakościowego oraz poznanie rozkładu substancji w poszczególnych frakcjach. Te informacje mogą pomóc w ocenie potencjalnego zagrożenia zdrowia wskutek wdychania cząstek emitowanego z różnych źródeł do środowiska. Dlatego też są wciąż przedmiotem wielu badań, które prowadzą między innymi do redukcji zanieczyszczeń (Hwang & Hopke 2007).

Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC) sklasyfikowała cząstki spalin z silników Diesla do grupy 1 czyli substancji rakotwórczych dla człowieka. Spaliny z silników Diesla, mogą być przyczyną występowania alergii układu oddechowego, ponadto zwiększają ryzyko choroby płuc i astmy (López-Veneroni 2009). Pojazdy z silnikiem diesla przyczyniają się do wzrostu emisji cząstek stałych w powietrzu (Alföldy i in. 2009, Harley 2009), ale nie są do końca znane skutki zdrowotne ich oddziaływania (Oanh i in 2010). Z danych literaturowych wynika również, że emisja spalin stanowi jedno z głównych źródeł wzrostu liczby cząstek w środowiskach miejskich (Vu i in. 2015).

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) są szeroko rozpowszechnione jako zanieczyszczenie środowiska, a emisja zanieczyszczeń motoryzacyjnych od dawna uznana jest za najważniejsze źródło antropogenicznych WWA w powietrzu miejskim (Tobiszewski & Namieśnik 2012, Kozielska 2015). WWA w postaci gazowej oraz za-

adsorbowane na cząstkach stałych mogą być transportowane na duże odległości i przeniesione do innych mediów środowiskowych, takich jak gleba, woda i rośliny. Ze względu na działanie rakotwórcze i zdolność do adsorbowania się na cząstkach stałych związki te stanowią poważne zagrożenie dla zdrowia i środowiska, szczególnie w przypadku adsorbowania się na cząstkach o średnicy aerodynamicznej <0,25μm, a więc takich które emitowane są z silników Diesla (Szewczyńska i in. 2013) i które ze względu na swój rozmiar łatwo przenikaj do pęcherzyków płucnych.

2. Materiały i metody

2.1. Odczynniki i materiały

W badaniach wykorzystano: acetonitryl, aceton, toluen, heksan, dichlorometan, metanol, cykloheksan firmy J.T. Baker (U.S.A); Woda MilliQ; stosowano paliwo olej napędowy Verva (ze stacji Koncernu Orlen, Polska) Ultimate (ze stacji BP) raz Gold (ze stacji Statoil) oraz benzyny bezołowiowej 95 (ze stacji Orlen, BP i Statoil); Zestaw certyfikowanych wzorców wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) EPA 610 Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix 100-2000 μg/ml MEOH:CH_2Cl_2(1:1).

Do pobierania próbek spalin stosowano filtry aluminowe o średnicy 25 mm firmy SKC, USA umieszczone w impaktorze niskociśnieniowego impaktora kaskadowego ELPI (Dekati, Finlandia). ELPI połączony był z pompą olejową o szybkości pobierania 30 l min^{-1}, system rozcieńczana spalin Dekati Diluter i prężarka powietrza z osuszaczem.

2.2. Miejsce i warunki pobierania próbek

Próbki cząstek drobnych frakcji stałej spalin diesla pobierano na modelowym stanowisku do wytwarzania i badania spalin. Stanowisko składało się z silnika wysokoprężnego Diesla TDI z Volkswagen z 2007 r. (z samochodu Skoda Fabia) pojemności skokowej 2.0 L mocy 130 kW i obrotach 1400 rpm oraz benzynowego czterocylindrowego 1.4 L o mocy 55kW z 2009 r oraz aparatury badawczo-pomiarowej (niskociśnieniowy impaktor kaskadowy-ELPI, system rozcieńczania spalin - Dekati Diluter, osuszacz powietrza, sprężarka powietrza), która podłączona była przewodami teflonowymi do rury wydechowej silnika. Rura wyde-

chowa była wyprowadzona na zewnątrz garażu. Silniki pracowały bez obciążenia na biegu jałowym. Spaliny silnika benzynowego nie były rozcieńczane jak w przypadku spalin Diesla.

Układu ELPI z impaktorem pobierał próbki spalin o temperaturze poniżej 52∘C przez 5 dni, przez 4-5 godzin, przy szybkości przepływu 30 l min^{-1}. ELPI jest urządzeniem do pomiaru rozkładu wielkości cząstek zakresie od 7 nm - 10 µm. Filtry umieszczane w impaktorze ważono przed i po zebraniu cząstek spalin. Przed każdym ważeniem filtry były przechowywane w eksykatorze przez 10 godzin w celu usunięcia wilgoci. Próbki przed analizą przechowywano w lodówce w 4∘C nie dłużej niż 7 dni.

2.3 Warunki ekstrakcji i analizy WWA

Po pobraniu spalin, filtry z impaktora zbierające frakcję cząstek drobnych poniżej 0,4 µm ważono, a następnie ekstrahowano 10 ml dichlorometanu w łaźni ultradźwiękowej z lodem przez 60 min. Ekstrakty z filtrów odparowywano do sucha w atmosferze azotu, suchą pozostałość rozpuszczano w 1 ml acetonitrylu i poddawano analizie chromatograficznej. Analizę WWA metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją fluorymetryczną (HPLC/FL) prowadzono w układzie faz odwróconych, z zastosowaniem kolumny analitycznej Pinnacle II PAH dł. 15 cm, śr. wew. 3,2 mm o uziarnieniu złoża 4,6 µm pracującej w temperaturze 25°C. Analizę prowadzono zgodnie z warunkami opisanych w literaturze (Szewczyńska i in. 2013).

3. Wyniki i omówienie

Zastosowanie w badaniach systemu ELPI umożliwiło pomiar wielkość cząstek w czasie rzeczywistym i określenie rozkładu wielkości cząstek występujących w spalinach i dało możliwość analizy chemicznej zebranego aerozolu w celu określenia stężeń wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zaadsorbowanych na cząstkach drobnych spalin.

Prowadzone wcześniejsze badania (Szewczyńska i in. 2013) wykazały, że w spalinach z silnika Diesla emitowane są głównie cząstki o średnicy < 0,25 µm. W związku z tym za pomocą ELPI rozdzielano frakcje o średnicy aerodynamicznej od 0,4 do 0,03 µm w celu określenia stężeń WWA. Analizowano rozkład stężeń WWA na cząstkach drobnych

emitowanych ze spalin diesla i silnika benzynowego pracujących na paliwach pochodzących z różnych stacji.

Pomiary cząstek w czasie rzeczywistym rejestrowane dla spalin z silnika benzynowego wskazują na znaczną redukcję wszystkich obserwowanych parametrów w porównaniu z parametrami dla silnika Diesla (Tabela 1). Obserwowane wartości rozkładów stężeń liczbowych, wymiarowych, powierzchniowych, objętościowych i masowych dla spalin z silnika benzynowego stanowią odpowiednio 0,93; 0,75; 0,89; 2,05 oraz 1,38 % wartości rejestrowanych dla spalin Diesla.

Table 1. Zestawienie średnich wartości rozkładów rzeczywistych cząstek spalin Diesla i silnika benzynowego
Table 1. A comparison of the distributions of actual diesel exhaust and the petrol engine particles

Parametr średnich wartości rozkładów rzeczywistych cząstek spalin	Diesel (n=3)	Benzyna (n=3)
Natężenie prądu, [fA]	571656	3934
Stężenie liczbowe, [1 cm^{-3}]	4983880	46184
Stężenie wymiarowe, [µm cm^{-3}]	211983	1600
Stężenie powierzchniowe, [μm^2 cm^{-3}]	54193	483
Stężenie objętościowe, [$\mu m^3 cm^{-3}$]	2112	43
Stężenie masowe,[mg m^{-3}]	2,11	0,03

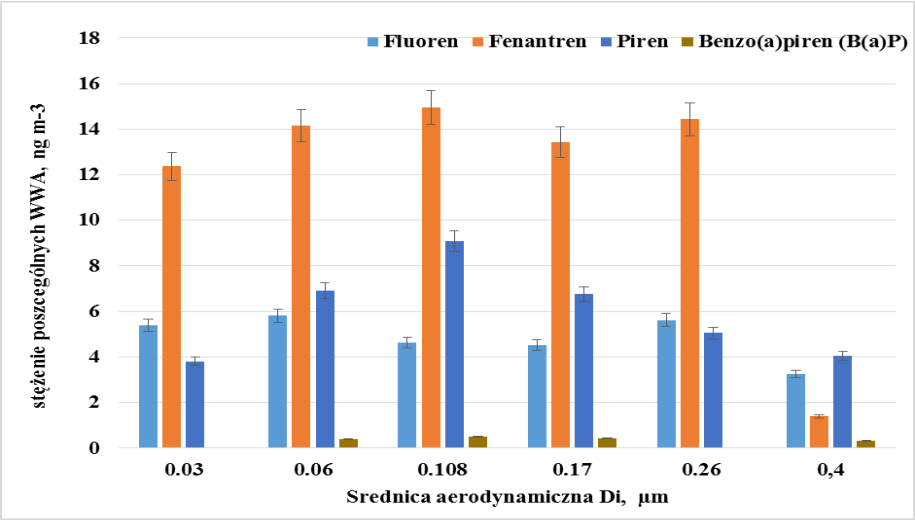
Zakres stężeń WWA jakie oznaczano w poszczególnych frakcjach cząstek ultradrobnych spalin z silnika Diesla i benzynowego w zależności od stosowanego paliwa przedstawiono w Tabeli 2.

Obliczone średnie stężenia WWA zaadsorbowanych na cząstkach drobnych dla emitowanych z badanych silników wykazują ok. 10 krotne obniżenie emisji badanych związków do powietrza w przypadku pracy silnika benzynowego w stosunku do Diesla.

W cząstkach drobnych emitowanych ze spalin silnika Diesla oznaczano głównie 4 WWA: fluoren, fenantren piren i benzo(a)piren. Przykładowy rozkład zidentyfikowanych WWA w poszczególnych frakcjach cząstek drobnych emitowanych ze spalin silnika Diesla pracującego na paliwie Verwa przedstawiono na rys.1.

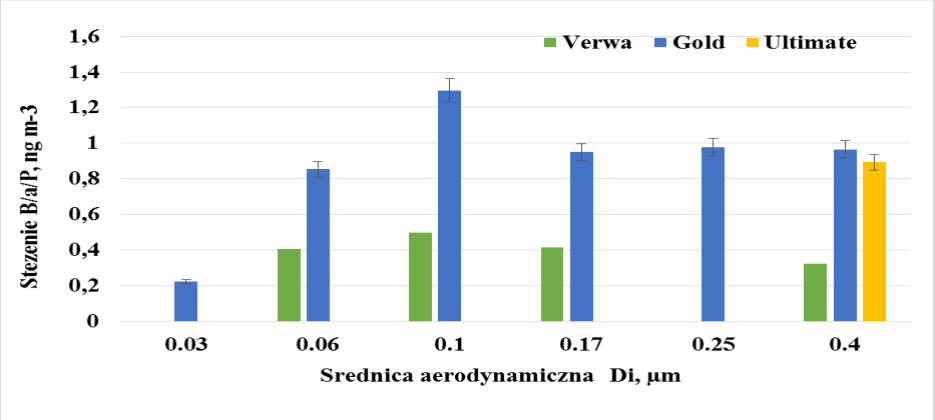
Tabela 2. Zakresy stężeń WWA w poszczególnych frakcjach ultradrobnych cząstek w spalinach z silnika Diesla i benzynowego w zależności od stosowanego paliwa
Table 2. The ranges of concentrations of PAH in the individual fractions of ultra-fine particles of the exhaust gas from a diesel and gasoline engine, depending on the fuel used

Średnica aerodynamiczna cząstek D50%, µm	0,03	0,06	0,1	0,17	0,25	0,4
Zakresy stężeń WWA w spalinach silnika benzynowego, [ng m^{-3}]						
min	-	0,6	0,57	1,1	1,37	2,5
max	-	0,7	1,7	3,5	8,7	11,4
Zakresy stężeń WWA w spalinach silnika Diesla, [ng m^{-3}]						
min	1,5	7,3	9,8	13,5	8,9	7,5
max	21,6	27,3	29,2	35,2	25,1	9,0



Rys.1. Przykładowy rozkład stężeń zidentyfikowanych WWA w poszczególnych frakcjach cząstek drobnych emitowanych w spalinach z silnika Diesla (paliwo Verva)
Fig 1. An example of the distribution of PAHs identified in fine particles emitted in the exhaust of diesel (Verva fuel)

Przykładowy rozkład stężeń związku referencyjnego - benzo(a)pirenu we frakcjach cząstek drobnych emitowanych ze spalin Diesla przedstawiono na rys. 2.

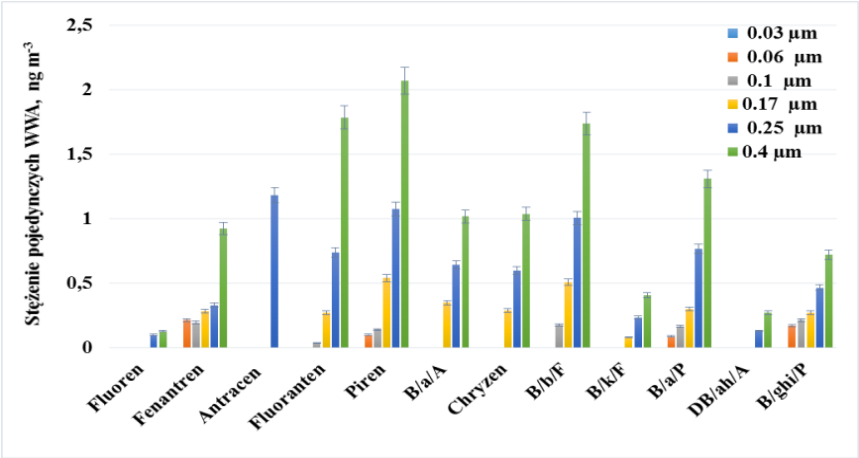


Rys. 2. Przykładowy rozkład stężeń benzo(a)pirenu w poszczególnych frakcjach cząstek drobnych emitowanych w spalinach z silnika Diesla
Fig. 2. Distribution of concentrations of benzo(a)pyrene in fine particles emitted from diesel engine

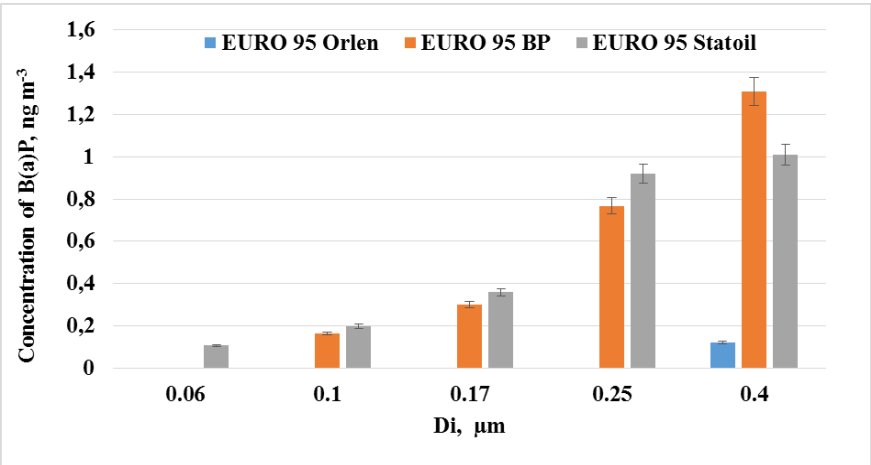
Benzo(a)piren w cząstkach drobnych emitowanych ze spalin silnika Diesla był na poziomie od 0,2 do 1,3 ng m^{-3} we frakcji o średnicy aerodynamicznej odpowiednio 0,03 i 0,11 µm dla paliwa Gold i na poziomie 0,4 do 0,9 ng m^{-3} we frakcji o średnicy aerodynamicznej odpowiednio 0,06 i 0,17 µm dla paliwa Verwa (rys. 2). Największe sumaryczne stężenie WWA w zakresie od 21 do 35 ng m^{-3} oznaczono we frakcjach poniżej 0.17 µm cząstek drobnych emitowanych ze spalin silnika Diesla. W przypadku analizy WWA we zebranych frakcjach cząstek drobnych emitowanych ze spalin silników benzynowych oznaczono 12 WWA we frakcji: 0,26 µm i 9 WWA we frakcji 0,17 µm. Przykładowy rozkład stężeń WWA oznaczonych w poszczególnych frakcjach spalin silnika benzynowego przedstawiono na rys. 3. Związek referencyjny – benz(a)piren był zidentyfikowany w czterech frakcjach poniżej 0,4 µm. Stężenie B(a)P było w zakresie od 0,1 ng m^{-3} dla frakcji o średnicy aerodynamicznej 0,06 µm do 0,92 ng m^{-3} dla frakcji 0,25 µm.

Związek referencyjny – benz(a)piren był zidentyfikowany w czterech frakcjach poniżej 0,4 µm. Stężenie B(a)P było w zakresie od

0,1 ng m^{-3} (na poziomie granicy wykrywalności) dla frakcji o średnicy aerodynamicznej 0,06 µm do 1,3 ng m^{-3} dla frakcji 0,4 ng m^{-3} (rys.4).



Rys. 3. Przykładowy rozkład stężeń zidentyfikowanych WWA w poszczególnych frakcjach cząstek drobnych emitowanych ze spalin silnika benzynowego (benzyna EURO 95 z BP)
Fig. 3. An example of the distribution of PAHs identified at different levels of filtration for a gasoline engine (fuel from BP petrol station).



Rys. 4. Przykładowy rozkład stężeń benzo(a)pirenu w poszczególnych frakcjach cząstek drobnych emitowanych w spalinach z silnika benzynowego
Fig. 4. Distribution of concentrations of benzo(a)pyrene in fine particles emitted from a gasoline engine

4. Podsumowanie i wnioski

Zastosowanie elektrycznego impaktora niskociśnieniowego (ELPI) pozwoliło na pomiar rozkładu cząstek stałych emitowanych w spalinach silnika Diesla i benzynowego w czasie rzeczywistym. Jednocześnie przez zastosowanie kilkudniowego cyklu pobierania cząstek stałych możliwe było wykonanie analizy chemicznej rozdzielonych frakcji cząstek drobnych i określenia rozkładu stężeń WWA. Pomiary wykazały że cząstki drobne frakcji poniżej 0,4 µm są emitowane do środowiska w wyniku emisji spalin zarówno z silnika Diesla jak i w zredukowanym stopniu z silnika benzynowego.

Oznaczenie składu chemicznego cząstek drobnych emitowanych ze spalin silników jest istotne ze względu na zanieczyszczenie środowiska naturalnego i środowiska życia. Cząstki drobne i zaadsorbowane na nich substancje chemiczne jak rakotwórcze WWA mają istotne znaczenie i mogą negatywnie wpływać na zdrowie człowieka ze względu na miejsce kumulowania się w organizmie, o czym wspominano we wstępie pracy. Przeprowadzone badania wykazał, że oprócz silników diesla, również silniki benzynowe mogą być potencjalnym źródłem zanieczyszczenia środowiska cząstkami ultra drobnymi. W wyniku badań nie zaobserwowano tendencji poszczególnych związków z grupy WWA do adsorbowania się tylko na pojedynczych frakcjach cząstek drobnych o określonych rozmiarach.

5. Podziękowanie

Praca przygotowana została na podstawie wyników uzyskanych w ramach III etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy" dofinansowanego w latach 2014-2016 w zakresie badań naukowych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy-Państwowy Instytut Badawczy

Spis literatury

1. Alföldy, B., Giechaskiel, B., Hofmann, W., Drossinos, Y. (2009). Size-distribution dependent lung deposition of diesel exhaust particles. *Journal of Aerosol Science, 40,* 652-663.

2. Chao He , Yunshan Ge, Chaochen Ma, Jianwei Tan, Zhihua Liu, Chu Wang, Linxiao Yu, Yan Ding. (2011). *Emission characteristics of a heavy-duty diesel engine at simulated high altitudes*. *Science of the Total Environment, 409,* 3138–3143.
3. Harley, R.A. (2009). *On-road Measurement of Light-duty Gasoline and Heavy-duty Diesel Vehicle Emission*. California Air Resources Board (CARB) and the California Environmental Protection Agency, CA, USA.
4. Hwang, I., Hopke, P.K. (2007). Estimation of source apportionment and potential source locations of PM2.5 at a west coastal IMPROVE site. *Atmospheric Environment, 41,* 506-518.
5. Kam, W., Liacos, J.W., Schauer, J.J., Delfino, R.J., Sioutas, C., (2012) Size-segregated composition of particulate matter (PM) in major roadways and surface streets. *Atmospheric Environment, 55,* 90-97.
6. Katoshevski, D., Ruzal, M., Shakked, T., Sher, E. (2010). Particle grouping, a new method for reducing emission of submicron particles from diesel engines. *Fuel, 89,* 2411–2416.
7. Kelly, F.J., Fussell, J.C. (2012). Size, source and chemical composition as determinates of toxicity attributable to ambient particulate matter. *Atmospheric Environment 60,* 504-526.
8. Kizu, R., Okamura, K., Toriba, A., Mizokami, A., Burnstein, K.L., Klinge, C.M., Hayakawa, K. (2003). Antiandrogenic activities of diesel exhaust particle extracts in PC3/AR human prostate carcinoma cells. *Toxicological Science, 76,* 299-309.
9. Kozielska B. (2015) *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne zawarte w pyłach zanieczyszczających środowisko,* Monografia, Wydanie I
10. Mainka A., Zajusz-Zubek E., Kozielska B., Brągoszewska E. (2015). Badanie zanieczyszczeń powietrza oddziałujących na dzieci w przedszkolu miejskim zlokalizowanym przy drodze o dużym natężeniu ruchu. *Inżynieria i Ochrona Środowiska, 18 (1),* 119-133
11. Oanh, N.T.K., Thiansathit, W., Bond, T.C., Subramanian, R., Winijkul, E., Paw-Armart, I. (2010). Compositional characterization of PM2.5 emitted from in-use diesel vehicles. *Atmospheric Environment, 44,* 15-22.
12. López-Veneroni, D. (2009). The stable carbon isotope composition of PM2.5 and PM10 in Mexico City Metropolitan Area air. *Atmospheric Environment, 43,* 4491-4502.
13. Makoto, E., Masato, N., Masao, H., Haruhisa, K. (2013*).* Developmental toxicity of diesel exhaust: A review of studies in experimental animals Review Article. *Reproductive Toxicology, 42,* 1-17.

14. Raghu, B., Rajasekhar, B. (2011). *Emissions of particulate-bound elements from stationary diesel engine: Characterization and risk assessment*. *Atmospheric Environment, 45,* 5273-5281.
15. Szewczyńska M., Pośniak M., Dobrzyńska E. (2013). Study on Individual PAHs Content in Ultrafine Particles from Solid Fractions of Diesel and Biodiesel Exhaust Fumes. e-*Journal of Chemistry, Article ID 528471*, 10 pages http://dx.doi.org/10.1155/2013/528471
16. Tervahattu, H., Kupiainen, K.J., Raisanen, M., Makela, T., Hillamo, R. (2006). Generation of urban road dust from anti-skid and asphalt concrete aggregates. *Journal of Hazardous Materials, 132,* 39-46.
17. Tobiszewski, M., Namieśnik, J. (2012). PAH diagnostics ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution, 162,* 110-119.
18. Thorpe, A.J., Harrison, R.M., Boulter, P.G., McCrae, I.S. (2007). Estimation of particle resuspension source strength on a major London Road. *Atmospheric Environment, 41,* 8007-8020.
19. Villeneuve, P.J., Parent, M.É., Sahni, V., Johnson, K.C. (2011). Occupational exposure to diesel and gasoline emissions and lung cancer in Canadian men. *Environmental Research, 111 (5),* 727-735.
20. Vu, T.V., Delgado-Saborit, J.M., Harrison, R.M., (2015). Review: Particle number size distributions from seven major sources and implications for source apportionment studies. *Atmospheric Environmental, 122,* 114-132.

The distributin of concentrations carcinogenic substances in fractions of fine particles emitted during the operation of motor vehicles

Abstract

Particulate matter and chemical substances adsorbed by it, such as carcinogenic PAHs, are of massive significance and may negatively impact human health due to the place where they accumulate within the human body, as mentioned in the introduction. The conducted studies have indicated that in addition to diesel engines, also petrol engines may be a potential source of environmental pollution with ultra-fine particles.

The text presents the results of the study of carcinogenic substances (PAH) in particulate matter emitted in the exhaust gases of diesel and petrol engines. An Electric Low Pressure Impactor (ELPI) was used to measure the size of particulate matter in real time and to establish the distribution of particulate matter size present in the exhaust gases. Also using the ELPI,

fractions smaller than 0.25 μm were separated and then, in order to establish PAH concentrations, the material collected on the impactor level filters cutting off the 0.4–0.03 μm fractions was analysed. The observed numerical, dimensional, surface, volume and mass concentration distribution values for the exhaust gases from a petrol engine corresponded to, respectively, 0.93; 0.75; 0.89; 2.05; and 1.38% of the values recorded for diesel exhaust gases. The calculated average PAH concentrations adsorbed on small fractions for emissions from the tested engines also indicated a reduction of emissions of tested compounds in the case of petrol engine operation. The largest total PAH concentration, i.e. 35 ng m^{-3}, was marked in fractions smaller than 0.1 μm of fine particulate matter emitted in diesel engine exhaust, whereas in the case of a petrol engine, it amounted to 11 ng m^{-3} and was marked in the 0.4 μm fraction.

Benzo(a)pyrene was at a maximum concentration of 1.3 ng m^{-3} in the fine particulate matter fraction with the aerodynamic diameter of 0.1 μm in the diesel engine exhaust gases and respectively in the 0.4 μm fraction in the petrol engine exhaust gases. Measurements have indicated that the particulate matter in fraction below 0.4 μm is emitted into the environment by the emissions from diesel engine exhaust and, to a lesser degree, also from petrol engine exhaust.

The studies have not indicated the tendency of individual PAH compounds to be adsorbed only on single fractions of particulate matter with specific dimensions.

Słowa kluczowe:
Substancje rakotwórcze, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), rozkład cząstek drobnych, spaliny Diesla, spaliny z benzyny

Keywords:
carcinogenic substances, polyaromatic hydrocarbons, particle size distribution; motor vehicles, Diesel exhaust, gasoline exhaust

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 86–99

Charakterystyka mikroorganizmów biofilmów pochodzących z punktów czerpalnych wody do picia

Izabela Biedroń[1],
Teodora M. Traczewska[2], *Grażyna Płaza*[1]
[1] *Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych,*
[2] *Politechnika Wrocławska*

1. Wstęp

Sieć wodociągową zawiera mikroorganizmy zarówno swobodnie pływające jak i osiadłe na powierzchniach ciał stałych. Błona biologiczna nie tworzy jednorodnej warstwy na wewnętrznych powierzchniach rur (Paris i in., 2009). Jest ona stosunkowo cienka oraz nierównomierna (Abe i in., 2012). W zależności od warunków hydraulicznych błona biologiczna może przybierać dwie formy. Przy stałym przepływie wody tworzy warstwę na powierzchni materiałów, natomiast w przypadku stagnacji lub przy bardzo niskich wartościach przepływu wody tworzy przestrzenną strukturę z licznymi kanałami (Boe- Hansen i in., 2002). Biofilm pojawia się w systemach dystrybucji już po kilku tygodniach jej użytkowania, a tempo jego wzrostu zależne jest od charakterystyki danej sieci dystrybucji. Średnio około 76% powierzchni rur jest pokrytych błona biologiczną (Lehtola i in., 2004; Martiny i in., 2005). Czynniki wpływające na rozwój błony biologicznej to, m.in., jakość mikrobiologiczna, temperatura i odczyn wody, warunki hydrauliczne, rodzaj materiałów, z jakich wykonana jest sieć, dostępność składników odżywczych oraz oporność mikroorganizmów na dezynfekcję.

Do tej pory niewiele wiadomo na temat bioróżnorodności mikroorganizmów tworzących błonę biologiczną w systemach dystrybucji wody do picia. Wynika to przede wszystkim z utrudnionym poborem próbek

(czasami wręcz niemożliwym) oraz z faktu, że standardowe badania błony biologicznej ograniczane są do identyfikacji obecności mikroorganizmów potencjalnie patogennych (mikrobiologiczne wskaźniki jakości wody). Błona biologiczna jest w dużej mierze tworzona przez mikroorganizmy autochtoniczne sieci wodociągowej, wśród których rzadko występują organizmy wskaźnikowe. Obserwacje na podstawie laboratoryjnych modeli systemów dystrybucji wody wskazują, że w miarę dojrzewania błony biologicznej, zagęszczenie komórek ulega stabilizacji i wzrasta różnorodność gatunkowa.

Każdy system dystrybucji charakteryzuje się własnym składem gatunkowym mikroorganizmów, dlatego też niemożliwe jest wyciągnięcie ogólnych wniosków odnośnie bioróżnorodności błony biologicznej (Nevel i in., 2013).

Celem pracy było scharakteryzowanie flory bakteryjnej tworzącej błonę biologiczną w sieci wodociągowej miasta Wrocławia oraz dobór metod mikrobiologicznych adekwatnych dla wskazanie gatunków charakteryzujących badany układ.

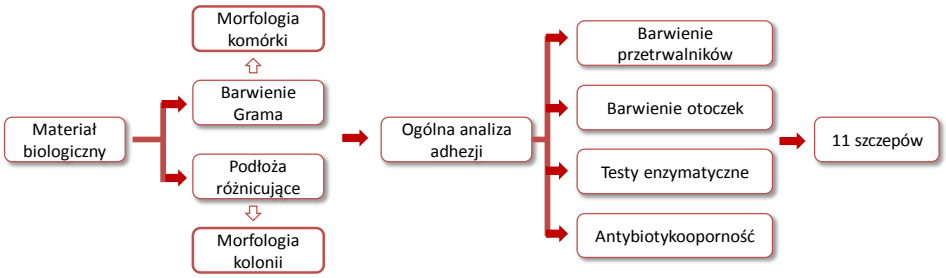
2. Materiał i metody

2.1. Materiał biologiczny

Materiałem badawczym były próbki wymazów błon biologicznych pobranych w 17 wybranych punktach czerpalnych na terenie Wrocławia. Z pobranego materiału wyizolowano metodami hodowlanymi czyste szczepy bakteryjne. W wyniku czego wybrano grupę mikroorganizmów, na której prowadzono dalsze badania. Na rysunku 1 przedstawiono ogólny schemat procesu izolacji i charakterystyki wybranych szczepów bakteryjnych o cechach predysponujących do tworzenia obrostów biologicznych.

2.2. Badanie wrażliwości antybiotykowej metodą dyfuzyjno-krążkową

Wrażliwość badanych szczepów na poszczególne antybiotyki badano metodą dyfuzyjno- krążkową zgodnie z metodyką (Fiebelkorn i in., 2003). Do analiz użyto krążków bibułowych nasączonych antybiotykami firmy Bio-Rad. Płytki z hodowlą bakteryjną oraz naniesionymi krążkami inkubowano w temperaturze 22^0C. Po 48 godzinach zmierzono wielkość strefy zahamowania wzrostu.



Rys. 1. Schemat procesu izolacji i charakterystyki wybranych szczepów
Fig. 1. Scheme of the isolation and characterization of selected strains

Wartości graniczne przyjęto zgodnie z zaleceniem producenta: oporne < 15 mm, średniowrażliwe 16-25 mm, wrażliwe > 25 mm. Stosowano następujące grupy antybiotyków: penicyliny (amoksycylina (25 µg), ampicylina (25 µg)), cefulosporyny (ceftazydym (30 µg), cefalotyna (30 µg), cefuroksym (30 µg)), chinoliny (kwas nalidyksowy (30 µg)), aminoglikozydy (amikacyna (30 µg), doksycylina (30 µg), erytromycyna (30 µg), gentamycyna (30 µg), kanamycyna (30 µg), neomycyna (30 µg), streptomycyna (25 µg), tobramycyna (10 µg)), tetracykliny (tetracyklina (30 µg)), sulfonamidy (trimetoprim (5 µg)), rifampicyny (rifampicyna (30 µg)), inne (chloramfenikol (30 µg), nitrofurantoina (200 µg), novobiocyna (30 µg)).

2.3. Izolacja i charakterystyka chemiczna zewnątrzkomórkowych polimerów (EPS)

Ekstrakcja zewnątrzkomórkowych substancji polimerowych (EPS) wykonano zgodnie z metodą opisaną przez Bala (Bala i in., 2010). W wyizolowanych EPS oznaczono zawartość polisacharydów z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody opracowanej wg. Dubois i Masuko (Dubois i in., 1956, Masuko i in., 2005) Pomiarów dokonywano spektrofotometrycznie przy długości fali 490 nm. Jako wzorca użyto glukozy. Natomiast zawartość protein oznaczono zmodyfikowaną metodą Bradforda (Bradford, 1976; Beech i in., 1998). Pomiarów dokonywano spektrofotometrycznie przy długości fali 595 nm Jako wzorca użyto surowiczą albuminą wołową (BSA).

2.4. Ocena zdolności bakterii do adhezji

Do oznaczenia adhezji zastosowano metodę mikropłytkową z wykorzystaniem fioletu krystalicznego. Zastosowano procedurę opisaną przez Anderssona (Andersson i in., 2009). Mikropłytki inkubowano w temperaturach 4, 22 i 37^0C. Pomiarów dokonywano spektrofotometrycznie przy długości fali 590 nm. Szczepy klasyfikowano do 4 kategorii wg. Zhanga (Zhang i in., 2014):

(1) =Ac- brak zdolności tworzenia błony biologicznej,
(2) Ac<=(2xAc)- słaba zdolność tworzenia błony biologicznej,
(3) (2xAc)<=(4xAc)- średnia zdolność tworzenia błony biologicznej,
(4) (4xAc)<=- silna zdolność do tworzenia błony biologicznej,
gdzie Ac jest średnią absorbancji próbki negatywnej.

2.5. Ocena aktywności enzymatycznej szczepów metodą ApiZYM

Do oznaczenia aktywność enzymów hydrolitycznych został użyty test paskowy API ZYM (bioMerieux). Jest to półilościowa metoda umożliwiająca ocenę 19 enzymów hydrolitycznych: fosfatazy zasadowej, esteraza C-4, lipazy esterazowej C-8, lipazy C-10, arylamidazy leucynowej, arylamidazy walinowej, arylamidazy cysteinowej, trypsyny, α- chymotrypsyny, kwaśnej fosfatazy, fosfohydrolazy naftolowej AS-BI, α-galaktozydazy, β- galaktozydazy, β- glukuronidazy, α- glukozydazy, β-glukozydazy, N-acetylo- beta- glukozominidazy, α- mannozydazy, α- fukozydazy. Procedurę przeprowadzono zgodnie z instrukcją producenta. Paski ApiZYM inkubowano w temperaturze 22°C.

2.6. Identyfikacja szczepów

Izolacja genomowego DNA z bakterii przeprowadzono z użyciem zestawu Extractme DNA bacteria (DNA-Gdańsk), wg dostarczonego protokołu. Amplifikacja produktu w rejonie genu kodującego podjednostkę rybosomalną 16S przeprowadzono z wykorzystaniem odczynników do reakcji PCR. Mieszanina reakcyjna miała objętość 50 µl i zawierała: DNA- 30ng/µl, 5 µl 2mM 10×buforu reakcyjnego, 2,5 mM dNTP, po 10 pM każdego startera, 0,25 U polimerazy. Wykorzystano startery o sekwencjach:

27F 5′-CACCAGAGTTTGATCA/CTGGCTCAG-3’,
1492R 5′-GGC/TTACCTTGTTACGACTT-3′.

Mieszaniny po reakcji PCR zostały rozdzielone elektroforetycznie w 1,5% żelu agarozowym w celu kontroli jakości amplifikowanych produktów. Produkty PCR zostały wycięte z żelu i oczyszczone z wykorzystaniem zestawu EXTRACTME DNA GEL-OUT, a ich czystości sprawdzone za pomocą elektroforezy w 1,5% żelu agarozowym (40 minut, 90V) zawierającym 5 µl bromku etydyny (0,5 µl/ml) (Moss i in., 2006). Produkty PCR zostały zsekwencjonowane przy użyciu 3730 XL DNA Analyzer firmy Life Technologies (sekwencjonowanie dwukierunkowe). Wyniki zostały zanalizowane z wykorzystaniem bazy danych NCBI oraz oprogramowania BLAST. Do analizy niektórych sekwencji zostało zastosowane porównanie typu 'alignment' regionu 16S wybranych gatunków z otrzymanymi sekwencjami z wykorzystaniem programu CLC DNA Workbench 6.

3.Wyniki i dyskusja

Selekcja mikroorganizmów wyizolowanych z próbek błony biologicznej opierała się na rozpoznaniu drobnoustrojów o wysokiej zdolności do adhezji oraz charakteryzujących się jednocześnie opornością w stosunku do antybiotyków. Ogółem wyizolowano 1376 szczepów psychrofilnych, 463 mezofilnych oraz 181 szczepów o optimum wzrostowym w temperaturze 26°C. Na podstawie analizy morfologii kolonii oraz komórek (barwienie Grama, wstępna analiza enzymatyczna) wytypowano 178 szczepów, które zostały pogrupowane w 3 zespoły funkcyjne w zależności od optymalnej temperatury wzrostu. W wyniku ostatecznej selekcji wybrano 11 szczepów, z których co najmniej 8 było obecnych w każdym punkcie poborowym. Założono, że są to szczepy wskaźnikowe dla błony biologicznej wrocławskiej sieci wodociągowej.

Wyniki analizy sekwencji 16S rDNA dla 11 szczepów zestawiono w tabeli 1. Tak jak przedstawiono w tabeli 1, na podstawie sekwencji 16S rDNA, trudno było jednoznacznie zakwalifikować wybrane szczepy do określonych gatunków. Uzyskane wyniki potwierdzają, że identyfikacja mikroorganizmów pochodzących z środowisk skrajnych, takich jak biofilm utworzony w sieci wodociągowej, który dodatkowo został poddany czynnikom stresowym jest zadaniem złożonym i trudnym. W celu dokładniejszej identyfikacji takich szczepów należy korzystać z technik

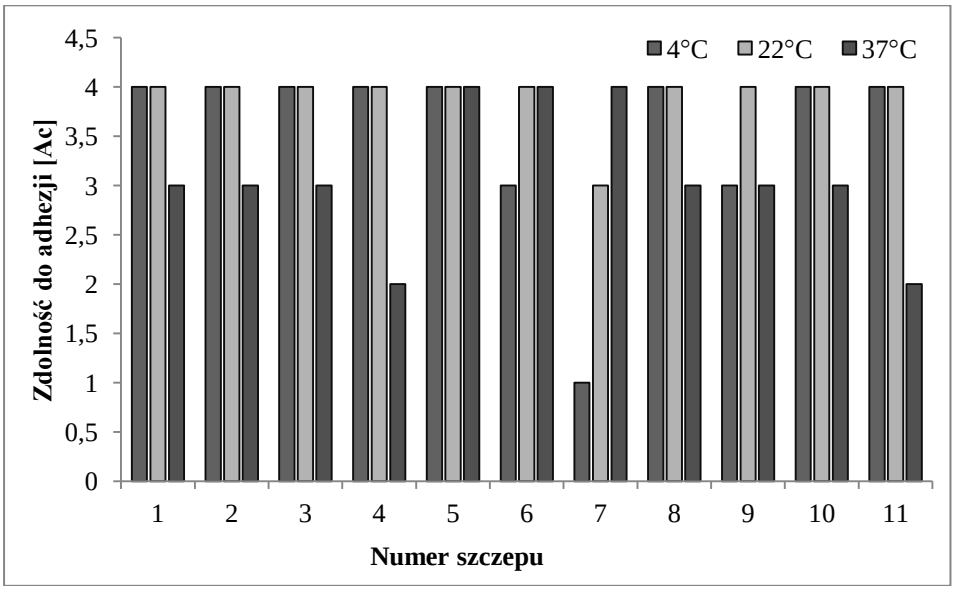
molekularnych wspartych metodami biochemicznymi oraz klasycznymi analizami mikrobiologicznymi.

Tabela1. Identyfikacja szczepów metodą 16S rDNA
Table 1. Strains identification by 16S rDNA

Numer	Gatunek	Prawdopodobieństwo identyfikacji (%)
1	*Advenella incenata*	99
2	*Moraxella osloensis* lub *Enhydrobacter aerosaccus*	98
3	*Kocuria rhizophila* lub *Psychrobacter sp.*	95
4	*Microbacterium oxydans*	97
5	*Bacillus thuringiensis*	96
6	*Advenella incenata*	98
7	rodzaj *Advenella*	99
8	*Micrococcus luteus*	96
9	rodzaj *Micrococcus*	98
10	rodzaj *Micrococcus*	99
11	rodzaj *Pseudomonas*	99

Ocenę adhezji 11 szczepów przeprowadzono w temperaturze 4°C. Uwzględniono w ten sposób możliwość obecności mikroorganizmów autochtonicznych, pochodzących z wody surowej (infiltracyjnej lub podziemnej). W 4°C, 8 z 11 szczepów wykazywało silne zdolność do adhezji, natomiast jeden szczep oznaczony jako 7 (rodzaj *Advenella*) wykazywał w tych warunkach brak zdolności do aktywnego przylegania do podłoża. Analiza adhezji w temperaturze optymalnej dla rozwoju mikroorganizmów psychrofilnych (22°C) wykazała, że 10 szczepów posiadało silne zdolności do przylegania, natomiast wspomniany szczep 7 wykazywał średnie zdolności do tworzenia błony biologicznej. Analiza adhezji w temperaturze sprzyjającej rozwojowi mikroorganizmów mezofilnych (37°C) wykazała, że wśród większości szczepów nastąpiło obniżenie zdolności przylegania do podłoża podczas gdy dla szczepu 7 była to temperatura optymalna dla uruchomienia procesu adhezji. *Bacillus thuringiensis* (szczep 5) wykazał wysoką zdolność do tworzenia biofilmu we wszystkich testowanych temperaturach. Na rysunku 2 przedstawiono zdolności adhezyjne wybranych szczepów bakteryjnych. Simoes i in. (Simoes i in., 2007) uważają, że zdolność do adhezji jest rzeczywistą reakcją mikroorganizmu na wa-

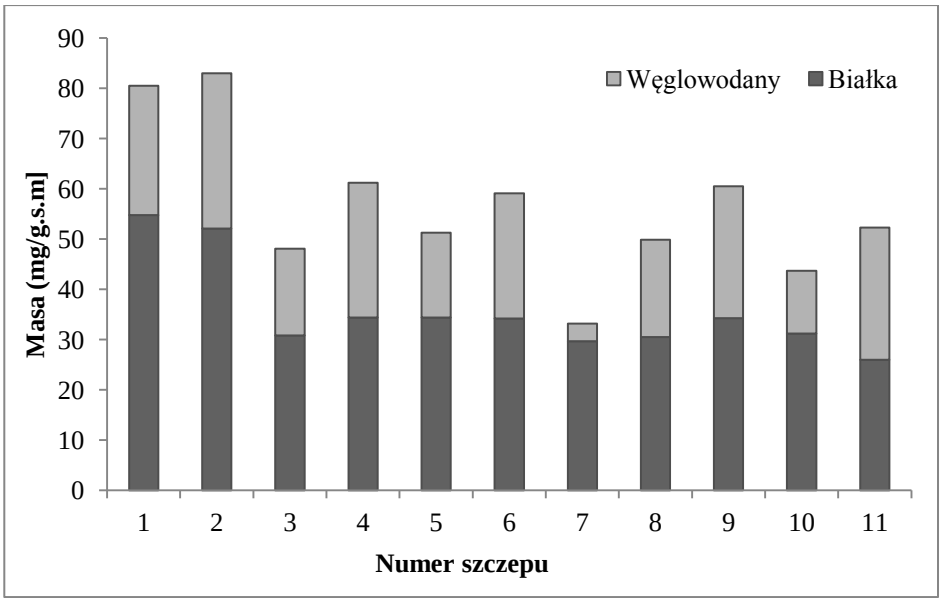
runki panujące w środowisku. Wysokie właściwości adhezyjne są wynikiem nie tylko mechanizmów fizykochemicznych, ale zależą również od obecność wici, fimbrii lub produkcji zewnątrzkomórkowych substancji polimerowych. Autorzy twierdzą, że mikroorganizmy o wysokim powinowactwie do powierzchni mogą odgrywać decydującą rolę w początkowych fazach tworzenia błony biologicznej.



Rys. 2. Analiza zdolności do adhezji wybranych szczepów
Fig. 2. Adhesion of selected strains

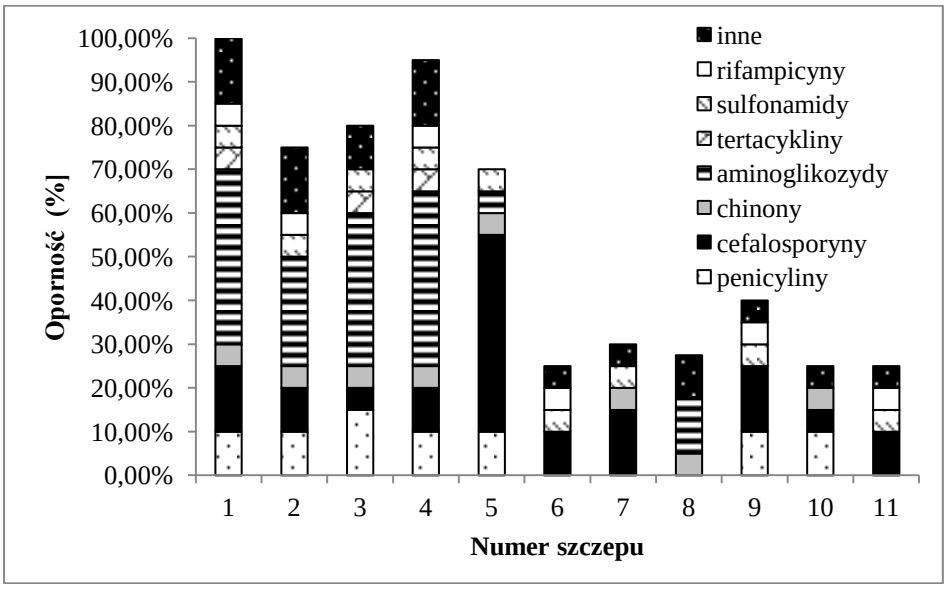
Charakterystyka wyizolowanych ze szczepów zewnątrzkomórkowych polimerów (EPS) wykazała, przewagę związków białkowych (rysunek 3). W przypadku szczepu 7 (rodzaj *Advenella*) EPS charakteryzowały się wysoką zawartością białek (29,7 mg/g.s.m.) w porównaniu do węglowodanów (3,5 mg/g.s.m.), zawartość białek była aż ośmiokrotnie większa niż węglowodanów . W przypadku dwóch szczepów oznaczonych jako 1 (*Advenella incenata*) i 2 (*Moraxella osloensis* lub *Enhydrobacter aerosaccus*) stwierdzono najwyższą zawartość białek w strukturze EPS, kolejno 54,8 i 52,1 mg/g s.m, były to też szczepy, o największej łącznej masie EPS. Natomiast należący do rodzaju *Pseudomonas*

(szczep 11) w strukturze EPS posiadał prawie takie same ilości białek (26 mg/g.s.m.) jak i polisacharydów (26,3 mg/g.s.m.).



Rys. 3. Skład zewnątrzkomórkowych polimerów
Fig. 3. Composition of the extracellular polymers

W badaniach wrażliwości na antybiotyki wykazano, że wyizolowane szczepy wykazywały zróżnicowaną oporność (rysunek 4). Dwa szczepy oznaczone jako 1 (*Advenella incenata*) i 4 (*Microbacterium oxydans*) były oporne na wszystkie antybiotyki z badanych grup (z wyjątkiem cefuroksyny w przypadku szczepu nr 4). Szczep 2 charakteryzował się średnią wrażliwością na związki z grupy aminoglikozydów (amikacyna, doksycylina, gentamycyna) oraz tetracykliny. Najbardziej wrażliwymi szczepami na działanie antybiotyków były szczepy 6 (*Advenella incenata*), 11 (szczep z rodzaju *Pseudomonas*) oraz 10 (szczep z rodzaju *Micrococcus*). Antybiotykiem w stosunku, do którego wszystkie szczepy wykazywały oporność był nitrofuranton. Natomiast 82% (9 szczepów) było opornych na trimetoprim i ceftazydym.



Rys. 4. Analiza antybiotykooporności wybranych szczepów
Fig. 4. Analysis of antibiotic ressistance of the selected strains

W wodzie wodociągowej stwierdza się obecność bakterii opornych na chemioterapeutyki (Pathiak i Gopal, 2008). Armstrong i in. (Armstrong i in., 1981) zauważyli, że mikroorganizmy oporne na antybiotyki, wykazują również oporność na procesy chlorowania. Autor sugeruje również, że stres środowiskowy wywołany procesami dezynfekcji może w efekcie zwiększać oporność bakterii na antybiotyki. Xi i wsp. (2009) w swojej pracy wskazuje na możliwość indukcji chlorem oraz monochloraminą ekspresji białek budujących pompy wielolekowe (multidrug efflux pump) (Xi i in., 2009). Udokumentowano, że mikroorganizmy tworzące obrosty biologiczne są znacznie bardziej oporne na stres środowiska dzięki zmianom genotypu jak i fenotypu, a kluczowa wśród tych adaptacji jest oporność wielolekowa (Maria-Litran i in., 2000). Zdolność do adhezji i jednoczesna oporności na antybiotyki oraz obecność w badanych próbkach, potwierdza pochodzenie 11 wybranych szczepów z błony biologicznej jako form autochtonicznych dla badanego środowiska.

Wyizolowane bakterie charakteryzowały się również zróżnicowaną aktywnością enzymatyczną (tabela 2). Wszystkie badane szczepy wykazały

aktywność fosfohydrolazy naftolowej, natomiast żaden z badanych szczepów nie wykazał aktywności fosfatazy zasadowej, lipazy esterazowej, α- i β- galaktozydazy. Najwyższą aktywność enzymatyczną wykazywał szczep nr 3 (tabela 2). Wyniki wskazują, że pomimo panujących w sieci wodociągowej warunków oligotroficznych i niskiej temperatury, mikroorganizmy zachowują swą aktywność metaboliczną której wyrazem jest stwierdzona aktywność enzymatyczna.

Wyselekcjonowane mikroorganizmy były szczepami wspólnymi dla próbek pobranych z 17 punktów poborowych oraz charakteryzowały się zdolnościami do adhezji oraz opornością na antybiotyki, co może wskazywać, że prezentowane w pracy szczepy mogą być uznane jako wskaźniki tworzenia błony biologicznej wrocławskiej sieci wodociągowej. Uważa się, że mikroorganizmy o wysokim powinowactwie do powierzchni mogą odgrywać decydującą rolę w początkowych fazach tworzenia błony biologicznej. Przypuszcza się, że zwiększona oporność i zdolność do przeżycia w środowisku jest związana z obecnością wzajemnych oddziaływań między różnymi mikroorganizmami oraz zdolnością do tworzenia wielogatunkowych konsorcjów, które mogą być powiązane ze zróżnicowaną aktywnością enzymatyczną. Zróżnicowana aktywność enzymatyczna drobnoustrojów tworzących biofilm może powodować degradację biotyczną materiałów technicznych. Zmiana struktury chemicznej materiału oraz powstawanie metabolitów pośrednich skutkuje zmianami formy chemicznej uwalnianych z podłoża substratów węglowych, które stają się łatwiej przyswajalne dla mikroorganizmów (Traczewska i in., 2014).

Znajomość bioróżnorodności i strategii zachowania mikroorganizmów tworzących biofilm, dostarcza informacji, które mogą być kluczowe dla utrzymania stabilności mikrobiologicznej sieci wodociągowej. Mechanizmy odpowiedzialne za przetrwanie przez drobnoustroje procesów dezynfekcji oraz utworzenie obrostów na wewnętrznych powierzchniach rur są mało znane. Przypuszcza się, że zwiększona oporność i zdolność do przeżycia w środowisku jest związana z wzajemnych oddziaływań między różnymi rodzajami bakterii oraz tworzenia wielogatunkowych konsorcjów (Simoes i in., 2007). Żaden z wyizolowanych szczepów nie należał do gatunków potencjalnie patogennych, co nie wyklucza możliwości przetrwania naniesionych wraz z wodą form patogennych w strukturach błony biologicznej.

Tabela 2. Aktywność enzymatyczna szczepów oznaczona testem ApiZYM
Table 2. Enzyme activities of isolated strains by ApiZYM method

Enzymy	Szczepy										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Fosfataza zasadowa											
Esteraza C-4	+		+	+	+						+
Lipaza esterazowa C-8											
Lipaza C-10							+				
Arylamidaza leucynowa	+	+	+	+	+		+				+
Arylamidaza walinowa			+								
Arylamidaza cysteinowa			+								+
Trypsyna			+								
α- chymotrypsyna			+	+	+		+				+
Kwaśna fosfataza				+	+	+				+	+
Fosfohydrolaza naftolowa AS-BI	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
α-galaktozydaza											
β- galaktozydaza											
β- glukuronidaza					+						
α- glukozydaza			+	+			+	+	+	+	
β- glukozydaza			+			+					
N-acetylo- beta-glukozominidaza				+				+	+		
α- mannozydaza			+								
α- fukozydaza											+
SUMA	3	2	10	7	6	3	5	3	3	3	7

Analiza składu zespołu mikroorganizmów wchodzących w skład biofilmu wskazuje na dominację bakterii należących do Proteobacteria. Poznanie i zrozumienie ekologii mikroorganizmów systemów dystrybucji wody do picia- biofilmu obecnego w sieci wodociągowej umożliwia opracowanie odpowiednich norm bezpieczeństwa. Jest to istotne, ponieważ dojrzała błona biologiczna może stać się rezerwuarem mikroorganizmów potencjalnie patogennych oraz intensyfikować procesy korozji w wyniku reakcji metabolicznych prowadzonych przez drobnoustroje.

Literatura

1. Abe, Y., Skali-Lami, S., Block, J., Francius, G. (2012). Cohesiveness and hydrodynamic properties of young drinking water biofilms. *Water Research, 46,* 1155-1166

2. Andersson, S., Dalhammar, G., Land, C., Rajaro, G. (2009). Characterization of extracellular polymeric substances from denitrifying organism Comamonasdenitrificans. *Applied Microbiology and Biotechnology, 82,* 535-543
3. Armstrong, J., Shigeno, D., Calomiris, J., Seidler R. (1981). Antibiotic-resistant bacteria in drinking water. *Appl. Environ. Microbiol., 42,* 277-283
4. Beech, I., Zinkevich, V., Tapper, R., Gubner, R. (1998). Direct involvement of an extracellular complex produced by a marine sulfate- reducing bacterium in deterioration of steel. *Geomicrobiology Journal, 15,* 121-134
5. Boe-Hansen, R., Albrechtsen, H., Arvin, E., Jorgensen, C. (2002). Dynamics of biofilm formation in model drinking water distribution system. Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA, 51, 399-406
6. Bradford, M. (1976). A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Anal. Biochem., 72,* 28-254
7. Dubois, M., Gilles, K., Hamilton, J., Rebers, P., Smith, F. (1956). Colometric method for determination sugars and related substances. *Analytical Chemistry, 28,* 350- 356
8. Fiebelkorn, K., Crawford, S., McElmeel, M., Jorgensen J. (2003). Practical Disk Diffusion Method for Detection of Inducible Clindamycin Resistance in Staphylococcus aureus and Coagulase-Negative Staphylococci. *Journal of Clinical Microbiology, 44,* 4740-4744.
9. Lehtola, M., Miettinen, K., Keinanen, M., Kekki, T., Laine, O., Hirvonen, A. (2004). Microbiology, chemistry and biofilm development in a pilot drinking water distribution system with copper and plastic pipes. *Water Research, 38,* 3769-3779
10. Maira-Litrán, T., Allison, D., Gilbert P. (2000). Expression of the multiple antibiotic resistance operon (mar) during growth of Escherichia coli as a biofilm. *Journal of Applied Microbiology, 88,* 243–247
11. Martiny, A., Albrechtsten, H., Arvin, E., Molin, S. (2005). Identification of Bacteria in Biofilm and Bulk Water Samples from a Nonchlorinated Model Drinking Water Distribution System: Detection of a Large Nitrite-Oxidizing Population Associated with Nitrospira spp. *Applied and Environmental Microbiology, 71,* 8611-8617
12. Masuko, T., Minami, A., Iwasaki, N., Majima, T., Nishimura, S., Lee, Y. (2005). Carbohydrate analysis by a phenol- sulfuric acid method in microplate format. *Analytical Biochemistry, 339,* 69-72

13. Moss, J., Nocker, A., Lepo, J., Snyder R. (2006). Stability and Change in Estuarine Biofilm Bacterial Community Diversity. *Applied and Environmental Microbiology, 72,* 5679-5688
14. Nevel, S., Roy, K., Boon, N. (2013). Bacterial invasion potential in water is determined by nutrient availability and the indigenous community. *FEMS Microbiology Ecology, 85,* 593-603
15. Paris, T., Skali-Lami, S., Block J. (2009). Probing young drinking water biofilms with hard and soft particles. *Water Research, 43,* 117-126
16. Pathak, S., Gopal, K. (2008). Prevalence of bacterial contamination with antibiotic-resistant and enterotoxigenic fecal coliforms in treated drinking water. *J. Toxicol. Environ. Health A, 71,* 427-433
17. Simoes, L., Simoes, M., Olviera, R., Vieira, M. (2007). Potential of the adhesion of bacteria isolated from drinking water to materials. *Journal of Basic Microbiology, 47,* 174-183
18. Traczewska, T., Sitarska, M., Biedroń, I. (2014). *Ekologiczne i techniczne aspekty powstawania biofilmu w wodzie.* Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
19. Xi, C., Zhang, Y., Marrs, C., Ye, W., Simon, C., Foxman, B., Nriagu, J. (2009). Prevalence of Antibiotic Resistance in Drinking Watre Treatment and Distribution System. *Applied and Environmental Microbiology, 75,* 5714-5718
20. Zhang, D., Xia, J., Xu, Y., Gong, M., Zhou, Y., Xie, L., Fang, X. (2014). Biological features of biofilm-forming ability of Acinetobacter baumannii strains derived from 121 elderly patients with hospital-acquired pneumonia. *Clinical and Experimental Medicine, 16,* 73-80

Characteristics of biofilm bacteria from tapping points of the drinking water distribution system

Abstract

Microorganisms in the drinking water distribution system form a biofilm on the inner surfaces of the pipes. It is a life preserving strategy that provides easier access to nutrients and protects against harmful environmental factors. The biofilm is a habitat for numerous species of autochthonous microflora which contribute to the intensification of bio-corrosion and negatively affect the quality of the water supplied to the consumers. Additionally, the biofilm can consist of pathogenic species, which may pose an epidemiological hazard. Every drinking water distribution system has its own microflora, it is associated with the presence of autochthonous microorganisms that come from the raw

water which despite treatment processes leaked to the network, and microbes that entered as a result of maintenance, failures and leakages. These factors contribute to the biofilm uniqueness in each water supply system, it is associated with the lack of reproducibility of the structure.

In the present study characterized the microorganisms from biofilm of 17 tapping points of the water supply system for their ability to adhesion, resistance against selected antibiotics and rated their enzymatic activity. It is believed that the microorganisms with high surface affinity can play a decisive role in the early stages of biofilm formation.

Słowa kluczowe:
antybiotykooporność, identyfikacja, adhezja, biofilm, sieć wodociągowa

Keywords:
antibiotic resistance, identification, adhesion, biofilm, drinking water distribution system

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 100–109

Wstępna ocena możliwości zastosowania β-cyklodekstryny jako czynnika wpływającego na skuteczność oczyszczania gazów metodą biofiltracji

Izabela Sówka, Urszula Miller, Waldemar Adamiak
Politechnika Wrocławska

1. Wprowadzenie

Rozwój technologii i metod ograniczania emisji zanieczyszczeń determinowany jest wzrostem zanieczyszczenia środowiska substancjami, które charakteryzują się dużą trwałością w środowisku i tendencją do akumulowania się w nim, a także toksycznością względem organizmów żywych. Poszukuje się nowych rozwiązań, które nie tylko byłyby skuteczne w usuwaniu ksenobiotyków, ale także nie powodowały wtórnego zanieczyszczenia środowiska, przez powstawanie szkodliwych, czy też niezdatnych do wykorzystania produktów ubocznych procesów oczyszczania, ale także równoważyłyby korzyści ekologiczne z kosztami ekonomicznymi. Z tego względu coraz popularniejsze staje się wykorzystywanie naturalnych procesów biodegradacji zachodzących w środowisku. Mikroorganizmy mają zdolność do degradacji lub przekształcania zanieczyszczeń w formy mniej toksyczne, która stanowi podstawę technologii związanych z bioremediacją. Dla procesów biologicznych jednak niezwykle istotnym czynnikiem jest podatność zanieczyszczeń na biologiczny rozkład i ich biodostępność. Do czynników wpływających na biodostępność substancji w środowisku należą zarówno właściwości ksenobiotyków (budowa cząsteczkowa, rozpuszczalność w wodzie, lotność), rodzaj obecnych mikroorganizmów, a także warunki środowiskowe (woda/gleba/powietrze, pH, obecność innych zanieczyszczeń, warunki klimatyczne) i czas przetrzymania (Smreczak i in., 2013). Jednak za czynnik wpływający na dużą trwałość niektórych substancji w środowisku

uważa się przede wszystkim ich silne właściwości hydrofobowe, które ograniczają biodostępność dla mikroorganizmów decydujących o ich degradacji. Z tego względu ważnym zagadnieniem w bioinżynierii środowiska jest zjawisko tworzenia się kompleksów cząsteczkowych, które może być użyteczne w procesach selektywnego rozdzielania i rozpuszczania różnych substancji chemicznych. Na świecie prowadzone są badania nad zastosowaniem związków powierzchniowo czynnych w rekultywacji gleb, a także oczyszczaniu wody i gazów odlotowych. Surfaktanty, zmieniając swobodną energię międzyfazową w układach ciecz-gaz lub ciecz- ciecz, zmniejszają napięcie powierzchniowe cieczy, a tym samym poprawiają rozpuszczalność zanieczyszczeń w wodzie, zwiększają ich biodostępność i ułatwiają wymywanie (Mao i in., 2015; Piekutin i in., 2015). Można wyróżnić dwa mechanizmy działania: solubilizację micelarną i hydrotropową. Związki powierzchniowo czynne mają charakter amfifilowy i zdolność agregowania w micele, umożliwiają tworzenie emulsji, a także powodują solubilizacje organicznych związków chemicznych. Solubilizacja hydrotropowa polega natomiast na łączeniu się solubilizatorów z cząsteczkami słabo rozpuszczalnej substancji i tworzeniu z nimi rozpuszczalnych w wodzie asocjatów (Wojnowska-Baryła, 2011). Takie działanie wykazują cyklodekstryny.

2. Zastosowanie β-cyklodekstryny w bioremediacji

Cyklodekstryny są węglowodanami zbudowanymi z sześciu lub więcej merów D-glukozowych, połączonych wiązaniami α-1,4-acetalowymi, tworzących strukturę cykliczną. Produkowane są ze skrobi w procesie fermentacji enzymatycznej z użyciem cykloglukotransferazy (CGTazy) wytwarzanej przez mikroorganizmy *Bacillus macerans* (Del Valle, 2004). Cyklodekstryny są łatwo rozpuszczalne w wodzie i przyjmują kształt toroidu o hydrofobowym wnętrzu. Dzięki temu mogą tworzyć kompleksy inkluzyjne ze związkami hydrofobowymi (Loftson i in., 2004). Ze względu na budowę cząsteczki, cyklodekstryny są powszechnie wykorzystywane w różnych gałęziach przemysłu oraz w metodach analitycznych. Służą jako nośniki w produkcji farmaceutyków, stosowane są w przemyśle spożywczym, chemicznym, kosmetycznym, włókienniczym, produkcji opakowań. Cyklodekstryny znalazły również swoje zastosowanie w ochronie środowiska. Poprzez ich działanie na zmianę rozpuszczalności związków

organicznych mogą odgrywać ważną rolę w usuwaniu zanieczyszczeń z wody, gleby i powietrza (Singh i in., 2002).

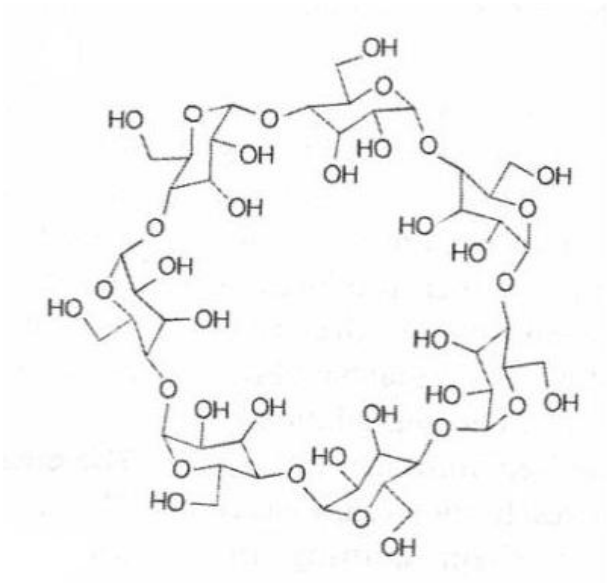
W remediacji gruntów cyklodekstryny mogą być wykorzystywane na dwa sposoby: jako czynnik ułatwiający wymywanie zanieczyszczeń z gleby (poprzez wchodzenie w kompleksy inkluzyjne z cyklodekstryną związki hydrofobowe są łatwo wypłukiwane z gruntu) lub jako środek wpływający na biodostępność zanieczyszczeń (poprawiają rozpuszczalność związków, które w fazie wodnej mogą dalej ulec degradacji przez mikroorganizmy).

Bardi i in. (2000) przeprowadzili badania dotyczące aktywności hodowanych in vitro mikroorganizmów wyizolowanych z gleby zanieczyszczonej ropą naftową. Zbadano wpływ β-cyklodekstryny na biodegradację następujących węglowodorów: dodekanu, tetradekanu, antracenu i naftalenu. Dodatek β-cyklodekstryny wpływał pozytywnie na kinetykę wzrostu mikroorganizmów i na szybkość degradacji wszystkich czterech węglowodorów (w szczególności naftalenu). Wyniki badań stanowiły podstawę do zastosowania cyklodekstryny w bioremediacji in situ. Bardi i in. (2007) przeprowadzili badania nad usuwaniem oleju napędowego z gleby z zastosowaniem β-cyklodekstryny, jako czynnika mogącego pozytywnie wpływać na szybkość bioremediacji. Autorzy wykazali, że największy wpływ na poprawę degradacji ma nie zwiększenie stężenia mikroorganizmów, lecz głównym czynnikiem ograniczającym jest biodostępność zanieczyszczeń. Ponadto β-cyklodekstryna może zapobiegać ługowaniu zanieczyszczeń w głębsze warstwy gleby i, podobnie jak kwasy huminowe, utrzymywać węglowodory w powierzchniowych warstwach gleby, co ułatwia ich usuwanie. Zarówno Villaverde (2007), jak i Flaherty (2013) wykazali pozytywne działanie β-cyklodekstryny w możliwości usuwania z gleby pestycydów.

W remediacji stosowane są również kompleksy β-cyklodekstryny. Lindsey i in. (2003) wykazali pozytywny wpływ karboksymetylo-β-cyklodekstryny na wydajność reakcji Fentona w degradacji polichlorowanych bifenyli. Leitgib i in. (2008), w badaniach nad bioremediacją gleby, dla zwiększenia solubilizacji i biodegradacji, zastosowali metylowaną β-cyklodekstrynę. Wykazano, że zaproponowana technologia może być z powodzeniem stosowana w rekultywacji gruntów zanieczyszczonych trudno degradowalnymi węglowodorami, np. olejami napędowymi. Działanie modyfikowanych cyklodekstryn badane było również w elektrokinetycznych metodach rekultywacji gruntów in situ. Maturi i Reddy

(2006) zastosowali hydroksypropylometylocelulozo-β-cyklodekstrynę w elektrokinetycznej rekultywacji do jednoczesnego usuwania metali ciężkich i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) z gleb o niskiej przepuszczalności. Badania, które przeprowadzono w dwóch stężeniach cyklodekstryny (1 i 10%) wykazały, że lepsze efekty usuwania fenantrenu można uzyskać przy zastosowaniu cyklodekstryny o większym stężeniu. Podobne wyniki uzyskali również Li i in. (2010) stosując hydroksypropylo-β-cyklodekstrynę w usuwaniu metali ciężkich i Hannah i in. (2005) w usuwaniu pentachlorofenolu z gleby.

Kierując się doniesieniami dotyczącymi pozytywnego wpływu surfaktantów na oczyszczanie gazów odlotowych metodą biofiltracji (Ramirez i in., 2012), przeprowadzono badania nad wpływem dawkowania β-cyklodekstryny (rysunek 1) na biofiltrację powietrza zanieczyszczonego parami toluenu.

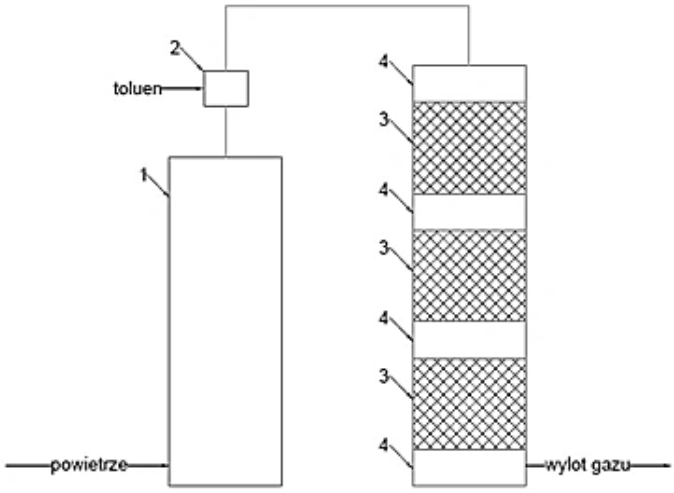


Rys. 1. Budowa cząsteczki β-cyklodekstryny
Fig. 1. Structure of β-cyclodextrin

3. Część doświadczalna

3.1. Materiały i metodyka badawcza

Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej na instalacji badawczej, której schemat przedstawiono na rys. 2. Powietrze pobierane do instalacji przepływało przez kolumnę ze zwilżonym węglem aktywnym (1), gdzie ulegało nasyceniu parą wodną. Następnie powietrze doprowadzane było do mieszalnika (2), w którym łączyło się z oparami toluenu dozowanymi z płuczki. Tak przygotowany gaz przepuszczany był od góry kolumny filtracyjnej przez kolejne warstwy złoża (3). Próbki gazu pobierane były z czterech króćców (4) znajdujących się na wlocie do biofiltra, a także po każdej z trzech warstw złoża i poddawane analizie chromatograficznej.



Rys. 2. Schemat instalacji badawczej: 1 – kolumna do wstępnego kondycjonowania gazów, 2 – mieszalnik, 3 – złoże filtracyjne, 4 – króciec poboru gazu

Fig. 2. Diagram of experimental installation: 1 – column to humidify gases, 2 – mixer, 3 – filter bed, 4 – gas sampling point

W przeprowadzonych badaniach na złoże biofiltra dawkowano wodny roztwór β-cyklodekstryny w stężeniach: 1, 2 i 3 g/dm^3.

Pracę biofiltra, przy założonym strumieniu przepływu równym 750 dm^3/h, opisano następującymi parametrami: obciążenie złoża O_z, g/m^3s, wyrażane wzorem:

$$O_z = \frac{C_p \cdot \dot{V}_g}{V_z} \tag{1}$$

gdzie:
C_p – stężenie toluenu w powietrzu dopływającym do złoża filtracyjnego, g/m^3;
V_g - strumień gazu przepływającego przez złoże filtracyjne, m^3/s;
V_z – objętość złoża, m^3;

oraz szybkość biofiltracji V_r, g/m^3s, opisywana jako:

$$V_r = \frac{(C_p - C_k) \cdot \dot{V}_g}{V_z} \tag{2}$$

gdzie:
C_k – stężenie toluenu w powietrzu po przejściu przez warstwę materiału filtracyjnego, g/m^3;
C_p – stężenie toluenu w powietrzu dopływającym do złoża filtracyjnego, g/m^3;
V_g - strumień gazu przepływającego przez złoże filtracyjne, m^3/s;
V_z – objętość złoża, m^3.

Skuteczność procesu biofiltracji obliczana była ze wzoru:

$$\eta = \frac{C_p - C_k}{C_p} \cdot 100\% \tag{3}$$

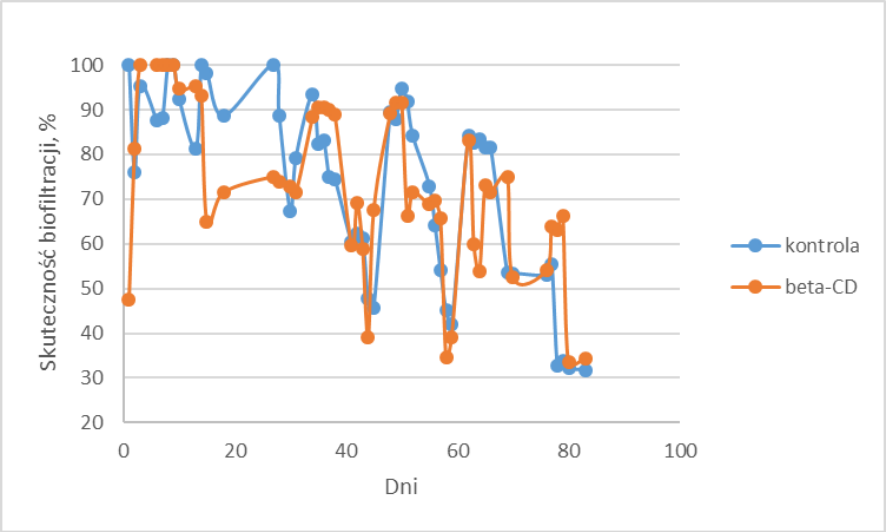
gdzie:
C_p – stężenie rozpuszczalnika organicznego w powietrzu dopływającym do złoża filtracyjnego, g/m^3;
C_k – stężenie rozpuszczalnika organicznego w powietrzu, g/m^3, po przejściu przez warstwę materiału filtracyjnego.

W celu określenia ogólnej liczby mikroorganizmów oraz oznaczenia liczby drożdży i pleśni wykonano posiewy metodą powierzchnio-

wą odpowiednio na agarze odżywczym zwykłym i na agarze Sabouraud dextr. 2%. Wyniki badań mikrobiologicznych zasiedlenia złoża podano w jtk/g s.m. (jednostki tworzące kolonie na gram suchej masy złoża).

3.2. Wyniki badań i ich dyskusja

Eksperyment przeprowadzono dla obciążenia złoża zanieczyszczeniem w zakresie od 10 do 40 $g_{toluenu}/m^3h$ Stężenie wodnego roztworu β-cyklodekstryny, którym nawilżano złoże, wynosiło kolejno: 1, 2 i 3 g/dm^3. Wyniki badań nad wpływem β-cyklodekstryny na biofiltrację powietrza zanieczyszczonego parami toluenu przedstawiono na rys. 3. Kolejne stężenia β-cyklodekstryny dawkowane były 34., 48. I 62. dnia prowadzenia procesu. Dla każdej serii stopniowo zwiększano obciążenie złoża toluenem. Dla porównania wyników przeprowadzono również serię kontrolną biofiltracji toluenu, bez dawkowania β-cyklodekstryny (złoże nawilżane wodą).



Rys. 3. Skuteczność procesu biofiltracji toluenu
Fig. 3. The efficiency of toluene biofiltration

Maksymalna szybkość biofiltracji wyniosła 20 i 21 g/m^3h odpowiednio dla toluenu i dla złoża, na które dawkowany był roztwór β-cyklodekstryny. Nie zaobserwowano poprawy skuteczności biofiltracji toluenu podczas próby z dawkowaniem β-cyklodekstryny. Dla zwiększają-

cych się wartości obciążenia złoża toluenem obserwowano wyraźne spadki skuteczności oczyszczania powietrza.

Wyniki badania ilościowego zasiedlenia złoża filtracyjnego przedstawiono w tabeli 1. W zadanym zakresie stężeń nie wykazano istotnego wpływu β-cyklodekstryny na gęstość mikroflory biofiltra. Można wnioskować, iż przy zbadanych stężeniach β-cyklodekstryny, nie ma ona wpływu na rozpuszczalność toluenu i zwiększenie jego biodostępności.

Tabela. 1. Wyniki badań mikrobiologicznych
Table 1. Results of microbiological tests

Próba	Bakterie, jtk/g s.m.	Grzyby, jtk/g s.m.
Złoże wyjściowe	31×10^4	43×10^4
Złoże po okresie adaptacji	98×10^8	85×10^7
Złoże kontrolne (dzień 66.)	50×10^6	33×10^6
Złoże po dawkowaniu β-cyklodekstryny	63×10^6	40×10^6

4. Podsumowanie

Cyklodekstryny, jako związki wpływające na zwiększenie rozpuszczalności zanieczyszczeń hydrofobowych, a tym samym ich biodostępności, mają duży potencjał jeśli chodzi o zastosowanie w biologicznych metodach remediacji środowiska. W badanym zakresie stężeń (dla 1, 2, 3 g/dm^3) uzyskane wyniki badań nie wykazały jednak pozytywnego wpływu β-cyklodekstryny na skuteczność oczyszczania gazów zanieczyszczonych parami toluenu metodą biofiltracji. Kierując się jednak doniesieniami literaturowymi z zakresu bioremediacji gruntów, wykonane zostaną badania dla większych stężeń β-cyklodekstryny.

Prace zrealizowane w ramach zlecenia B50618 z dotacji celowej przyznawanej dla Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego na prowadzenie badań naukowych lub prac rozwojowych oraz zadań z nimi związanych służących rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich w roku 2015/2016

Literatura

1. Bardi L., Martini C., Opsi F., Bertolone E., Belviso S., Masoero G., Marzona M., Ajmone Marsan F. (2007). Cyclodextrin-enhanced in situ bioremediation of polyaromatic hydrocarbons-contaminated soils and plant uptake. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 57,* 439-444.
2. Bardi L., Mattei A., Steffan S., Marzona M. (2000). Hydrocarbon degradation by a soil microbial population with b-cyclodextrin as surfactant to enhance bioavailability. *Enzyme and Microbial Technology, 27,* 709-713.
3. Del Valle M. E.M. (2004). Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochemistry, 39,* 1033-1046.
4. Flaherty R. J., Nshime B., DeLaMarre M., DeJong S., Scott P., Lantz A. W. (2013). Cyclodextrins as complexation and extraction agents for pesticides from contaminated soil. *Chemosphere, 91 (7),* 912-920.
5. Hanna K., Chiron S., Oturan M. A. (2005). Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation. *Water Research, 39 (12),* 2763-2773.
6. Leitgib L., Gruiz K., Fenyvesi E., Balogh G., Murányi A. (2008). Development of an innovative soil remediation: "Cyclodextrin-enhanced combined technology". *Science of The Total Environment, 392 (1),* 12-21.
7. Lindsey M. E., Xu G., Lu J., Tarr M. A. (2003). Enhanced Fenton degradation of hydrophobic organics by simultaneous iron and pollutant complexation with cyclodextrins, Science *of the Total Environment, 307,* 215-229.
8. Li T., Yuan S., Wan J., Lu X. (2010). Hydroxypropyl-β-cyclodextrin enhanced electrokinetic remediation of sediment contaminated with HCB and heavy metals. *Journal of Hazardous Materials, 176,* 306-312.
9. Loftsson T., Masson M., Brewster M. E. (2004), Self-Association of Cyclodextrins and Cyclodextrin Complexes. *Journal Of Pharmaceutical Sciences, 93 (5),* 1091-1099.
10. Mao X., Jiang R., Xiao W., Yu J. (2015). Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review. *Journal of Hazardous Materials, 285,* 419-435.
11. Maturi K., Reddy K. R. (2006). Simultaneous removal of organic compounds and heavy metals from soils by electrokinetic remediation with a modified cyclodextrin. *Chemosphere, 63 (6),* 1022-1031.
12. Piekutin J., Boruszko D., Wiater J. (2015). Chemiczne usuwanie związków ropopochodnych z wody. *Annual Set The Environment Protection - Rocznik Ochrona Środowiska, 17,* 1545-1553.

13. Ramirez A., Garcia-Aguilar B., Jones P., Heitz M. (2012). Improvement of methane biofiltration by the addition of non-ionic surfactants to biofilters packed with inert materials. *Process Biochemistry, 47,* 76-82.
14. Singh M., Sharma R., Banerjee U.C. (2002). Biotechnological applications of cyclodextrins. *Biotechnology Advances, 20,* 41-359.
15. Smreczak B., Klimkowicz-Pawlas A., Maliszewska-Kordybach B. (2013). Biodostępność trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) w glebach. *Studia i Raporty IUNG-PIB, 35 (9),* 137-153.
16. Wojnowska-Baryła I. (2011). *Trendy w biotechnologii środowiska.* Olsztyn: Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego.
17. Villaverde J. (2007). Time-dependent sorption of norflurazon in four different soils: Use of β-cyclodextrin solutions for remediation of pesticide-contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials, 142,* 184-190.

Preliminary assessment of the use of β-cyclodextrin as a factor affecting the efficiency of purifying gases by biofiltration

Abstract

Biotechnological processes are widely used in environmental engineering. However, a common problem associated with the biological method relating to the removal of certain pollutants from the environment is low solubility in water, which significantly limits the possibility of their biodegradation or washing. Therefore, a growing interest in the application of surfactants, for instance, for the remediation of soil, is observed. Surfactants can significantly influence the removal of pollutants from the environment. Not only do they increase the solubility of hydrophobic compounds, but also aid in their leaching and increase their bioavailability. Moreover, the use of surfactants by leaching of pollutants is relatively cheap compared to the extraction with organic solvents. As in the case of bioremediation of soil, the use of surfactants could potentially affect the growth of the removal efficiency of hydrophobic pollutants from combustion gases by increasing their bioavailability. This paper presents the results of preliminary laboratory studies using β-cyclodextrin in purifying of air contaminated by toluene vapors by biofiltration. In the assumed concentrations (1, 2, 3 g/dm^3) the positive effect of cyclodextrin on toluene biofiltration was not observed.

Słowa kluczowe: biodegradacja, biodostępność, zanieczyszczenia hydrofobowe, surfaktanty

Keywords: biodegradability, bioavailability, hydrophobic pollutants, surfactants

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 110–121

Wpływ ścieków przemysłowych na energochłonność i efektywność procesów technologicznych w komunalnej oczyszczalni ścieków

Anna Remiszewska-Skwarek,*
*Sylwia Fudala-Książek**,Aneta Łuczkiewicz***
**PEWIK GDYNIA Sp. z o.o., **Politechnika Gdańska,*

1. Wprowadzenie

W celu dostosowania się do wymogów Unii Europejskiej, w tym spełnienia wymagań Dyrektywy Rady 91/271/EGW, zgodnie z ostatnią aktualizacją Krajowego Programu Oczyszczania Ścieków Komunalnych (2015), do 2014 r. wybudowano w Polsce 376 nowych oczyszczalni oraz zmodernizowano 1206 już istniejących, głównie intensyfikujące skuteczność oczyszczania ścieków komunalnych.

Wzrost efektywności usuwania zanieczyszczeń spowodował zwiększenie kosztów związanych zarówno z eksploatacją części ściekowej w oczyszczalni, jak i z zagospodarowaniem osadów ściekowych oraz innych odpadów generowanych w procesie oczyszczania (Remiszewska 2015a,c). Dodatkowo na przestrzeni ostatnich kilku lat zaobserwowano wzrost ładunków zanieczyszczeń w ściekach dopływających do oczyszczalni komunalnych, co z jednej strony utrudnia utrzymanie stabilności procesów technologicznych, a z drugiej przekłada się również na zwiększenie kosztów eksploatacyjnych.

W artykule skupiono się na przedstawieniu wpływu jakości i ilości ścieków przemysłowych wprowadzanych do sieci kanalizacyjnej PEWIK GDYNIA Sp. z o.o. na stabilność procesów technologicznych oraz na wzrost kosztów oczyszczania ścieków komunalnych w Grupowej Oczyszczalni Ścieków „Dębogórze” w latach 2012-2015.

2. Zakres i metodyka badań

2.1. Obiekt badań

Grupowa Oczyszczalnia Ścieków „Dębogórze" obsługująca aglomerację Gdyni (będąca obecnie jedną z największych oczyszczalni komunalnych w Polsce) w latach 2006-2009 przeszła gruntowną modernizację oraz rozbudowę części biologicznej. Obecnie średni przepływ dobowy oczyszczalni wynosi około 55 000 m^3, natomiast jej obciążenie to 440 000 RLM.

2.2. Metodyka badań

Wszystkie prezentowane w artykule badania jakościowe ścieków prowadzono w akredytowanym Laboratorium Ścieków należącym do PEWIK GDYNIA, zgodnie z obowiązującymi Normami.
Badania frakcji ChZT przeprowadzono z godnie wytycznymi określonymi przez Roeleveld i Loosdrecht (2002) z pewnymi modyfikacjami (Mamais 1993, Kayser 2000) szeroko opisane przez Fudalę-Książek (Fudala-Książek 2011).

3. Wyniki badań i dyskusja

3.1. Jakość oczyszczonych ścieków komunalnych w GOŚ „Dębogórze"

Wartości uśrednione parametrów jakościowych ścieków oczyszczonych odprowadzanych z GOŚ „Dębogórze" do Zatoki Puckiej w latach 2009-2015 wraz z wynikami z roku 2008, które stanowią tzw. tło dla badanego okresu zostały przedstawione w tabeli 1.

Pomimo zachowania wysokiej redukcji zanieczyszczeń po trzech latach pracy nowego układu reaktorów biologicznych, czyli od 2013 r. zaczęto obserwować zmiany w stabilności jakości ścieków odprowadzanych do środowiska naturalnego. W roku 2013 zaobserwowano przyrost stężenia azotu ogólnego o 0,7 mgN/dm^3 w stosunku do roku 2012. Natomiast w roku 2014 znacząco wzrosło średnie stężenie chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT), co bezpośrednio przyczyniło się do wzrostu kosztów oczyszczania w wyniku podwyższonej opłaty za korzystanie ze środowiska. Po wyeliminowaniu przyczyn technologicznych skupiono się na analizie ścieków surowych dopływających do oczyszczalni.

Tabela 1. Jakość ścieków oczyszczonych odprowadzanych z GOŚ „Dębogórze” do Zatoki Puckiej w latach 2008-2015
Table 1. The quality of the treated wastewater discharged from WWTP "Debogórze'" to the Puck Bay in the years 2008-2015

ROK	ChZT		BZT_5		Zawiesina		Azot ogólny		Fosfor ogólny	
	mgO_2/dm^3	*redukcja (%)*	*mgO_2/dm^3*	*redukcja (%)*	*mg/dm^3*	*redukcja (%)*	*mgN/dm^3*	*redukcja (%)*	*mgP/dm^3*	*redukcja (%)*
2008	39,1	96,4	5,9	98,7	9,5	97,7	12,9	84,4	0,82	92,7
2009	23,6	97,8	4,3	99,0	5,6	98,7	8,4	89,8	0,44	95,8
2010	23,8	97,7	3,3	99,3	5,1	98,8	7,8	91,1	0,52	94,1
2011	27,0	97,6	0,9	99,8	1,6	99,6	7,4	91,1	0,56	93,9
2012	23,9	97,9	0,8	99,8	2,0	99,5	7,7	91,1	0,64	94,4
2013	22,9	98,0	0,8	99,8	1,1	99,8	8,4	90,7	0,64	94,5
2014	30,0	97,1	0,4	99,9	1,3	99,7	8,3	91,2	0,67	94,5
2015	30,5	97,2	0,1	100,0	0,0	100,0	7,4	92,2	0,64	94,6
wartości dopuszczalne	***125***		***15***		***35***		***10***		***1,0***	

3.2. Wpływ składu ścieków dopływających do GOŚ „Dębogórze” na stabilność jakości ścieków oczyszczonych

Ilość ścieków komunalnych dopływająca z wielkomiejskiej aglomeracji Gdynia do GOŚ „Dębogórze” od kilku lat jest na zbliżonym poziomie - z tendencją niewielkiego spadku od roku 2014 (Tabela 2). Jednocześnie zaobserwowano nieznaczny, ale systematyczny wzrost średnich stężeń zanieczyszczeń dopływających w ściekach surowych wyrażonych głównie zawiesiną oraz związkami biogennymi (azot, fosfor), zwłaszcza w roku 2013, co przedstawiono w tabeli 2 (wyniki z roku 2008 stanowią „tło” dla omawianego okresu).

Zaobserwowany w ściekach surowych w roku 2013 przyrost stężenia azotu ogólnego o około 4 mg/dm^3 w stosunku do 2012 r., tłumaczy jego przyrost w ściekach oczyszczonych odprowadzanych do środowiska naturalnego. Jednocześnie zauważono, że w 2014 roku w ściekach surowych stężenie ChZT spadło, natomiast średnie stężenie azotu ogólnego wzrosło ponownie o kolejne 4 mg/dm^3. W ściekach oczyszczonych nie zaobserwowano wzrostu stężenia azotu ogólnego a wręcz nieznaczny jego spadek. Znacząco natomiast wzrosło stężenie ChZT w ściekach

oczyszczonych, co nie znalazło już tak prostego wytłumaczenia w jakości ścieków dopływających, jak w przypadku stężenia azotu ogólnego.

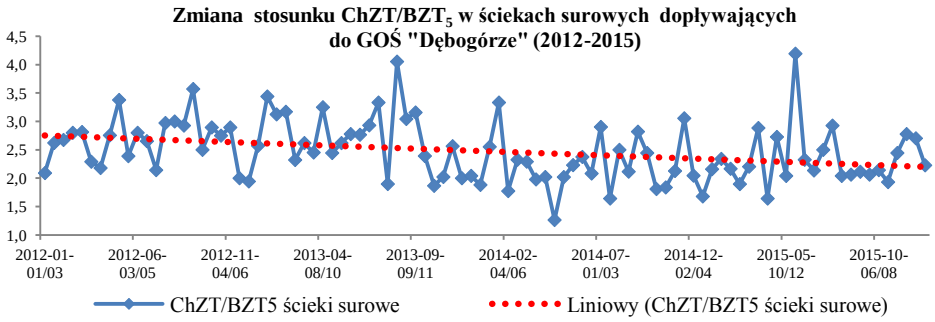
Pomimo tego, że stężenie ChZT w ściekach surowych wprowadzanych do oczyszczalni w 2014 r. było niższe o około 89 mgO_2/dm^3 w porównaniu do 2013 r., to jednak stężenie ChZT na odpływie wzrosło. Taka sytuacja może świadczyć o wzroście udziału frakcji ChZT nierozkładalnych lub trudno rozkładalnych biologicznie w dopływających ściekach, co może być spowodowane przyjmowaniem ścieków przemysłowych o podwyższonych ładunkach azotu i/lub pracach modernizacyjno-konserwatorskich służb eksploatacyjnych PEWIK na sieci kanalizacyjnej.

Tabela 2. Jakość ścieków komunalnych dopływających do GOŚ „Dębogórze" (2008-2015)
Table 2. The quality of raw wastewater entering WWTP "Debogorze" (2008-2015)

Jakość ścieków komunalnych dopływających do GOŚ „Dębogórze" (2008-2015)										
Rok			2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Ilość ścieków	***Qśrdb***	***m^3/db***	54 491	53 408	56 506	58 991	56 848	56 284	54 162	55 294
BZT_5	*stężenie*	*mgO_2/dm^3*	448	455	448	415	443	431	474	474
	ładunek	*kgO_2/db*	24 407	24 274	25 286	24 456	25 179	24 272	25 662	26 220
ChZT	*stężenie*	*mgO_2/dm^3*	1 092	1 051	1 125	1 113	1 155	1 129	1 040	1 090
	ładunek	*kgO_2/db*	59 477	56 142	63 579	65 654	65 634	63 554	56 350	60 270
Zawiesina	*stężenie*	*mg/dm^3*	409	422	420	428	434	469	485	488
	ładunek	*kg/db*	22 305	22 511	23 732	25 218	24 658	26 383	26 269	26 978
Azot ogólny	*stężenie*	*mgN/dm^3*	82	83	87	83	86	90	94	95
	ładunek	*kgN/db*	4 493	4 412	4 916	4 901	4 878	5 076	5 102	5 236
Fosfor ogólny	*stężenie*	*mgP/dm^3*	11,1	10,5	8,9	9,2	11,4	11,6	12,1	11,9
	ładunek	*kgP/db*	604	561	502	543	646	652	655	658

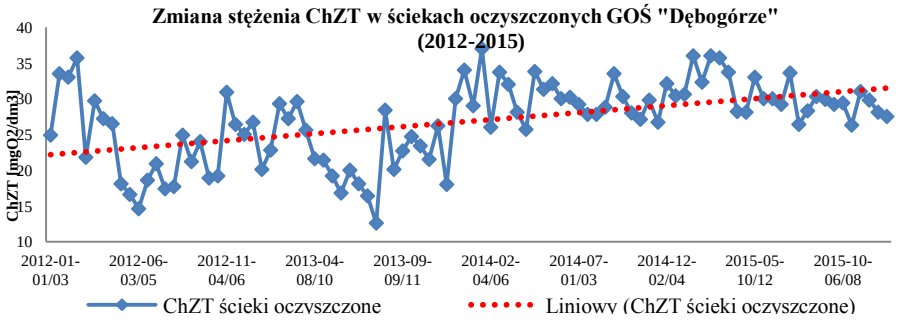
O podatności ścieków surowych na procesy oczyszczania biologicznego informuje stosunek chemicznego zapotrzebowania na tlen wyrażonych jako ChZT do biologicznego zapotrzebowania na tlen wyrażony jako BZT_5. Przyjmuje się, że jeżeli iloraz ten jest mniejszy od 2,0 ($ChZT/BZT_5<2,0$), to ścieki takie należą do podatnych na rozkład biologiczny w oczyszczalniach komunalnych (Henze i in. 2008).

W latach 2012-2015 na GOŚ „Dębogórze” zaobserwowano spadek ilorazu ChZT/BZT$_5$ w ściekach dopływających do oczyszczalnię (Rys. 1), co ponownie zaprzecza utrzymującej się tendencji wzrostowej stężenia ChZT w ściekach odprowadzanych do środowiska (Rys. 2).



Rys. 1. Zmiana ilorazu ChZT/BZT$_5$ w ściekach surowych dopływających do GOŚ „Dębogórze”(2012-2015)
Fig. 1. Change in COD/BOD ratio in the raw wastewater entering WWTP "Debogorze” (2012-2015)

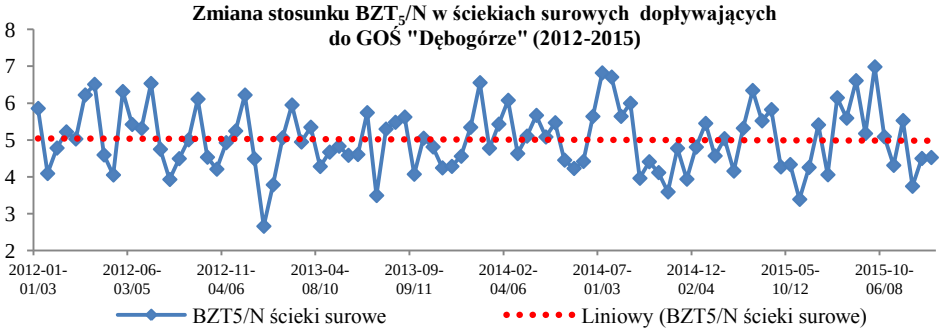
Brak logicznej zależności pomiędzy wzrostem podatnością ścieków surowych na procesy biologicznego oczyszczania, a przyrostem stężenia ChZT w ściekach oczyszczonych, odprowadzanych do środowiska naturalnego jest zastanawiający.



Rys. 2. Zmiana wartości ChZT w ściekach oczyszczonych odprowadzanych do środowiska (2012-2015)
Fig. 2. Changes of COD in the effluent of WWTP "Debogorze” (2012-2015)

Jedną z przyczyn podwyższonych wartości ChZT w ściekach oczyszczonych mogłaby być zmiana parametrów technologicznych w oczyszczalni, np.: wydłużanie wieku osadu, czy też utrzymywanie jego podwyższonej koncentracji w reaktorach. Jednak zarówno wiek osadu, jak i jego koncentracja w układzie reaktorów biologicznych są niezmiennie utrzymywane na podobnym poziomie od 2009 roku, przy czym w roku 2015 nastąpiło nieznaczne skrócenie wieku osadu i obniżenie jego stężenia w reaktorach biologicznych.

W przypadku analizowania skuteczności oczyszczalni pod względem usuwania związków biogennych skupiono się głównie na azocie. Przeprowadzone w latach 2009-2010 oraz w roku 2016 badania wykazały wysoką sprawność osadu czynnego w GOŚ „Dębogórze", a tym samym wysoką efektywność procesu nitryfikacji (Drewnowski i in. 2015, Fudala-Ksiazek i in. 2016). Usuwanie azotu przez bakterie heterotroficzne w procesie denitryfikacji wymaga przyswajalnej biologicznie substancji organicznej, co orientacyjnie wyraża się ilorazem $BZT_5/N>5$ (Miksch 2010). Zmiany ilorazu BZT_5/N w ściekach dopływających do oczyszczalni na przestrzeni lat 2012-2015 została przedstawione na wykresie 3.



Rys. 3. Zmiana BZT5/N w ściekach surowych GOŚ „Dębogórze" (2012-2015)
Fig. 3. Change in BOD/N ratio in the raw wastewater entering WWTP "Debogorze" (2012-2015)

Należy stwierdzić, iż nie zaobserwowano zmian stosunku zawartości związków organicznych podatnych na rozkład biologiczny do azotu (BZT_5/N) od roku 2012, co świadczy o łatwej dostępności związków węgla organicznego dla przebiegu procesu denitryfikacji.

3.3. Koszty bezpośrednie dla oczyszczalni wynikające z podwyższonego ładunku niektórych zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych bez uwzględniania gospodarki osadowej.

Kosztem bezpośrednim wynikającym z wyższych stężeń ChZT w ściekach oczyszczonych, jak już wcześniej wspomniano, jest wyższa tzw. „opłata środowiskowa", w roku 2014 ze względu tylko na przyrost ChZT o 7,1 mgO_2/dm^3 w stosunku do roku 2013, wzrosła o 120 000 złotych, natomiast w 2015 o kolejne 23 500 zł.

Przedstawione zmiany w jakości ścieków surowych wpłynęły również negatywnie na energochłonność procesu napowietrzania. Wskaźniki zużycia energii jednoznacznie wskazują, iż od roku 2013 energochłonność procesu napowietrzania nieznacznie, ale sukcesywnie rośnie (Remiszewska 2015b,c).

W artykule celowo nie omawiano wcześniej podwyższonej koncentracji fosforu ogólnego w dopływających do oczyszczalni ściekach (Tabela 1) ze względu na możliwość wspomagania biologicznych procesów usuwania fosforu strącaniem chemicznym, co pod względem stosowanych w oczyszczalni procesów technologicznych nie stanowi dla eksploatatora oczyszczalni wyzwania. Jednak prezentując koszty wynikające ze zmiennej jakości ścieków surowych - tematu nie można już pominąć. Od roku 2014 zużycie koagulant wzrosło w stosunku do roku 2013 o 74 tony, natomiast w roku 2015 o kolejne 166 ton, co pokazuje, że w roku 2015 zużycie PIX 113 było wyższe w stosunku do lat 2012-2013 o około 52%. Analizując koszty eksploatacyjne wynikające z podwyższonych ładunków fosforu w ściekach surowych należy liczyć się ze wzrostem kosztów ich chemicznego strącania, szczególnie gdy stosunek $ChZT/BZT_5$ nie jest poniżej 1,8.

Pomimo, że przedstawione w artykule (Tabela 1) zmiany w stabilności jakości ścieków oczyszczonych odprowadzanych do Zatoki Puckiej w GOŚ „Dębogórze", głównie w przypadku całkowitego ChZT w ściekach, nie wynikały „na pierwszy rzut oka" w sposób bezpośredni ze zmiennego składu i ilości ścieków surowych dopływających do oczyszczalni, postanowiono poddać ścieki surowe „głębszej" analizie.

Średni iloraz $ChZT/BZT_5$ ścieków przemysłowych w roku 2013 wynosił 3,27, natomiast w roku 2014 poprawił się i wyniósł 2,81(wyliczenia na podstawie 274 kontroli służb eksploatacyjnych PEWIK w różnych podmiotach gospodarczych), co ponownie zaprzeczało posta-

wionej tezie, iż na taki stan wpływ mają ścieki przemysłowe. Dopiero bardziej wnikliwa analiza wyników badań dla poszczególnych zakładów przemysłowych wykazała wyraźny wzrost objętości wprowadzonych do systemu kanalizacyjnego PEWIK ścieków przemysłowych, o składzie wysoce niekorzystnym dla procesów biologicznych ($ChZT/BZT_5 > 5$). Do analizy wyników badań wybrano reprezentatywną grupę jedenastu zakładów przemysłowych o niekorzystnym składzie odprowadzanych ścieków. Dla zobrazowania sytuacji w tabeli 3 wyszczególniono jakość i ilość ścieków wprowadzanych do kanalizacji PEWIK jednego podmiotu gospodarczego, a dane z pozostałych zakładów - uśredniono.

Tabela 3. Jakość ścieków przemysłowych o niekorzystnym składzie wprowadzona do sieci kanalizacyjnej PEWIK (2012-2015)
Table 3. The quality of industrial wastewater of unfavourable composition, entering the sewerage network PEWIK (2012-2015)

Jakość ścieków przemysłowych o niekorzystnym składzie wprowadzona do sieci kanalizacyjnej PEWIK (2012-2015) (wartości uśrednione)					
Zakłady przemysłowe		**2012**	**2013**	**2014**	**2015**
Podmiot I	BZT_5 [mgO_2/dm^3]	9 243	3 050	169	148
	ChZT [mgO_2/dm^3]	13 529	7 250	2 211	1 443
	$ChZT/BZT_5$	1,5	2,4	13,1	9,7
Ilość wprowadzona [m^3]		8 967	6 507	10 446	6 129
Inne podmioty gospodarcze, $ChZT/BZT_5 > 5$ Ilość wprowadzona [m^3]		7 948	11 457	14 508	11 464
Razem-11 zakładów [m^3]		**16 915**	**17 964**	**24 954**	**17 593**

Wyniki badań jednoznacznie wykazały, iż w roku 2013 tylko z zakładów poddanych analizie przyjęto tzw. „trudnych" ścieków w ilości 1 000 m^3 więcej, niż w roku 2012, natomiast w roku 2014 ilość ta wzrosła o kolejne 7 000 m^3 (Remiszewska 2015b). Natomiast w roku 2015 ilości te zmalały do wartości na poziomie, jak w roku 2013. W całej ilości zafakturowanych przez PEWIK ścieków przemysłowych ilość ta stanowi tylko około 1%. Istnieją jednak uzasadnione podejrzenia (na podstawie przeprowadzonych kontroli), że ilości ścieków z podmiotów gospodarczych o tzw. „trudnym składzie" (dla oczyszczalni biologicznej) przy $ChZT/BZT_5 > 5$ jest powyżej 70 000 m^3/rok. Potwierdzeniem takich wstępnych wniosków może

być uśredniona wartość całkowitego ChZT w ściekach oczyszczonych i odprowadzanych do środowiska naturalnego w 2015 roku, która to ponownie wzrosła w stosunku do roku 2014 o kolejne 0,5 mg O_2/dm^3 (Tabela 1).

Analiza wszystkich zebranych danych pozwala przypuszczać, iż przyrost ChZT w ściekach oczyszczonych jest wynikiem przyrostu rozpuszczonej, nierozkładalnej biologicznie frakcji $ChZT_{RBN}$, na usunięcie której biologiczne metody oczyszczania nie mają wpływu. Dlatego też w celu jednoznacznego stwierdzenia, czy rzeczywiście w ściekach dopływających do oczyszczalni nastąpił wzrost frakcji rozpuszczonych nierozkładalnych biologicznie (frakcji ta „przepływa" przez oczyszczalnie ścieków i w niezmienionej postaci odpływa wraz ze ściekami oczyszczonymi) do zakresu analiz podstawowych oczyszczalni „Dębogórze" od lutego 2015 roku włączono frakcjonowanie ChZT dopływających do oczyszczalni ścieków komunalnych. Uśrednione wyniki badań udziału procentowego poszczególnych frakcji ChZT w ściekach surowych dopływających do oczyszczalni (wyznaczone na podstawie 56 analiz) przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Frakcje ChZT w ściekach dopływających do GOŚ "Dębogórze" (II.2015-III.2016)
Table 4. Fraction of COD in the raw wastewater entering WWTP "Debogorze" (II. 2015- III. 2016)

Frakcje ChZT w ściekach dopływających do GOŚ "Dębogórze" wartości uśrednione (II.2015-III.2016) [%]						
m-c 2015	**$ChZT_R$**	**$ChZT_C$**	**$ChZT_{RRB}$**	**$ChZT_{RNB}$**	**$ChZT_{CRB}$**	**$ChZT_{CNB}$**
II	21,9	78,1	18,8	3,1	49,7	28,4
III	16,3	83,7	14,3	2,0	56,2	27,5
Średnia (II-XII 2015)	**19,7**	**80,3**	**17,3**	**2,4**	**44,6**	**35,7**
m-c 2016	**$ChZT_R$**	**$ChZT_C$**	**$ChZT_{RRB}$**	**$ChZT_{RNB}$**	**$ChZT_{CRB}$**	**$ChZT_{CNB}$**
I	21,1	78,9	17,9	3,2	43,7	35,2
II	27,7	72,3	24,9	2,8	29,5	42,8
II	24,8	75,2	22,2	2,6	47,0	28,2
Średnia (II-III.2015)	**19,1**	**80,9**	**16,6**	**2,5**	**52,9**	**28,0**
Średnia (II-III.2016)	**26,3**	**73,7**	**23,5**	**2,7**	**38,2**	**35,5**

Na podstawie dotychczas zebranych danych można stwierdzić, że odnotowany został nieznaczny wzrost średniej wartości $ChZT_{RNB}$ w okresie luty - marzec 2016, w stosunku do analogicznego okresu

w roku 2015. Jeśli ta tendencja w roku 2016 będzie się utrzymywać, to w konsekwencji może spowodować ponowny wzrost stężenia ChZT całkowitego w ściekach oczyszczonych, co w konsekwencji spowoduje dalszy wzrost kosztów związanych z „opłatą środowiskową".

Wstępne wnioski dotyczące wpływu ścieków przemysłowych na stabilność składu ścieków komunalnych potwierdzają badania prowadzone na Politechnice Gdańskiej nad ściekami przemysłowymi o tzw. „trudnym" składzie, które wykazały, iż np. już 0,5% dodatek odcieków składowiskowych do ścieków dopływających do GOŚ „Dębogórze" spowoduje wzrost stężenia azotu ogólnego na dopływie do oczyszczalni, a tym samym - wzrost kosztów eksploatacyjnych (Fudala-Książek 2014, Remiszewska 2015b).

4. Podsumowanie

W artykule wykazano, że wdrażanie nowoczesnych rozwiązań monitorujących jakość ścieków przemysłowych już u źródła, oraz wprowadzanie nowych standardów/procedur analiz chemicznych dla ścieków nie wykonywanych powszechnie w przedsiębiorstwach wodno-kanalizacyjnych pozwalana na wnikliwszą ocenę oraz kontrolę ścieków komunalnych przy jednoczesnej optymalizacji stosowanych procesów technologicznych w oczyszczalni.

Wykazano również, iż na koszty oczyszczania ścieków komunalnych znaczący wpływ ma frakcja ChZT rozpuszczona nierozkładalna biologicznie ($ChZT_{RNB}$), która w postaci niezmienionej odpływa z oczyszczalni biologicznej bezpośrednio do odbiornika ścieków oczyszczonych, wpływając negatywnie na wzrost tzw. „opłaty środowiskowej". Natomiast zawartość podwyższonego ładunku azotu ogólnego w ściekach komunalnych negatywnie wpływa na energochłonność procesu napowietrzania i stabilność procesu oczyszczania, w tym usuwania fosforu (wzrost stężenia azotu ogólnego w dopływie bez wzrostu substancji organicznej łatwo rozkładalnej biologicznie - ogranicza efektywność usuwania fosforu), co również negatywnie wpływa na koszty eksploatacyjne oczyszczalni.

Należy pamiętać, iż wysokie stężenia zanieczyszczeń ścieków przemysłowych, nawet przy niewielkim ich udziale objętościowym, mogą mieć istotny wpływ na koszty eksploatacyjne oczyszczalni oraz podwyższone „opłaty środowiskowe" (np. poprzez wzrost związków refrakcyjnych).

Literatura

1. Drewnowski, J., Remiszewska-Skwarek, A. (2015). *The simulation of activated sludge system for optimalization of predictive aeration AT large WWTP*. 7th Eastern European Young Water Professionals Conference. Belgrade 17-19 September 2015.
2. Fudala-Ksiazek, S., A. Remiszewska-Skwarek, J. Drewnowski, S. and A. Luczkiewicz (2016). *Determination of COD fractionation as a key factor for appropriate modelling and monitoring of activated sludge processes* – materiały konfrencyjne 8th Eastern European Young Water Professional Conference, IWA Gdańsk 2016
3. Fudala-Ksiazek, S., Luczkiewicz, A., Fitobor, K., Olanczuk-Neyman, K. (2014). Nitrogen removal via the nitrite pathway during wastewater co-treatment with ammonia-rich landfill leachates in a sequencing batch reactor. *Environmental Science Pollution Research International, vol. 21,* pp. 7307-7318.
4. Fudala-Książek, S. (2011). *Wpływ zrzutu odcieków składowiskowych na efektywność pracy miejskiej oczyszczalni ścieków*, rozprawa doktorska, Gdańsk 2011, rękopis.
5. Henze, M., Loosdrecht, M., Ekma, G., Brdjanovic, D. (2008*). Biological Wastewater Treatment. Principles, Modelling and Design.* London: IWA Publishing, London.
6. Kayser, R., (2000). *Komentarz ATV-DVWK do A131P i do A210P. Wymiarowanie jednostopniowych oczyszczalni ścieków z osadem czynnym oraz sekwencyjnych reaktorów porcjowych SBR*. Józefosław: Seidel Przywecki
7. Mamais, D., Jenkins, D., Piuu, P. (1993). *A rapid physical-chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater*. Water Research, vol. 27(1), pp. 195-197.
8. Miksch, K., Sikora, J. (2010). *Biotechnologia ścieków*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
9. Oleszkiewicz, J.A. (2005). *Zasady i praktyka w optymalizacji pracy oczyszczalni ścieków*. Lemtech Konsulting Sp. z o.o.
10. Remiszewska-Skwarek, A. (2015a). Energochłonność procesu napowietrzania a rzeczywistość polskich oczyszczalni komunalnych. *Wodociągi i Kanalizacja, 12 (608),* s. 44-49.
11. Remiszewska-Skwarek, A. (2015b). *Wpływ ścieków przemysłowych na pracę komunalnej oczyszczalni ścieków*. Materiały na Konferencję "Ścieki przemysłowe - wyzwania technologiczne i ekonomiczne" , Sopot 2015
12. Remiszewska-Skwarek, A. (2015c). Napowietrzanie za mniej. *Kierunek Wod-Kan, 2 (608),* s. 20-30

13. Roeleveld P.J., van Loosdrecht M.C.M. (2002). Experience with guidelines for wastewater characterisation in The Netherlands. *Water Science and Technology. 45(6)*, 77–87,

The influence of industrial wastewater on the energy consumption and the efficiency of technological processes in municipal wastewater treatment plant

In recent years, the municipal WWTP operated by PEWIK Gdynia receives increasing quantity of industrial wastewater with COD/BOD ratio above 2. In most cases, it is probably due to the required reduction of certain pollutants before delivery of industrial wastewater to the sewage system. Implemented pre-treatment of industrial wastewater by on-site plants usually remove the nutrients and easily biodegradable organic matter, while other organic fractions are directed to the municipal WWTP. In this study the influence of industrial wastewater on the efficiency of technological processes was analyzed on the basis of WWTP in Gdynia-Debogorze. For this reason, the COD fractions (readily (soluble) and slowly (particulate) biodegradable fraction, and non-biodegradable soluble (inert) and particulate fraction) were analyzed in raw wastewater. Obtained results were discussed in terms of the efficiency of treatment processes as well as the energy consumption and the operating costs of the plant.

Słowa kluczowe:
oczyszczanie ścieków komunalnych, efektywność oczyszczania, ścieki przemysłowe

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 122–133

Porównanie efektywności procesów podczyszczania odcieków składowiskowych

Rafał Nowak, Maria Włodarczyk-Makuła,
Ewa Wiśniowska, Klaudia Grabczak
Politechnika Częstochowska

1. Wstęp

Według danych statystycznych w Polsce składuje się rocznie około 53 % wytwarzanych odpadów komunalnych (Rocznik 2015).

W wyniku infiltracji wód opadowych przez odpady powstają odcieki składowiskowe (Rosik-Dulewska 2007, Czop & Pieniążek 2010). Odcieki charakteryzują się wysokimi stężeniami zanieczyszczeń organicznych takich jak związki azotu, kwasy organiczne, węglowodory oraz nieorganicznych występujących głównie w postaci anionów, kationów alkalicznych, azotu amonowego oraz metali ciężkich (Długosz 2012). Ponadto w odciekach oznaczane są wysokie stężenia mikrozanieczyszczeń organicznych, takich jak WWA czy PCB (Nowak i in. 2001, Rosik-Dulewska & Karwaczyńska 2007). Skład odcieków i podatność na proces biodegradacji zależy głównie od czasu deponowania odpadów czyli tzw. wieku składowiska (Koc-Jurczyk & Jurczyk 2007, Staszewska & Pawłowska 2011, Stępniewski & Pawłowska 1996). Odcieki ze składowisk młodych (do 5 lat) charakteryzują się niską wartością pH (3,7-6,4), wysokim wskaźnikiem BZT_5/ChZT (powyżej 0,7), wysokim stężeniem azotu amonowego sięgającym 2000 mg/dm^3, a wartość BZT_5 może sięgać 13 000 mg/dm^3. Ponadto w odciekach obecne są bakterie, wśród których dominują *Escherichia coli* i S*treptococcus*. Odcieki powstające na 5-10 letnich składowiskach charakteryzują się wyższym odczynem (pH od 6,5 do 7,5), zawierają mniejszą ilość związków łatwo biodegradowalnych, a iloraz BZT_5/ChZT zmienia się w przedziale od 0,6 do 0,1.

Stężenie azotu amonowego jest znacznie większe niż w odciekach z tzw. „młodych" składowisk. Odcieki ze starych składowisk, tzn. powstające na składowiskach funkcjonujących powyżej dziesięciu lat, mają alkaliczny odczyn (pH > 8,0) oraz niski wskaźnik BZT_5/ChZT (< 0,1) (Szyc 2003, Koc-Jurczyk & Różak 2011).

Zgodnie z obowiązującą Ustawą Prawo Wodne wody odciekowe zaliczane są do ścieków przemysłowych, w związku z tym konieczne jest ich oczyszczanie (Ustawa 2001). Dopuszczalne wartości zależą od rodzaju odbiornika i podane są w odpowiednich aktach prawnych (Rozporządzenie Dz. U., poz. 1800, 2014, Rozporządzenie Dz. U. Nr 136, poz. 964, 2006).

Ze względu na zmienny skład oczyszczanie odcieków wymaga nie tylko stosowania wielu procesów jednostkowych, lecz także ich połączenia (Leszczyński 2011, Kurniawan 2006, Bohdziewicz 2001, Silva 2004, Surmacz-Górska 2000). Wybór metody zależy od składu chemicznego, podatności na rozkład biologiczny oraz rodzaju odbiornika czy sposobu zagospodarowania. Podczyszczanie odcieków jest zabiegiem niezbędnym przed właściwym procesem ich unieszkodliwiania lub odprowadzeniem do kanalizacji lub bezpośrednio do zewnętrznej oczyszczalni ścieków. Uważa się, że do oczyszczania odcieków z „młodych" składowisk konieczne jest zastosowanie procesów zintegrowanych (fizyczno-chemiczne, biologiczne), natomiast ze starszych obiektów - wystarczające są metody fizyczno-chemiczne (Neczaj 2010, Szyc 2003, Leszczyński 2011, Trebouet 2011).

2. Cel badań

Celem pracy było porównanie skuteczności podczyszczania odcieków składowiskowych z wykorzystaniem procesów: prefiltracji na złożu piaskowo-żwirowym, ultrafiltracji na module membranowym, koagulacji, sorpcji/strącania w zestalonej masie popiołowo-wodnej.

3. Metodyka badań

3.1. Materiał badawczy

Badania prowadzono z wykorzystaniem surowych odcieków składowiskowych pobranych z dwóch składowisk (ponad 20 letnich): miejskiego składowiska odpadów stałych w Sobuczynie oraz gminnego

składowiska odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne w Konopiskach. W każdym przypadku odcieki pobierano czterokrotnie w okresie od marca do czerwca ze zbiorników retencyjnych.

3.2. Badania technologiczne

Badania prowadzono w sześciu etapach dla każdego rodzaju odcieków. W etapie I odcieki surowe podczyszczano na złożu piaskowo-żwirowym. Średnica filtra wynosiła 315 mm, wysokość warstwy podtrzymującej (żwirowej) - 50 mm, a właściwej warstwy filtracyjnej (piaskowej) - 500 mm. W etapie II odcieki surowe kierowano do modułu ultrafiltracyjnego firmy Zenon Systems o typie membrany ZeeWeed-10. Zgodnie z deklaracją producenta średnica nominalna porów w warstwie naskórkowej membrany wynosiła 0,02 mm. Podciśnienie w czasie pracy membrany nie przekraczało 20 kPa. Etapy III-V obejmowały badania procesu koagulacji przy wykorzystaniu siarczanu glinu $Al_2(SO_4)_3$ w ilości odpowiednio 20, 40 i 60 mg/dm^3. Proces prowadzono przy wykorzystaniu koagulatora laboratoryjnego. Czas szybkiego mieszania wynosił 3 minuty (prędkość 200 obrotów/minutę), a wolnego - 15 minut (prędkość 40 obrotów/minutę). Po 45-minutowej sedymentacji i zlewarowaniu odcieki poddawano analizie. W etapie VI badań odcieki surowe podczyszczano w warstwie zestalonych popiołów lotnych. W tym celu wykorzystano kolumny lizymetryczne wykonane z rur PCV o średnicy wewnętrznej 105 mm i wysokości 1000 mm, w których umieszczono mieszaninę popiołowo-wodną. Mieszaninę sporządzono poprzez wymieszanie popiołów lotnych i wody destylowanej w stosunku wagowym 2:1. Po 28 dniach mieszanina umieszczona w lizymetrach uległa zestaleniu a wysokość wypełnienia wynosiła 100 mm. Przez tak przygotowane złoże filtrowano odcieki surowe, które następnie poddawano analizie.

3.3. Metodyka analityczna

W odciekach surowych (pobranych ze składowisk) oraz podczyszczonych w przyjętych procesach oznaczano: odczyn (pH) - potencjometrycznie zgodnie z PN-EN: ISO 10523:2012; przewodność - zgodnie z PN-EN: 27888:1999; barwę - metodą porównawczą według PN-EN ISO 7887:2012. Jakość wody - Badanie i oznaczanie barwy; mętność - nefelometrycznie według PN-EN: ISO 7027:2003; zapach - organoleptycznie zgodnie z PN-C-04557:1972; zasadowość, wolny CO_2

i kwasowość - potencjometrycznie zgodnie z PN-C-04540-02:1990; ChZT - metodą dwuchromianową według PN-ISO 6060:2006; twardość ogólną - metodą wersenianową zgodnie z PN-C-04554-4:1999; wapń - metodą wersenianową zgodnie z PN-ISO 6058:1999; azot amonowy - według PN-ISO 5664:2002.

4. Wyniki badań i dyskusja wyników

4.1. Badania wstępne

W tabeli 1 przedstawiono wartości wybranych wskaźników chemicznych odcieków pochodzących ze składowisk w Konopiskach i Sobuczynie przeznaczonych do badań technologicznych.

Tabela 1. Wybrane wskaźniki jakości odcieków surowych
Table 1. Values of selected indicators of leachate

Oznaczenie	Jednostka	Zakresy wartości	
		Konopiska	Sobuczyna
Odczyn (pH)	-	7,8-8,3	8,4-8,6
Zasadowość P	mval/dm^3	0-0,2	0,8-2,4
Zasadowość M	mval/dm^3	5,0-7,6	57-61
Barwa	mg/dm^{3}Pt	25-30	300
Zapach	-	z1S-z2S	z5S
Przewodność	µS/cm	1032-1126	9940-10070
Mętność	NTU	1,7-4,3	50-60
Twardość og.	mval/dm^3	7,2-8,0	28-42
ChZT	mg/dm^3	100-260	710-870
N-NH_4^+	mg/dm^3	1,1-6,0	33-42
Wapń	mval/dm^3	1,7-2,4	16-27

Odcieki pobrane ze składowisk miały odczyn lekko zasadowy co wskazuje, że nie można zaliczyć tych składowisk do „młodych”. Większość pozostałych wskaźników była znacznie wyższa w odciekach z miejskiego składowiska odpadów. Szczególnie wysokie, w porównaniu z odciekami ze składowiska gminnego, było zasolenie, zawartość związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT oraz azotu amonowego. Dziesięciokrotnie też większą barwę odnotowano w odciekach ze składowiska w Sobuczynie w porównaniu ze odciekami ze składowi-

ska w Konopiskach. Wyniki badań wstępnych świadczą o dużym obciążeniu odcieków z miejskiego większego obszarowo i tonażowo składowiska związkami organicznymi i nieorganicznymi.

4.2. Badania technologiczne

W wyniku przefiltrowania odcieków przez złoże piaskowe (etap I) zaobserwowano, że pH odcieków z Konopisk zmieniało się od 7,9 do 8,1, natomiast odcieków z Sobuczyny od 8,5 do 8,6 (tab. 2 i 3). Zasadowość ogólna uległa zmianie z 5,0 do 5,6 oraz z 56,8 do 50,4 mval/dm^3 odpowiednio dla odcieków z Konopisk i Sobuczyny.

Tabela 2. Średnie wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń w oczyszczonych odciekach ze składowiska w Konopiskach
Table 2. Values of selected indicators of leachate from Konopiska landfill

Wskaźnik	Jednostka	Etap badań					
		I	II	III	IV	V	VI
Odczyn (pH)	-	8,1	8,1	8,0	7,9	7,9	8,3
Zasadowość P	mval/dm^3	0	0	0	0	0	0
Zasadowość M	mval/dm^3	5,6	4,4	6,4	6,0	5,6	6,2
Barwa	mg/dm^{3}Pt	25	50	25	20	20	10
Zapach	-	z1S	z1s	z1S	z1S	z1S	z1S
Przewodność	µS/cm	399	1274	1108	1120	1124	3480
Mętność	NTU	2,4	1,0	1,9	1,7	1,6	6,0
Twardość og.	mval/dm^3	10,8	7,6	8,2	8,4	8,2	31,2
ChZT	mg/dm^3	80	130	160	150	110	70
$N\text{-}NH_4^+$	mg/dm^3	3,0	13,1	2,0	2,4	2,6	0,8
Wapń	mval/dm^3	3,4	2,6	1,9	1,9	1,8	5,6

Wolny dwutlenek węgla w odciekach z Konopisk zmieniał się od 0,3 do 0,2 mval/dm^3, natomiast w odciekach z Sobuczyny nie występował. Zapach odcieków z Konopisk zmienił się z z2S na z1S a odcieków z Sobuczyny z z5S na z4S.

Zastosowanie procesu ultrafiltracji w II etapie badań nie spowodowało znaczących zmian wartości pH, które pozostały w zakresie od 7,8 do 8,1 oraz 8,5 do 8,7, odpowiednio dla odcieków z Konopisk i Sobuczyny. Zasadowość ogólna odcieków z Konopisk zmalała z 5,0 do 4,4 mval/dm^3, a odcieków z Sobuczyny z 56,8 do 39,0 mval/dm^3.

W odciekach z Konopisk stężenie wolnego dwutlenku węgla zmieniało się od 0,4 do 0,3 mval/dm^3 a w odciekach z Sobuczyny nie był oznaczalny. W przypadku zapachu odnotowano zmianę z z2S na z1S oraz z5S na z2S odpowiednio dla odcieków z Konopisk i Sobuczyny.

W etapach III , IV i V odcieki podczyszczano z wykorzystaniem siarczanu glinu w ilości odpowiadającej 20, 40 i 60 mg/dm^3.

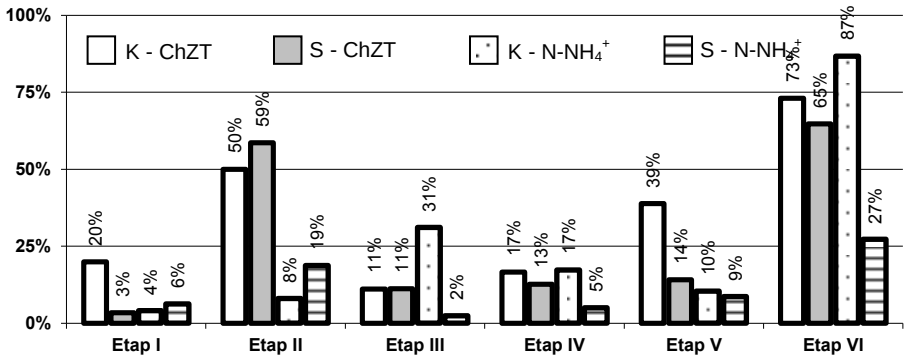
Tabela 3. Średnie wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń w oczyszczonych odciekach ze składowiska w Sobuczynie
Table 3. Values of selected indicators of leachate from Sobuczyna landfill

Wskaźnik	Jednostka	Etap badań					
		I	II	III	IV	V	VI
Odczyn (pH)	-	8,6	8,7	8,5	8,5	8,5	8,5
Zasadowość P	mval/dm^3	1,6	4,6	4,6	3,8	3,2	2,6
Zasadowość M	mval/dm^3	50,4	39,0	55,2	50,0	48,6	68,0
Barwa	mg/dm^{3}Pt	200	150	300	250	200	50
Zapach	-	z4S	z2S	z3S	z3S	z3S	z1S
Przewodność	µS/cm	9500	9930	9610	9500	9460	1314
Mętność	NTU	20,3	7,2	50,7	48,3	50,4	4,0
Twardość og.	mval/dm^3	24	22	48	56	62	86
ChZT	mg/dm^3	840	360	630	620	610	250
$N\text{-}NH_4^+$	mg/dm^3	31	27	41	40	38	31
Wapń	mval/dm^3	7,2	4,8	8,0	9,6	11,2	32,1

W procesie koagulacji zmiany odczynu były niewielkie i w przypadku odcieków z Konopisk odnotowano obniżenie pH z wartości 8,3 do 7,9-8,0, a odcieków z Sobuczyny z 8,6 do 8,5. W przypadku zasadowości ogólnej odnotowano spadek wartości tego wskaźnika w odciekach z Konopisk z 7,6 do 6,4, 6,0 i 5,6 mval/dm^3 odpowiednio dla III, IV i V etapu oraz analogicznie w odciekach z Sobuczyny z 61,0 do 55,2, 50,0 i 48,6 mval/dm^3. Stężenie wolnego dwutlenku węgla w odciekach z Konopisk wykorzystanych w tych etapach zmieniało się od 0 do 0,2, 0,3 i 0,3 mval/dm^3 odpowiednio w III, IV i V etapie. W odciekach surowych z Sobuczyny oraz po procesie koagulacji wolny CO_2 nie występował. Zapach po procesie koagulacji zmieniał się w odciekach z Konopisk od wartości z2S do z1S, niezależnie od dawki koagulanta, podobnie jak w przypadku odcieków z Sobuczyny (z5S do z3S).

W VI etapie odcieki wykorzystane w badaniach przesączano przez warstwę zestalonych popiołów lotnych. Odnotowano tendencję wzrostową wartości pH odcieków: z Konopisk od 7,9 do 8,3, natomiast odcieków z Sobuczyny od 8,4 do 8,5. Zasadowość ogólna zmieniła się z 5,1 do 6,2 oraz 44,0 do 68,0 mval/dm^3 odpowiednio dla odcieków z Konopisk i Sobuczyny. W odciekach z obu składowisk wolny dwutlenek węgla malał do zera. W przypadku odcieków z Konopisk zapach nie ulegał zmianie i zarówno przed, jak i po procesie był na poziomie z1S. Znaczące było natomiast obniżenie zapachu w przypadku odcieków z Sobuczyny (z z5S do z1S).

Na rys. 1 przedstawiono procentowe usunięcie związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT oraz azotu amonowego w wybranych procesach podczyszczania. Analizując te wyniki można stwierdzić, że największe obniżenie wartości ChZT tzn. o 73% i 65% odpowiednio dla odcieków z Konopisk (K) i Sobuczyny (S) nastąpiło w etapie VI przy zastosowaniu zestalonych popiołów lotnych. Ubytek wartości ChZT w procesie ultrafiltracji był mniejszy i kształtował się na poziomie 50-59%.



Rys.1. Procentowe usunięcie związków organicznych oznaczonych (ChZT) i azotu amonowego
Fig. 1. Percentage changes of COD and ammonium nitrogen

Analizując przydatność wybranych metod podczyszczania odcieków w odniesieniu do azotu amonowego można zaobserwować, że również w tym przypadku najlepsze efekty odnotowano w etapie VI (obniżenie stężenia N-NH_4^+ odpowiednio o 87% i 27% dla odcieków z Konopisk i Sobuczyny).

Przy usuwaniu związków wchodzących w skład wskaźnika jakim jest mętność zaobserwowano, że dla odcieków z Konopisk porównywalną efektywność (w granicach 41-53%) uzyskano w procesach prefiltacji (etap I), ultrafiltracji (etap II) i strącaniu/sorpcji w warstwie popiołów lotnych (etap VI). Również w przypadku odcieków z Sobuczyny w/w procesy okazały się najskuteczniejsze w zatrzymywaniu substancji powodujących mętność (usunięcie w zakresie od 60 do 93%).

Przeprowadzone doświadczenia w ramach etapów I-VI wykazały, że skutecznymi procesami w tym zakresie są ultrafiltracja (etap II) oraz zastosowanie zestalonych popiołów lotnych (etap VI).

Skuteczność usuwania barwy w etapie II i VI wynosiła 67% dla odcieków z Konopisk a dla odcieków z Sobuczyny wahała się od 50 do 83%. Odmienne wyniki badań uzyskano w przypadku oznaczania stężenia jonów wapnia, twardości i przewodności. Analiza odcieków przefiltrowanych przez warstwę popiołów lotnych wykazała, że stężenia jonów wapnia jak i związków wchodzących w skład twardości a także związków rozpuszczonych były większe niż w odciekach surowych.

Podobne wyniki odnotowano zarówno w przypadku odcieków z Konopisk jak i z Sobuczyny (wzrost stężenia wapnia odpowiednio o 67 i 18% oraz twardości o 133 i 105%). Wzrost wartości przewodności był rzędu 112% dla odcieków z Konopisk i 87% dla odcieków z Sobuczyny w porównaniu do odcieków surowych. Analogiczne rezultaty uzyskano już we wcześniejszych badaniach, gdzie po procesie strącania/sorpcji w warstwie popiołów lotnych wartości tych wskaźników były większe, niż w odciekach pobranych do badań (Nowak i in. 2004). Można to tłumaczyć uwalnianiem rozpuszczalnych związków wapnia i magnezu oraz wymywaniem rozpuszczalnych chlorków i siarczanów z popiołów lotnych w warunkach dynamicznych. Pomimo tego efektywność usuwania związków organicznych (ChZT) oraz udokumentowana w literaturze zdolność do zatrzymywania jonów metali ciężkich (Dąbrowska 2005) w warstwie zestalonych popiołów lotnych przemawiają za możliwością ich wykorzystania do podczyszczania odcieków składowiskach. Na podstawie literatury można stwierdzić, że prefiltracja na złożu piaskowo-żwirowym jest jedną z najprostszych i najtańszych metod poprawy jakości odcieków przed właściwym procesem ich oczyszczania. W przestrzeniach międzyziarnowych złoża filtracyjnego zachodzą procesy takie jak cedzenie i sedymentacja (Kowal & Świderska-Bróż 2007), dlatego złoże jest stosowane w celu usunięcia

makrocząstek i zawiesin z odcieków. Przykładowo, we wcześniejszych badaniach współautorskich efektywność usunięcia zawiesin na takim złożu była w granicach 47-52%. W przypadku połączenia prefiltracji z metodami membranowymi skuteczność usuwania zawiesin wzrastała do 98%. W układach zintegrowanych z procesami membranowymi prefiltracja stanowi często etap wstępny, co w konsekwencji wydłuża czas pracy modułów membranowych i poprawia całkowitą efektywność oczyszczania. Zastosowanie koagulacji jako etapu wstępnego oczyszczania odcieków pozwala na usunięcie zawiesin w 35%-ach. Połączenie jej natomiast z procesami membranowymi skutkuje wzrostem usunięcia zawiesin ogólnych do 72-99% (Smol 2014).

5. Wnioski

Badania wykazały, że skuteczność usuwania zanieczyszczeń w przyjętych warunkach procesowych była zróżnicowana. Największą skuteczność usuwania zanieczyszczeń niezależnie od charakterystyki odcieków surowych otrzymano w przypadku złoża filtracyjnego z mieszaniny popiołów lotnych. Procentowy ubytek wartości badanych wskaźników, sięgający 86%, uzyskano w procesie ultrafiltracji. Na niższym poziomie była efektywność usuwania badanych zanieczyszczeń w procesie prefiltracji i koagulacji. W przypadku popiołów lotnych należy liczyć się jednak z wymywaniem substancji rozpuszczalnych w wodzie (głównie chlorków i siarczanów) oraz związków stanowiących o twardości odcieków. Zatem mimo stosunkowo wysokiej skuteczności usuwania innych zanieczyszczeń stosowanie popiołów lotnych jako procesu jednostkowego nie byłoby korzystne do podczyszczania odcieków. Dlatego proponuje się rozwiązanie polegające na zintegrowaniu procesów filtracji/koagulacji z ultrafiltracją w układzie 2- lub 3-stopniowym. W połączeniu procesów w układzie 3-stopniowym etapem wstępnym mogłaby być filtracja na złożu piaskowo-żwirowym, następnym - podczyszczanie w warstwie popiołów lotnych, a końcowym - ultrafiltracja. W alternatywnym rozwiązaniu, etap wstępny polegałby na zastosowaniu procesu koagulacji.

Pracę zrealizowano w ramach BS-PB-402-301/11

Literatura

1. Bohdziewicz J., Bodzek M., Górska J. (2001). Application of pressure-driven membrane techniques to biological treatment of landfill leachate. *Process Biochemistry, 36(7),* 641-646.
2. Czop M. Pieniążek K. (2010). Analiza jakościowa odcieków ze składowisk miejskich w czasie ich eksploatacji. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, 12, 3,* 19-28.
3. Długosz J. (2012). Characteristics of the composition and quantity of leachate from municipal landfills - a review, *Archives of Waste Management and Environmental Protection, 14, 4,* 19-30.
4. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W. (2010), *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Warszawa: Arkady.
5. Koc-Jurczyk J., Jurczyk L. (2007). Efficiency of removal of heavy metals from municipal landfill leachate. *Journal of Elementology, 12(4),* 327-334.
6. Koc-Jurczyk J., Różak J. (2011). Skład odcieków pochodzących z rekultywowanego składowiska odpadów komunalnych. *Inżynieria Ekologiczna, 27,* 72-80.
7. Kurniawan T. A., Lo W., Chan G. Y. (2006). Physico-chemical treatment for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate, *Journal of Hazardous Materials, B129:* 80-100.
8. Leszczyński J. (2011). Podczyszczanie odcieków ze składowiska odpadów stałych metodą koagulacji. *Inżynieria Ekologiczna, 25,* 242-250.
9. Neczaj E. (2010). *Ultradźwiękowe wspomaganie biologicznego oczyszczania odcieków wysypiskowych*. Częstochowa: Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej.
10. Dąbrowska L. (2005). *Ocena przydatności odpadów elektrownianych do immobilizacji jonów metali ciężkich*, II Kongres Inżynierii Środowiska, Lublin: Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, 2, 1091- 1099.
11. Nowak R., Janosz-Rajczyk M., Wiśniowska E., Popiołek M. (2001). *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i polichlorowane bifenyle w odciekach z wysypiska odpadów komunalnych.* Materiały konferencyjne Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka, Częstochowa, 177-181.
12. Nowak R., Janosz-Rajczyk M., Dąbrowska L. (2004). *Usuwanie azotu amonowego i związków organicznych z odcieków składowiskowych w warstwie popiołów fluidalnych.* Materiały konferencyjne Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka, Częstochowa, 319-323.
13. Rocznik GUS (2015), Ochrona Środowiska. Warszawa: Zakład Wydawnictw Statystycznych.

14. Rosik-Dulewska C. (2007). *Podstawy gospodarki odpadami*. Warszawa: PWN.
15. Rosik-Dulewska C. Karwaczyńska U., Ciesielczuk T. (2007). Migracja WWA z nieuszczelnionego składowiska odpadów do wód podziemnych, *Rocznik Ochrona Środowiska, 9,* 335-343.
16. Rozporządzenie Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych (Dz. U. Nr 136, poz. 964, 2006).
17. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 20014 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., poz. 1800, 2014).
18. Silva A.C., Dezotti M., Jr Sant'Anna G.L. (2004). Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. *Chemosphere, 55,* 207-214.
19. Smol M., Włodarczyk-Makuła M., Bohdziewicz J., Mielczarek K. (2014). Comparison of the retention of selected PAHs from municipal landfill leachate by RO and UF processes. *Desalination and Water Treatment, 52 (19-21),* 3889-3897.
20. Staszewska E., Pawłowska M. (2011). Characteristic of Emissions from municipal waste landfills. *Environment Protection Engineering.,vol. 37, no. 4, 119-130*
21. Stępniewski W., Pawłowska M. (1996). A possibility to reduce methane emission from landfills by its oxidation in the soil cover. *Chemisttry for the protection of the Environment 2* in: *Environmental Science Research, vol. 51,* 75-92.
22. Surmacz-Górska J. (2000). *Usuwanie zanieczyszczeń organicznych oraz azotu z odcieków powstających w składowiskach odpadów komunalnych*. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Inżynieria Środowiska, z. 44, Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.
23. Szyc J. (2003). *Odcieki ze składowisk odpadów komunalnych*. Monografie. Warszawa: Dział Wydawnictw Instytutu Ochrony Środowiska.
24. Kowal A.L., Świderska-Bróż M. (2007). *Oczyszczanie wody,* Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
25. Trebouet D., Schlumpf J. P., Jaouen P., Quemeneur F. (2001). Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical-nanofiltration processes. *Water Research, 35(12),* 2935-2942.
26. Ustawa z 27 kwietnia 2001 r. o odpadach (Dz. U. Nr 62, poz. 628, 2001).

The comparison of the effectiveness of pre-treatment processes of landfill leachate

Abstract

Dumping is the most frequently used method of municipal waste management. According to the data of Central Statistical Office of Poland at present there are over 390 municipal landfills in our country. Dumping of municipal waste is connected with generation of leachates. Treatment of leachates is difficult because of the variability of their composition. Leachates are generated as a result of penetration of rainwater through the waste layer. Rainwater leaches organic and inorganic compounds from waste material. Treatment method of leachate depends on its physicochemical properties, susceptibility for biodegradation and further management. Pretreatment of leachate is necessary before their treatment in wastewater treatment plant (WWTP). WWTP can be a part of dumping place infrastructure. Pretreated leachate can also be discharged into sewerage system. The most effective methods of leachate treatment are reverse osmosis and evaporation. The methods mentioned above are, however, not energy-efficient and as a result expensive. Frequently used method is also leachate recirculation onto waste pile. This method is not a good solution. Because of this it is expedient to examine effective and cheap methods of leachate pretreatment.

The aim of the investigation was to compare the effectiveness of pre-treatment of landfill leachate using the processes of pre-filtration on the sand and gravel bed, ultrafiltration membrane module, coagulation, or sorption/precipitation in the solidified mixture of ash and water. These studies were carried out using effluent from two municipal landfills. The leachate was collected from the afore-mentioned landfills four times in the period from March to June. The efficiency of contaminants removal in the adopted process conditions were varied. The pH value, conductivity, color, turbidity, odor, alkalinity, acidity, free CO_2, COD, total hardness, calcium and ammonium nitrogen in the raw leachate (collected from landfills) and after pre-treated processes were determined. The effectiveness of the removal of organic and inorganic compounds does not depend on the characteristics of the raw leachate. The highest effectiveness of contaminants removal was obtained in the filter bed of fly ash (27 - 93%). The percentage losses of the values of indicators, reaching 86% in the ultrafiltration process were achieved. The efficiency of treatment leachate in the coagulation or pre-filtraton process was at a lower level. It is proposed to integrate the processes of filtration or coagulation with ultrafiltration process in a 2- or 3-stage system. In an integrated 3-stage system for the leachate treatment, the preliminary stage could be filtration on a bed of sand and gravel, the next step - pretreatment in a bed of fly ash, and the final step - ultrafiltration process. In an alternative arrangement of leachate treatment system, a preliminary step would be using coagulation process.

Słowa kluczowe: Odcieki składowiskowe, prefiltracja, ultrafiltracja, koagulacja, popioły lotne
Keywords: leachate, prefiltration, ultrafiltration, coagulation, fly ashes

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 134–145

Koncepcja metody zabezpieczenia pomp odśrodkowych przed skutkami zjawiska uderzenia hydraulicznego – wyniki badań laboratoryjnych

Artur Choma, Dariusz Kowalski
Politechnika Lubelska
Wydział Inżynierii Środowiska

1. Wprowadzenie

Uderzenie hydrauliczne definiowane jest przez jako szybkozmienny ciśnieniowy przepływ w rurociągu, w którym występują fale znacznie podwyższonego lub obniżonego ciśnienia, spowodowane gwałtowną zmianą prędkości przepływu w dowolnym przekroju poprzecznym (Choon i in. 2012, Grabarczyk 2015, Mitosek 2014, Niełacny 2002, Wylie & Streeter 1983, Zou i in. 2013). Opisywane zjawisko może mieć miejsce, np. przy szybkim zamknięciu/otwarciu zaworu na przewodzie przesyłowym czy przy gwałtownym zatrzymaniu/uruchomieniu pracy pompy (Chen i in. 2015, Malesińska , 2010, Soares i in. 2012).

Cechą charakterystyczną zjawiska uderzenia hydraulicznego wywoływanego przez zatrzymanie/uruchomienie pracy pomp odśrodkowych jest jednoczesne występowanie w ich obrębie tzw. uderzenia dodatniego (początkowy wzrost ciśnienia) jak również ujemnego (początkowy spadek ciśnienia). Wówczas na pompę działają jednocześnie dwie fale – zwiększonego i zmniejszonego ciśnienia, co potęguje potencjalne efekty niszczące. Prędkość takich fal może dochodzić do ponad 1000 m/s a wartość wielkości ciśnienia oscyluje od bardzo dużych do bardzo małych (podciśnienie) (Afshar & Rohani 2008). Potencjalne skutki uderzenia mogą w konsekwencji prowadzić do uszkodzenia elementów systemu i tym samym doprowadzić do przerw w jego pracy (Budris 2014, Liu i in. 2014, Sang – Gyun i in. 2015). Wg Bonetyńskiego i Wiszniewskiej –

Oraczewskiej (2001) ok. 80% awarii występujących w przewodach dużych sieci wodociągowych nie wyposażonych w urządzenia zabezpieczające powstało w następstwie wystąpienia zjawiska uderzenia hydraulicznego. Co więcej zgodnie z badaniami Kwietniewskiego i Raka (2010) niemal 60% awarii pompowni wodociągowych w Polsce, w ostatnich 10 latach, związane było ze skutkami pojawiającego się tam uderzenia hydraulicznego.

Na rynku instalacyjnym istnieje cały szereg metod zabezpieczania pomp odśrodkowych przed skutkami uderzenia hydraulicznego (Choma 2015a). Warto jednak zwrócić uwagę na fakt iż poza metodami związanymi z wydłużeniem czasu zatrzymania/uruchomienia wirnika nie działają one w sposób kompleksowy na ograniczenie pojawiającej się różnicy ciśnienia po obu stronach pompy jednocześnie. Wydaje się zatem, że warto poszukiwać innej, nowej metody zabezpieczenia pomp, działającej jednocześnie na stronę ssawną i tłoczną jednocześnie.

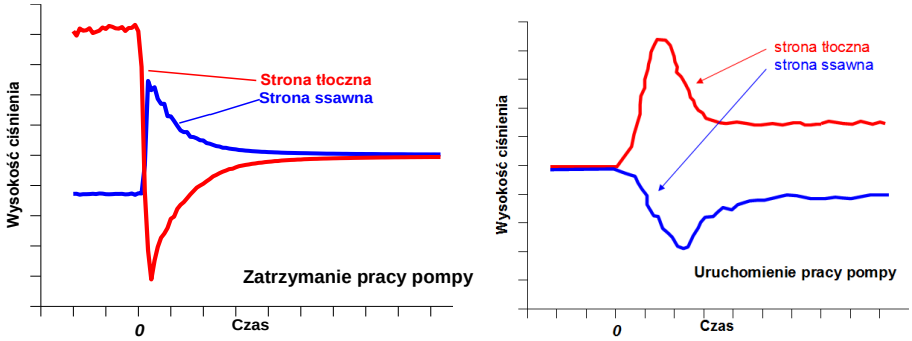
Celem artykułu jest przedstawienie autorskiej koncepcji takiej metody, wraz z prezentacją wyników laboratoryjnych badań jej skuteczności.

2. Koncepcja proponowanej metody

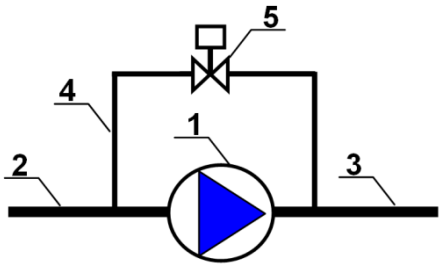
U podstaw proponowanej metody ograniczania skutków uderzenia hydraulicznego przy uruchomieniu lub zatrzymaniu pracy pomp odśrodkowych leżała obserwacja wykresów zmian ciśnienia po stronie ssawnej i tłocznej (rys. 1). Przy zatrzymaniu wirnika pompy po jej stronie ssawnej można zaobserwować tzw. dodatnie (początkowy wzrost ciśnienia), zaś po stronie tłocznej ujemne (początkowy spadek ciśnienia) uderzenia hydrauliczne. W przypadku uruchomienia wirnika pompy sytuacja jest odwrotna. W efekcie chwilowa różnica ciśnień po obu stronach pompy jest znacznie większa w momencie uruchomienia/zatrzymania niż w trakcie jej ustabilizowanej pracy.

Jako cel podjętych badań postawiono wyrównanie powstającej różnicy ciśnień po obu stronach pompy jednocześnie w trakcie uruchomienia/zatrzymania pracy jej wirnika. Proponowana metoda polega na zastosowaniu obejścia pompy, wyposażonego w specjalizowany zawór regulujący ciśnienie – rys. 2.

W momencie zatrzymania lub uruchomienia wirnika pompy zawór regulacyjny (5 - rys. 2) powinien być otwarty. Następnie powinien on być stopniowo zamykany aby, szczególnie w warunkach normalnej pracy pompy nie obniżać jej sprawności energetycznej. Otwarcie zaworu regulacyjnego powoduje przepływ wody przez obejście, w kierunku od strony ciśnienia wyższego do niższego, wyrównując jego poziom po obu stronach pompy.



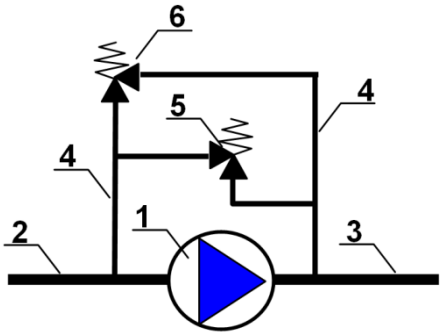
Rys.1. Przykładowy przebieg zmian ciśnienia po stronie ssawnej i tłocznej w momencie zatrzymania (po lewej) oraz uruchomienia wirnika pompy odśrodkowej (po prawej). 0 – moment zatrzymania/uruchomienia
Fig.1. An example of the pressure changes on the suction and discharge side after the rotor stop (left) and start (right) of the centrifugal pump. 0 – time of the rotor stop/start moment



Rys.2. Schemat układu ograniczania skutków uderzenia hydraulicznego opartego o wykorzystanie obejścia pompy. 1 – pompa, 2 – przewód ssawny, 3 – przewód tłoczny, 4 – obejście, 5 – zawór regulacyjny
Fig.2. Scheme of the water hammer effects limitation method, basing on pump bypass implementation. 1 – pump, 2 – suction pipe, 3 – pipe, 4 - bypass, 5 – regulation valve

To bardzo proste rozwiązanie komplikuje się w sytuacji zastosowania automatyki sterującej pracą zaworu regulacyjnego. Zawór regulacyjny powinien się otwierać bardzo szybko w sytuacji zagrożenia uderzeniem. Można tu zastosować zawór elektromagnetyczny. Zawór taki charakteryzuje się możliwością bardzo szybkiego otwierania/zamykania. Do kontrolowania jego pracy konieczny jest jednak układ automatyki przemysłowej, zasilany energią elektryczną. W przypadku przerwy w jej dostawie, powodującej nagłe zatrzymanie wirnika pompy, zawór powinien się samoczynnie otworzyć. Realizują to zawory z tzw. otwartą wstępną nastawą. Utrzymanie tego zaworu w stanie zamkniętym wymaga stałej dostawy energii elektrycznej.

Zarówno konieczność stosowania automatyki sterującej, jak również wykorzystania energii elektrycznej do utrzymania zamknięcia zaworu regulacyjnego skłoniły do poszukiwania innego rozwiązania. W ich efekcie powstała koncepcja układu mechanicznego, opartego na współpracy dwóch zaworów bezpieczeństwa, przedstawiona na rys. 3 (Choma i in. 2014).



Rys.3. Schemat proponowanego układu ograniczania skutków uderzenia hydraulicznego. 1 – pompa, 2 – przewód ssawny, 3 – przewód tłoczny, 4 – bypass, 5, 6 – zawór bezpieczeństwa

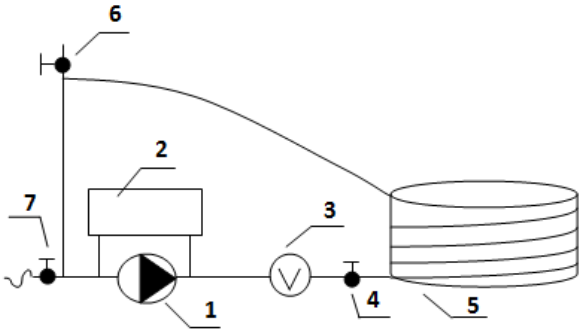
Fig. 3. Scheme of proposed device of water hammer effects limitation. 1 – pump, 2 – suction pipe, 3 – discharge pipe, 4 – bypass, 5,6 – safety valve

Przedstawione na rys. 3 rozwiązanie umożliwia przepływ wody przez bypass, zarówno w kierunku od przewodu ssawnego do tłocznego pompy, jak i odwrotnym. W obu przypadkach przepływ rozpoczyna się dopiero, gdy różnica ciśnień po obu stronach pompy będzie większa od

nastawy zaworu 5 lub 6. Powyższy układ pracuje niezależnie od dostawy energii elektrycznej. Nie wymaga również specjalnego układu sterowania.

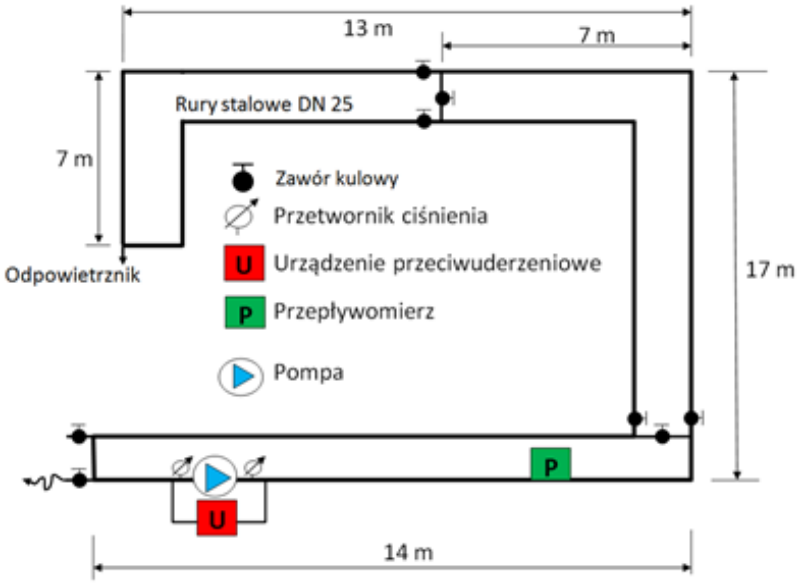
3. Obiekt i metodyka badań

Badania laboratoryjne skuteczności zaprezentowanej powyżej metody oparto o dwa stanowiska badawcze – rys. 4 i 5.



Rys. 4. Schemat stanowiska badawczego nr 1: 1 - pompa, 2 – prototyp zaworu regulacyjnego, 3 – przepływomierz, 4 - zawór, 5 – rura PE DN 32 x 3,0mm L=56,0m, 6 – zawór odpowietrzający, 7 – uzupełnienie wody z instalacji wodociągowej (Choma 2015b)
Fig. 4. Scheme of the laboratory set no 1: 1 – pump, 2- prototype of regulation valve, 3 – flow-meter, 4 – valve, 5 – pipe PE DN 32 x 3,0 mm L = 56 m, 6 – venting valve, 7 - supplement water from water supply system (Choma 2015b)

Prototyp zaworu regulacyjnego zbudowano w oparciu o dwa sprężynowe zawory bezpieczeństwa Herz d=20 mm, otwierające się przy wzroście ciśnienia. Nastawa fabryczna zaworów wynosiła 0,03 MPa. Przewody obejścia pompy wyposażono dodatkowo w zawory zaporowe które umożliwiały łatwe odłączanie i włączanie do układu badanych zaworów bezpieczeństwa i tym samym badanie przebiegu zjawiska uderzenia hydraulicznego w warunkach braku oraz istnienia proponowanego urządzenia zabezpieczającego. Pomiar ciśnienia realizowano za pomocą dwóch przetworników ciśnienia typu Keller PR-33X. Odczyty przetworników były rejestrowane z częstotliwości 0,02 s, za pomocą połączonego z nimi komputera.



Rys. 5. Schemat stanowiska badawczego nr 2 zbudowanego z rur stalowych Dn25 mm, L=92 m, U – prototyp zaworu regulacyjnego , P – przepływomierz
Fig. 5. Scheme of the laboratory set no 2 realised by steel pipes Dn25 mm, L=92 m, U – prototype of regulation valve, P – flowmeter

Pierwsze stanowisko pomiarowe (rys. 4) składało się z rurociągu polietylenowego DN 32 x 3,0 mm tworzącego pętlę o długości 56,0 m. W rurociąg wmontowano pompę odśrodkową WILO typ MHIE205-1/E/3-2-2G wyposażoną w przetwornicę częstotliwości oraz przepływomierz elektromagnetyczny AOMAC SE 115ME. Stanowisko to posłużyło jedynie do badań wstępnych, testujących zastosowany układ pomiarowy. Badania realizowano przy nastawie pompy umożliwiającej osiągnięcie prędkości przepływu 1,6 m/s.

Drugie stanowisko pomiarowe (rys. 5) wykonano z rur stalowych DN 25 mm. Zainstalowany na stanowisku układ zaworów pozwalał na wykorzystanie 3 wariantów układu rurociągów – o długości 30, 74 oraz 92 m. Ograniczenie długości przewodów wynikało z charakterystyki zastosowanej pompy – im większa długość tym większa wymagana wysokość jej podnoszenia, co było bardzo istotne w warunkach maksymalnych założonych prędkości przepływu. W tym wariancie stanowiska do

badań przepływu wykorzystano przepływomierz ultradźwiękowy PORTAFLOW 300.

Badania realizowano zarówno w warunkach uruchomienia, jak i zatrzymania pompy, stosując zasadę 3 powtórzeń każdego wariantu pomiarowego. W trakcie badań wykorzystywano nastawę obrotów pompy, umożliwiającą uzyskanie stałej prędkości przepływu wody w instalacji badawczej od 0,5 do 1,5 m/s. Wykorzystywano także 3 wskazane powyżej obiegi wody. Załączanie i wyłączanie pompy prowadzono za pomocą ręcznie sterowanego wyłącznika energii elektrycznej.

Na obu stanowiskach badania przebiegu zjawiska uderzenia hydraulicznego związanego z uruchomieniem pompy rozpoczynano każdorazowo od warunków stagnacji wody w instalacji pomiarowej. W przypadku zatrzymania pracy pompy badania rozpoczynano w warunkach ustabilizowania przepływu w tej instalacji na założonym poziomie prędkości.

Skuteczność działania zaworu regulacyjnego wyrażoną procentowo obliczono za pomocą wzoru (1):

$$E = \frac{\Delta p_0 - \Delta p_1}{\Delta p_0} \cdot 100\%$$

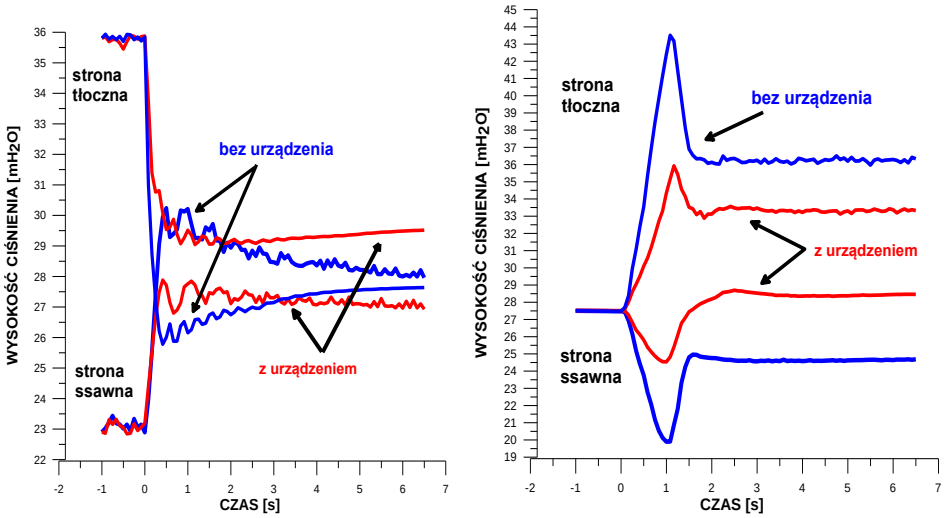
gdzie:

Δp_0 – maksymalna zmiana ciśnienia w warunkach odłączenia zaworu regulacyjnego, Δp_1 - j.w. lecz po podłączeniu zaworu.

4. Wyniki i dyskusja

Przykładowe wykresy zmian wysokości ciśnienia związanego z uderzeniem hydraulicznym przedstawiono na rysunku 6. Analizując przedstawiony tam przebieg zmian ciśnienia można stwierdzić istnienie wyraźnego oddziaływania proponowanego układu zabezpieczającego na ograniczenie skutków wywoływanego uderzenia hydraulicznego. W tabeli 1 przedstawiono zestawienie wielkość tego wpływu ocenianego za pomocą wzoru 1.

Zestawione w tabeli 1 wyniki obliczeń skuteczności działania proponowanego układu zabezpieczającego wskazują na jego znacznie lepsze rezultaty zastosowania na stanowisku nr 2, zbudowanego z rur



Rys. 6. Przykładowy przebieg zmian ciśnienia na stanowisku nr 1 po stronie ssawnej i tłocznej w momencie zatrzymania wirnika pompy odśrodkowej z zastosowaniem zaworu regulacyjnego i bez, obieg L=56m, prędkość v=1,6m/s (po lewej) oraz uruchomienia wirnika pompy odśrodkowej z zastosowaniem zaworu różnicowego i bez, obieg L = 74m, prędkość v=1,5 m/s (po prawej)
Fig. 6. An example of the pressure changes at position number 1 on the suction and discharge side after the rotor stop of the centrifugal pump with the use of differential valve and without, circuit L=56m, velocity v=1,6m/s (left) and rotor start of the centrifugal pump with the use of differential valve and without, circuit L = 74m, velocity v=1,5m/s (right)

stalowych. Jest to zrozumiałe, jeżeli weźmie się pod uwagę, że na stanowisku nr 1 wykorzystano rurociąg PE, o znacznie większej elastyczności ścianek, co samo w sobie częściowo kompensuje zmiany ciśnienia wywoływanego uderzeniem hydraulicznym (Kowalski 2007).
Zgodnie z oczekiwaniami uzyskane wyniki wskazują na istnienie wpływu prędkości przepływu na wartość obliczonej skuteczności działania proponowanej metody. Zależność ta, okazała się liniowa i za razem istotna statystycznie.

Tabela 1. Zestawienie średnich arytmetycznych wyników obliczeń skuteczności funkcjonowania proponowanego układu zabezpieczającego
Table 1. The specification of average values of the calculation results of functioning efficiency of proposed safety device

Prędkość	Uruchomienie pompy		Zatrzymanie pompy	
	ssanie	tłoczenie	ssanie	tłoczenie
	%	%	%	%
Stanowisko nr 1, v= 1,6 m/s, L= 56 m				
v=1,6 m/s	27,0	29,8	26,0	11,4
Stanowisko nr 2, L= 74 m				
v = 0,5 m/s	42,6	59,1	28,6	19,9
v= 0,6 m/s	52,7	59,2	20,4	22,1
v= 0,8 m/s	50,0	55,6	45,0	26,5
v= 1,0 m/s	44,4	50,8	28,1	33,5
v= 1,2 m/s	43,9	54,1	35,9	36,5
v=1,5 m/s	60,6	49,2	55,6	27,0

Zaprezentowany w artykule układ zabezpieczający ogranicza skutki uderzenia hydraulicznego, zarówno po stronie tłocznej jak i po stronie ssawnej pompy Wyższą skuteczność układu otrzymano na stanowisku nr 2 otrzymując w przypadku uruchomienia pompy przy prędkości v=1,5m/s wartość skuteczności tłumienia po stronie ssawnej na poziomie 60,6%, a po stronie tłocznej 49,2%. Nieco gorsze wyniki uzyskane w sytuacji zatrzymania pompy przy tej samej prędkości (odpowiednio strona ssawna 55,6% i strona tłoczna 27,0%). Przedstawione rezultaty obliczeń wskazują na wysoką skuteczność proponowanego układu zabezpieczającego. Należy jednak zwrócić uwagę na szereg problemów, które pojawiły się w trakcie badań. Pierwszy z nich związany był z brakiem powtarzalności szybkości osiągania przez wirnik pompy założonych parametrów. Dotyczyło to zarówno załączenia, jak i wyłączenia pompy i było najprawdopodobniej wynikiem jej konstrukcji, jak również bezwładnością samego silnika elektrycznego lub niedoskonałością elektroniki sterującej. W warunkach badania krótkich, ok. 6,5 sekundowych przebiegów czasowych miało to istotne znaczenie. Drugim problemem okazał się, co łatwo zauważyć na rys. 4 (po prawej), brak zbieżności linii przebiegu ciśnienia w warunkach funkcjonowania i braku urządzenia zabezpieczającego, w końcowej fazie wykresów. Prawdopodob-

ną przyczyną tego problemu były nieszczelności zastosowanych zaworów bezpieczeństwa. Problemu tego nie udało się wyeliminować pomimo zastosowania zaworów 3 różnych producentów. Wynika to najprawdopodobniej ze sposobu podłączenia tych zaworów. Ich producenci zalecają odprowadzenie wody do atmosfery, natomiast w rozpatrywanym przypadku upuszczaną wodę wprowadzano do rurociągu ciśnieniowego.

5. Wnioski

Biorąc pod uwagę przedstawione w artykule badania i analizy można stwierdzić, że:

- proponowany układ zabezpieczający ogranicza w znacznym (max 60%) stopniu skutki uderzenia hydraulicznego wywołanego nagłym zatrzymaniem/uruchomieniem pompy odśrodkowej,
- efekt tłumiący uderzenie hydrauliczne jest obserwowany jednocześnie po stronie ssawnej i tłocznej pompy,
- funkcjonowanie układu zabezpieczającego nie było uzależnione od dostawy energii elektrycznej,
- prezentowany układ zabezpieczający wykazuje większą skuteczność ograniczania skutków uderzenia hydraulicznego na stanowisku wykonanym z przewodów stalowych, w stosunku do wykonanego z PE,
- zastosowanie do budowy układu zabezpieczającego dwóch zintegrowanych zaworów bezpieczeństwa wymaga odpowiedniego opracowania ich konstrukcji, która zapewni ich szczelność w trakcie normalnej, tj. pozbawionej uderzeń hydraulicznych pracy pompy,
- wdrożenie proponowanego układu zabezpieczającego do praktyki instalacyjnej wymagać będzie także testów realizowanych w pełnej skali technicznej oraz opracowania stosownych wytycznych do jego wymiarowania.

Literatura

1. Afshar, M.H., & Rohani, M. (2008*). Water hammer simulation by implicit method of characteristic. Interantional Journal of Pressure vessels and piping 85(12),* p. 851–859.

2. Bonetyński, K., i Wiszniewska – Oraczewska, I. (2001). Strategia zapobiegania niekorzystnym skutkom uderzenia hydraulicznego w sieciach wodociągowych. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna, No 8,* 283–286.
3. Budris, A. R. (2014). Damage Control. *WaterWorld, Vol. 30, Issue 4,* p. 10–13.
4. Chen, T., Ren, Z., Xu, Ch. et al. (2015). Optimal boundary control for water hammer suppression in fluid transmission pipelines. *Computer and Mathematics with Applications 69*, p. 275–290.
5. Choma, A. (2015a). Uderzenie hydrauliczne w pompowniach wodnych – przyczyny, skutki i dotychczasowe przeciwdziałanie. *Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce.* Monografie 2015 (5), Woda - tom I, s. 7–13.
6. Choma, A. (2015b). Zestaw przeciwdziałania skutkom uderzenia hydraulicznego w układach pompowych – rezultaty wstępnych badań. *Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce.* Monografie 2015 (5), Woda - tom I, s. 14–20.
7. Choma, A., Kowalska, B., Kowalski, D. (2014). *Zawór różnicowy*. Urząd Patentowy RP – zgłoszenie patentowe numer P 410376 (04.12.2014r.).
8. Choon, T.W., Aik, L.K, Aik, L.E., Hin, T.T. (2012). Investigation of water hammer effect through pipeline system. *International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology 2(3),* p. 246–251.
9. Grabarczyk, Cz. (2015). *Hydraulika urządzeń wodociągowych*. Tom 2. Envirotech. Warszawa:W NT.
10. Kowalski, P. (2007). *Analiza zdolności tłumienia uderzenia hydraulicznego w rurociągu stalowym z bocznikiem z tworzywa sztucznego. Rozprawa doktorska.* Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, Katedra Hydrotechniki, Gdańsk.
11. Kwietniewski, M. i Rak, J. (2010*) Niezawodność infrastruktury wodociągowej i kanalizacyjnej w Polsce*. Monografia Komitetu Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN, nr 67, Warszawa.
12. Liu, Z., Jiang, J., Yang, X. (2014). *Research and instance analysis on joint water hammer protection of long - distance water supply system*. Fluid Machinery and Fluid Engineering, 2014 ISFMFE - 6th International Symposium on. IET. s. 1–7.
13. Malesińska, A. (2010). Pomiar i analiza sił wywołanych przejściem fali uderzenia hydraulicznego w instalacji tryskaczowej. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, s. 7–10.

14. Mitosek, M. (2014). *Mechanika Płynów w Inżynierii i Ochronie Środowiska.* Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
15. Niełacny, M. (2002). *Uderzenie hydrauliczne*. Poznań: Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej.
16. Sang – Gyun, K.I.M., Kye – Bock, L.E.E., Kyung – Yup, K.I.M. (2015). Water hammer in the pump - rising pipeline system with an air chamber. *Journal of Hydrodynamics, Ser. B, 26 (6),* s. 960–964.
17. Soares, A.K., Covas, D.I., Ramos, H.M. (2012). Damping analysis of hydraulic transients in pump – rising main systems. *Journal of Hydraulic Engineering 139(2)*, p. 233–243.
18. Szalucki, K. (2007). Uderzenia wodne w instalacjach pary i kondensatu (cz.II). *Przegląd mleczarski, Nr 03*, s. 22–25.
19. Zuo, Q., Qiu, S., Lu, W. et al. (2013). Water hammer characteristics of integral pressurized water reactor primary loop. *Nuclear Engineering and Design 261,* p. 165–173.

The concept of protection method of centrifugal pumps from the effects of water hammer phenomena - laboratory results

Abstract

The following papper discusses the issues related to the occurrence of water Hammer phenomenon in pressure liquid transportation systems. Although the knowledge about the problem of water Hammer phenomenon Has been developer over 100 years continues to demonstrate that the systems inadequately protected against the effects of impact of water hammer are exposed to numerous accidents and various maintenance problems. The devices that particularly vulnerable to the formation of water hammer phenomenon are centrifugal pumps. The article presents an original concept of centrifugal pumps security methods based on the differential valve of their own construction and the results of laboratory tests the effectiveness of the method.

Słowa kluczowe:
uderzenie hydrauliczne, pompy odśrodkowe, zawór różnicowy.

Keywords:
water hammer, centrifugal pumps, differential valve.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 146–157

Wpływ nanocząstek tlenku ceru na aktywność powierzchniową surfaktantu płucnego

Dorota Kondej[*], *Tomasz R. Sosnowski*[**]
[*]*Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy,*
[**]*Politechnika Warszawska*

1. Wstęp

W ostatnich latach obserwuje się intensywny rozwój tych gałęzi przemysłu, które wykorzystują lub produkują materiały w skali nano. Nanomateriały przyczyniają się do poprawy parametrów użytkowych produktów, ale wdychane mogą również niekorzystnie wpływać na organizm człowieka (Marijnissen & Gradoń 2010, Kondej & Sosnowski 2013). Narażenie na nanomateriały może mieć miejsce w wielu gałęziach przemysłu wykorzystujących nanotechnologie, m.in. w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym, motoryzacyjnym, chemicznym, budownictwie, elektronice, biomedycynie i bioinżynierii. Narażenie na tego typu materiały może mieć miejsce również tam, gdzie nanocząstki są uwalniane do środowiska jako efekt uboczny stosowanych procesów.

Nanocząstki metali i związków metali są szeroko stosowane w praktyce, a zbadanie ich wpływu na zdrowie człowieka zostało uznane za jeden z priorytetowych obszarów zainteresowań m.in. organizacji OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development), zrzeszającej przedstawicieli 34 krajów świata i promującej zrównoważony wzrost gospodarczy (OECD 2012). Na liście wytypowanych nanomateriałów umieszczono m.in. nanocząstki tlenku ceru. Nanocząstki tlenku ceru stosowane są m.in. jako katalizator paliwa w silnikach Diesla, barwnik plastiku, warstwa buforowa dla nadprzewodników, pochłaniacz UV,

powłoka odporna na utlenianie, środek polerujący dla urządzeń elektronicznych, szkła, łożysk.

Podstawową drogą wchłaniania nanocząstek do organizmu człowieka jest układ oddechowy (Bakand i in. 2012). Cząstki zawieszone we wdychanym powietrzu przedostają się do organizmu człowieka przez nos i/lub usta, a następnie mogą przemieszczać się przez kolejno rozwidlające się przewody drzewa oskrzelowego do części oddechowej lub ulegać depozycji w poszczególnych rejonach układu oddechowego (Sosnowski 2012). Badania przeprowadzone z zastosowaniem nanocząstek wykazują, że cząstki o wymiarach mniejszych od 10 nm są zatrzymywane głównie w górnych drogach oddechowych. Cząstki o wymiarach 10-100 nm ulegają depozycji w obszarze oskrzelików i pęcherzyków płucnych ze skutecznością 20-60% (Tatur & Badia 2012). Badania przeprowadzone z wykorzystaniem nanocząstek węgla o wymiarach poniżej 100 nm wykazują, że jedynie 25% osadzonych nanocząstek jest usuwanych z układu oddechowego w ciągu 24 godzin. Czas retencji 75% nanocząstek węgla wprowadzonych do układu oddechowego w wyniku inhalacji przekracza 48 godzin (Geiser & Kreyling 2010). Długi czas retencji nanocząstek w płucach sprzyja ich penetracji do komórek nabłonka dróg oddechowych, krwioobiegu lub układu limfatycznego (Creutzenberg 2012).

Celem pracy było zbadanie wpływu nanocząstek tlenku ceru na aktywność powierzchniową surfaktantu płucnego tworzącego cienką błonę oddzielającą wdychane powietrze od nabłonka pęcherzyków płucnych. Surfaktantowi płucnemu przypisuje się pełnienie istotnych funkcji fizjologicznych i obronnych ważnych dla prawidłowego funkcjonowania organizmu (Tzortzaki i in. 2007). Surfaktant płucny ulegając adsorpcji na powierzchni międzyfazowej ciecz-gaz ciekłej wyściółki pęcherzyków płucnych pełni rolę regulatora wartości napięcia powierzchniowego. Przyczynia się on do obniżenia napięcia powierzchniowego w pęcherzykach płucnych, co zapobiega ich zapadaniu się w końcowej fazie wydechu, zwiększenia stabilności pęcherzyków płucnych i zapobiega obrzękowi płuc. Surfaktant płucny spełnia ponadto bardzo ważną funkcję obronną, która polega m.in. na umożliwianiu przemieszczania się zdeponowanych cząstek do wyższych pięter drzewa oskrzelowego wskutek efektów Marangoniego (Sosnowski 2006).

2. Materiał i metody

W badaniach stosowano proszki tlenku ceru o zadeklarowanych przez dystrybutora (Sigma-Aldrich) nanometrowych wymiarach cząstek:

- proszek C1 o wymiarach cząstek mniejszych niż 25 nm
- proszek C2 o wymiarach cząstek mniejszych niż 50 nm

oraz w celach porównawczych

- proszek C3 o wymiarach cząstek mniejszych niż 5 μm.

Powierzchnię właściwą proszków określano przy wykorzystaniu analizatora powierzchni Gemini 2360 (Micromeritics, USA) stosując wielopunktową metodę Brunauera, Emmetta i Tellera (BET).

Badanie wpływu nanocząstek tlenku ceru na aktywność powierzchniową surfaktantu płucnego prowadzono z wykorzystaniem mikrotensjometru DeltaPi (Kibron Inc., Finlandia) wyposażonego w igłę platynową i szklano-teflonową płytkę mieszczącą 10 celek pomiarowych. W roli surfaktantu płucnego stosowano preparat farmaceutyczny (Beractantum; Abbott Laboratories, Francja), który zalecany jest m.in. w stanach niedoboru endogennego surfaktantu płucnego u wcześniaków. Jest to sterylny, oczyszczony ekstrakt z płuc bydlęcych zawierający głównie fosfolipidy, triglicerydy, wolne kwasy tłuszczowe oraz białka SP-B i SP-C, uzupełniony o specyficzne domieszki (m.in. dipalmitynian fosfatydylocholiny, kwas palmitynowy) wprowadzone w celu możliwie najlepszego odtworzenia przez preparat własności powierzchniowo czynnych charakterystycznych dla naturalnego surfaktantu płucnego.

Wpływ cząstek tlenku ceru (C1, C2 i C3) na aktywność powierzchniową surfaktantu płucnego określono poprzez zbadanie wpływu wytypowanych proszków na właściwości powierzchniowe sferycznej powierzchni ograniczającej krople zawiesin badanych cząstek w roztworze modelowego surfaktantu płucnego. Badaniom poddano zawiesiny o różnych stężeniach cząstek tlenku ceru (w zakresie do 1 mg/ml) sporządzone z zachowaniem stałego stężenia roztworu surfaktantu (1,25 mg fosfolipidów/ml). Dla każdego badanego układu wyznaczano zależność ciśnienia powierzchniowego π [(mN)/m] w funkcji czasu t [s]. Chwilową wartość ciśnienia powierzchniowego π_t [mN/m] definiowano równaniem

$$\pi_t = \sigma_{wody} - \sigma_t \tag{1}$$

gdzie:

σ_{wody} – wartość napięcia powierzchniowego czystej wody w temperaturze pomiaru
σ_t – chwilowa wartość napięcia powierzchniowego w badanym układzie.

Wyniki pomiarów przedstawiono jako zmiany ciśnienia powierzchniowego $\Delta\pi$ względem wartości początkowej π_0, mierzonej w chwili rozpoczęcia pomiaru:

$$\Delta\pi = \pi_t - \pi_0 \qquad (2)$$

gdzie:
π_t – chwilowa wartość ciśnienia powierzchniowego w badanym układzie
π_0 – początkowa wartość ciśnienia powierzchniowego w układzie.

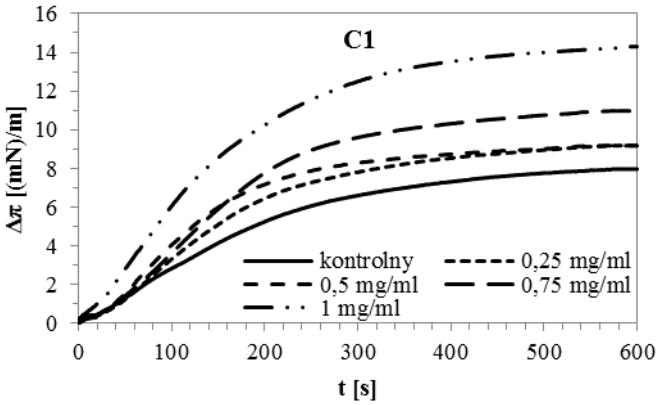
Pozwoliło to na wyeliminowanie różnic w wartościach startowych ciśnienia powierzchniowego, wynikających z ewentualnych wahań temperatury powietrza w laboratorium.

Wyniki pomiarów zobrazowano na wykresach ilustrujących zależność $\Delta\pi$ od czasu *t*. Każdy wykres skonstruowano w oparciu o średnie wartości zmian ciśnienia powierzchniowego obliczane jako średnie arytmetyczne z wartości zmian ciśnienia powierzchniowego uzyskanych w poszczególnych pomiarach. Zmienność wartości pomiarowych wyznaczono obliczając wartość odchylenia standardowego.

3. Wyniki i dyskusja

Cząstki tlenku ceru C1, C2 i C3 były zróżnicowane pod względem wymiarów i powierzchni właściwej. Badania morfologiczne wykazały, że największą powierzchnią właściwą (33,3 m^2/g) charakteryzował się nanoproszek C1 o wymiarach cząstek mniejszych niż 25 nm. Powierzchnia właściwa nanoproszku C2 o nominalnym wymiarze cząstek mniejszym od 50 nm była nieznacznie niższa i wynosiła 30,1 m^2/g. Powierzchnia właściwa proszku C3 była prawie 10-krotnie mniejsza i wynosiła 3,2 m^2/g.

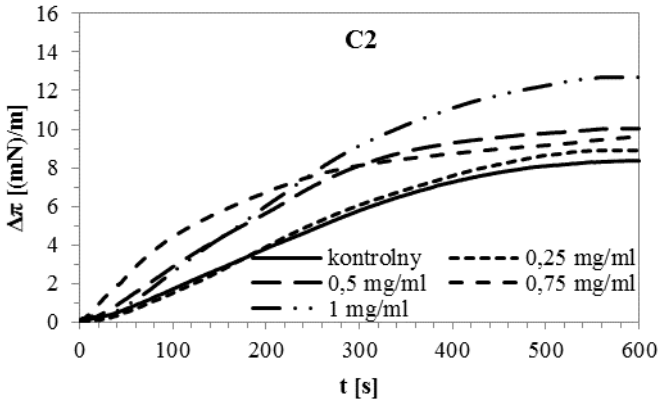
Na rysunku 1 przedstawiono wyniki pomiarów zmian ciśnienia powierzchniowego na powierzchni ciecz-powietrze w układach zawierających nanocząstki tlenku ceru C1. Obserwując przebieg krzywej kontrolnej, oznaczonej ciągłą linią, można stwierdzić stopniowy wzrost ciśnienia powierzchniowego (czyli obniżenie napięcia powierzchniowego) w czasie, który świadczy o biegnącej adsorpcji surfaktantu na powierzchni międzyfazowej.



Rys. 1. Zmiany ciśnienia powierzchniowego w czasie w obecności cząstek C1
Fig. 1. Changes in surface pressure over time in the presence of cerium oxide particles C1

Początkowo proces ten ma charakter bardziej dynamiczny, co objawia się większymi zmianami ciśnienia powierzchniowego w czasie. Po 200 s ciśnienie na powierzchni międzyfazowej wzrasta o 5,3 ± 0,7 mN/m w stosunku do ciśnienia odnotowanego w chwili rozpoczęcia eksperymentu, natomiast po 400 s o 7,3 ±0,4 mN/m. Po ok. 570 s zaobserwowano stabilizację wartości ciśnienia powierzchniowego i utrzymanie zmian wartości $\Delta\pi$ na poziomie 7,9 ±0,9 mN/m. Porównując krzywe uzyskane w obecności cząstek z krzywą kontrolną obserwuje się wzrost zakresu zmian ciśnienia powierzchniowego ze wzrostem stężenia cząstek C1 w układzie. Stabilizacja wartości ciśnienia powierzchniowego ma miejsce przy stężeniu 0,25 mg/ml i 0,5 mg/ml po czasie ok. 500 s, przy stężeniu 0,75 mg/ml po upływie ok. 550 s, natomiast przy stężeniu 1 mg/ml po czasie ok. 580 s. Wielkości zmian ciśnienia powierzchniowego stwierdzone po 600 s w obecności nanocząstek C1 o stężeniu 0,25 mg/ml i stężeniu 0,5 mg/ml są wyrównane i wynoszą odpowiednio 9,2 ±1,7 mN/m i 9,2 ±1,5 mN/m. Następnie obserwuje się zwiększenie różnicy ciśnienia powierzchniowego przy stężeniu 0,75 mg/ml do wartości 11,0 ±1,0 mN/m, a przy stężeniu 1 mg/ml do wartości 14,3 ±1,1 mN/m.

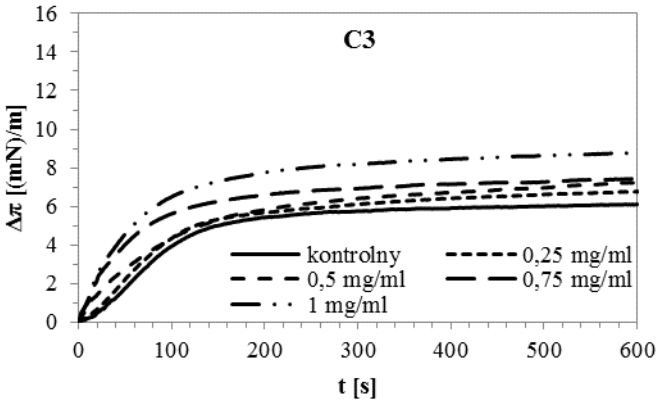
Na rysunku 2 przedstawiono przebieg krzywych obrazujących zmiany ciśnienia powierzchniowego na granicy ciecz-powietrze zachodzące w obecności tlenku ceru C2.



Rys. 2. Zmiany ciśnienia powierzchniowego w czasie w obecności cząstek C2
Fig. 2. Changes in surface pressure over time in the presence of cerium oxide particles C2

Przy stężeniu 0,25 mg/ml krzywa zmian ciśnienia powierzchniowego ma zbliżony przebieg do krzywej kontrolnej. Oznacza to, że nanocząstki C2 obecne w ilości 0,25 mg/ml mają nieznaczny wpływ na zmianę ciśnienia powierzchniowego w układzie. Silniejszy efekt jest obserwowany przy większych stężeniach, gdzie największą dynamikę zmian ciśnienia powierzchniowego obserwuje się przy stężeniu nanocząstek wynoszącym 1 mg/ml. Stabilizacja zmian ciśnienia powierzchniowego ma miejsce we wszystkich badanych układach po czasie ok. 550 s. Po upływie 600 s od rozpoczęcia eksperymentu zanotowano wzrost ciśnienia powierzchniowego o 8,9 ±1,2 mN/m przy stężeniu 0,25 mg/ml, zaś o 10 ±1,0 mN/m przy stężeniu 0,5 mg/ml. Przy stężeniu 0,75 mg/ml początkowe zmiany ciśnienia powierzchniowego były nieznacznie mniejsze, ale zakres zmian po upływie ponad 300 s był większy (9,7 ±1,9 mN/m). Przy stężeniu 1 mg/ml wartość ciśnienia powierzchniowego wzrosła po 600 s adsorpcji o 12,7 ±1,0 mN/m.

Na rysunku 3 zobrazowano zmiany ciśnienia powierzchniowego stwierdzone w obecności cząstek tlenku ceru C3. Charakter zależności uzyskanych w obecności cząstek C3 jest zbliżony do przebiegu krzywej kontrolnej. Przy stężeniu 0,25 mg/ml i 0,5 mg/ml obserwuje się nieznaczne przesunięcie krzywych w kierunku wyższych wartości $\Delta\pi$. Większy zakres zmian ciśnienia powierzchniowego stwierdzono przy stężeniu 1 mg/ml.



Rys. 3. Zmiany ciśnienia powierzchniowego w czasie w obecności cząstek C3
Fig. 3. Changes in surface pressure over time in the presence of cerium oxide particles C3

Przedstawione dane wskazują na niewielki, ale stopniowy wzrost ciśnienia powierzchniowego wraz ze wzrostem stężenia cząstek C3 w badanych układach. Po czasie 600 s stwierdzono wzrost ciśnienia powierzchniowego o 6,8 ±1,5 mN/m przy stężeniu 0,25 mg/ml, zaś o 8,7 ±1,6 mN/m przy stężeniu 1 mg/ml.

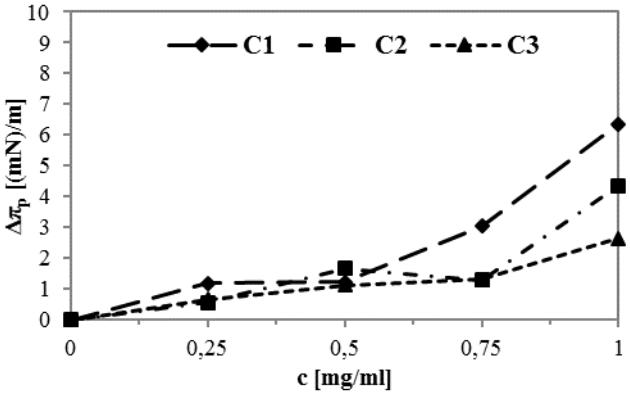
W celu porównania oddziaływania cząstek poszczególnych pyłów zestawiono wartości zmian ciśnienia powierzchniowego $\Delta\pi_p$ uzyskanych dla danego pyłu w odniesieniu do wartości kontrolnej. Pozwoliło to na wyeliminowanie ewentualnych różnic w wartościach ciśnienia powierzchniowego roztworu surfaktantu płucnego, będącego bazą zarówno dla roztworu kontrolnego, jak i zawiesin pyłów, sporządzanych w kolejnych seriach pomiarowych. Wartość $\Delta\pi_p$ obliczano z zależności

$$\Delta\pi_p = \Delta\pi_t - \Delta\pi_k \qquad (3)$$

gdzie:
$\Delta\pi_t$ – wartość zmiany ciśnienia powierzchniowego po czasie t
$\Delta\pi_k$ – wartość zmiany ciśnienia powierzchniowego w warunkach kontrolnych (tj. bez dodatku cząstek tlenku ceru) po czasie t.

Na rysunku 4 porównano wpływ cząstek tlenku ceru C1, C2 i C3 na wzrost ciśnienia powierzchniowego w odniesieniu do warunków kontrolnych, zaobserwowany po czasie 600 s. W zakresie stężeń poniżej 0,5 mg/ml badane cząstki przyczyniały się do stopniowego, ale stosunko-

wo niewielkiego wzrostu wartości zmiany ciśnienia powierzchniowego $\Delta\pi_p$. Przy stężeniu 0,5 mg/ml różnica ciśnień w stosunku do wartości kontrolnych wynosiła 1,2 ±0,5 mN/m dla pyłu C1, 1,7 ±0,9 mN/m dla pyłu C2 i 1,1 ±0,1 mN/m dla pyłu C3.



Rys. 4. Zmiany ciśnienia powierzchniowego w odniesieniu do wartości kontrolnej po czasie 600 s przy różnych stężeniach cząstek C1, C2 i C3
Fig. 4. Changes in surface pressure in relation to the control value after 600 s at different concentrations of cerium oxide particles C1, C2 and C3

Przy stężeniach większych od 0,5 mg/ml widać wyraźny wzrost przyrostu wartości ciśnienia w obecności cząstek C1. Dla cząstek C2 i C3 znaczny wzrost $\Delta\pi_p$ stwierdzono dopiero przy stężeniu wynoszącym 1 mg/ml. Przy tym stężeniu różnica w stosunku do wartości kontrolnej wyniosła 6,4 ±1,1 mN/m w obecności cząstek pyłu C1, 4,4 ±0,9 mN/m dla cząstek pyłu C2 i 2,6 ±0,6 mN/m w przypadku pyłu C3.

Doniesienia literaturowe wskazują, że nanocząstki obecne w fazie ciekłej mogą przyczyniać się do zmiany ciśnienia/napięcia powierzchniowego na granicy ciecz-powietrze (Khaleduzzaman i in. 2013), czego przyczyną jest wzrost stężenia cząstek na powierzchni międzyfazowej (Ahammed i in. 2016). Obecność nanocząstek może powodować zarówno wzrost, jak i obniżenie wartości napięcia powierzchniowego (Kondej & Sosnowski 2014). Badania prowadzone z zastosowaniem nanorurek węglowych wykazały, że napięcie powierzchniowe wodnej zawiesiny tych nanoobiektów jest wyższe niż napięcie powierzchniowe czystej wody stosowanej do sporządzania zawiesin (Kumar & Milanova 2009). Analiza piśmiennictwa przedmiotu dostarcza również danych o obniżeniu napięcia powierzchniowego (czyli

wzroście ciśnienia powierzchniowego) wody spowodowanym np. obecnością nanocząstek TiO_2 o średnicy 15 nm (Murshed i in. 2008). Redukcja napięcia powierzchniowego roztworu czystego surfaktantu (bez dodatku nanocząstek) jest wynikiem wzrostu stężenia powierzchniowego surfaktantu na skutek adsorpcji jego molekuł na powierzchni międzyfazowej (Kondej & Sosnowski 2016). Wydaje się, że szybsze obniżenie napięcia powierzchniowego w obecności nanocząstek tlenku ceru jest spowodowane oddziaływaniem tych cząstek z cząsteczkami surfaktantu. Obserwowany wpływ nanocząstek na napięcie powierzchniowe w układzie zawierającym surfaktant płucny można więc interpretować jako działanie synergiczne. W takim przypadku cząstki ulegałyby współadsorpcji na powierzchni ciecz-powietrze wraz ze składnikami surfaktantu, powodując wzrost szybkości obniżania napięcia powierzchniowego (tj. obserwowanego wzrostu $\Delta\pi_p$). Na podstawie uzyskanych wyników nie można ocenić, na ile trwała jest adsorpcja nanocząstek tlenku ceru. Należy zwrócić uwagę, że badany w pracy modelowy przypadek stacjonarnej (nieruchomej) powierzchni ciecz-powietrze jedynie częściowo przybliża stan fizjologiczny panujący w układzie naturalnego surfaktantu płucnego (m.in. nie odtwarza dynamiki zmian powierzchni i temperatury fizjologicznej). W tej sytuacji trudno jest jednoznacznie określić konsekwencje opisanej współadsorpcji w układzie rzeczywistym, w którym przebiegają dynamiczne oscylacje powierzchni ciecz-gaz zgodnie z cyklem oddechowym. Jak wiadomo z doniesień literaturowych, zmniejszaniu powierzchni międzyfazowej towarzyszy usuwanie części składników z warstwy powierzchniowej, w której pozostają na koniec kompresji (odpowiadającej wydechowi) głównie nasycone fosfolipidy (Keating i in. 2012). Podczas ekspansji powierzchni (wdech) dochodzi do stosunkowo powolnej readsorpcji wypchniętych składników, co znajduje odzwierciedlenie w histerezie napięcia powierzchniowego (m.in. Otis i in. 1994). Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki, można zaproponować, że przyspieszenie adsorpcji wywołane przez synergiczne działanie nanocząstek obecnych w fazie ciekłej, będzie prowadzić do zmniejszenia histerezy napięcia powierzchniowego, ze wszelkimi znanymi konsekwencjami tego efektu, w tym dotyczących utraty przez naturalny surfaktant tych właściwości, które są odpowiedzialne za procesy wymiany masy w płucach (Sosnowski 2006).

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że we wszystkich analizowanych przypadkach obecność cząstek tlenku ceru powodowała wzrost ciśnienia powierzchniowego na powierzchni międzyfazowej ciecz-powietrze (a więc obniżenie napięcia powierzchniowego) w układzie zawierającym surfaktant płucny. Stwierdzono, że intensywność tych zmian zależy od wymiarów cząstek, rozwinięcia powierzchni właściwej oraz stężenia cząstek. Wraz ze wzrostem stężenia badanych cząstek w zawiesinie modelowego surfaktantu zaobserwowano występowanie większej różnicy ciśnienia/napięcia powierzchniowego w stosunku do wartości początkowej. Największy wzrost ciśnienia powierzchniowego zaobserwowano w obecności nanocząstek tlenku ceru C1, które charakteryzowały się najmniejszymi wymiarami i największą powierzchnią właściwą. Wyniki badań wskazują, że nanocząstki tlenku ceru mogą zaburzać aktywność powierzchniową surfaktantu płucnego in vivo, a tym samym niekorzystnie wpływać na funkcjonowanie układu oddechowego człowieka.

Publikacja opracowana na podstawie wyników III etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy", finansowanego w latach 2014-2016 w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej (d. MPiPS). Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Literatura

1. Ahammed N., Asirvatham L.G., Wongwises S. (2016). Effect of volume concentration and temperature on viscosity and surface tension of graphene-water nanofluid for heat transfer applications. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 123(2),* 1399-1409.
2. Bakand S., Hayes A., Dechsakulthorn F. (2012). Nanoparticles: a review of particle toxicology following inhalation exposure. *Inhalation Toxicology, 24(2),* 125-135.
3. Creutzenberg O. (2012). Biological interactions and toxicity of nanomaterials in the respiratory tract and various approaches of aerosol generation for toxicity testing. *Archives of Toxicology, 86(7),* 1117-1122.
4. Geiser M., Kreyling W.G. (2010). *D*eposition and biokinetics of inhaled nanoparticles. *Particle and Fibre Toxicology, 7:2*.

5. Keating E., Zuo Y.Y., Tadayyon S.M., Petersen N.O., Possmayer F., Veldhuizen R.A.W. (2012). A modified squeeze-out mechanism for generating high surface pressure with pulmonary surfactant. *Biochimica et Biophysica Acta, 1818,* 1225-1234.
6. Khaleduzzaman S.S., Mahbubul I.M, Shahrul I.M., Saidur R. (2013). Effect of particle concentration, temperature and surfactant on surface tension of nanofluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer, 49,* 110-114.
7. Kondej D., Sosnowski T.R. (2013). Alteration of biophysical activity of pulmonary surfactant by aluminosilicate nanoparticles. *Inhalation Toxicology, 25(2),* 77-83.
8. Kondej D., Sosnowski T.R. (2014). Physicochemical mechanisms of mineral nanoparticles effects on pulmonary gas/liquid interface studied in model systems. *Physicochemical Problems of Mineral Processing, 50(1),* 57-69.
9. Kondej D., Sosnowski T.R. (2016). Effect of clay nanoparticles on model lung surfactant: a potential marker of hazard from nanoaerosol inhalation. *Environmental Science and Pollution Research, 23(5),* 4660-4669.
10. Kumar R., Milanova D. (2009). Effect of surface tension on nanotube nanofluids. *Applied Physics Letters, 94(7),* 073107.
11. Marijnissen J.C., Gradoń L., Eds (2010). *Nanoparticles in medicine and environment. Inhalation and health effects*. Dordrecht: Springer.
12. Murshed S.S., Tan S.-H., Nguyen N.-T. (2008). Temperature dependence of interfacial properties and viscisity of nanofluids for droplet-based microfluids. *Journal of Physics D: Applied Physics, 41(8),* 085502.
13. OECD (2012). *Important issues on risk assessment of manufactured nanomaterials*. ENV/JM/MONO(2012)8.
14. Otis D.R. Jr, Ingenito E.P., Kamm R.D., Johnson M. (1994). Dynamic surface tension of surfactant TA: Experiments and theory. *Journal of Applied Physiology, 77(6),* 2681-2688.
15. Sosnowski T.R. (2006). *Efekty dynamiczne w układach ciecz-gaz z aktywną powierzchnią międzyfazową.* Prace Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej, t.XXX, z.2. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
16. Sosnowski T.R. (2012). *Aerozole wziewne i inhalatory*. Warszawa: WIChiP PW.
17. Tatur S., Badia A. (2012*)*.Influence of hydrophobic alkylated gold nanoparticles on the phase behavior of monolayers of DPPC and clinical lung surfactant. *Langmuir 28 (1),* 628-639.
18. Tzortzaki E.G., Vlachaki E., Siafakas N.M. (2007). Pulmonary surfactant. *Pneumon, 20(4*), 364-371.

The influence of cerium oxide nanoparticles on the surface activity of pulmonary surfactant

Abstract

In recent years there has been an intensive development of industries that use or produce materials in the nano scale. Nanomaterials contribute to the improvement of the product parameters, but when inhaled can also negatively affect the human body.

The aim of the study was to investigate the effect of cerium oxide nanoparticles on the surface activity of pulmonary surfactant (PS) forming a thin film separating the inhaled air from the alveolar epithelium.

Three types of cerium oxide powders were used (Sigma-Aldrich): C1 having a particle size smaller than 25 nm, C2 having a particle size smaller than 50 nm, and for comparison purposes C3 having a particle size smaller than 5 μm. Measurement of specific surface area was carried out using a Gemini 2360 surface area analyzer (Micromeritics, USA). The effect of cerium oxide nanoparticles on the surface activity of PS was studied using DeltaPi microtensiometer (Kibron Inc., Finland). Reconstituted animal surfactant preparation (Beractantum; Abbott Laboratories, France) recommended in states of deficiency of endogenous PS in newborn premature infants, was used as model PS. The tests were carried out at different particle concentrations (ranging up to 1 mg/ml) prepared with the constant concentration of the surfactant solution (1.25 mg phospholipids/ml).

The study showed that in all the analyzed cases, the presence of cerium oxide particles caused an increase in surface pressure (lowering of the surface tension) at the liquid-air interface. It was found that the intensity of these changes depends on the particle size, specific surface area and the particle concentration. With the increase in concentrations of the particles in the model surfactant suspension, a greater difference in surface pressure/tension was observed with respect to the initial value. The largest increase in surface pressure (6.4 ±1.1 mN/m) was observed in the presence of cerium oxide nanoparticles C1, which were characterized by the smallest dimensions (smaller than 25 nm) and the largest surface area (33.3 m^2/g). The results show that cerium oxide nanoparticles may have an influence on the surface activity of pulmonary surfactant in vivo and adversely affect the functioning of the human respiratory system.

Słowa kluczowe: tlenek ceru, nanocząstki, surfaktant płucny, aktywność powierzchniowa
Keywords: cerium oxide, nanoparticles, pulmonary surfactant, surface activity

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18.	Rok 2016	ISSN 1506-218X	158–168

Phosphorus speciation forms in sewage sludge from selected wastewater treatment plants

Aneta Czechowska-Kosacka
Lublin University of Technology
Faculty of Environmental Engineering

1. Introduction

Development of industry and intensive urbanization of the contemporary world constitute one of the greatest threats to humankind and to the natural environment (Bielinska et al. 2014, 2015, Palanisamy & Parthasarathy 2016). Increasing chemical contamination of the environment is caused, among others, by wastewater which often contains numerous harmful substances.

Phosphorus is one of the pollutants found in wastewater. As a nutrient, it infiltrates into the environment from various sources but at the same time is an element essential not only for plants growth and development but also for the existence of all living organisms. Even though it does not occur in the plant and animal cells in very large amounts it constitutes an important element enabling the growth of living organisms.

Phosphorus found in natural waters comes from the erosion of rocks and dissolution of phosphate minerals, erosion of soil – particularly those intensively fertilized with artificial and mineral fertilizers – and discharge of municipal, as well as industrial wastewater along with rainwater. In natural waters, phosphorus is found mainly in the form of orthophosphates. The most common ones occurring in the pH of natural waters include HPO_4^{2-}, H_2PO_4.

The above mentioned wastewater, both municipal and industrial, as well as sewage sludge generated in the wastewater treatment processes

constitute significant sources of phosphorus (Szustakowski, 2001). Phosphorus contained in sewage sludge may occur in the form of I-, II- and III - univalent, divalent and trivalent metal salts, mainly in the form of magnesium, calcium, iron and aluminum salts. Phosphate salts are characterized by good water solubility, whereas in the case of second- and third-row salts, only the phosphates of alkali metals (except for lithium) are well soluble in water. In sewage sludge phosphorus can be present in the form of phosphates adsorbed on organic and inorganic matter and phosphates characterized by labile bonds with coordination complexes. As a result of numerous processes, certain part of phosphorus is dissolved and may be released to water. The basic factors which influence this process include pH, oxygen content, redox potential, temperature, structure of sludge, its water content, and most of all, the types of chemical compounds in which phosphorus is found (Gomez et al., 1999; Kentzer, 2001).

Sewage sludge produced in the course of wastewater treatment process is a valuable source of phosphorus, especially as this element is being rapidly depleted. It is estimated that sources of phosporites will be depleted until 2100, which may lead to a food production crisis (Van Vuuren et. al., 2010; Sattari et.al., 2012; Szaja A., 2013). Therefore, sustainable policy and economy are extremely important (Cholewa & Pawłowski, 2009, Pawłowski 2009, 2013, Udo & Pawłowski 2010).

The information which enables to assess the role of sludge as a secondary source of nutrients is the content of biologically available phosphorus, which can be released from sludge and used in the primary production process. In order to determine the content of bioavailable phosphorus, the method of speciation analysis is employed. This analysis aims to determine the phosphorus forms which are of key importance and may be released from sewage sludge (Bezak-Mazur, 2004). Previous studies pertained to the quantitative assessment of phosphorus, especially the temporal variability of occurrence of total phosphorus in sewage sludge and its bioavailable forms (Kentzer, 2001; Weisz et al., 2000; Golterman, 1998). The analysis concerning concentration changes of individual phosphorus forms enables to determine their purpose in the process of releasing this element from sewage sludge.

The information on the chemical form of a given pollutant can be acquired through speciation analysis (Hulanicki, 2001). In the speciation

analysis of phosphorus contained in the environmental samples the following methods were applied: BCR (Pardo et al., 1998; Ureet al., 1993), Williams (Pardo et al., 1998; Williams et al., 1967) and the Golterman method, which enable binding of various forms of a given element differing in their physico-chemical properties (Pardo et al., 1998; Golterman, 1996).

Quantitative profile of phosphorus speciation forms in sewage sludge was determined in the process line of a wastewater treatment plant.

2. Research methodology

Sludge samples acquired from three mechanical-biological treatment plants were used in the study:

Treatment Plant A – employs anaerobic fermentation. The sludge separated in the course of wastewater treatment process in primary settling tank undergoes gravity thickening. Surplus sludge is mechanically thickened on a belt filter press in conjunction with polyelectrolyte. After thickening, the primary and surplus sludge are mixed in appropriate ratio and discharged to separated digesters. Following fermentation, the sludge is directed through gravity thickeners to belt filter presses, where it undergoes the final thickening in conjunction of polyelectrolyte.

Treatment Plant B – employs anaerobic stabilization of sludge in separated digesters, supplied with primary sludge from primary settling tank and sludge from a sequencing batch reactor (SBR) – following prior gravity thickening. At the final stage, digested sludge and polyelectrolyte are directed to centrifuges, where the final dewatering of sludge takes place. In order to chemically precipitate phosphates, iron sulphate is used in the form of PIX coagulant.

Treatment Plant C – employs aerobic stabilization of surplus sludge in the extended aeration process. Thickening of aerobically stabilized sludge takes place in a thickener which is continuously supplied with surplus sludge, directly from the activated sludge basin. Reception of the thickened surplus sludge is adjusted to the operation cycle of mechanical press in which the final dewatering of sludge takes place. In order to

chemically precipitate phosphorus compounds, iron sulphate is added in the form of PIX coagulant.

The content of four phosphorus fractions was determined in the acquired sewage sludge with Golterman speciation analysis (Table 1) [Golterman, 1988; Golterman, 1996].

The speciation analysis was divided into four stages. The first stage was extraction with Ca-EDTA solution over the period of 4 hours. Afterwards, in the second stage, the samples were extracted for 18 hours with Na-EDTA solution. In the next stage, which lasted for 2 hours, extraction was carried out with H_2SO_4. In the final stage, which also took 2 hours, NaOH solution was used. The samples were filtered after each stage, and subsequently subjected to another extraction solvent.The concentration of total phosphorus was determined in the filtrate with spectrophotometric technique, in line with PN. Beforehand, the samplewas oxidized with potassium peroxydisulfate (VI). A spectrophotometer was used for determination.

Table 1. Speciation of heavy metals by Golterman method (Golterman, 1988; Golterman, 1996)
Tabela 1. Specjacja metali ciężkich wg Goltermana (Golterman,1988; Golterman, 1996)

Fraction	Type of extraction solvent and extraction conditions
I. Ca-EDTA-P Phosphorus bonded with hydroxides of iron, aluminium, and manganese	0.05 M Ca-EDTA Extraction time: 4 h
II. Na-EDTA-P Phosphorus bonded with carbonates	0.1 M Na-EDTA Extraction time:18 h
III. H_2SO_4-P Phosphorus associated with organic matter through soluble bonds	0.5 M H_2SO_4 Extraction time:2 h
IV. NaOH-P Remaining phosphorus, also bonded with aluminosilicates and contained in organic matter with bonds unaffected by sulphuric acid in stage III	2 M NaOH Extraction time:2 h

2. Results and discussion

On the basis of speciation analysis carried out with Golterman method on aerobically and anaerobically stabilized surplus sludge samples obtained from three wastewater treatment plants, the prevalence of fraction containing mobile and bioavailable phosphorus can be observed in each case (Fig. 1.).

Total share of these fractions (I – Ca-EDTA and II – Na-EDTA) in stabilized sludge from the considered treatment plants amounted to (on average): for plant A – 60%, B – 50%, C – 43%.

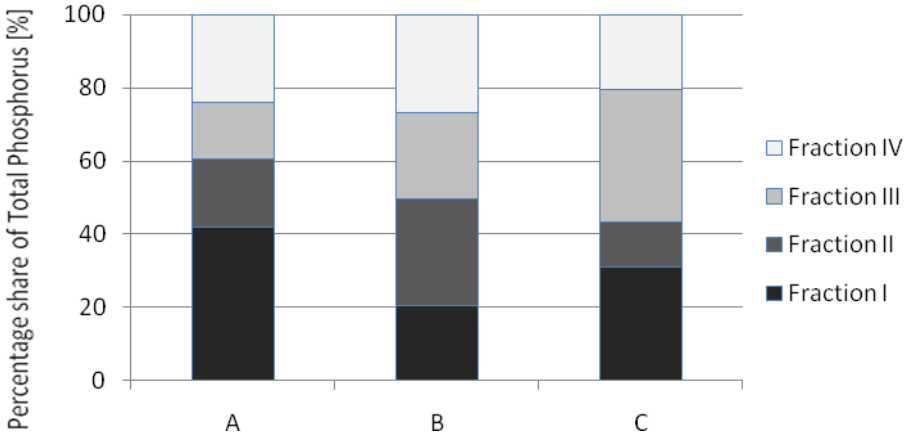


Figure. 1. Percentage share of Total Phosphorus in sludge stabilized in the selected wastewater treatment plants
Rys. 1. Procentowy udział frakcji fosforu ogólnego w osadach stabilizowanych w wybranych oczyszczalniach ścieków

The sequential analysis of sludge separated in primary settling tank of treatment plant C, showed that organic forms of phosphorus (III – H_2SO_4,IV – Na-EDTA) prevailed over the mobile forms, i.e. fraction I and II.

In the samples of primary sludge collected in wastewater treatment plants in which anaerobic fermentation was applied, the total share of mobile forms of phosphorus equals jointly 49% for Plant A and 46% for plant B. In the plant applying the aerobic stabilization the total share of fraction I and II equaled 42% (Fig. 1). The differences between the obtained test results can be explained by the complexity of the primary

sludge. In the case of the samples collected from the B- and C–type plants, where the domination of organic forms was observed, such differences can be explained by the actual share of the organic matter in sludge. Similar results were obtained by Professor Bezak-Mazur and Stoińska (Bezak-Mazur, Stoińska 2014).

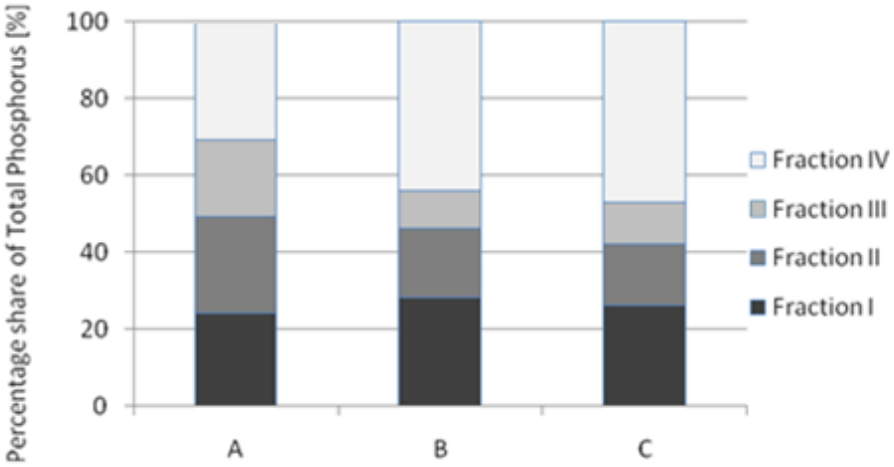


Figure 2. Percentage share of Total Phosphorus in primary sludge from wastewater treatment plants
Rys. 2. Procentowy udział frakcji fosforu ogólnego w osadach wstępnych pochodzących z oczyszczalniach ścieków

The results of sequential analysis carried out with Golterman method showed the tendency of increasing share of phosphorus in bioavailable fractions along with the consecutive stages of wastewater treatment. In treatment plant C, the total percentage share of mobile phosphorus in the primary sludge equalled 46%, in the activated sludge – 55%, and in the stabilized sludge – 66% (Fig. 3). The observed tendency may result from an increased mineralization of sewage sludge produced in wastewater treatment plants (fractions III and IV bonded with organic matter and aluminosilicates). In these fractions, the total share of phosphorus amounted to 53% for the primary sludge, 45% for the activated sludge, and 34% for the stabilized sludge. Similar data were obtained by Profesor Bezak-Mazur and Stoińska, which confirms the results' repeatability (Bezak-Mazur, Stoińska 2014).

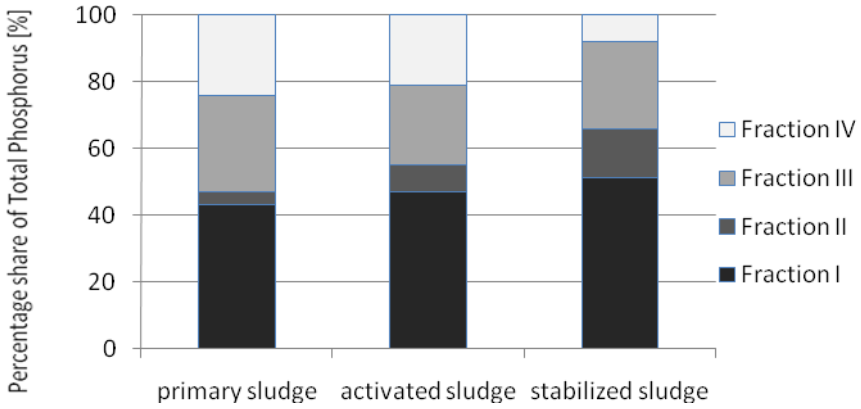


Figure. 3. Percentage share of Total Phosphorus in selected types of sewage sludge produced during treatment in plant C
Rys. 3. Procentowy udział frakcji fosforu ogólnego w wybranych rodzajach osadów ściekowych pochodzących z ciągu oczyszczania oczyszczalni C

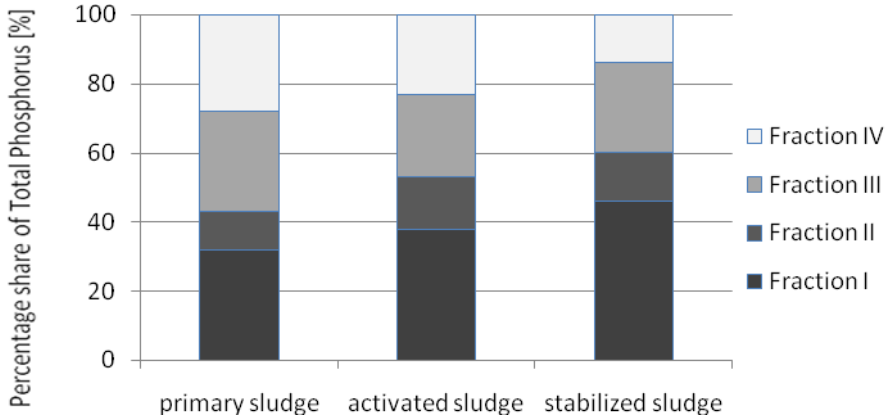


Figure. 4. Percentage share of the fraction of total phosphorus in primary, activated and stabilized sludge produced during the treatment process in plant A
Rys. 4. Procentowy udział frakcji fosforu ogólnego w wybranych rodzajach osadów ściekowych pochodzących z ciągu oczyszczania oczyszczalni A

The obtained results revealed that a significant share of mobile phosphorus in sewage sludge was found in the samples collected from the wastewater treatment plant applying the mechanical-biological-

chemical treatment methods (wastewater treatment plant C). However, it was observed that the share of fractions III and IV, related to organic matter, was higher in the sludge samples obtained from plant A than in the samples from plant C. (Fig. 4)

In the phosphorus removal process particular attention should be paid to the appropriate functioning of the secondary sedimentation tank. Holding sludge too long in a tank creates anaerobic conditions which undoubtedly results in the phosphorus release into wastewater.

4. Summary and conclusions

The study presents the tests' results enabling to draw the following conclusions:

- in the analyzed stabilized sludge produced in three wastewater treatment plants the dominating fractions are fractions I and II;
- the sequential analysis of the primary sludge proved the domination of the organic fractions of phosphorus (fractions III and IV) over its mobile forms;
- in the course of wastewater treatment fractions III and IV get reduced in favour of mobile fractions which may be the result of organic matter mineralization;
- the differences concerning the share of particular forms may result from the wastewater treatment technology applied in each of the analyzed wastewater treatment plants as well as from the time for the sludge retention in the secondary sedimentation tank.

References

1. Bezak-Mazur E. (2004), *Specjacja w ochronie i inżynieria środowiska, PAN, Komitet Inżynierii Środowiska*, Monografie, Vol. 20, Kielce.
2. Bezak-Mazur E, Stoińska R. (2014). Analiza specjacyjna fosforu w różnych typach osadów ściekowych z wybranych oczyszczalni ścieków. *Proceedings of ECOpole, vol. 8*, pp:127-133.
3. Bielinska E., Futa, B.; Baran, S., Pawłowski L. (2014). Eco-energy Anthropopressure in the Agricultural Landscape. P*roblemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development, 9/2*, 99-111
4. Bielińska E., Futa B., Baran S., Żukowska G., Pawłowska M., Cel W., Zhang T. (2015). Integrating Role of Sustainable Development Paradigm

in Shaping the Human-landscape Relation. *Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development, 10/2,* 159-168
5. Bradford-Hartkea Z., Lantb P., Lesliea G. (2012). Phosphorus recovery from centralized municipal water recycling plants, *Chem. Eng. Res. Des, Vol. 90,* pp: 78–85 .
6. Cholewa T., Pawłowski A., (2009). Sustainable Use of Energy in the Communal Sector. *Rocznik Ochrona Środowiska, 11,* 1165-1177, part 2
7. Golterman H. L. (1988). Reflections on fractionation and bioavailability of sediment boundphosphate. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol. Vol.30,* pp: 1–4.
8. Golterman H. L. (1996). Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: a simplification, and comparison with other methods. *Hydrobiologia. Vol. 335,* pp: 87–95.
9. Hulanicki A. (2001). *Współczesna chemia analityczna. Wybrane zagadnienia*. PWN, Warszawa.
10. Kentzer A. (2001). *Fosfor i jego biologicznie dostępne frakcje w osadach jezior różnej trofii*. Rozprawa habilitacyjna. UMK, Toruń.
11. Kowal A.L., Świderska-Bróż M. (1998). *Oczyszczanie wody*. Warszawa-Wrocław: Wydawnictwo Naukowe PWN,.
12. Palanisamy K., Parthasarathy K, (2016). Urbanization, Food Insecurity and Agriculture – Challenges for Social Sustainable Development. *Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development, 12/1,* 157-162
13. Pardo P., López -Sánchez J. F., Rauret G. (1998). Characterization, validation and comparison of three methods for the extraction of phosphate from sediments. *Analityka ChimicaActa. Vol. 376,* pp: 183–195.
14. Pawłowski A. (2009). Sustainable energy as a sine qua non condition for the achievement of sustainable development. *Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development, 4/2,* 9-12
15. Pawłowski A. (2013). Sustainable Development and Globalization *Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development, 8/2,* 5-16
16. Pawłowski L. (2012). Do the liberal capitalism and globalization enable the implementation of sustainable development strategy? *Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development, Vol. 7, no 2,* pp:7-13.
17. Sattari S.Z, Bouwman A.F, Giller K.E, van Ittersum M.K. (2012). Residual soil phosphorus as the missing piece in the global phosphorus crisis puzzle. Residual soil phosphorus as the missing piece in the global phosphorus crisis puzzle. *Proc Natl Acad Sci. Vol. 109, no. 16,* pp: 6348-6353.
18. Szaja A. (2013). Phosphorus recovery from sewage sludge via pyrolysis. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection, Vol. 15,* pp: 361-370.

19. Szustakowski M. (2001). Usuwanie i odzyskiwanie fosforu ze ścieków. *Chem. Inż. Ekol., Vol. 12, no 12*, pp: 1249–1255.
20. Udo V. , Pawłowski A. (2010). Human progress towards equitable sustainable development: A philosophical exploration. *Problemy Ekorozowju/Problems of Sustainable Development* 5/1, 23-44
21. Van Vuuren D.P., Bouwmana A.F., Beusena A.H.W. (2010). Phosphorus demand for the 1970–2100 period: A scenario analysis of resource depletion. *Global Environmental Change, Vol. 20, 3,* pp: 428-439.
22. Williams J.D.H., Syers J.K., Walker T.W. (1967). Fractionation of Soil Inorganic Phosphate by a Modification of Chang and Jackson's Procedure, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Vol.31,* pp:736-739.

Formy specjacyjne fosforu w osadach ściekowych z wybranych oczyszczalni ścieków

Streszczenie

Urbanizacja oraz rozwój przemysłu to największe zagrożenia dla człowieka i środowiska naturalnego. Jednym z pierwiastków, który z jednej strony powoduje eutrofizację zbiorników wodnych, z drugiej zaś strony jest niezbędnym pierwiastkiem dla rozwoju i życia organizmów żywych jest fosfor. Szacuje się, że przy obecnym poziomie zużycia złóż fosforytów ulegną one wyczerpaniu w ciągu 50-100 lat.

W związku z ciągle wzrastającą liczbą ludności globalne zapotrzebowanie na fosforyty ciągle będzie rosło, dlatego należy poszukiwać metod odzysku tego pierwiastka. O obecnej chwili ponowne wykorzystanie fosforu nie jest powszechnie stosowane, dlatego należy podjąć szybkie kroki do zmiany obecnego stanu. Największe zagrożenie związane z brakiem tego pierwiastka mogą odczuć państwa Unii Europejskiej, gdzie znajdują się niewielkie zasoby tych złóż. Obecna sytuacja zmusza do podjęcia skutecznych działań mających na celu zapobiegniecie wyczerpywania się złóż fosforytów.

Jednym ze źródeł fosforu mogą stać się osady ściekowe. Szacuje się, że 90% fosforu dopływającego do oczyszczalni ścieków odprowadzana jest w osadach ściekowych. Informacją, która pozwoli ocenić osady jako potencjalne źródło fosforu jest to biologicznie dostępna ilość tego pierwiastka. W celu określenia zawartości fosforu biologicznie dostępnego,mającego kluczowe znaczenie, stosuje się metody analizy specjacyjnej.

W pracy określono profil ilościowy form specjacyjnych fosforu w osadach ściekowych powstających w ciągu technologicznym oczyszczalni ścieków. W badaniach wykorzystano osady pochodzące z mechaniczno-

biologicznych oczyszczalni ścieków, w których określono metoda Goltermana zawartość fosforu dla wyodrębnionych czterech frakcji. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że w ustabilizowanych osadach dominującą jest forma mobilna związana z I i II frakcją. Należy również zauważyć, że formy te zmieniają się w zależności od rodzaju osadów oraz procesów występujących w ciągu technologicznym oczyszczalni ścieków. W osadach: wstępnym, czynnym i nadmiernym łączny udział frakcji mobilnych fosforu wzrasta wraz ze stopniem zmineralizowania.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, fosfor, formy specjacyjne
Keywords: sewage sludge, phosphorus, speciation forms

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 169-180

Analiza czynników wpływających na zużycie ciepła dostarczanego na potrzeby przygotowania ciepłej wody użytkowej w budynkach wielorodzinnych

Tomasz Cholewa, Alicja Siuta-Olcha,
Rafał Anasiewicz
Politechnika Lubelska
Wydział Inżynierii Środowiska

1. Wprowadzenie

Poprawa efektywności energetycznej istniejących systemów przygotowania ciepłej wody użytkowej jest istotnym zagadnieniem, które dotyczy zarówno odbiorców ciepłej wody, jej dostawców, jak i osób, które planują zmniejszyć zużycie ciepła kierowanego do tego typu systemu. Do najważniejszych metod poprawy efektywności energetycznej w tym zakresie należy ograniczenie zużycia wody, zwiększenie sprawności systemu przygotowania c.w.u. poprzez realizację nowatorskich inwestycji oraz modernizację istniejącej infrastruktury (Bartnicki & Paduchowska 2011, Bohdal i in. 2015, Maludziński 2011, Pasela & Gorączko 2013, Piotrowska-Woroniak i in. 2015, Szaflik 2011, You i in. 2015, Vieira i in. 2014, Życzyńska 2011). Ważnym zagadnieniem jest również wykorzystanie odnawialnych źródeł energii do wspomagania przygotowania c.w.u. (Pawłowski A. & Pawłowski L 2008, Stefaniak 2013), w szczególności kolektorów słonecznych (Żukowski 2014, Żukowski & Radzajewska 2016).

Jednak nadal mało jest wyników długoterminowych badań eksploatacyjnych, pokazywałyby możliwości zmniejszenia zużycia ciepła w zakresie przygotowania ciepłej wody użytkowej.

Dlatego też w niniejszym artykule postanowiono przedstawić wpływ różnych czynników i rozwiązań projektowych na efektywność

energetyczną systemu przygotowania c.w.u., co zostało poparte wynikami długoterminowych badań eksploatacyjnych.

2. Materiały i Metody

Przedmiotem badań eksploatacyjnych było 15 budynków wielorodzinnych, z których 8 było zasilanych na potrzeby centralnego ogrzewania (c.o.) i przygotowania ciepłej wody użytkowej (c.w.u.) z węzła grupowego, a 7 budynków (**Tabela 1**) posiadało dwufunkcyjne indywidualne węzły ciepłownicze na potrzeby c.o. i c.w.u.

Tabela 1. Charakterystyka budynków wielorodzinnych zasilanych z indywidualnych dwufunkcyjnych węzłów ciepłowniczych
Table 1. The characteristic of multi-family buildings supplied from individual two-functional thermal nodes

Oznaczenie budynku	Powierzchnia użytkowa [m^2]	Zawory termostatyczne w inst. c.w.u.	Gazomierz zbiorczy
A	1 247	tak	tak
B	1 228	tak	tak
C	1 228	tak	tak
D	1 219	tak	tak
E	955	tak	nie
F	1 636	tak	nie
G	1 750	nie	nie

Wszystkie analizowane budynki wielorodzinne miały zainstalowane wodomierze wody ciepłej i miały zbliżone do siebie powierzchnie użytkowe. Temperatura przygotowywanej ciepłej wody użytkowej była w zakresie 55÷60°C.

Budynki z indywidualnymi węzłami ciepłowniczymi (budynki: A, B, C, D, E, F, G) zostały wybrane w taki sposób, aby poza porównaniem zużycia ciepła na potrzeby c.w.u. w budynkach zasilanych z węzłów grupowych, możliwe było określenie wpływu zastosowania zaworów termostatycznych w instalacji c.w.u. oraz zbiorczych gazomierzy na poziom jednostkowego zużycia ciepła na potrzeby c.w.u.

Badania były prowadzone w okresie 5 pełnych lat i obejmowały następujące odczyty:

1. Dla budynków wielorodzinnych zasilanych z węzła ciepłowniczego grupowego:

- zużycie ciepła dostarczanego z sieci ciepłowniczej na potrzeby c.o. i c.w.u. do węzła grupowego ($Q_{c.o.+c.w.u.}$), [GJ],
- zużycie ciepła dostarczanego z sieci ciepłowniczej na potrzeby c.o. do węzła grupowego ($Q_{c.o.}$), [GJ],
- zużycie ciepłej wody użytkowej przygotowywanej w węźle grupowym na potrzeby 8 budynków wielorodzinnych ($Z_{c.w.u.}$), [m^3],
- zużycie ciepła dostarczanego z sieci ciepłowniczej na potrzeby c.o. do poszczególnych budynków wielorodzinnych ($Q_{bud_c.o.}$), [GJ],

2. Dla budynków wielorodzinnych zasilanych z indywidualnych dwufunkcyjnych węzłów ciepłowniczych:

- zużycie ciepła dostarczanego z sieci ciepłowniczej na potrzeby c.w.u. do węzła ciepłowniczego indywidualnego ($Q_{bud_c.w.u.}$), [GJ],
- zużycie ciepłej wody użytkowej w analizowanym budynku wielorodzinnym, które było określane na podstawie sumy zużycia wody ciepłej w poszczególnych mieszkaniach ($Z_{bud_c.w.u.}$), [m^3].

Pomiary były wykonywane na początku każdego miesiąca przy wykorzystaniu istniejących urządzeń pomiarowych (wodomierze i ciepłomierze), które posiadały aktualne świadectwa legalizacyjne.

Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów określono:

- zużycie ciepła wykorzystywanego na potrzeby przygotowania ciepłej wody użytkowej w węźle grupowym dla 8 budynków wielorodzinnych ($Q_{c.w.u.}$) przy wykorzystaniu równania 1,

$$Q_{c.w.u.} = Q_{c.o.+c.w.u.} - Q_{c.o.} \qquad \text{(GJ)} \qquad (1)$$

- straty ciepła w niskotemperaturowej sieci ciepłowniczej (na odcinku węzeł grupowy – budynki wielorodzinne) dostarczającej ciepło na potrzeby c.o. do 8 analizowanych budynków wielorodzinnych (Q_{straty}) (równanie 2),

$$Q_{straty} = Q_{c.o.} - \sum Q_{bud_c.o.} \qquad \text{(GJ)} \qquad (2)$$

- jednostkowe zużycie ciepła na potrzeby przygotowania c.w.u. w węźle grupowym dla 8 budynków wielorodzinnych ($Q_{j_c.w.u.}$) (równanie 3)

$$Q_{j_c.w.u.} = \frac{Q_{c.w.u.}}{Z_{c.w.u.}} \qquad (\text{GJ m}^{-3}) \qquad (3)$$

- jednostkowe zużycie ciepła na potrzeby przygotowania c.w.u. w węźle grupowym dla 8 budynków wielorodzinnych z uwzględnieniem strat ciepła w niskotemperaturowej sieci ciepłowniczej c.o. ($Q_{j_c.w.u.+straty}$) (równanie 4),

$$Q_{j_c.w.u.+straty} = \frac{\left(Q_{c.w.u.} + Q_{straty}\right)}{Z_{c.w.u.}} \qquad (\text{GJ m}^{-3}) \qquad (4)$$

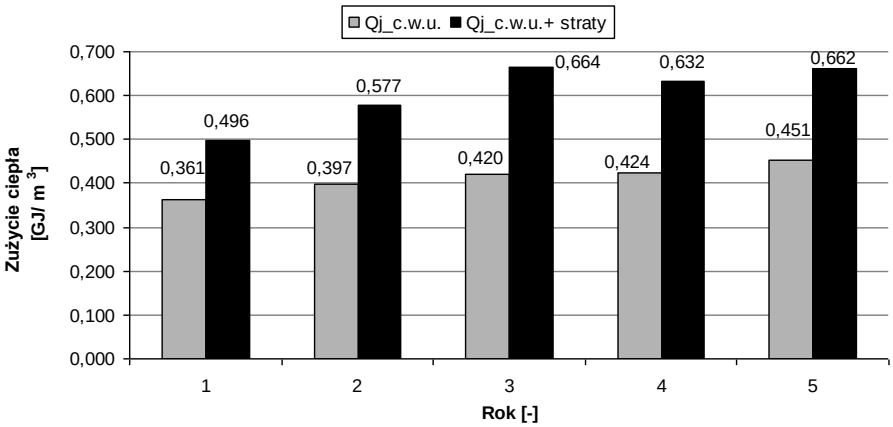
- jednostkowe zużycie ciepła na potrzeby przygotowania c.w.u. w indywidualnych węzłach ciepłowniczych ($Q_{j_bud_c.w.u.}$) (równanie 5)

$$Q_{j_bud_c.w.u.} = \frac{Q_{bud_c.w.u.}}{Z_{bud_c.w.u.}} \qquad (\text{GJ m}^{-3}) \qquad (5)$$

3. Wyniki i ich dyskusja

Na podstawie przeprowadzonych badań eksploatacyjnych określono jednostkowe zużycie ciepła wykorzystanego na potrzeby przygotowania c.w.u. w 8 analizowanych budynkach wielorodzinnych zasilanych z węzła grupowego w poszczególnych latach poddanych analizie, co zostało przedstawione na **rysunku 1**.

Na podstawie wyników zamieszczonych na **rysunku 1** można stwierdzić, że jednostkowe zużycie ciepła na potrzeby przygotowania c.w.u. w węźle grupowym ($Q_{j_c.w.u.}$) jest dość wysokie (dla analizowanego przypadku w zakresie 0,361 GJ m^{-3} ÷ 0,451 GJ m^{-3}) w porównaniu do jednostkowego zużycia ciepła wykorzystanego do podgrzania c.w.u. w węźle indywidualnym ($Q_{j_bud_c.w.u.}$), które zostało przedstawione na **rysunku 4**. Różnica w średnim jednostkowym zużyciu ciepła na potrzeby przygotowania c.w.u. między węzłem grupowym a indywidualnym wynosi 27%.

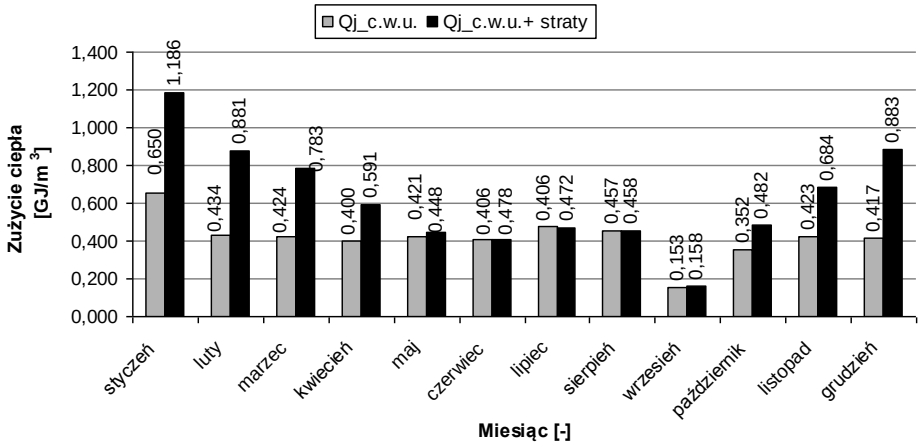


Rys. 1. Jednostkowe zużycie ciepła wykorzystanego na potrzeby przygotowania c.w.u. w węźle ciepłowniczym grupowym bez ($Q_{j_c.w.u.}$) oraz z ($Q_{j_c.w.u.+\ straty}$) uwzględnieniem strat ciepła na przesyle w niskotemperaturowej sieci ciepłowniczej c.o. w odniesieniu do roku

Fig. 1. The individual heat consumption used for hot water preparation in the thermal node used for group of buildings without ($Q_{j_c.w.u.}$) and with ($Q_{j_c.w.u.+\ straty}$) regard to heat losses during transportation of heating medium in the low-temperature district heating network for heating purposes related to the year

Jest to spowodowane między innymi występowaniem strat ciepła na przesyle c.w.u. na odcinku węzeł grupowy-budynki mieszkalne. Należy jednak zauważyć, że przy wyliczaniu jednostkowych kosztów przygotowania c.w.u. w węźle grupowym (zł/m^3) najczęściej uwzględnia się dodatkowo straty ciepła w niskotemperaturowej sieci transportującej czynnik grzewczy na potrzeby c.o. poszczególnych budynków (Q_{straty}). Dlatego też jednostkowe zużycie ciepła wykorzystanego na potrzeby przygotowania c.w.u. w węźle ciepłowniczym grupowym z uwzględnieniem strat ciepła na przesyle w niskotemperaturowej sieci ciepłowniczej c.o. ($Q_{j_c.w.u.+\ straty}$) jest większe o ponad 45% w skali roku od $Q_{j_c.w.u.}$.

Przy uwzględnieniu podziału na poszczególne miesiące w roku (**rysunek 2**), można zauważyć, że różnice między $Q_{j_c.w.u.+\ straty}$ a $Q_{j_c.w.u.}$ w miesiącach sezonu ogrzewczego wynoszą od 36% do nawet 110%, co powoduje znaczne zwiększenie kosztów przygotowania c.w.u. w sezonie ogrzewczym.

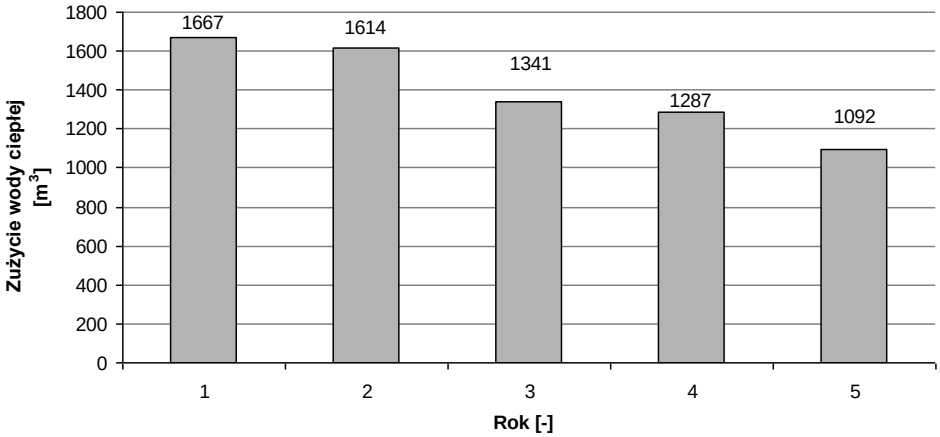


Rys. 2. Jednostkowe zużycie ciepła wykorzystanego na potrzeby przygotowania c.w.u. w węźle ciepłowniczym grupowym bez ($Q_{j_c.w.u.}$) oraz z ($Q_{j_c.w.u.+\ straty}$) uwzględnieniem strat ciepła na przesyle w niskotemperaturowej sieci ciepłowniczej c.o. w odniesieniu do poszczególnych miesięcy w roku

Fig. 2. The individual heat consumption used for hot water preparation in the thermal node used for group of buildings without ($Q_{j_c.w.u.}$) and with ($Q_{j_c.w.u.+\ straty}$) regard to heat losses during transportation of heating medium in the low-temperature district heating network for heating purposes related to the months in the year

Ponadto zauważono, że jednostkowe zużycie ciepła na potrzeby przygotowania c.w.u. ulega wzrostowi (około 5% rocznie) w poszczególnych latach poddanych analizie, co wynika między innymi ze zmniejszającego się zużycia c.w.u. ($Z_{c.w.u.}$), które zostało przedstawione na **rysunku 3**. Przy zmniejszeniu zużycia c.w.u. zwiększa się udział strat ciepła w instalacji cyrkulacji c.w.u. w całkowitym jednostkowym zużyciu ciepła na potrzeby przygotowania c.w.u.

Następnie poddano szczegółowej analizie średnie (z okresu 5 lat analizy) jednostkowe zużycie ciepła na potrzeby przygotowania c.w.u. w indywidualnych węzłach ciepłowniczych ($Q_{j_bud_c.w.u.}$), które były zlokalizowane w każdym z siedmiu analizowanych budynków wielorodzinnych (**rysunek 4**).

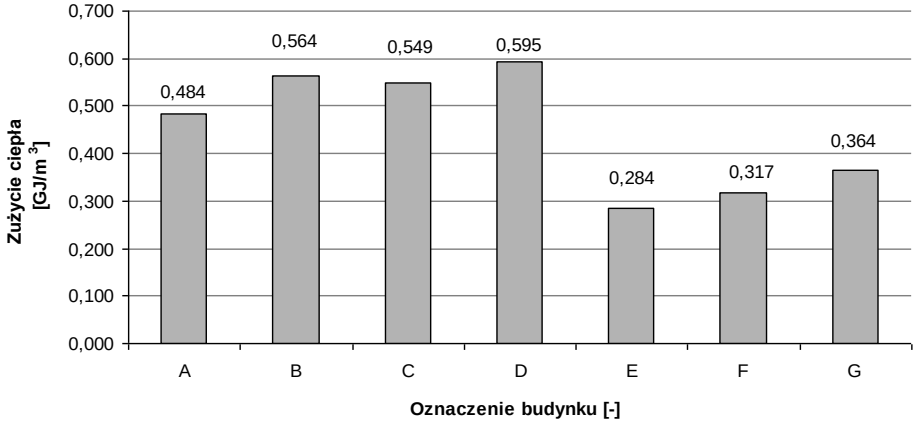


Rys. 3. Zużycie ciepłej wody użytkowej przygotowywanej w węźle grupowym na potrzeby 8 budynków wielorodzinnych ($Z_{c.w.u.}$) w poszczególnych latach poddanych analizie

Fig. 3. The hot water consumption produced in the thermal node used for 8 multi-family buildings ($Z_{c.w.u.}$) in the analysed years

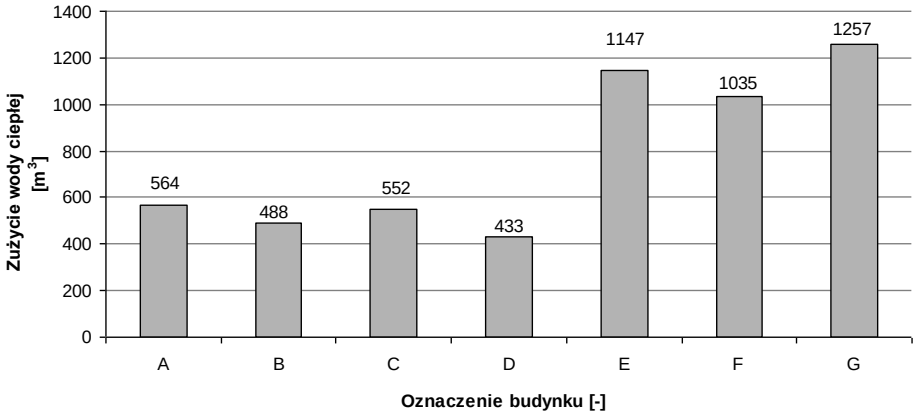
Na podstawie danych eksploatacyjnych przedstawionych na **rysunku 4**, można zauważyć, że występowanie zbiorczych gazomierzy w analizowanych budynkach przyczynia się do zwiększenia jednostkowego zużycia ciepła wykorzystywanego na potrzeby przygotowania c.w.u. ze średniego poziomu 0,301 GJ m^{-3} (budynki: E, F) do średniego poziomu 0,548 GJ m^{-3} (budynki: A, B, C, D), czyli średnio o 82%.
Jest to związane głównie ze znacznie (średnio 53%) mniejszym zużyciem c.w.u. w budynkach wyposażonych w zbiorcze gazomierze w porównaniu do budynków z gazomierzami indywidualnymi przy każdym mieszkaniu, co można zaobserwować na **rysunku 5**.

W celu oceny wpływu zastosowania zaworów termostatycznych w instalacji cyrkulacji ciepłej wody na jednostkowe zużycie ciepła wykorzystanego na potrzeby przygotowania c.w.u. porównano jego wartości w budynku F oraz w budynku G, co zostało przedstawione na **rysunku 6**.



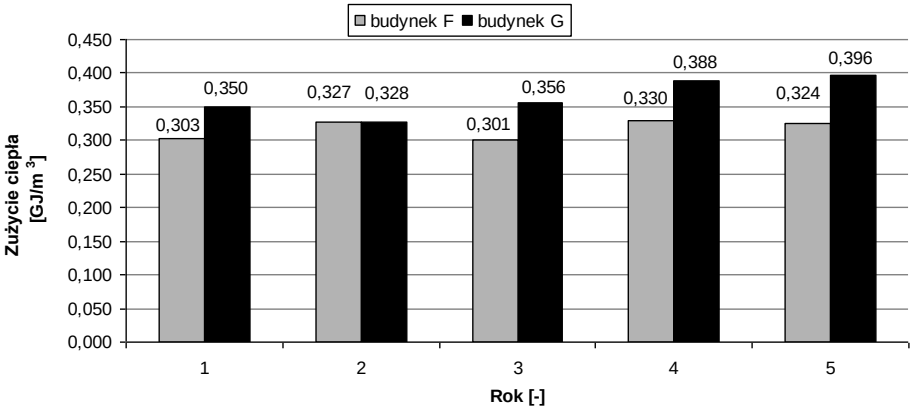
Rys. 4. Jednostkowe zużycie ciepła wykorzystanego na potrzeby przygotowania c.w.u. w węzłach indywidualnych w analizowanych budynkach wielorodzinnych ($Q_{j_bud_c.w.u.}$) uśrednione z okresu 5 lat

Fig. 4. The individual heat consumption used for hot water preparation in the individual thermal node in the analysed multi-family buildings ($Q_{j_bud_c.w.u.}$) as an average from 5 year period



Rys. 5. Średnioroczne zużycie ciepłej wody użytkowej w analizowanych budynkach wielorodzinnych zasilanych z indywidualnych węzłów ciepłowniczych ($Z_{bud_c.w.u.}$)

Fig. 5. Average hot water consumption produced in the individual thermal node ($Z_{bud_c.w.u.}$)



Rys. 6. Jednostkowe zużycie ciepła wykorzystanego na potrzeby przygotowania c.w.u. w węzłach indywidualnych w budynku F oraz budynku G w poszczególnych latach poddanych analizie
Fig. 6. The individual heat consumption used for hot water preparation in the individual thermal node in building F and building G in analyzed years

Budynki F oraz G są to budynki o zbliżonej powierzchni użytkowej, wyposażone w indywidualne dwufunkcyjne węzły ciepłownicze i posiadające indywidualne gazomierze przy każdym mieszkaniu. Dodatkowo średnie zużycie ciepłej wody użytkowej ($Z_{bud_c.w.u.}$) w okresie analizy było na podobnym poziomie (**rysunek 5**), co umożliwiło wykonanie porównania między tymi budynkami.

Na podstawie **rysunku 6** można stwierdzić, że w budynku wyposażonym w zawory termostatyczne zamontowane w instalacji cyrkulacji ciepłej wody użytkowej (budynek F) jednostkowe zużycie ciepła na potrzeby przygotowania c.w.u. jest mniejsze (średnio o 12%) niż w budynku bez tego typu zaworów (budynek G). Różnica ta mogłaby być jeszcze większa, ponieważ średnie zużycie c.w.u. w budynku G jest o 21% większe niż w budynku F.

4. Podsumowanie

Badania eksploatacyjne zostały wykonane w okresie 5 lat i obejmowały 15 budynków wielorodzinnych, w których analizowano zużycie ciepłej wody użytkowej oraz zużycie ciepła wykorzystywanego na potrzeby przygotowania c.w.u. w odniesieniu do 1 m^3.

Na podstawie wykonanych badań zauważono, że sposób przygotowania c.w.u. ma duży wpływ na wartość jednostkowego zużycia ciepła wykorzystanego na potrzeby przygotowania c.w.u. oraz na koszty ponoszone przez odbiorców.

Stwierdzono, że przygotowanie c.w.u. w węźle grupowym, który zaopatruje w ciepłą wodę grupę budynków wielorodzinnych potrzebuje około 27% ciepła więcej, niż jest to wymagane w przypadku przygotowania c.w.u. w węzłach ciepłowniczych indywidualnych.

Zauważono ponadto, że wraz ze spadkiem zużycia c.w.u. wzrasta jednostkowe zużycie ciepła na potrzeby przygotowania c.w.u. Taki spadek zużycia wody ciepłej może być wywołany zastosowaniem wodomierzy, czy też (jak w analizowanym przypadku) zastosowaniem zbiorczych gazomierzy.

Z kolei zastosowanie zaworów termostatycznych w instalacji c.w.u. powoduje obniżenie zużycia ciepła wykorzystywanego na potrzeby przygotowania c.w.u. średnio o 12%, co wywołane jest ograniczeniem przepływu w przewodach cyrkulacyjnych i zminimalizowaniem strat ciepła na przesyle ciepłej wody użytkowej.

Pracę wykonano w ramach projektu badawczego IP2012 007772 finansowanego ze środków budżetowych na naukę w latach 2013-2015.

Literatura

1. Bartnicki G., Paduchowska J. (2011) Zużycie ciepłej wody użytkowej w lokalach mieszkalnych budynku wielorodzinnego. *CIEPŁOWNICTWO, OGRZEWNICTWO, WENTYLACJA*, 42/7-8, 317÷319.
2. Bohdal T., Charun H., Sikora M. (2015). Wybrane aspekty prawnotechniczne i ekologiczne stosowania sprężarkowych pomp ciepła. *Annual Set the Environment Protection, Volume 17.* (*Rocznik Ochrona Środowiska, Tom 17*), 461–484.
3. Maludziński B. (2011). Analiza celowości zastąpienie gazowych podgrzewaczy przepływowych wody centralnym systemem przygotowania ciepłej wody użytkowej. *CIEPŁOWNICTWO, OGRZEWNICTWO, WENTYLACJA, 42/5, 212÷214.*
4. Pasela R., Gorączko M. (2013). Analiza wybranych czynników kształtujących zużycie wody w budynkach wielorodzinnych. *Annual Set the Environment Protection Volume 15. (Rocznik Ochrona Środowiska Tom 15).* Koszalin 2013 1658–1672.

5. Pawłowski A., Pawłowski L. (2008). Sustainable development in contemporary civilisation. Part 1: The environment and sustainable development. *Problems of Sustainable Development, vol. 3,* No 1, 53-65.
6. Piotrowska-Woroniak J., Załuska W., Woroniak G. (2015). Analiza pracy poziomego gruntowego wymiennika ciepła współpracującego z pompą ciepła typu solanka-woda. *Instal,* nr 10, 26-33.
7. Stefaniak J. (2013). Chłodziarka absorpcyjna w solarnych układach klimatyzacyjnych jako przykład nowoczesnej technologii dla zrównoważonego rozwoju. *Annual Set the Environment Protection* Volume 15. (*Rocznik Ochrona Środowiska* Tom 15), 1216-1227.
8. Szaflik W. (2011). Współpraca układów centralnego ogrzewania i ciepłej wody użytkowej z priorytetem jej przygotowywania w węzłach równoległych. *CIEPŁOWNICTWO, OGRZEWNICTWO, WENTYLACJA*, 42/9, 335÷338.
9. You T., Wang B., Wu W., Shi W., Li X. (2015). Performance analysis of hybrid ground-coupled heat pump system with multi-functions. *Energy Conversion and Management, Volume 92,* 47-59.
10. Vieira A.S., Beal C.D., Stewart R.A. (2014). Residential water heaters in Brisbane, Australia: Thinking beyond technology selection to enhance energy efficiency and level of service. *Energy and Buildings, Volume 82,* 222-236.
11. Żukowski M. (2014). Optymalny kąt nachylenia kolektorów słonecznych i paneli fotowoltaicznych. *CIEPŁOWNICTWO, OGRZEWNICTWO, WENTYLACJA, 45/9,* 335÷337.
12. Żukowski M., Radzajewska P. (2016). *Optymalny rozstaw kolektorów słonecznych. CIEPŁOWNICTWO, OGRZEWNICTWO, WENTYLACJA, 47/1*, 8÷11.
13. Życzyńska A. (2011). Ocena poprawności pomiaru zużycia ciepłej wody w budynkach wielolokalowych. *CIEPŁOWNICTWO, OGRZEWNICTWO, WENTYLACJA, 42/12,* 506÷509.

The analysis of factors influencing on the heat consumption used for hot water preparation in multi-family buildings

Abstract

The subject of this research study consisted in 15 multi-family buildings, 8 out of which were supplied with heat for heating and hot water preparation purposes from the thermal node used for the group of buildings, and 7 buildings were equipped with two-functional individual thermal nodes.

The analysed multi-family buildings had hot water metres installed and had useful surfaces close to themselves. The temperature of hot water was within the range 55÷60°C. Research was made within the period of 5 years. Measurements were executed at the beginning of each month by the use of existing measuring equipments (water meters and calorimeters), with valid legalization certificates.

On the basis of the research it was noticed that the manner of the hot water preparation had a great influence on the value of individual heat consumption used for hot water preparation and on costs borne by recipients.

It was ascertained that the hot water preparation in the thermal node, which provides hot water for group of multi-family buildings, requires about 27% heat more than required in the case of the hot water preparation in the individual thermal node. Besides, it was noticed that the individual heat consumption used for hot water preparation increased, as the hot water consumption dropped.

In turn, the use of thermostatic valves in the hot water installation causes the decrease of heat consumption used for hot water preparation by 12% on average, which is caused by the limitation of circulation flow in pipes and minimizing of heat losses in transportation of hot water.

Słowa kluczowe:
efektywność energetyczna, oszczędności energii, przygotowanie ciepłej wody

Key words:
energy efficiency, energy savings, hot water preparation

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 181-192

Mobilność wybranych metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych

Ewelina Wikarek-Paluch, Czesława Rosik-Dulewska, Urszula Karwaczyńska
Uniwersytet Opolski

1. Wstęp

Komunalne osady ściekowe obfitują w azot (w postaci związków łatwo przyswajalnych), fosfor i magnez oraz inne makro- i mikropierwiastki niezbędne dla prawidłowego wzrostu roślin i fauny glebowej, dlatego zgodnie z zasadą zrównoważonego rozwoju większość składników w nich zawartych powinno być ponownie zwracane do gleby m.in. poprzez przyrodnicze wykorzystanie w rolnictwie, do rekultywacji terenów oraz w dostosowywaniu gruntów do różnych potrzeb (Czechowska-Kosacka i in. 2015, Rosik-Dulewska 2015).

Największą barierą związaną z wykorzystaniem osadów do celów przyrodniczych jest podwyższona zawartość metali ciężkich. Śladowe ilości metali są niezbędne dla prawidłowego wzrostu roślin, jednak nadmierne ich ilości (w zależności od stężenia w jakim występują, ich stopnia utlenienia oraz łatwości z jaką tworzą kompleksy) mogą stanowić czynnik silnie toksyczny i stać się zagrożeniem dla wszystkich organizmów (Brümmer i in. 1986, Carlson, Morrison 1992).

Zbyt duże zawartości metali ciężkich w osadach wykorzystywanych przyrodniczo mogą obniżać żyzność gleb oraz plonowanie roślin. Dlatego w momencie podjęcia decyzji o ich zagospodarowaniu należy dobrać dawkę, tak aby spełniała kryteria ich rolniczego wykorzystania, zgodnie z aktualnie obowiązującym rozporządzeniem (Rosik-Dulewska 2015).

Nie zawsze oznaczona całkowita zawartość metali ciężkich w całości uwalniana jest do środowiska. Określenie formy fizykochemicznej substancji zanieczyszczającej, jej biomagnifikacji oraz toksyczności jest możliwe dzięki zastosowaniu metod specjacyjnych. Analiza specjacyjna pozwala na uzyskanie informacji o wpływie danego pierwiastka na poszczególne elementy środowiska przyrodniczego (Atanassova i in. 2005, Bielicka i in. 2007, Dąbrowska, Papis 2006).

Dla ochrony środowiska określenie form, w jakich występują metale ciężkie, jest znacznie bardziej istotne niż oznaczenie ich zawartość całkowitej, która nie pozwala wnioskować o szybkości uwalniania się ich do ekosystemu. Formy w jakich metale występują w glebie w znacznym stopniu decydują o ich przyswajalności przez rośliny (Carlson, Morrison 1992, Jakubus, Czekała 2001).

W celu określenia mobilności podstawowych metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych wykonano ich badania jakościowe.

2. Metodyka badań

W badaniach zastosowano jedną z rzadziej stosowanych metodyk sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej, a mianowicie metodę Brümmera. Stosując sekwencyjną ekstrakcję chemiczną wg metody Brümmera oznaczono niżej wymienione formy metali ciężkich (kadm, chrom, miedź, cynk, mangan, nikiel, ołów) w siedmiu frakcjach:-I – wymiennej (łatwo rozpuszczalne sole metali), II – specyficznie zaadsorbowanej (metale wymienne), III – tlenkowej Mn (metale związane z tlenkami manganu), IV – organicznej (metale związane z materią organiczną),V – tlenkowej Fe (metale związane z amorficznymi tlenkami żelaza),VI – tlenkowej Fe (metale związane z krystalicznymi tlenkami żelaza),VII – pozostałość (metale związane z siecią krystaliczną)

oraz obliczono zawartość całkowitą jako sumę ładunków frakcji I – VII.

W analizie sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej metodą Brümmera 7-krotnie ekstrahowano pierwiastki z próbek osadu ściekowego w ściśle ustalonych warunkach za pomocą roztworów o wzrastającej sile ługowania.

Oznaczenie metali wykonano w trzech powtórzeniach. Dla lepszego zobrazowania uzyskanych wyników wyznaczono odchylenie stan-

dardowe. Dodatkowo w celu oceny możliwości przyrodniczego wykorzystania analizowanego osadu obliczono zawartość całkowitą metali jako sumę ładunków frakcji I-VII oraz oznaczono ich zawartość całkowitą po to aby odnieść się do dopuszczalnych zawartości określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych Dz.U. z 2015 r., poz. 257.

3. Omówienie wyników badań

Przeprowadzenie siedmio-stopniowej sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metody Brümmera pozwoliło na uzyskanie informacji o połączeniach, w jakich występują oznaczane metale w badanych komunalnych osadach ściekowych z MOŚ w Oławie (Barałkiewicz, Bulska 2009, Jeske, Gworek 2011, Rosik-Dulewska 2003).

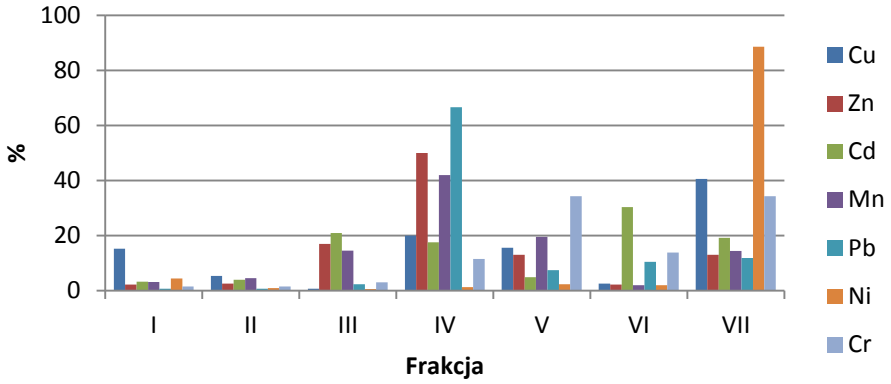
Najwyższy udział procentowy (rys. 1):

kadmu (30,29%) oznaczono we frakcji VI, nieco niższy we frakcji III (20,87%), VII (19,22%), IV (17,57%), a najniższy we frakcji V (4,85%), II (3,98%) oraz I (3,20%);

chromu oznaczono we frakcji V i VII (po 34,33%). Ponad dwukrotnie mniej jest go we frakcji VI (13,86%) i prawie trzykrotnie mniej we frakcji IV (11,54%). Najniższe ilości chromu oznaczono we frakcji III (2,98%) oraz we frakcjach I i II (po 1,48%);

miedzi oznaczono we frakcji VII (40,60%), stanowiącej w metodzie Brümmera tzw. pozostałość. Dwukrotnie mniejszą jej ilość (w stosunku do frakcji VII) oznaczono we frakcji IV (20,01%) a ponad dwu i półkrotnie mniejszą we frakcji V (15,57%) oraz we frakcji I (15,2%). Najmniejsze ilości oznaczono (w sekwencji malejącej) we frakcjach II, VI i III (5,38%, 2,55% i 0,67%);

cynku oznaczono we frakcji IV (49,97%), prawie trzykrotnie mniej (w stosunku do frakcji IV) oznaczono go we frakcji III (16,99%), a prawie czterokrotnie mniej we frakcji V i VII (po 13,04%). Znacznie mniejszą jego ilość oznaczono ((w sekwencji malejącej) we frakcjach II, I i VI (2,58%, 2,21% i 2,17%);



Rysunek 1. Zawartość procentowa metali we frakcjach I-VII w komunalnym osadzie ściekowym MOŚ w Oławie (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)
Figure 1. The percentage of heavy metals in the fraction I-VII of the municipal sewage sludge from the municipal sewage treatment plant in Oława (sequential chemical extraction according to Brümmer's method**)**

manganu oznaczono we frakcji IV (41,91%). Ponad dwukrotnie mniejszą jego ilość (w stosunku do frakcji IV) oznaczono we frakcji V (19,57%). Znacznie mniejszą ilość manganu oznaczono we frakcji III (14,48%) oraz we frakcji VII (14,37%) a najmniejsze jego ilości oznaczono (w sekwencji malejącej) we frakcjach II, I i VI (4,49%, 3,17% i 2,01%);

niklu oznaczono we frakcji VII (88,58%). Dwudziestokrotnie mniejszą jego ilość (w stosunku do frakcji VII) oznaczono we frakcji I (4,42%) a prawie czterdziestokrotnie mniejszą we frakcji V (2,28%) oraz we frakcji VI (2,01%). Najmniejsze ilości niklu oznaczono (w sekwencji malejącej) we frakcjach IV, II i III (1,32%, 0,88% i 0,53%);

ołowiu oznaczono we frakcji IV (66,58%). Ponad pięciokrotnie mniej (w stosunku do frakcji IV) oznaczono go we frakcji VII (11,82%) oraz ponad sześciokrotnie mniej we frakcji VI (10,42%). Natomiast najmniejsze ilości ołowiu oznaczono (w sekwencji malejącej) we frakcjach V, III i II (7,45%, 2,34% i 0,70%).

4. Dyskusja

Analizowane komunalne osady ściekowe pochodzą z mechaniczno-biologicznej Oczyszczalni Ścieków Komunalnych w Oławie, podobnie jak użyte do porównania osady z Wielkopolski (Jakubus, Czekała 2001). Całkowitą zawartość poszczególnych metali ciężkich, w analizowanym osadzie ściekowym, przedstawiono jako sumę ładunków frakcji I- VII, która nie przekroczyła aktualnie obowiązujących wartości dopuszczalnych określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych Dz.U. z 2015 r., poz. 257.

W celu porównania udziału metali w poszczególnych połączeniach/frakcjach (od I do VII) w badanym osadzie ściekowym wykorzystano wyniki badań przeprowadzonych tą samą metodą, opublikowane przez Jakubusa oraz Czekałę (Jakubus, Czekała 2001, „*Heavy Metal Speciation in Sewage Sludge*").

Porównując udział procentowy **miedzi** we frakcjach I do VII w osadzie z Oławy z osadami z ośmiu innych oczyszczalni przebadanych przez Jakubusa i Czekałę (Jakubus, Czekała 2001) stwierdza się, że jest on najwyższy (we wszystkich osadach) we frakcji VII- połączenia rezydualne (max osad nr 4 – 90,4%) .

Udział procentowy miedzi we frakcjach łatwodostępnych dla ekosystemu, największy jest w osadzie z Oławy (frakcja I - łatworozpuszczalna - 15,21%, frakcja II- wymienna - 5,37%) i odbiega znacząco od udziału tego pierwiastka w pozostałych ośmiu osadach.

We frakcji III (połączenia metali związanych z tlenkami manganu) podobnie jak we frakcji VI (metale związane z krystalicznymi tlenkami żelaza) najwyższy udział procentowy wykazuje osad nr 1 (kolejno: 2,6% i 4,9%) przebadany przez Jakubusa i Czekałę (Jakubus, Czekała 2001), natomiast w osadzie z Oławy udział ten jest znacznie niższy (kolejno: frakcja III- 0,67%, frakcja VI - 2,55%).

We frakcji IV – połączenia z substancją organiczną oraz we frakcji V - metali związanych z amorficznymi tlenkami żelaza, najwyższy udział procentowy miedzi zaobserwowano w osadzie nr 3 (kolejno: 34% i 25%), natomiast w badanym z Oławy wynosił kolejno: frakcja IV- 20% oraz frakcja V- 15,57% Cu.

Reasumując udział procentowy miedzi w Osadzie z Oławy, w porównaniu do zawartości tego metalu w ośmiu osadach badanych tą samą metodą przez Jakubusa i Czekałę (Jakubus, Czekała 2001), jest znacznie wyższy we frakcji I oraz we frakcji II. W pozostałych frakcjach od III do VII zawartość miedzi jest porównywalna.

Udział procentowy **kadmu** w większości badanych osadów (nr 1 - 29,3%, nr 4 - 54%, nr 6 - 26,7%, nr 7 - 36,6% i nr 8 - 23,2%) był najwyższy we frakcji VII- rezydualnej, a więc praktycznie niedostępnej dla ekosystemu. W pozostałych próbkach najwyższy dział kadmu wskazywał na zróżnicowane jego połączenia, i tak: w osadzie z Oławy była to frakcja VI (metali związanych z krystalicznymi tlenkami żelaza- 30,39 %), w osadach nr 3 i 5 frakcja IV – organiczna (osad nr 3- 23,4% oraz osad nr 5- 20,7 %). Jedynie w osadzie nr 2 najwyższy udział kadmu przypada na frakcję III (metali związanych z tlenkami manganu - 20%).

Z analizy udziału kadmu w poszczególnych frakcjach wynika, że w osadzie z Oławy, w porównaniu do ośmiu osadów przebadanych przez Jakubusa i Czekałę (Jakubus, Czekała 2001), odnotowujemy jego większy udział we frakcjach łatwodostępnych dla ekosystemu, tj. frakcji I - łatwo rozpuszczalnej - 3,2 %, frakcji II - wymiennej - 3,98 % oraz frakcji V (metali związanych z amorficznymi tlenkami żelaza - 4,85 %). We frakcji III (metali związanych z tlenkami manganu) udział metalu w osadzie z Oławy (20,87 %) jest porównywalny do udziału w osadach: nr 2, 3, 6 i 8 (kolejno: 2- 20%, 3- 15,2%, 6- 14,2% i 8- 14,4%) i znacznie wyższy niż w osadach: nr 1,4,5 i 7 (kolejno: osad 1- 8,5%, 4- 3,3%, 5- 11,9% oraz 7- 6,9%). Z kolei ilość kadmu oznaczona we frakcji IV- organicznej (osad Oława - 17,57%) jest porównywalny do czterech osadów badanych przez Jakubusa i Czekałę (Jakubus, Czekała 2001) (osady: nr 2- 17,3%, nr 5- 20,7%, nr 7-19%, nr 8- 19,5%). Natomiast ilości kadmu oznaczone we frakcji VI- (metali związanych z krystalicznymi tlenkami żelaza) w osadzie z Oławy były najwyższe (30,29 %) i znacznie odbiegały od zawartości w pozostałych dyskutowanych osadach (Jakubus, Czekała 2001), gdzie wynosiły kolejno: nr 1- 10,5%, nr 2- 8%, nr 3- 9%, nr 4- 2,7%, nr 5- 14,6%, nr 6- 10,8%, nr 7 16,5% oraz nr 8- 14,9%. We frakcji VII- rezydualnej zawartość kadmu w badanym osadzie (19,22%) jest porównywalna do jego udziału procentowego w osadzie nr 2, 3 i 5 (kolejno: nr 2- 13,4%, nr 3- 22,2% oraz nr 5- 19,1%), nieznacznie niższa od udziału w osadzie nr 1 i 6 (kolejno: osad

nr 1- 29,3% oraz osad nr 6- 26,7%) i znacznie niższa niż w osadzie nr 4- 54% Cd oraz nr 7- 36,6% Cd.

Reasumując w większości badanych osadów kadm występuje w połączeniach uznanych za mobilne (frakcje od I do III). W osadzie nr 1 (Jakubus, Czekała 2001) we frakcji I- 20,2% oraz we frakcji II- 14,7% (frakcje łatwo dostępne dla ekosystemu) stwierdzono znacznie większy udział kadmu niż we frakcjach trudno dostępnych od IV do VI (kolejno: we frakcji IV- 10,5%, frakcji V- 6,3% oraz we frakcji VI- 10,5%). Podobnie w osadzie nr 2 najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono we frakcjach łatwo dostępnych (frakcja I- 16%, frakcja II- 16% oraz frakcja III- 20%). Z kolei w osadzie nr 3 i 6 procentowy udział kadmu we frakcji III (kolejno: osad nr 3- 15,2% oraz osad nr 6- 14,2%) był nieco wyższy od udziału tego pierwiastka we frakcji IV (osad nr 3- 23,4% oraz osad nr 6- 23,6%) i jednocześnie w przypadku osadu nr 3 wyższy od jego udziału we frakcji V (12,6%) a w przypadku osadu nr 6 we frakcji VI- 10,8%. Również w osadzie nr 4 procentowy udział kadmu we frakcji II- 9,1% (łatwo dostępnej) jest nieco wyższy od jego udziału we frakcji VI- 2,7% (trudno dostępnej), a udział tego samego metalu w osadzie nr 8 we frakcji III- 14,4% był nieco wyższy od jego udziału we frakcji V- 14%. Podobnie w osadzie z Oławy procentowy udział kadmu we frakcji III (metali związanych z tlenkami manganu- 20,87%) jest wyższy od udziału tego pierwiastka we frakcji IV (17,57%), frakcji V (4,85%) oraz we frakcji VII (19,22%). Jedynie w osadzie nr 5 i 7 najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono we frakcjach od IV do VII, a więc trudno dostępnych dla ekosystemu.

Najwyższy procentowy udział **cynku** w osadzie z Oławy (49,97 %) oraz w czterech spośród ośmiu osadów z Wielkopolski przebadanych przez Jakubusa i Czekałę (Jakubus, Czekała 2001) (osad nr 1- 43,9%, nr 3- 46,2%, nr 6-43,4% i nr 8- 35%) odnotowano w połączeniach organicznych (frakcja IV), natomiast w pozostałych czterech osadach w niedostępnej dla środowiska frakcji VII- rezydualnej (osad nr 2- 38,2 %, nr 4- 65,2 %, nr 5- 44,3 % oraz nr 7- 52,9%).

Analizując udział cynku w poszczególnych powiązaniach/frakcjach (od I do VII) stwierdza się, że zawartość uzyskana we frakcji I (2,22 %) w osadzie z Oławy jest porównywalna do ilości w osadzie nr 5 (2,3%), natomiast znacznie wyższa niż w pozostałych (osad nr 1- 0,4%, nr 2- 0,9%, nr 3- 1,2%, nr 4- 0,2%, nr 6- 1,3%, nr 7-

0,7% oraz nr 8- 1%). We frakcji II- wymiennej udział cynku w osadzie z Oławy (2,58 %) jest niewielki i nie odbiega znacząco od udziału w osadzie nr 1 (2,2%), nr 4 (1%), nr 5 (3,3%), ale znacznie niższy niż w osadzie nr 3 i 8 (kolejno - 13,3%, 25,3 %).

We frakcji III udział cyku w osadzie z Oławy (16,98 %) jest najwyższy i porównywalny do ilości w osadzie nr 2, 3 i 6 (kolejno: - 16,5 %, 13,8% , 12,2%), natomiast we frakcji IV także najwyższy (49,97 %) ale porównywalny do wartości oznaczonych w osadach nr 1, 3, 6 i 8 (kolejno osad nr 1-43,9 %, nr 3-46,2 %, nr 6- 43,4% i nr 8- 35%).

We frakcji V (metali związanych z amorficznymi tlenkami żelaza) udział cynku w osadzie z Oławy (13,01 %) plasuje się wśród wartości średnich jakie uzyskano w porównywanych osadach (Jakubus, Czekała 2001) (min 5,4 % - osad nr 8, max 20,8% - osad nr 2), natomiast we frakcji VI (metali związanych z krystalicznymi tlenkami żelaza) udział cynku w osadzie z Oławy (2,17%) jest najniższy, w porównaniu do wszystkich ww. osadów. We frakcji rezydualnej w osadzie z Oławy (13,01%) udział cynku jest niewielki w porównaniu do osadów z Wielkopolski (nieco wyższy niż w osadzie nr 1 i 3 (kolejno: 12,1 % i 6,8%) i jednocześnie znacznie niższy niż w pozostałych w osadzie nr 2, 4, 5 i 7 (kolejno: 38,2%, 65,2 %, 44,3 % i 52,9 %).

Reasumując biorąc pod uwagę najwyższy udział procentowy cynku o oznaczanych połączeniach można stwierdzić, że w trzech (osad nr 1, 4 i 5) z ośmiu badanych przez Jakubusa i Czekałę (Jakubus, Czekała 2001) osadach najwyższą kumulację cynku (kolejno) oznaczono we frakcjach trudnodostępnych dla ekosystemu (frakcje od IV do VII). W osadzie z Oczyszczalni Ścieków Komunalnych w Oławie procentowy udział cynku we frakcji III- ławo dostępnej dla ekosystemu, podobnie jak w osadzie nr 6 i 7 (kolejno 16,98 %, 12,2 % , 9,6 % Zn) był wyższy od jego udziału w niektórych frakcjach trudnodostępnych. Powyższa analiza pozwala stwierdzić większy udział form nie mobilnych cynku w badanych osadach ściekowych.

Analizując udział **chromu** w poszczególnych frakcjach w porównywanych osadach ściekowych można stwierdzić, że we frakcji I - łatwo rozpuszczalnej (min 0,1% osad nr 5, max 6,2% osad nr 1) udział tego metalu w osadach opolskich był niewielki (1,48%).

We frakcji II (wymiennej - max 12,7% - osad nr 4) podobnie jak we frakcji III (metali związanych z tlenkami manganu – max 27,8%-

osad nr 4) udział procentowy chromu w osadzie z Oławy (kolejno: 1,48% i 2,98%) był także niewielki. Generalnie udział chromu w powiązaniach oznaczanych w trzech pierwszych frakcjach, łatwo dostępnych dla ekosystemu, jest stosunkowo niski.

We frakcji IV (organicznej) oznaczono najwyższy udział chromu w osadzie z Oławy (11,54%), w porównaniu do pozostałych omawianych osadów z Wielkopolski (Jakubus, Czekała 2001) (osad nr 1-3,8%, nr 2-5,9%, nr 3- 3,1%, nr 4- 7,5%, nr 5- 2,6%, nr 6- 3,1%, nr 7- 6,9% oraz nr 8 8,4%). We frakcji V (metali związanych z amorficznymi tlenkami żelaza) najwyższy udział chromu oznaczono w osadzie nr 3 (48,5%, w osadzie z Oławy 34,33%). W połączeniach związanych z krystalicznymi tlenkami żelaza (we frakcji VI) najwięcej chromu oznaczono w osadzie nr 6 (38,1% , 13,86%).

Biorąc pod uwagę najwyższy procentowy udział chromu we frakcjach od I do VII stwierdza się, że w osadzie z Oławy oraz w pięciu z ośmiu porównywanych osadów (osad nr 2, 5, 6, 7 i 8) najwyższy jego udział oznaczono we frakcjach od IV do VII, a wiec frakcjach trudno dostępnych dla środowiska. W pozostałych osadach, tj. nr 1, 3 i 4 udział chromu we frakcjach łatwo dostępnych był nieznacznie wyższy niż we frakcjach trudnodostępnych dla ekosystemu. Porównując udział procentowy **niklu** w osadzie z Oławy z ośmioma osadami ściekowymi (Jakubus, Czekała 2001) stwierdza się, że w połączeniach oznaczanych jako frakcja VII – rezydualna, najwięcej oznaczono go w osadzie z Oławy (88,58 %).

We frakcji I (łatwo rozpuszczalnej) najwyższy udział niklu oznaczono w osadzie nr 2 - 25,1%, udział ten jest najwyższy w porównaniu do ilości oznaczonych w pozostałych ośmiu osadach badanych przez Jakubusa i Czekałę (Jakubus, Czekała 2001) oraz w osadzie z Oławy (4,42%). We frakcji II (wymiennej) podobnie jak we frakcji IV (organicznej) najwyższy jest udział niklu oznaczono w osadzie nr 6 (frakcja II-22,6% Ni oraz frakcja IV- 22,7% Ni).

Obie wartości są znacznie wyższe od udziału w pozostałych osadach (w tym w osadzie z Oławy – odpowiednio 0,87% i 1,31%) i stanowią najwyższe wartości spośród wszystkich siedmiu frakcji.

We frakcji III (metali związanych z tlenkami manganu) najwyższy udział niklu stwierdzono w osadzie nr 4 (14,9 %). Jest on bardzo wysoki w porównaniu do udziału tego metalu w osadzie z Oławy (0,52%),

natomiast we frakcji V (metali związanych z amorficznymi tlenkami żelaza) najwyższa jego kumulację odnotowano w osadzie nr 3 (25,1 %) i jest ona bardzo wysoka w porównaniu do osadu z Oławy (2,27%).

We frakcji VI (metali związanych z krystalicznymi tlenkami żelaza) najwyższą koncentrację niklu występuje w osadzie nr 1 (14,7%), natomiast najniższa w osadzie z Oławy .

5. Wnioski

Przeprowadzone badania własne pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Metale ciężkie w komunalnych osadach ściekowych występują w formach charakteryzujących się różną mobilnością, a co za tym idzie odmiennym oddziaływaniem na ekosystem. Wiedzę taką osiąga się dzięki zastosowaniu sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej.
2. Suma ładunków frakcji I-VII Zn, Cd, Ni, Pb, Cr i Cu w badanym osadzie ściekowym, oznaczona metodyką sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg Brümmera, jest niższa od ich zawartości całkowitej określonej w Rozporządzeniu Ministra Środowiska stanowiąc tym samym, że może on być wykorzystywany w rolnictwie, do rekultywacji gruntów na cele rolne i nierolne, do dostosowania gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu, do produkcji roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia oraz do produkcji pasz.
3. Szczegółowa interpretacja wyników badań komunalnych osadów ściekowych z MOŚ w Oławie pozwala wskazać, że w jednym z najbardziej mobilnych połączeń (frakcja I) najwięcej oznaczono miedzi. Pozostałe metale w połączeniach uznawanych za najbardziej mobilne (frakcja I-III) oznaczano w ilościach śladowych, co stanowi o mniejszym zagrożeniu dla środowiska.
4. Najwyższy procentowy udział metali w ww. osadach (wśród siedmiu frakcji) oznaczono we frakcjach od IV do VII (tj. w powiązaniach trudno dostępnych dla ekosystemu). Warto przy

tym zaznaczyć, że trzy spośród siedmiu oznaczanych metali w największych ilościach jest połączonych z substancją organiczną (frakcją IV), tj.: Zn- 49,97%, Pb-66,58% , Mn- 41,91%.; trzy z frakcją VII– krzemianową, tj.: Cu- 40,60%, Ni- 88,58%, Cr- 34,33%; a tylko kadm (30,29%) z frakcją VI – tj. metale związane z krystalicznymi tlenkami żelaza.

5. Z porównania wyników badań własnych do literaturowych wynika, iż w połączeniach łatwo dostępnych dla ekosystemu (frakcje I-III) w osadach oznaczano Cd, Ni, Zn i Cr (max udział procentowy od 12,7-27,8), natomiast w pozostałych ale trudniej dostępnych (frakcje IV-VII) w udziale 16-20% Cu, Cd, Cr i Ni; 20-36% Cd, Cr i Ni, a > 36% Cu, Cd, Zn i Ni. W połączeniach z substancją organiczną (frakcja IV) udział w zakresie 11-49 % wykazywały Cu, Cd, Zn, Cr i Ni.
6. Przepisy regulujące możliwości dalszego zagospodarowania osadów ściekowych powinny uwzględniać formy występowania metali. Pozwoliłoby to na dużo większe bezpieczeństwo dla środowiska.

Literatura

1. Atanassova, I., Marinova S., Teoharov M., Filcheva E. (2005). *Present status of past sewage sludge treated soils.Impacts on Cd and Pb mobility. In Proc.“Management, Use and Protection of Soil Resources*” National Conf. with Inter. Particip. 15-19 May Sofia, pp. 409-414.
2. Barałkiewicz D., Bulska E. (2009). *Specjacja chemiczna problemy i możliwości*, Warszawa: Wyd. MALAMUT.
3. Brümmer G.W., Gerth J., Hermus U. (1986). *Heavy metal species, mobility and availability in soils.* Z. Pflanzenernaehr. Bodenk. 149: 382.
4. Bielicka A., Bojanowska I., Świerk K. (2007). Ekstrakcja sekwencyjna w ocenie mobilności metali ciężkich w układzie gleba/przemysłowy osad ściekowy. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, Nr 31*, 74-78.
5. Carlson C.E.A., Morrison G. M. (1992). Fractionation and toxicity of metals in sewage sludge. *Environmental Technology,* 13:1.
6. Czechowska-Kosacka A., Cao Y., Pawłowski A. (2015). Criteria for Sustainable Disposal of Sewage Sludge. *Rocznik Ochrona Środowiska* (*Annual Set The Environment Protection), Nr 17*, 337-350.
7. Dąbrowska L., Papis D. (2006). Specjacja metali ciężkich w kondycjonowanych osadach ściekowych stabilizowanych w procesie fermentacji metanowej. *Inżynieria i Ochrona Środowiska, Nr 9(4),* 365-377.

8. Jakubus M., Czekała J. (2001). Heavy metals speciation in sewage sludge. *Polish Journal of Environmental Studies, Vol.10(4)*, 245-250.
9. Jeske A., Gworek B. (2011). Metods used to assess bioavailability and mobility of heavy metals in soils. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, Nr 49*, 209-218.
10. Rosik-Dulewska Cz. (2015). *Podstawy gospodarki odpadami*, Warszawa: Wyd. Naukowe PWN.
11. Rosik-Dulewska Cz. (2003). *Analiza jakościowa metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych jako element oceny zagrożeń środowiska*, /W/ Obwałowania cieków wodnych i poboczy szlaków komunikacyjnych. Problemy przyrodniczo-techniczne, 71-82.

Mobility of selected heavy metals in municipal sewage sludge

Abstract

The research was aimed at determining the interaction of municipal sewage sludge with the environment in the aspect of its potential for land applications in agriculture, land reclamation and land adaptation to different uses. Sequential extraction of heavy metals according to Brümmer's method was used in the study. A detailed interpretation of the data allowed to state that the highest content of copper was found in one of the most mobile bindings (fraction I). For other heavy metals only trace amounts were found in the bindings considered as the most mobile (fraction I-III) which proved less risk posed to the environment. The highest percentage share of heavy metals in the investigated sludge was determined in fractions IV to VII (i.e. in bindings rather unavailable to the ecosystem). It should be highlighted that three out of the seven determined metals were bound in the highest amounts with the organic matter (fraction IV): i.e. Zn 49.97%, Pb 66.58% , Mn 41.91%.; three with silicates (fraction VII): i.e.: Cu 40.60%, Ni 88.58%, Cr 34.33%; and only cadmium was found to be bound (30.29%) with crystalline iron oxides (fraction VI).

Słowa kluczowe:
metale ciężkie, komunalne osady ściekowe, sekwencyjna ekstrakcja chemiczna
Keywords:
heavy metals, municipal sewage sludge, sequential chemical extraction

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 193- 204

Charakterystyka zagrożeń biologicznych występujących przy przetwarzaniu biomasy do celów energetycznych

Małgorzata Gołofit-Szymczak, Anna Ławniczek-Wałczyk, Rafał L. Górny, Marcin Cyprowski, Agata Stobnicka

1. Wstęp

Zarówno w Polsce, jak i w innych krajach Unii Europejskiej biomasa uznana jest za odnawialne źródło energii o największych zasobach. W polskim przemyśle energetycznym w 2015 r. działało 36 elektrowni o mocy 1008 MW zasilanych wyłącznie biomasą oraz 44 elektrownie wykorzystujące biomasę jako źródło energii w procesie współspalania z miałem węglowym. Według prognozy zawartej w dokumencie „Polityka energetyczna Polski do 2030 roku" (Polityka energetyczna Polski, 2009) w 2020 roku decydujące znaczenie w strukturze produkcji energii ze źródeł odnawialnych będzie miała biomasa, zaś na przestrzeni lat 2015 - 2030 moc wytwórcza energii pozyskiwanej z biomasy stałej wzrośnie z 196 MW do 1218 MW.

Charakter prac związanych z przetwarzaniem biomasy do celów energetycznych często wiąże się z przebywaniem pracowników w środowisku zanieczyszczonym przez pył organiczny. Pył organiczny zawiera czynniki szkodliwe pochodzenia roślinnego oraz mikroorganizmy bakteryjne i grzybowe, które mogą wywierać ujemny wpływ na organizm człowieka poprzez działanie toksyczne, drażniące i alergizujące (Dutkiewicz 1997).

Celem niniejszego projektu było określenie wielkości narażenia na szkodliwe czynniki mikrobiologiczne na stanowiskach pracy związanych z przetwórstwem biomasy.

2. Materiały i metody

2.1. Pomiar i analiza bioaerozoli

Badania zostały przeprowadzone na terenie Polski w czasie trwania umownie przyjętego sezonu „letniego" (od czerwca do września) na terenie 2 elektrowni i 3 elektrociepłowni, w których biomasa leśna i rolna jest współspalana z miałem węglowym. Do przeprowadzenia badań wyznaczono 13 punktów pomiarowych (Tabela 1).

Tabela 1. Stanowiska pomiarowe w elektrowniach i elektrociepłowniach
Table 1. Sampling points at power plants and combined heat and power plants

Numer stanowiska pomiarowego	*Nazwa stanowiska pomiarowego*
Pion technologiczny	
1	Rozładunek biosurowców
2	Składowanie biosurowców – biomasa leśna
3	Składowanie biosurowców – biomasa rolna (Agro)
4	Sortowanie biosurowców – separatory (przesiewacz) do biomasy
5	Taśmociąg transportujący nierozdrobnioną biomasę
6	Młynownia (rębak)
7	Taśmociąg transportujący rozdrobnioną biomasę
8	Magazynowanie biosurowców – silos na biomasę
9	Taśmociąg transportujący biomasę do nawęglania
10	Nawęglanie miałem węglowym
11	Taśmociąg transportujący nawęgloną biomasę do kotłowni
Laboratoria	
12	Laboratorium analizy biosurowców – pomieszczenie analizatorów
13	Laboratorium analizy biosurowców – rozdrabnianie próbek biomasy
14	Tło zewnętrzne

Pobieranie próbek powietrza przeprowadzono stacjonarnie metodą wolumetryczną (zderzeniową) za pomocą impaktora typu MAS (model 100 Eco, Merck, Darmstadt, Niemcy). Dla wyznaczenia „tła zewnętrznego" badano bioaerozol pobrany w środowisku atmosferycznym w odległości ok. 100 m od badanych stanowisk pracy. Czasy pobierania próbek i prędkości przepływu strugi powietrza wynosiły odpowiednio: 1,5 min i 100 l/min.

W celu pobrania próbek aerozoli bakteryjnego i grzybowego zastosowano, odpowiednio agar tryptozowo-sojowy (Trypcase Soy Agar - TSA, bioMérieux SA, Marcy l'Etoile, Francja) z 5% dodatkiem od-

włóknionej krwi baraniej oraz agar słodowy (Malt Extract Agar – MEA, Merck KGaA, Darmstadt, Niemcy). Po inkubacji mikrobiologicznych próbek powietrza, obliczano stężenie żywych mikroorganizmów, wyrażane jako liczba jednostek tworzących kolonie (jtk), obecnych w 1 m^3 pobranego powietrza (jtk/m^3).

Analizę aerozolu bakteryjnego oparto na obserwacji makro- i mikroskopowej oraz charakterystyce cech fizjologicznych i biochemicznych wyizolowanych szczepów. Do identyfikacji bakterii zastosowano zestawy mikrotestów API (bioMérieux SA). Identyfikacji grzybów dokonano w oparciu o klucze taksonomiczne (Samson i in. 2004). Do identyfikacji drożdży zastosowano szereg biochemiczny API AUX (bioMérieux SA).

Równolegle z pomiarami bioaerozolu rejestrowano wartości wilgotności względnej i temperatury powietrza przy użyciu termohigrometru (Conrad Electronic GmbH, Niemcy).

2.2. Analiza zanieczyszczeń mikrobiologicznych w próbkach biomasy

Analizie mikrobiologicznej poddano 14 przemysłowych próbek różnych rodzajów biomasy: zrębki z drzew iglastych, zrębki z drewna olchy, kora, trociny, pelet z łusek słonecznika, pelet z oliwki, pelet ze słomy, pelet – łuska owsiana, pelet – mieszanka biopaliw, wytłoki z oliwki, wytłok ze słomy, wytłoki z kukurydzy, susz owocowy, słoma z węglem. Zawieszone NaCl (o stężeniu 0,85%) próbki biomasy wysiewano na wypełnione podłożem płytki Petriego. Po posiewie, inkubacja i identyfikacja mikroorganizmów przebiegła analogicznie, jak w przypadku analizy bioaerozolu. Uzyskane wyniki zostały przeliczone na 1 g badanej próbki biomasy [jtk/g].

2.4. Analiza statystyczna

W analizie statystycznej danych wykorzystano komputerowy program *Statistica data analysis software system*, wersja 7.1–2006.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Analiza ilościowa aerozoli bakteryjnych i grzybowych

Wartości Wartości stężeń aerozoli bakteryjnych i grzybowych w powietrzu na stanowiskach pracy oraz w tle zewnętrznym zmierzone za pomocą impaktora MAS przedstawiono w tabeli 2.

Badania wykazały występowanie istotnych statystycznie różnic w poziomach stężeń mikroorganizmów bakteryjnych i grzybowych między poszczególnymi stanowiskami pomiarowymi (ANOVA: $p<0,01$). Stwierdzono istotnie wyższe stężenia bakterii w powietrzu na stanowiskach pracy linii technologicznej w porównaniu do pomieszczeń laboratorium (test Scheffego: $p<0,05$). Najwyższe stężenia bakterii odnotowano na stanowisku 6 (test Scheffego: $p<0,05$). Najniższe stężenia aerozolu bakteryjnego zmierzono na stanowisku 3.

Zanieczyszczenie aerozolem grzybowym powietrza na badanych stanowiskach pracy osiągnęło najwyższy poziom na stanowisku 9 (test Scheffego: $p<0,05$). Najniższe stężenie grzybów w powietrzu wykazano na stanowisku 2.

Jak pokazały wyniki pomiarów, najwyższe stężenia bioaerozolu (przekraczające 1×10^6jtk/m^3) odnotowano na stanowiskach związanych z rozdrabnianiem, przesiewaniem i transportem biomasy na taśmociągach z silosów, w których surowiec był przechowywany.

Z danych piśmiennictwa przedmiotu wynika, że średnie wartości stężeń aerozoli bakteryjnego i grzybowego w elektrociepłowniach spalających biomasę, kształtowały się na poziomie odpowiednio $2,3\times10^4$jtk/m^3 i $1,7\times10^5$jtk/m^3 (Madsen i in. 2006). Na zbliżonym poziomie wartości stężeń odnotowała również Ławniczek-Wałczyk i in. (2012) badając bioaerozole w polskich elektrociepłowniach.

Interpretując wyniki pomiarów na stanowiskach pracy pionu technologicznego badanych zakładów, posłużono się wartościami referencyjnymi dla stężeń mikroorganizmów w „pomieszczeniach roboczych zanieczyszczonych pyłem organicznym" zalecanymi przez Zespół Ekspertów ds. Czynników Biologicznych Międzyresortowej Komisji ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy (Górny i in. 2011). Analiza ilościowa bioaerozolu wykazała, że na stanowiskach numer 6 i 9 zostały przekroczone wartości dopuszczalnych stężeń dla bakterii mezofilnych (1×10^5jtk/m^3). Natomiast na stanowiskach numer 9 i 11 zostały przekroczone wartości dopuszczalnych stężeń grzybów (5×10^4jtk/m^3). Na pozostałych stanowiskach pracy „pionu technologicznego" uzyskane wartości stężeń bakterii i grzybów, to nie przekraczały zalecanych wartości referencyjnych.

Tabela 2. Stężenia bakterii i grzybów (średnia i zakres) na badanych stanowiskach pracy oraz w tle zewnętrznym
Table 2. The concentration of bacteria and fungi (mean and range) at sampling points and in the background

Numer stanowiska pomiarowego	Bakterie [$\times 10^3$ jtk/m^3]		Grzyby [$\times 10^3$ jtk/m^3]	
	M	zakres	M	zakres
1	10,8	1,590÷19,9	5,2	1,5÷18,6
2	1	0,2÷1,9	0,2	0,1÷0,3
3	0,9	0,5÷1,9	4,7	0,1÷18,9
4	14,7	4,8÷23,5	13,2	1,7÷19
5	5,9	0,3÷18,9	4,9	0,3÷19
6	2322,4	2320,0÷ 2324,8	40,5	40,0÷41,1
7	17,1	6,410÷19,7	16	10,1÷19
8	3,4	2÷4,4	14,6	9,0÷18,8
9	122,4	47,2÷196	148,4	3,9÷436
10	20,3	8,0÷47,2	16,6	3÷68
11	41,1	10,1÷124	81,5	1,1÷436
12	2,3	1,4÷3,3	6,4	4,9÷8
13	1,1	0,6÷1,9	10,8	2,7÷26, 1
14	0,3	0,2÷0,5	0,4	0,1÷0,9

M – średnia / mean

Pomieszczenia „laboratoryjne" trudno zaliczyć do miejsc zanieczyszczonych pyłem organicznym *sensu stricto*, jednak nie są to też klasyczne pomieszczenia użyteczności publicznej, gdyż dostęp do nich ma jedynie ograniczona liczba pracowników. Wobec braku powszechnie obowiązujących normatywów higienicznych dla tego typu pomieszczeń, w interpretacji stopnia ich mikrobiologicznego zanieczyszczenia posłużono się propozycjami dopuszczalnych stężeń drobnoustrojów (Górny i in. 2011) dla miejsc pracy w pomieszczeniach użyteczności publicznej. W oparciu o nie można stwierdzić, iż na stanowiskach pracy zlokalizowanych w laboratorium przemysłowym nastąpiło przekroczenie dopuszczalnych wartości stężeń dla grzybów (5×10^4jtk/m^3).

3.2. Analiza jakościowa aerozoli bakteryjnego i grzybowego

Analiza jakościowa próbek powietrza pobranych na terenie elektrociepłowni wykazała, że na różnych etapach procesu technologicznego współspalania biomasy oraz w laboratorium zidentyfikowano 46 gatunków bakterii należących do 24 rodzajów oraz 39 gatunków grzybów na-

leżących 20 rodzajów (tab. 3). Nie stwierdzono różnic w składzie jakościowym bioaerozoli między stanowiskami pracy pionu technologicznego i laboratorium.

Analiza udziału procentowego poszczególnych mikroorganizmów wykazała, że w powietrzu na wszystkich badanych stanowiskach dominowały grzyby z rodzaju *Aspergillus*. Grzyby pleśniowe występujące w środowisku pracy mogą stanowić przyczynę licznych schorzeń, w tym i tych o podłożu alergicznym, m.in.: alergicznego zapalenia pęcherzyków płucnych (AZPP), alergicznego nieżytu błony śluzowej nosa, astmy oskrzelowej, alergicznego zapalenia spojówek oraz alergii skórnych. Około 100 gatunków grzybów (np. *Aspergillus fumigatus* i *Cladosporium herbarum*) jest łączonych przyczynowo z symptomami związanymi z chorobami alergicznymi układu oddechowego (Madsen i in. 2004). Ponadto zidentyfikowano liczne gatunki pleśni, które stanowią naturalne patogeny roślin np. z rodzajów *Eurotium*, *Fusarium*, *Rhizopus*, a także grzyby mogące wskazywać na przebiegający rozkład materii roślinnej (*Mucor* i *Absidia*). Stwierdzono również obecność gatunków grzybów, które naturalnie bytują w glebie (*Phoma*, *Geomyces*) (Samson i in. 2004).

Kolejnymi pod względem częstości izolacji były pałeczki Gram-ujemne. Bakterie z tej grupy są zazwyczaj wrażliwe na wysychanie, więc ich obecność na stanowiskach pracy może wskazywać na zawilgocenie surowca poddawanego spalaniu. Większość biomasy przed procesem spalania jest składowana na niezadaszonych powierzchniach, gdzie praktycznie stale ulega niekorzystnym wpływom warunków atmosferycznych. Jak wykazują badania, długotrwałe przechowywanie biomasy na otwartych składowiskach prowadzi do wzrostu stężenia mikroorganizmów zarówno w samym surowcu, jak i w powietrzu na jego składowisku (Sebastian i in. 2006). Obecne na badanych stanowiskach termofilne i mezofilne promieniowce uznawane są za jedną z głównych przyczyn AZPP (Dutkiewicz i in. 2008).

W celu oceny zagrożenia zdrowia pracowników ze strony mikroorganizmów obecnych w powietrzu na badanych stanowiskach pracy dokonano klasyfikacji wyizolowanych drobnoustrojów w oparciu o grupy zagrożenia wymienione w rozporządzeniu Ministra Zdrowia w sprawie szkodliwych czynników biologicznych dla zdrowia w środowisku pracy oraz ochrony zdrowia pracowników zawodowo narażonych na te czynniki (DzU 2005, nr 81, poz. 716 ze zm.). W wyniku przepro-

wadzonych pomiarów, w powietrzu badanych stanowisk pracy stwierdzono obecność 6 gatunków bakterii oraz jednego gatunku grzyba pleśniowego zakwalifikowanych do grupy 2. zagrożenia. Oznacza to, że pracownicy zatrudnieni przy przetwórstwie biomasy do celów energetycznych mogą być narażeni na bezpośredni kontakt z potencjalnie chorobotwórczymi biologicznymi czynnikami zagrożenia zawodowego.

Tabela 3. Rodzaje i gatunki bakterii i grzybów wyizolowane z powietrza oraz w próbkach biomasy
Table 3. Genera and species of bacteria and fungi isolated from the air at sampling points and from biomass samples

Próbki powietrza	Próbki biomasy
Ziarniaki Gram-dodatnie	
Aerococcus caviae, Aerococcus viridians, Kocuria rosea, Micrococcus spp., *Staphylococcus* (*S. aureus*, S. epidermidis, S. lentus, S. xylosus*)	*Kocuria rosea, Micrococcus* spp., *Staphylococcus* (*S. cohnii, S. epidermidis, S. lentus, S,sciuri, S. xylosus*)
Niezarodnikujące pałeczki Gram-dodatnie	
Arthrobacter spp., *Brevibacterium* (*B. linens*, B.* spp.), *Corynebacterium* (*C. auris, C. xerosis, C.* spp.*), *Cellulomonas* spp., *Microbacterium* spp.	*Arthrobacter* spp., *Brevibacterium* (*B. linens*, B.* spp.), *Corynebacterium* spp.*, *Cellulomonas* spp., *Leifsonia aquatic, Microbacterium* spp.
Laseczki Gram-dodatnie	
Bacillus (*B. cereus, B. coagulans, B. lentus, B. licheniformis, B. megaterium, B. mycoides, B. subtilis*, B.* spp.), *Paenibacillus polymyxa*	*Bacillus* (*B. cereus, B. megaterium, B. pumilus, B. subtilis*, B.* spp.)
Pałeczki Gram-ujemne	
Aeromonas hydrophila, Burkholderia cepacia, Flavimonas oryzihabitans, Citrobacter (*C. younga, C.* spp.), *Pantoea* spp., *Pseudomonas* (*P. aeruginosa*, P. luteola, P. putida P. oryzihabitans,*), *Ochrobactrum anthropi*	*Aeromonas hydrophila, Enterobacter aerogenes, Flavimonas oryzihabitans, Pantoea* (*P. agglomerans, P.* spp.), *Pseudomonas* (*P. aeruginosa*, P. putida*), *Ralstonia picketti, Rahnella* (*R.aquatilis, R.* spp.), *Serratia marcescens*
Mezofilne promieniowce	
Actinomyces spp., *Nocardia* spp., *Rhodococcus* spp., *Streptomyces* (*S. albus, S. griseus, S.* spp.*)	*Actinomyces* spp., *Nocardia* spp., *Rhodococcus* spp., *Streptomyces* (*S. albus, S. griseus, S.* spp.*)
Bakterie termofilne	
Streptomyces (*S. thermophilus, S.* spp.*), *Thermoactinomyces* spp., *Bacillus stearothermophilus*	*Streptomyces* spp.*, *Thermoactinomyces* spp.

Tabela 3. cd.
Table 3. cont

Próbki powietrza	Próbki biomasy
Grzyby pleśniowe	
Absidia spp., *Acremonium strictum*, *Alternaria* (*A. alternata*, *A.* spp.), *Aspergillus* (*A. carbonarius A. flavus*, *A. fumigatus**, *A. niger*, *A. parasiticus*, *A. sydowii*, *A. terreus*, *A.* spp.), *Chaetomium* spp., *Cladosporium* spp., *Emericella nidulans*, *Eurotium herbarum*, *Fusarium* (*F. solani*, *F.* spp.), *Geomyces pannorum*, *Mucor* (*M. plumbeus*, *M. racemosus*, *M.* spp.), *Penicillium* (*P. citrinum*, *P. olsonii*, *P. sclerotiorum*, *P. viridicatum*, *P.* spp.) *Phoma herbarum*, *Rhizopus* (*R. stolnifer*, *R.* spp.), *Sporotrichum* spp., *Trichoderma* (*T. koningii*, *T. viride*), *Pichia* spp.	*Absidia* spp., *Acremonium strictum*, *Alternaria* (*A. alternata*, *A.* spp.), *Aspergillus* (*A. carbonarius*, *A. clavatus*, *A. flavus*, *A. fumigatus**, *A. niger*, *A. sydowii*, *A. terreus*, *A.* spp.), *Botrytis cinerea*, *Cladosporium* spp., *Eurotium herbarum*, *Fusarium* spp., *Mucor* (*M. plumbeus*, *M. racemosus*, *M.* spp.), *Paecilomyces* spp., *Penicillium* (*P. citrinum*, *P. chrysogenum*, *P. glabrum*, *P. janthinellum*, *P. sclerotiorum*, *P. viridicatum*, *P. thomi*, *P.* spp.), *Phoma herbarum*, *Rhizopus* (*R. stolnifer*, *R.* spp.), *Sporotrichum* spp., *Trichoderma* (*T. koningii*, *T. harzinum*, *T. viride*), *Pichia* spp., *Scopularopsis fusca*
Drożdże	
Candida spp., *Cryptococcus laurentii*, *Rhodotorula* (*R. rubra*, *R. mucilaginosa*,*R.* spp.)	*Candida* spp., *Cryptococcus laurentii*, *Geotrichum* spp.

* Mikroorganizmy zakwalifikowane do grupy 2. zagrożenia według rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 22 kwietnia 2005 r.

3.3. Analiza ilościowa i jakościowa próbek biomasy

Wartości stężeń bakterii i grzybów w próbkach biomasy przedstawiono w tabeli 4. Najwyższe stężenia bakterii odnotowano w próbce słoma z węglem. Słoma przed procesem nawęglania była przechowywana w silosach. Prawdopodobnie mikroklimat panujący tam spowodował intensywne namnażanie baterii w tym surowcu.

Wysokie stężenia bakterii stwierdzono także w próbkach kory, trocin, peletu oliwki oraz wytłoków z oliwek. Najniższe stężenia bakterii, odnotowano w próbkach peletu: z łusek słonecznika, z łusek owsa i z mieszanki biopaliw ($1{,}6 \div 4{,}1 \times 10^3$ jtk/g). Analiza stężeń mikroorganizmów w badanych próbkach biomasy wskazuje, iż pelet charakteryzuje się większą odpornością na biodegradację niż pozostałe badane rodzaje biomasy. Jednym z etapów technologicznych w produkcji peletu jest suszenie surowca, co może mieć zasadniczy wpływ na jego odporność na rozkład mikrobiologiczny. Zanieczyszczenie grzybami, podobnie jak w przypadku bakterii, osiągnęło najwyższy poziom w próbce słomy

z węglem. Najniższe stężenie grzybów wykazano w próbce suszu owocowego. Jak podaje piśmiennictwo przedmiotu, w próbkach słomy i zrębkach drewna, stężenie bakterii wynosiło od 8×10^4jtk/g do $3{,}1\times10^6$jtk/g (Madsen i in. 2004, Madsen 2006).

Analiza korelacji nie wykazała istotnych statystycznie zależności między badanymi parametrami mikroklimatycznymi powietrza a stężeniami mikroorganizmów.

Tabela 4. Stężenia bakterii i grzybów w próbkach biomasy
Table 4. The concentrations of bacteria and fungi in biomass samples

Rodzaj próbki	Bakterie [$\times10^3$ jtk/g]		Grzyby [$\times10^3$ jtk/g]	
	M	Zakres	M	Zakres
Zrębki z drzew iglastych	41,6	39,8÷42,6	12,5	11÷14,2
Zrębki z drewna olchy	11,7	10,5÷13	1,4	1,3÷1,5
Kora	99,5	97,1÷102	157,5	150÷165
Trociny	88,3	81,6÷95	2,8	2,4÷31
Pelet z łusek słonecznika	3,8	3,4÷4,1	10,4	9,7÷11
Pelet z oliwek	136,6	130÷143,2	470	420÷520
Pelet ze słomy	23,2	18,4÷28	15,7	10÷21,4
Pelet – łuska owsiana	1,8	1,6÷2,1	0,6	0,5÷0,6
Pelet – mieszanka biopaliw	2,2	1,9÷2,4	0,8	0,8÷0,9
Wytłoki z oliwek	239,5	251,2÷227,8	104	100,0÷108
Wytłoki ze słomy	40,3	39,1÷41,5	5,7	5,5÷6
Wytłoki z kukurydzy	19,5	18,0÷21	69,5	65,0÷74
Susz owocowy	10,8	9,7÷12	0,1	0,1÷0,2
Słoma z węglem	3867,1	3700,2÷4100,1	22727,2	21854,7÷23445,8

M – średnia / mean

Wyniki analizy jakościowej mikrobioty wyizolowanej z próbek biomasy zostały przedstawione w tabeli 3. Analiza jakościowa próbek biomasy wykazała podobny skład gatunkowy do tego, jaki zaobserwowano w powietrzu.

W próbkach biomasy dominującą grupą były grzyby, które stanowiły od 20% do 80% całości mikrobioty. Kolejnymi pod względem częstości izolacji były laseczki Gram-dodatnie wytwarzające przetrwalniki (5-32%). Wyjątek stanowiła próbka suszu owocowego, w której do-

minowały laseczki Gram-dodatnie wytwarzające przetrwalniki, stanowiące 40% całości obecnej w tego typu materiale mikrobioty.

Wśród grzybów dominowały rodzaje *Aspergillus*. Wśród bakterii najczęściej izolowane były laseczki z rodzaju *Bacillus*, które były obecne na wszystkich stanowiskach pomiarowych. Wykorzystywane w elektrociepłowni biosurowce pochodzenia roślinnego stanowiły dobre podłoże dla rozwoju tych bakterii, co przy zdolności tych mikroorganizmów do wytwarzania endospor przyczyniło się do powszechności ich występowania. Licznie w badanych próbkach biomasy występowały pałeczki Gram-ujemne, głównie z rodzajów *Pantoea* i *Pseudomonas*. W większości próbek obecne były bakterie termofilne.

4. Podsumowanie i wnioski

Pracownicy elektrowni i elektrociepłowni zatrudnieni na stanowiskach pracy związanych z przetwarzaniem biomasy są narażeni na kontakt z pyłem organicznym, który jest nośnikiem potencjalnie chorobotwórczych bakterii i grzybów.

Wyniki pomiarów czynników biologicznych na różnych etapach przetwarzania biomasy do celów energetycznych wskazują, że najwyższe stężenia bioaerozolu występują na stanowiskach związanych z rozdrabnianiem, przesiewaniem i transportem biomasy na taśmociągach.

Analiza jakościowa mikrobioty powietrza na badanych stanowiskach pracy wykazała obecność bakterii i grzybów zaliczane do grupy 2. zagrożenia, czyli takich, które mogą wywoływać choroby u ludzi, mogą być niebezpieczne dla pracowników. Bezpośredni kontakt z tymi drobnoustrojami osób z obniżoną odpornością organizmu może powodować niekorzystne skutki zdrowotne. Kontakt z grzybami pleśniowymi oraz promieniowcami może być też przyczyną wielu niekorzystnych skutków zdrowotnych, w tym chorób o podłożu alergicznym, astmy oskrzelowej, alergicznego zapalenie pęcherzyków płucnych, alergii skórnych czy podrażnień.

Przeprowadzona analiza mikrobiologiczna próbek biomasy wykazała, że biosurowce przetwarzanie w celach energetycznych są aktywnym źródłem aerozoli bakteryjnego i grzybowego powodujących znaczącą kontaminację środowiska pracy.

Zatem w celu zmniejszenia narażenia pracowników zatrudnionych w przedsiębiorstwach pozyskujących energię z biomasy, należy dążyć do hermetyzacji procesów jej przetwarzania oraz regularnie monitorować środowisko pracy pod kątem występowania w nim zagrożeń powodowanych przez czynniki mikrobiologiczne.

Publikacja przygotowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach III etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy" dofinansowanego w latach 2014-2016 w zakresie służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej. Główny koordynator: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy (projekt Nr 2.Z.21).

Literatura

1. Dutkiewicz, J. (1997). Bacteria and fungi in organic dust as potential health hazard. *Ann Agric Environ Med 4,* 11-16.
2. Dutkiewicz, J., Prażmo, Z. (2008). Biologiczne czynniki zagrożenia zawodowego w przemyśle drzewnym. *Zdr Publ 118(2),* 138-144.
3. Górny, R.L., Cyprowski, M., Ławniczek-Wałczyk, A., Gołofit-Szymczak, M., Zapór, L. (2011). *Biohazards in the indoor environment – a role for threshold limit values in exposure assessment*. W: Dudzińska M.R. [red.]. The Management of indoor air quality. Londyn: CRC Press – Taylor and Francis Group.
4. Ławniczek-Wałczyk, A., Gołofit-Szymczak, M., Cyprowski, M., Górny, R.L. (2012). Exposure to harmful microbiological agents during the handling of biomass for power production purposes. *Med Pr 63(4),* 395-407.
5. Madsen, A.M. (2006). Exposure to airborne microbial components in autumn and spring during work at Danish biofuel plants. *Ann Occup Hyg 50,* 821-831.
6. Madsen, A.M., Märtensson, L., Schneider, T., Larsson, L. (2004). Microbial dustiness and particle release of different biofuels. *Ann Occup Hyg. 48,*327-338.
7. Polityka energetyczna Polski do 2030 roku. (2009). Warszawa: Ministerstwo Gospodarki.
8. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 22 kwietnia 2005 r. w sprawie szkodliwych czynników biologicznych dla zdrowia w środowisku pracy oraz ochrony zdrowia pracowników zawodowo narażonych na te czynniki. DzU z 2005 r. nr 81, poz. 716
9. Samson, R.A., Hoekstra, E.S., Frisvad, J.C. (2004). *Introduction to food- and airborne fungi*. 7th edition. Utrecht: Centraalbureau voor Schimmelcultures.

10. Sebastian, A., Madsen, A.M., Martensson, L., Pomorska, D., Larsson, L. (2006). Assessment of microbial exposure risks from handling of biofuel wood chips and straw – effect of outdoor storage. *Ann Agric Environ Med 13*, 139-145.

Characteristics of biological hazards associated with processing of biomass for energy purposes

One of the main biohazard for the employees working in processing of biomass for energy purposes is organic dust.

The bioaerosol sampling was carried out at two power plants and three combined heat and power plants in Poland which co-combusted the agricultural and forest biomass with coal dust. The bacterial and fungal aerosol was collected stationary by a single-stage MAS-100 impactor. Fourteen different types of biomass samples used in the co-combustion process were also analyzed: conifer chips, alder chips, bark, sawdust, sunflower hull pellet, olive pellet, straw pellet, oat hull pellet, biofuel mix pellet, olive pomace, straw waste, corn pomace, dried fruit and straw with coal.

The concentrations of bacterial and fungal aerosol ranged from 0.9×10^3 to 2.3×10^6 CFU/m^3 and from 0.2×10^3 to 1.5×10^5 CFU/m^3, respectively. The highest concentrations of bacterial and fungal aerosols were determined at workplaces related to screening, reloading and biomass transport via conveyor belts. The most prevalent in the air were fungi from *Aspergillus* genus and Gram-negative rods. Bacterial and fungal concentrations in biomass samples ranged from 1.8×10^3 CFU/g to 3.9×10^6 CFU/g and from 0.1×10^3 CFU/g to 22.7×10^6 CFU/g, respectively. Their highest concentrations were recorded in the samples of straw mixed with coal.

This study showed that employees working at a power plant, both in the technological lines and in the laboratories, are associated with the exposure to high concentrations of potentially pathogenic microorganisms. Hence, to reduce such exposure, both hermetization of biomass processing and regular control of work environment should be applied.

Słowa kluczowe:
narażenie zawodowe, biomasa, bioaerozol
Keywords:
occupational exposure, biomass, bioaerosol

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 205-217

Przemysłowe Próby Brykietowania dla Zagospodarowania Łożyskowych Odpadów Poszlifierskich

Gabriel Borowski[*], *Jan. J. Hycnar*[**], *Tomasz Józefiak*[***]
[*]*Politechnika Lubelska,*
[**]*Ecocoal Consulting Center Katowice,*
[***]*Eko-Invest, Bukowno*

1. Wprowadzenie

Odpady powstające w procesie szlifowania łożyskowych elementów tocznych występują w postaci rozwodnionego i zaolejonego szlamu, który wymaga odpowiedniego przetworzenia, aby nadawał się do ponownego wykorzystania zgodnie z zasadą zrównoważonego rozwoju (Białecka i in. 2000, Borowski 2003, Das' i in. 2007, Hycnar & Józefiak 2007, Pawłowski, 2009, 2013). Planując ich zagospodarowanie należy uwzględnić, że należą one do grupy odpadów niebezpiecznych dla środowiska. Powszechnie stosowaną formą użytkowego wykorzystania drobnoziarnistych surowców odpadowych jest przekształcenie ich do postaci kawałkowej – w większości przypadków metodą brykietowania lub granulowania (Borowski & Kuczmaszewski 2005, Dec 1991, Drzymała 1993, Hryniewicz 2002).

Podjęcie problemu aglomeracji łożyskowych odpadów poszlifierskich zaowocowało opracowaniem rozwiązań technologicznych opisanych w wielu publikacjach naukowych (Borowski i in. 2004, Borowski & Kuczmaszewski 2003, Drzymała & Hryniewicz 1997, El-Hussiny & Shalabi 2011, Hryniewicz i in. 2003). Nadal jednak duża ilość odpadów drobnoziarnistych zalega na składowiskach, podczas gdy aglomeraty tych odpadów mogą być składnikiem wsadu wielkopiecowego lub pieców stalowniczych (Huiting & Forssberg 2003, Smyksy & Holtzer 2002).

Mając to na uwadze opracowano technologię przemysłowego brykietowania odpadów poszlifierskich z produkcji łożysk tocznych oraz zastosowano uzyskane koncentraty żelaza do produkcji hutniczej. Dobrano spoiwa i oceniono ich wpływ w mieszankach przeznaczonych do brykietowania. Wynikiem przeprowadzonych badań i prób jest wdrożenie rozwiązania technologicznego, które można również zastosować w wytypowanych komercyjnych liniach produkującej brykiety z różnych odpadów żelazonośnych (Hycnar i in. 2014, Hycnar i in. 2015).

Celem pracy jest przedstawienie wyników badań dotyczących procesu brykietowania prowadzonego w skali produkcyjnej dla zagospodarowania łożyskowych odpadów poszlifierskich o kodzie 12 01 17. Wyniki prac badawczych umożliwiły uzyskanie brykietów przydatnych jako dodatku do procesów hutniczych, zgodnie z wymaganiami Ustawy o odpadach z dnia 14 grudnia 2012 r. (R4 – recykling lub regeneracja metali i związków metali) oraz spełniających wymagania jakościowe odbiorców.

2. Materiały do badań

2.1. Łożyskowe odpady poszlifierskie

Do badań wykorzystano odpady z Fabryki Łożysk Tocznych – Kraśnik S.A. Odpady te zbierane są w kilku miejscach linii technologicznej produkcji kulek oraz pierścieni łożyskowych:

- odpady powstające podczas operacji zdzierania kulek (szlifowania wstępnego), zawierają stal łożyskową oraz drobiny wykruszonych tarcz żeliwnych i karborundowych; zawartość chłodziwa w szlamie (Ferrosol) wynosi ok. 10–15%;
- odpady powstające podczas szlifowania wykańczającego kulek przed hartowaniem, zawierają drobniejsze frakcje stali łożyskowej oraz elektrokorundu; zawartość chłodziwa (Biosynt S) w szlamie wynosi ok. 10–15%;
- odpady powstające w operacji szlifowania kulek po hartowaniu oraz dogładzania; zawierają stal łożyskową, elektrokorund oraz ziemię okrzemkową; zawartość chłodziwa (olej Lapenol) w szlamie wynosi ok. 3–5%;
- odpady po szlifowaniu pierścieni łożyskowych, składowane w oddzielnych kontenerach na poletku składowym, mają gąbczastą

strukturę i są bardziej podatne na proces naturalnego dosuszania w warunkach atmosferycznych.

Wszystkie odpady wywożone są ciężarówkami z terenu zakładu do przedsiębiorstw utylizacji odpadów. Materiał do badań pobrano ze składowiska na wolnym powietrzu znajdującego się na terenie przedsiębiorstwa utylizacji odpadów łożyskowych w Kraśniku (rys. 1).

Rys. 1. Składowisko łożyskowych odpadów poszlifierskich (fot. J.J. Hycnar)
Fig. 1. Landfill of bearing grinding waste (phot. J.J. Hycnar)

Podczas składowania odpady ulegają częściowemu samorzutnemu odwodnieniu. Dalsze podsuszanie prowadzono pod zadaszeniem przez rozłożenie w warstwie o grubości 2 do 5 cm w okresie 5 dni sezonowania. Próbki odpadów ujednorodniono oraz określono ich skład chemiczny, a także frakcje ziarnowe (tab. 1). Do badań pobrano próbki odpadów o uziarnieniu poniżej 10 mm. W badaniach składu chemicznego łożyskowych odpadów poszlifierskich stwierdzono zawartość żelaza ok. 80% masowo. Zawartość chromu wynosząca 0,94% masowo mieści się w granicach dopuszczalnych ze względu na wymogi hutnictwa. Możliwe jest zatem zagospodarowanie tych odpadów jako dodatek do przetapianego złomu w piecu stalowniczym.

Tabela 1. Skład chemiczny odpadu poszlifierskiego oraz udział frakcji ziarnowych
Table 1. The chemical composition of grinding waste and grain fraction contribution

Zawartość pierwiastków, % s.m.	Fe	C	Cr	Mn	Cu	Ni	Pb	Mo	S
	79,39	5,30	0,94	0,33	0,09	0,07	0,06	0,02	0,01
Udział frakcji ziarnowych, % mas.	>50 mm	50–40 mm	40–30 mm	30–20 mm	20–10 mm	10–2 mm	<2 mm	–	–
	1,0	2,0	3,0	5,0	8,0	26,0–30,0	65,0–70,0	–	–

2.2. Spoiwa

Wykazano, że na trwałość wyrobów aglomerowanych ciśnieniowo istotny wpływ ma zastosowanie spoiwa (Hryniewicz i in. 2006, Hycnar & Józefiak T. 2007). Do scalania drobnoziarnistych odpadów z obróbki metali kierowanych do hutniczego wykorzystania zaleca się stosowanie spoiw organicznych, jak na przykład: asfalty, paki, smoły, melasy, pochodne celulozy, dekstryny, skrobie, woski, parafiny, ługi posulfitowe oraz żywice. Spośród nich do badań wytypowano następujące spoiwa:

- melasa, w ilości od 4 do 8% mas.,
- skrobia, w ilości od 2 do 6% mas.,
- spoiwo dwuskładnikowe – suche wapno hydratyzowane, w ilości od 2 do 4% mas. oraz melasa, w ilości od 4 do 6% mas.

Melasa jest produktem ubocznym z produkcji cukru o ciemnobrązowej barwie o konsystencji gęstej cieczy o właściwościach adhezyjnych (lepiących) i zapachu karmelu. Pod względem chemicznym jest mieszaniną cukrów (sacharoza, glukoza i fruktoza), soli nieorganicznych (żelaza, magnezu, wapnia, potasu, miedzi itd.) i wody. Melasa często jest używana do spajania brykietów z rudy żelaza i metali kolorowych oraz koncentratów metali.

Wcześniejsze próby wykazały, że istnieje możliwość uzyskania dobrych jakościowo brykietów z dodatkiem roztworu melasy w ilości ok. 8% masowo (Borowski & Kuczmaszewski 2005a). Przed brykietowaniem w prasach walcowych konieczne jest doprowadzenie mieszanki do wilgotności w zakresie 4,5–6,5%. Gotowe brykiety powinny być sezonowane przez co najmniej pięć dni, co skutkuje od 10- do 15-

procentowym przyrostem ich wytrzymałości mechanicznej (Borowski & Kuczmaszewski 2005b).

Najwyższą wytrzymałość brykietów z melasą gwarantuje proces termicznej obróbki (tzw. brykietowanie na gorąco). Sacharoza zawarta w melasie ulega rozkładowi w temperaturze powyżej 185 ^{o}C, co powoduje powstawanie karmelu. Karmel wykazuje o wiele większe właściwości adhezyjne niż melasa, utrwalając mechaniczne strukturę brykietu. W temperaturze powyżej 220 ^{o}C następuje proces zwęglenia cukrów i utworzenie bardzo trwałej struktury brykietu.

Zastosowanie suchej skrobi wymaga dodatku odpowiedniej ilości rozpylonej wody, aby uzyskać mieszankę o wilgotności ok. 8%. Odpad poszlifierski ze skrobią należy mieszać w czasie od 3 do 6 minut, a następnie brykietować. Brykiety ze skrobią nie wymagają sezonowania i już następnego dnia mogą być transportowane do odbiorcy. Podczas przetopu brykietów żelazonośnych w piecu hutniczym skrobia ulega całkowitemu spaleniu. W przypadku użycia spoiwa dwuskładnikowego należy bardzo dokładnie wymieszać składniki z odpadem poszlifierskim oraz dodatkiem wody dla uzyskania konsystencji gęstoplastycznej. Silne wiązania struktury brykietu pojawiają się w wyniku reakcji chemicznej wapna z dwutlenkiem węgla i tworzeniu węglanu wapna, który jest właściwym spoiwem dla mieszaniny. Melasa spełnia rolę dodatkowego spoiwa adhezyjnego. Brykiety powinny być sezonowane co najmniej 3 doby z zapewnieniem dobrego dostępu powietrza.

3. Metodyka badań

Proces przetwarzania odpadu poszlifierskiego w produkt użyteczny obejmuje następujące etapy:

- odolejanie i odwadnianie odpadu,
- suszenie oraz kruszenie zbrylonych cząstek odpadu,
- klasyfikacja ziarnowa odpadu,
- przygotowanie spoiwa oraz mieszanie z drobnoziarnistą frakcją odpadu,
- brykietowanie mieszanki w prasie walcowej z zasobnikiem grawitacyjnym,
- oddzielenie i nawrót podziarna do zasobnika,
- sezonowanie i transport brykietów do odbiorcy.

Przygotowanie łożyskowych odpadów poszlifierskich do brykietowania wymaga usunięcia nadmiaru oleju i wody, na przykład za pomocą płytowej prasy filtracyjnej (Borowski & Kuczmaszewski 2005b), następnie dosuszenia do wilgotności 4–8% oraz rozdrobnienia zbrylonych części do uziarnienia poniżej 5 mm. Kolejnym etapem przygotowawczym jest dodanie spoiwa i dokładne wymieszanie.

Rozdrobnione odpady ze spoiwem mieszano w mieszarkach planetarnych przez czas co najmniej 6 minut, aż do uzyskania konsystencji gęsto-plastycznej. W przypadku stosowania melasy odpady dogrzewano podczas mieszania do temperatury ok. 80 ^{o}C oraz dodawano wodę, gdy wilgotność mieszanki była niższa niż 5%.Wymieszany materiał podawano do zasobnika grawitacyjnego nad brykieciarką walcową w sposób ciągły za pomocą przenośnika taśmowego. Do brykietowania wykorzystano linię produkcyjną dostarczoną przez Ekokarbotech Sp. z o.o. (rys. 2) wraz z dodatkowymi urządzeniami – kruszarką i przesiewaczem, które zapewniają prawidłowe uziarnienie materiału. Stosowano naciski prasy brykietującej w granicach od 500 do 1500 MPa.

Rys. 2. Linia produkcyjna brykietów z odpadów żelazonośnych (fot. J.J. Hycnar)
Fig. 2. The production line of briquettes from iron-bearing waste (phot. J.J. Hycnar)

Brykiety o wymiarach ok. 50×20 mm opuszczały gniazda formujące zsuwając się po pochyłym ruszcie spełniającym rolę przesiewacza. Podziarno zawracano do zasobnika nad brykieciarką lub do mieszalnika. Wytworzone brykiety składowano luzem w hali produkcyjnej lub w kontenerach ustawionych na wolnym powietrzu pod zadaszeniem. Następnie badano właściwości mechaniczne brykietów, którą określa się poprzez wytrzymałość na osiowe ściskanie oraz odporności na zrzut grawitacyjny. W wielu próbach stwierdzono, że brykiety, które miały dobrą wytrzymałość na ściskanie charakteryzowały się również dużą odpornością na zrzut (Borowski & Hycnar 2013, Borowski & Kuczmaszewski 2005a, Hryniewicz 2002, Hryniewicz i in. 2006). Dlatego badania w warunkach produkcyjnych ograniczono do prób odporności na zrzut grawitacyjny, które polegały na trzykrotnym zrzuceniu z wysokości 2 m na płytę stalową partii 10 brykietów oraz sprawdzeniu ilości całych i rozbitych kształtek (rys. 3), wyrażone w procentach. Jako minimalną dopuszczalną wartość, w oparciu o wcześniejsze doświadczenia, przyjęto wartość 80%, która oznacza, że 8 brykietów nie uległo uszkodzeniu w próbie odporności na zrzut grawitacyjny.

Rys. 3. Brykiet rozbity w próbie zrzutu grawitacyjnego (fot. J.J. Hycnar)
Fig. 3. Briquette broken in gravitational dump test (phot. J.J. Hycnar)

4. Wyniki badań i omówienie

Wyniki przeprowadzonych badań odporności na zrzut grawitacyjny dla brykietów świeżych (0 dni sezonowania) oraz po 5-ciu dniach sezonowania przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki badań odporności na zrzut grawitacyjny brykietów z łożyskowych odpadów poszlifierskich
Table 2. The results of resistance in gravitational dump test of bearing grinding waste briquettes

Nr próby	Rodzaj i udział spoiwa, %	Czas sezonowania, dni	Odporność na zrzut grawitacyjny, %	
			Wartości dla poszczególnych cykli zrzutów	Wartości uśrednione
1	Melasa – 6,5%	0	10, 10, 0, 0, 0	4
		5	50, 50, 25, 30, 0	31
2	Wapno hydratyzowane – 2% oraz melasa – 4%	0	100, 80, 90, 90, 50	82
		5	100, 100, 100, 100, 90	98
3	Wapno hydratyzowane – 2% oraz melasa – 6,5%	0	100, 80, 90, 100, 40	82
		5	100, 100, 100, 100, 80	96
4	Skrobia – 3%	0	100, 100, 100, 100, 100	100
		5	100, 100, 100, 100, 100	100

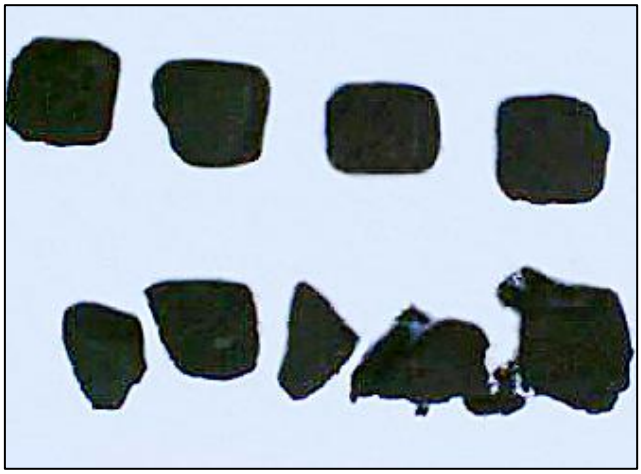
Na podstawie przedstawionych wyników stwierdzono niekorzystne właściwości mechaniczne brykietów z dodatkiem melasy, uzyskanych w warunkach produkcyjnych (rys. 4). Sezonowanie brykietów przez okres 5-ciu dni prowadziło do zwiększenia ich odporności na zrzut grawitacyjny do wartości średnio 32%, co jednak nie kwalifikuje tych brykietów do użytkowego wykorzystania. Wcześniejsze wyniki badań laboratoryjnych wskazywały na możliwość uzyskania bardzo dobrych brykietów z melasą w procesie brykietowania na zimno w prasach walcowych wyposażonych w walce formujące nadające brykietom kształt ”siodła” (Hryniewicz i in. 2006).Dobre rezultaty prób zrzutowych uzyskano dla brykietów z dodatkiem spoiwa dwuskładnikowego – melasy i wapna hydratyzowanego (rys. 5). Uzyskano prawidłowe brykiety o średniej odporności na zrzut grawitacyjny wyższej niż wymagane minimum, wynoszącej średnio 82% tuż po ich wytworzeniu. Po 5-ciu dniach sezonowania ich odporność zwiększyła

się do wartości średniej 98%. Zauważono, że zwiększenie udziału melasy w mieszance do brykietowania nie przyniosło pozytywnych rezultatów, gdyż wyniki prób uległy pogorszeniu. Podobne zależności stwierdzono w badaniach laboratoryjnych, gdzie określono zakres udziału roztworu melasy w odpadzie poszlifierskim z uzyskaniem dobrych rezultatów w próbach wytrzymałościowych brykietów (Borowski & Kuczmaszewski 2005b).

Najlepsze brykiety w warunkach produkcyjnych uzyskano z mieszanki odpadu ze spoiwem skrobiowym (rys. 6). Brykiety te bardzo szybko uzyskiwały maksymalną odporność na zrzut grawitacyjny – po trzykrotnym zrzucie nie wykazały jakichkolwiek uszkodzeń. Ich zaletą jest, że nie wymagają sezonowania i można je kierować do transportu bezpośrednio po wyprodukowaniu. Natomiast niedogodnością jest wysoka cena spoiwa skrobiowego. Z tego powodu, aby zaoszczędzić na kosztach produkcji, prowadzono próby zastąpienia skrobi innym spoiwem w przypadku brykietowania pyłów i miałów węgla kamiennego, które jednak nie powiodły się (Borowski & Hycnar 2013). Ostatecznie pozostano przy dodatku skrobi w linii technologicznej wraz z modyfikacją układu podającego materiał do brykieciarki walcowej, co przyniosło w efekcie zwiększenie uzysku prawidłowych brykietów.

a)

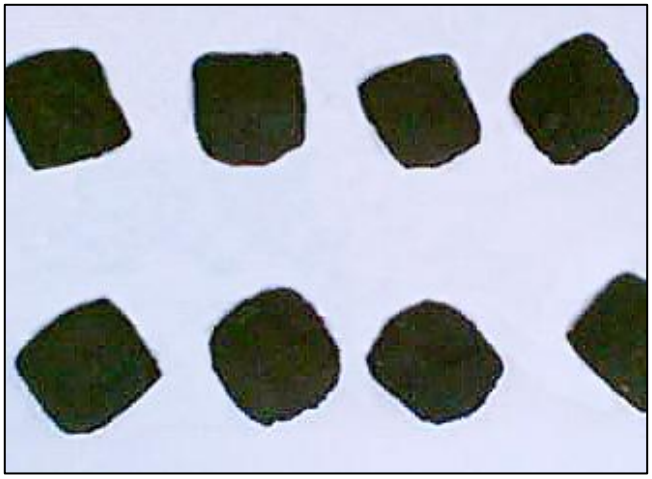
b)



Rys. 4. Wygląd brykietów z dodatkiem melasy: a) przed i b) po próbach zrzutu grawitacyjnego (fot. J.J. Hycnar)
Fig. 4. View of briquettes with addition of molasses: a) before and b) after gravitational dump test (phot. J.J. Hycnar)

a)

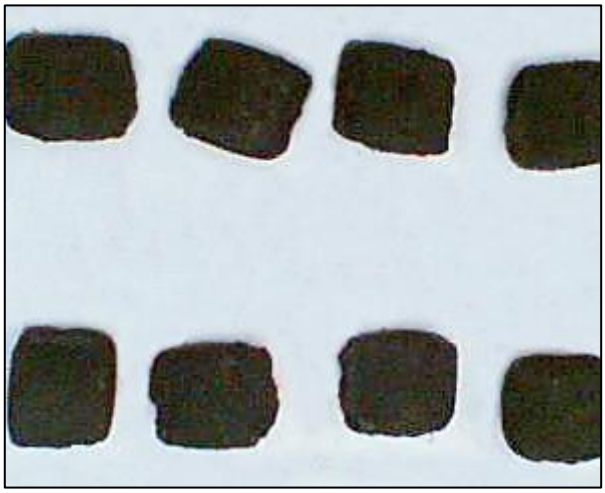
b)



Rys. 5. Wygląd brykietów z dodatkiem melasy i wapna hydratyzowanego: a) przed i b) po próbach zrzutu grawitacyjnego (fot. J.J. Hycnar)
Fig. 5. View of briquettes with addition of molasses and hydrated lime: a) before and b) after gravitational dump test (phot. J.J. Hycnar)

a)

b)



Rys. 6. Wygląd brykietów z dodatkiem skrobi: a) przed i b) po próbach zrzutu grawitacyjnego (fot. J.J. Hycnar)
Fig. 6. View of briquettes with addition of starch: a) before and b) after gravitational dump test (phot. J.J. Hycnar)

5. Wnioski

Przedstawione badania przyczyniły się do opracowania sposobu przeróbki dużych ilości odpadów w sposób ciągły oraz do wdrożenia linii produkcyjnej brykietów żelazonośnych. Na podstawie wyników badań sformułowano następujące wnioski:

1) Dla zagospodarowania łożyskowych odpadów poszlifierskich wskazane jest przerobienie ich na brykiety i przeznaczenie do hutniczego wykorzystania.
2) W przemysłowej linii technologicznej proces brykietowania zaleca się prowadzić w prasach walcowych umożliwiających uformowanie brykietów o odporności na zrzut grawitacyjny średnio powyżej 96%.
3) Najlepsze właściwości mechaniczne brykietów uzyskuje się przez zastosowanie spoiwa skrobiowego w udziale masowym 3% oraz doprowadzenie mieszanki do wilgotności ok. 8%. Brykiety te nie wymagają sezonowania.
4) Istotne jest dokładne wymieszanie odpadu ze spoiwem oraz dodatkiem wody, w czasie od 3 do 6 minut dla uzyskania konsystencji gęstoplastycznej.
5) Brykiety ze skrobią spełniają kryteria procesów hutniczych i mogą być podawane wraz ze złomem jako wsad do przetopu w piecu stalowniczym.

Literatura

1. Białecka B., Adamczyk Z., Wrona P. (2000). Możliwość zagospodarowania hutniczych zaolejonych odpadów. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, 34(6),* 241–245.
2. Borowski G. (2003). Scalanie łożyskowych odpadów poszlifierskich w aspekcie ich utylizacji w hutnictwie. *Eksploatacja i Niezawodność* – Maintenance *and Reliability, 2(18),* 21–23.
3. Borowski G., Hryniewicz M., Kuczmaszewski J. (2004). *Management of ferrous metal wastes.* Proceedings of the REWAS'2004 – Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, Madryt: 1933–1942.
4. Borowski G., Hycnar J.J. (2013). Utilization of fine coal waste as a fuel briquettes. *International Journal of Coal Preparation and Utilization, 33(4),* 194–204.
5. Borowski G., Kuczmaszewski J. (2003). *Badania możliwości użytkowego wykorzystania odpadów poszlifierskich przemysłu łożyskowego.* Teka Komisji Budowy i Eksploatacji Maszyn, Elektrotechniki, Budownictwa, t. I, PAN Lublin: 77–81.

6. Borowski G., Kuczmaszewski J. (2005a). Investigation on briquetting of metal wastes from bearing industry. *Waste Management & Research, 5(23),* 473–478.
7. Borowski G., Kuczmaszewski J. (2005b). *Utylizacja drobnoziarnistych odpadów metalowych.* Monografia. Lublin: Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, pp. 168.
8. Das' B., Prakash S., Reddy P.S.R., Misra V.N. (2007). An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, Conservation and Recycling 50(1),* 40–57.
9. Dec R. (1991) Study of compaction process in roll press. *Proceedings of The Institute for Briquetting and Agglomeration, 22,* 31–40.
10. Drzymała Z. (1993). *Industrial briquetting – fundamentals and methods*. Studies in Mechanical Engineering. Amsterdam: Elsevier Science Publishers.
11. Drzymała Z., Hryniewicz M. (1997). Wyniki badań nad zastosowaniem brykietowania w procesie przygotowania do utylizacji drobnoziarnistych odpadów przemysłowych. *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej – Inżynieria Chemiczna i Procesowa, 21,* 25–32.
12. El-Hussiny N.A., Shalabi M.E.H. (2011). A self-reduced intermediate product from iron and steel plants waste materials using a briquetting process. *Powder Technology, 205(1–3),* 217–223.
13. Hryniewicz M. (2002). *Badania procesów przygotowania drobnoziarnistych odpadów żelazonośnych do recyklingu*. Materiały IV Forum Inżynierii Ekologicznej, Nałęczów: 75–83.
14. Hryniewicz M., Borowski G., Kuczmaszewski J. (2003). *Badania nad sposobem utylizacji odpadów poszlifierskich przemysłu łożyskowego*. Materiały VII Międzynarodowej Konferencji „Recyklace Odpadu", Ostrawa: 95–102.
15. Hryniewicz M., Kosturkiewicz B., Janewicz A. (2006). Scalanie drobnoziarnistych odpadów. *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej – Inżynieria Chemiczna i Procesowa,* z. 29, 89–98.
16. Huiting S., Forssberg E. (2003). An overview of recovery of metals from slags. *Waste Management, 23(10),* 933–949.
17. Hycnar J.J., Borowski G., Józefiak T., Malec A. (2015) Granulowanie i brykietowanie stałych produktów odsiarczania spalin. *Inżynieria Ekologiczna 45,* 51–58.
18. Hycnar J.J., Józefiak T. (2007). *Brykietowanie odpadów drobnoziarnistych*. Materiały VIII Śląskiego Seminarium Ochrony Środowiska nt. „Odzysk, recykling i unieszkodliwianie odpadów a ochrona środowiska". Bytom: 117–126.
19. Hycnar J.J., Borowski G., Józefiak T. (2014). Conditions for the preparation of stable ferrosilicon dust briquettes. *Inżynieria Mineralna – Journal of the Polish Mineral Engineering Society 33(1),* 155–162.

20. Kolmasiak C. (2012). Zarządzanie zasobami odpadów żelazonośnych wybranych sektorów gospodarki krajowej. *Hutnik, Wiadomości Hutnicze 79(5),* 404–407.
21. Pawłowski A. (2009). Sustainable energy as a sine qua non conditio for the avhievememt of sustainable development. *Problems of sustainable development, 4 (2),* 9-12.
22. Pawłowski A. (2013). Sustainable Development and Globalization. *Problems of sustainable development, 8 (2),* 5-16
23. Smyksy K, Holtzer M. (2002). Możliwości wykorzystania procesu brykietowania do utylizacji pyłów żeliwiakowych. *Archiwum Odlewnictwa 2(3),* 121–128.

Industrial Briquetting Trials for the Waste Management of Bearing Grinding

Abstract

The paper presents the results of research on briquetting process carried out at production scale for the management of troublesome solid waste. These trials enabled to develop a method for continuous processing of large quantities of waste and implement a production line of iron containing briquettes. The material was collected from the landfill site located on the utilization company of waste taken from Bearing Factory – Kraśnik S.A. The following binders were added to the homogenized mixture of waste: molasses, starch and two-component adhesive – dry hydrated lime with molasses. Briquetting process was carried out in an industrial production line equipped with a crusher, screen, conveyor belt, gravity storage tank and roller-briquetting machine. Briquettes with the approximate dimensions of 50×20 mm were obtained. Their mechanical properties were determined in gravitational dump tests. The best briquettes were made of a mixture of waste with starch as binder in the mass fraction of 3%, wherein the moisture content was approx. 8%. The mechanical strength of briquettes with starch meets the established requirements at the moment of production; therefore, the time-consuming seasoning before shipment to the customer was unnecessary. We concluded that the briquettes meet the criteria for metallurgical processes, and can be added – together with scrap – as feedstock for melting in a steelmaking furnace.

Słowa kluczowe: brykietowanie, linia produkcyjna, łożyskowe odpady poszlifierskie, hutnicze wykorzystanie odpadów
Keywords: briquetting, production line, barring grinding waste, metallurgical use of waste

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18.	Rok 2016	ISSN 1506-218X	218-234

Metoda analizy widm mierzonych z wykorzystaniem spektrometrów OP-FTIR w monitorowaniu powietrza atmosferycznego oraz gazów w procesach przemysłowych

Sławomir Cięszczyk[1], Paweł Komada[1],
Ardak Akhmetova[2], Assel Mussabekova[1]
[1]Lublin University of Technology,
[2]Al-Farabi Kazakh National University

1. Wprowadzenie

Spektroskopia fourierowska (ang. Fourier transform infrared – FTIR) jest techniką analityczną, którą charakteryzują bardzo duże możliwości pomiarowe i dlatego jest często wykorzystywana do wyznaczania zawartości różnorodnych substancji. Jej głównymi zaletami w stosunku do innych technik są duża selektywność osiągana dzięki pomiarom o dużej rozdzielczości jak też możliwość jednoczesnego pomiaru zawartości wielu substancji. Kolejną zaletą jest wysoka czułość umożliwiająca pomiary składników o bardzo małych zawartościach. Dzięki swojej budowie spektrometry takie pozwalają na znaczne zwiększenie stosunku sygnału do szumu poprzez uśrednianie interferogramów z wielokrotnego skanowania widma.

Nowe możliwości pomiarowe pojawiły się wraz z dostępem do przenośnych spektrometrów FTIR. Przyrządy takie pozwalają na monitorowanie różnorodnych substancji w warunkach i czasie w jakich występują w atmosferze czy też procesie przemysłowym. Szczególna możliwość dotyczy dużej czasowej rozdzielczości pomiaru nieosiągalnej przy metodach wymagających klasycznego pobierania próbek

do analizy w laboratorium. Mogą więc być monitorowane różnorodne wypadki środowiskowe takie jak pożary, emisja oraz wycieki substancji gazowych (Arsic i in. 2014) – w szczególności dla źródeł rozproszonych na określonym obszarze.

Spektrometry FTIR są używane w różnego rodzaju pomiarach atmosferycznych – w tym z wykorzystaniem satelitów, samolotów i balonów meteorologicznych. Szczególnym rodzajem urządzeń są takie, które umożliwiają pomiar o tzw. otwartej ścieżce na określonym obszarze przy powierzchni ziemi przydatne szczególnie do określania zanieczyszczeń z różnych źródeł (Lin i in. 2008, Ross i in. 2002). Spektrometry o otwartej ścieżce pomiarowej OP-FTIR (ang. open path FTIR) w porównaniu do pomiarów punktowych zapewniają przede wszystkim monitorowanie składu atmosfery w czasie rzeczywistym na dużym obszarze. Otwarta ścieżka oznacza, że mierzona jest sumaryczna zawartość poszczególnych składników na długości ścieżki pomiędzy nadajnikiem a odbiornikiem. Możliwe są tutaj pomiary pasywne wykorzystujące naturalne promieniowanie otoczenia występujące w zakresie 700–1300 cm^{-1} (Schutze i in. 2013) przydatne szczególnie do szybkiego wykrycia i identyfikacji zanieczyszczeń gazowych. Wykorzystanie konfiguracji aktywnej ze sztucznym źródłem promieniowania umożliwia znaczne poszerzenie tego zakresu, a przez to analizę większej ilości składników (Reiche i in. 2014). Istnieją dwie możliwe konfiguracje aktywnych systemów OP-FTIR. Jedną możliwością jest metoda mono-statyczna czyli umieszczenie źródła promieniowania oraz odbiornika (spektrometru) w jedynym miejscu oraz reflektora optycznego na drugim końcu badanej ścieżki optycznej. Druga możliwością znacznie częściej używaną jest technika bi-statyczna, w której źródło promieniowania oraz spektrometr znajdują się na dwu osobnych końcach badanej ścieżki pomiarowej (Heise i in. 2001).

W wszystkich rodzajach pomiarów spektrometrycznych osiągnięcie dobrych wyników pomiarowych wymaga zastosowania właściwych technik kalibracji. W warunkach laboratoryjnych oznacza to konieczność posiadania odpowiednich próbek kalibracyjnych. Wiąże się to zwykle ze znacznym kosztem, jak też czasochłonnym wykonywaniem wzorcowania. Typowa spektroskopia laboratoryjna FTIR po-

lega na zastosowaniu szerokopasmowego źródła promieniowania z zakresu podczerwieni. Promieniowanie to jest modulowane z wykorzystaniem interferometru Michelsona i jest przepuszczane przez kuwetę zawierającą badane substancję, a następnie odbierane na detektorze. Badany materiał musi więc zostać pobrany do kuwety z badanego środowiska lub obiektu. Dużym problemem może być tutaj proces pobierania materiału badawczego związany z napełnianiem kuwet, ich transportem oraz pojawiającym się przez to dużym opóźnieniem czasowym. Nie jest również możliwy ciągły pomiar in situ z dużej powierzchni. Oczywistą zaletą systemów o zamkniętej ścieżce optycznej jest możliwość dokładnej kontroli warunków prowadzenia pomiaru oraz widma promieniowania źródła.

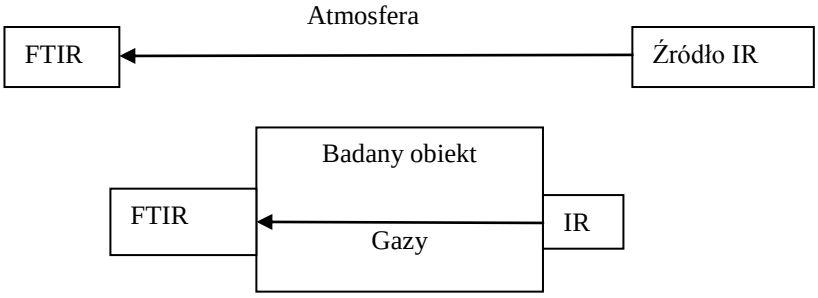
Dokładność pomiarów wykonywanych spektrometrami FTIR zależy w znacznym stopniu od stabilności warunków, w jakich są przeprowadzane. W szczególności zachodzi konieczność utrzymania stałej temperatury oraz ciśnienia badanych substancji, a urządzenie pomiarowe musi być skalibrowane dla takich parametrów. Wpływ warunków środowiska na dokładność pomiarów ma związek z tym, że w przypadku gazów poszczególne linie rotacyjne zmieniają swoja intensywność oraz szerokość w wyniku zmian ciśnienia oraz temperatury. W klasycznej spektroskopii, jeżeli nie ma możliwości utrzymania parametrów środowiska na stałym poziomie, proces kalibracji powinien być przeprowadzony przy każdej ich zmianie. W przypadku pomiarów o otwartej ścieżce w atmosferze jak też procesach przemysłowych, trudno jest zapewnić stabilność parametrów ponieważ zmiana wynika często z natury tych procesów. Powoduje to konieczność zastosowania innych rozwiązań niż każdorazowa klasyczna kalibracja.

Alternatywną metodą wyznaczania zawartości gazów ze spektrometrycznych danych pomiarowych jest użycie syntetycznie wygenerowanych widm. Jest to metoda pierwotnie wynaleziona do celów zdalnych pomiarów atmosferycznych (Morisson i in. 1998, Griffith 1996). Najpopularniejszą bazą danych zawierającą parametry poszczególnych linii rotacyjnych gazów atmosferycznych służących do generowania syntetycznych widm jest HITRAN (Rothman i in. 1998, Rothman i in. 2009). W stosunku do empirycznych pomiarów kalibracyjnych metoda ta jest dużo bardziej elastyczna. W klasycznych pomiarach kalibracyjnych oprócz bardzo dokładnej znajomości zawarto-

ści gazów w próbkach kalibracyjnych rygorystycznie powinna być znana długość mierzonej ścieżki pomiarowej jak tez utrzymywane ciśnienie oraz temperatura w kuwecie. Niedokładności w utrzymaniu zakładanych warunków mogą skutkować dodatkowymi błędami w pomiarach właściwych.

2. Modelowanie widm spektralnych gazów dla powietrza atmosferycznego oraz procesów przemysłowych

Podejście do analizy widm pomiarowych z otwartej ścieżki pomiarowej różni się w zależności od środowiska jakiego one dotyczą. Pomiary atmosferyczne związane są z problemem znalezienia zakresu widma dla badanego gazu, który to zakres jest wolny od interferencji od pary wodnej oraz dwutlenku węgla. Zawartość tych gazów jest znaczna w atmosferze, a dodatkowo mają one bardzo silne linie spektralne niemalże w całym zakresie widmowym.



Rys. 1. Pomiary spektrometrem FTIR o otwartej ścieżce pomiarowej w atmosferze oraz dla obiektu z zachodzącym procesem
Fig. 1. Open path FTIR measurement setup for the atmosphere and industrial process monitoring

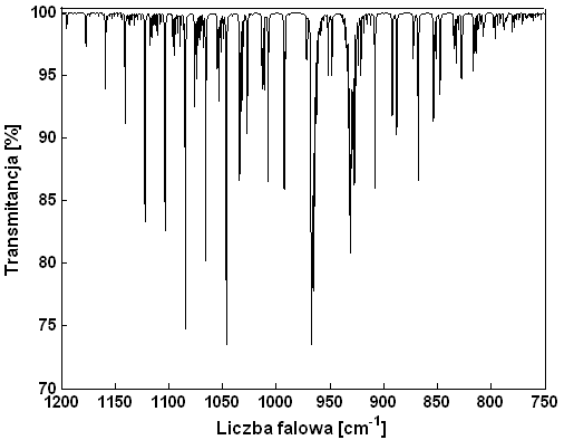
Pomiary in-situ gazów wytwarzanym w określonym procesie czy obiekcie różnią się od pomiarów atmosferycznych zwłaszcza tym, że zwykle dotyczą składnika, którego udział w mieszaninie jest bardziej znaczący niż w atmosferze ziemskiej. Środowisko procesowe może przy tym charakteryzować się parametrami (ciśnienie, temperatura) znacznie odbiegającymi od znanych w pomiarach atmosferycz-

nych (de Castro i in. 2007, Fernandez-Gomez i in. 2011). Rysunek 1 przedstawia typowe wykorzystanie spektrometrów OP-FTIR w konfiguracji aktywnej w badaniach atmosfery oraz procesów w różnorodnych obiektach.

Kalibracja syntetyczna polega na kalibracji urządzenia z wykorzystaniem widm uzyskanych na drodze symulacji. Modelowanie widm umożliwia także analizę czułości czyli badanie wpływu poszczególnych parametrów służących do obliczania widma na ostateczne wyznaczanie zawartości określonego składnika (Cięszczyk 2014). Przykładowo, w badaniach porównawczych z wykorzystaniem materiałów referencyjnych otrzymano niedokładności na poziomie 3.4 % dla NO_2 (Flores i in. 2013). Walidacja tego rodzaju modelowania została również potwierdzona w wielu innych badaniach. Samo porównanie widm pomiarowych z syntetycznymi dla znanych i kontrolowanych warunków jest jednak dopiero pierwszym krokiem do wyznaczania zawartości składników. Widma syntetyczne mogą być przygotowane przed badaniami w dowolnej ilości i o dowolnych właściwościach w sensie warunków eksperymentalnych (temperatura, ciśnienie, skład).

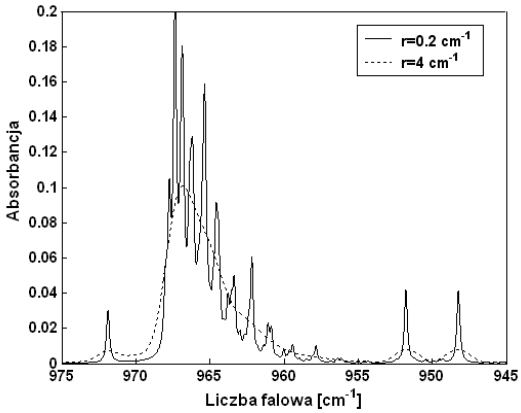
Jako przykład modelowania z wykorzystaniem bazy HITRAN (Rothman i in. 1996, Rothman i in. 2008) przedstawiono na rysunku 2 widmo amoniaku NH_3 w zakresie najsilniej pochłaniającym promieniowanie. Jest to gaz wytwarzany w dużych ilościach m.in. na dużych farmach przy hodowli zwierząt. Jego wpływ na środowisko jest znaczący (Leytem i in. 2013). Amoniak szczególnie na dużych obszarach związanych z hodowlą krów może być również monitorowany z wykorzystaniem spektrometrii OP-FTIR (Moore i in. 2014).

Do obliczeń zawartości amoniaku z wykorzystaniem metod chemometrycznych proponowany jest zakres spektralny 750–1250 cm^{-1} dla metody regresja częściowych najmniejszych kwadratów (ang. Partial Least Square – PLS) oraz 955–969 cm^{-1} dla klasycznej regresji najmniejszych kwadratów (ang. Clasical Least Square – CLS) (Shao i in. 2010). Możliwości wyznaczania zawartości składnika zależą od rozdzielczości spektralnej instrumentu. Każdy instrument pomiarowy powoduje przekształcenie rzeczywistego widma gazów przez charakterystyczną dla siebie funkcję.



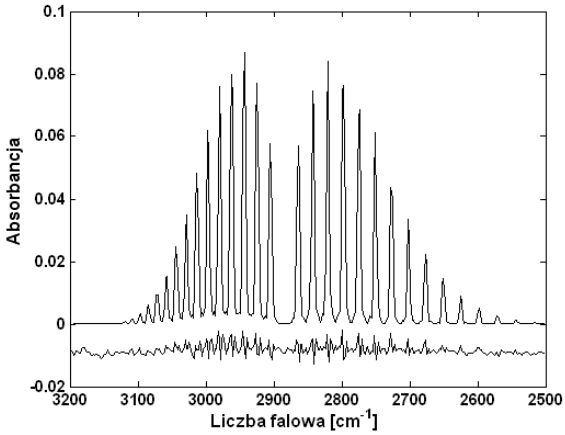
Rys. 2. Transmitancja 100 ppm·m NH_3 dla rozdzielczości 1 cm^{-1}, apodyzacja trójkątna
Fig. 2. Transmittance of 100 ppm·m NH_3 with 1 cm^{-1} resolution, triangle apodisation

A więc mierzone widmo jest w efekcie splotem widma oryginalnego z kształtem odpowiedzi spektralnej spektrometru (ang. instrument line shape – ILS). W efekcie pojedyncze linie zostają poszerzone i przyjmują kształt zbliżony do ILS. Jeśli linie leżą blisko siebie to nakładają się tworząc pasma. Jeśli mamy do czynienia ze spektrometrem fourierowskim to zmniejszenie rozdzielczości jest związane z ograniczoną długością interferogramu, który za pomocą transformaty Fouriera jest zamieniany na odpowiednie widmo. Takie ograniczenie sygnału, jak wiadomo z teorii cyfrowego przetwarzania sygnałów, powoduje powstanie oscylacji w widmie. Oscylacje powodują, że widmo w przypadku spektroskopii może nawet posiadać wartości ujemne. Oscylacje mogą nakładać się na oryginalne linie spektralne zmieniając ich intensywność. Dlatego też w praktyce stosuje się nakładanie na interferogram odpowiednich funkcji apodyzujących, które w nomenklaturze cyfrowego przetwarzania sygnałów nazywane są oknami (Borkowski i in. 2010). Najczęściej stosowaną funkcją okna jest w spektrometrii okno trójkątne. Istnieją także funkcje specyficzne dla spektrometrii fourierowskiej. Rysunek 3 przedstawia porównanie kształtu widma amoniaku dla dwóch rozdzielczości spektralnych.



Rys. 3. Porównanie widma NH_3 dla rozdzielczości 0.2 oraz 4 cm^{-1}, trójkątna apodyzacja
Fig. 3. Comparison of NH_3 spectra with 0.2 and 4 cm^{-1} resolution, triangle apodisation

Rysunek 4 prezentuje porównanie widma mierzonego z widmem symulacyjnym dla 500 ppm HCl mierzonej na długości 6.4 m z rozdzielczością 4 cm^{-1} [Riso 2012]. Różnica pomiędzy widmami potwierdza poprawność modelowania linii spektralnych jak też dopasowania cech spektralnych instrumentu pomiarowego.



Rys. 4. Porównanie widma mierzonego oraz aproksymowanego dla HCl
Fig. 4. Comparison of measured and simulated HCl absorbance spectra

3. Wyznaczanie zawartości gazów z wykorzystaniem modelowania widm

W interpretacji ilościowej widm OP-FTIR popularna jest metoda interaktywna, w której widma poszczególnych składników są odejmowane od mierzonego widma. Operator w kolejnych krokach dopasowuje poszczególne widma oraz ocenia wielkość widma pozostałości w danym zakresie spektralnym. Daje to możliwość weryfikacji prowadzonego procesu. Główną wadą tego rozwiązania jest brak automatyzacji, dodatkowo problemem jest długi czas potrzebny do osiągnięcia prawidłowych wyników, jak też wymagana odpowiednia wiedza operatora (Bacsik i in. 2006). W wąskich zakresach spektralnych wolnych od interferencji stosowane są metody iteracyjne porównujące widma mierzone w widami syntetycznymi (Griffith i in. 2012).

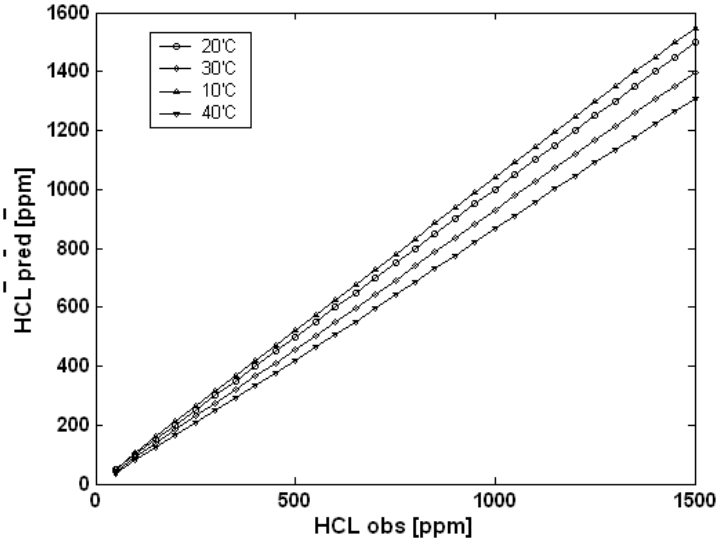
Najpopularniejszą metodą kalibracji chemometrycznej w spektroskopii OP-FTIR jest metoda regresji CLS. Jej podstawową zaletą jest brak konieczności wyizolowania takiego zakresu spektralnego, w którym widmo danego składnika nie interferuje z widmami pozostałych składników. Jednakże, metoda ta daje poprawne rezultaty pod warunkiem zachowania prawa Beera-Lamberta czyli liniowej zależności absorpcji od zawartości danego składnika. Podstawową wadą tej metody jest konieczność posiadania widm wszystkich składników występujących w mieszaninie. W praktyce nie zawsze jest to możliwe stąd najlepiej jeśli dany zakres spektralny jest wolny od interferencji od innych składników. Drugą popularną metoda chemometryczną jest regresja PLS. W przypadku mieszaniny substancji o podobnych i nakładających się widmach, jako metodę wyznaczania zawartości w pomiarach o otwartej ścieżce proponowane jest użycie sieci neuronowych (Ren i in 2007). W niektórych przypadkach wyznaczenie informacji ilościowej na podstawie pomiarów polegać może również na porównaniu zintegrowanej wartości absorbancji w zakresie widmowym wolnym od interferencji (Ferguson i in 2015).

Proces wyznaczania zawartości gazów dla pomiarów o otwartej ścieżce może być bardzo złożony. Ilościowa analiza widm jest szczególnym problemem ze względu na występowanie dużych zawartości gazu (np. nawet do 1400 ppm·m dla amoniaku) powodujących, że nie jest tutaj zachowana liniowość prawa Beera (Bjorneberg

i in 2009). Proponowanym rozwiązaniem jest więc tworzenie osobnych modeli PLS dla różnych zakresów zawartości składnika. Przykładowo podany zakres zawartości amoniaku podzielono na 4 podzakresy, dla których zbudowano 4 różne modele kalibracyjne (Shao i in 2011). Przy czym dla wartości absorbancji większych od 0.5 zależność pomiędzy absorbancją a zawartością składnika jest niestety znacząco nieliniowa (Shao i in 2006).

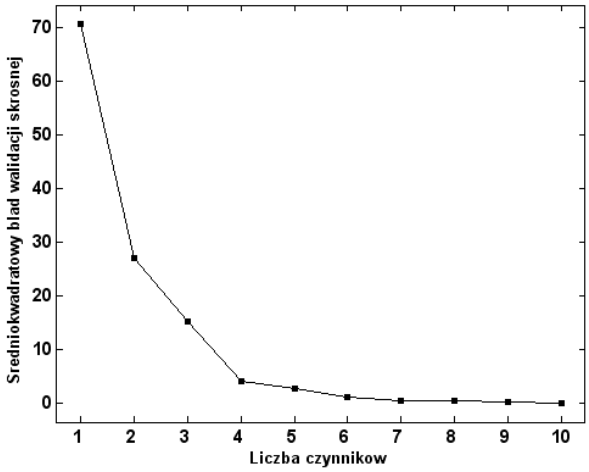
Wytworzenie danych jest pierwszym etapem kalibracji syntetycznej. Kolejnym jest zbudowanie modelu kalibracji oraz użycie go do wyznaczania zawartości badanych substancji (predykcja). Problem zmiany warunków przy budowaniu modelu kalibracji może być rozwiązany na kilka sposobów. Najprostszą metodą jest zbudowanie osobnych lokalnych modeli kalibracji dla zakresu warunków jakie mogą wystąpić podczas pomiarów. Rysunek 5 pokazuje wpływ zmiany temperatury HCl na wyznaczanie jego zawartości na podstawie widma. Model kalibracji został utworzony za pomocą techniki regresji ciągłej CPR (Continuum Power Regression) będącej połączeniem metody PLS oraz regresji składowych głównych (Daszykowski i in. 2007). Do testowania utworzony został zbór danych dla temperatur o wartościach 10, 20, 30, 40 °C oraz zawartości HCl w zakresie 50-1500 ppm na długości 1 m. Zakres ten wybrano na podstawie analizy literaturowej ponieważ w niektórych procesach zawartości HCl mogą być znaczne i dochodzić nawet do 4000 ppm (Li i in 2003, Kim i in 2015). Następnie widma zostały dopasowane do rozdzielczości 4 cm^{-1}. Do utworzenia modelu kalibracji wykorzystano widma dla temperatury 20°C. Testowanie modelu przeprowadzono dla widm wytworzonych dla temperatur 10, 20, 30, 40 °C. Jak widać na rysunku 5 zmiana temperatury powoduje dodatkowy błąd wyznaczania zawartości o wielkości około 6-7 % na 10°C.

Aby wykorzystać kilka lokalnych modeli kalibracji konieczne są pomiary temperatury oraz na ich podstawie wybór odpowiedniego modelu lokalnego. Inną metodą zapewnienia odporności na zmiany warunków jest korekcja mierzonych widm i ich dostosowanie do warunków standardowych, dla jakich zbudowany został model kalibracji. Trzecią możliwością jest budowanie modeli globalnych.



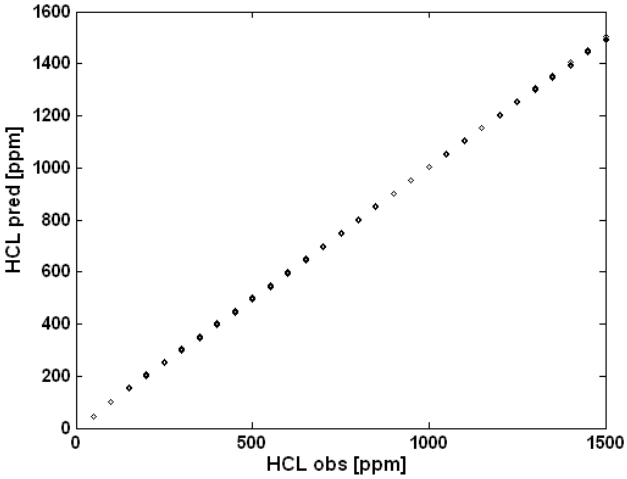
Rys. 5. Wpływ temperatury na wyznaczanie zawartość HCl dla modelu lokalnego zbudowanego dla 20°C
Fig. 5. Temperature influence on HCl local prediction model built for 20°C

Do budowania modelu kalibracji wykorzystywane są wtedy widma ze wszystkich temperatur mogących wystąpić podczas pomiarów. Do budowy i testowania modelu globalnego wytworzono zbiór danych widm generowanych dla temperatur 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 °C. Dla każdej temperatury wygenerowano widma dla 30 zawartości HCl w zakresie 50-1500 ppm (l=1m). Podobnie jak w modelach lokalnych wykorzystano rozdzielczość 4 cm^{-1}. Do celów kalibracji wykorzystano dane dla 10, 20, 30, 40 °C. Za pomocą walidacji skrośnej wybrano 4 składowe główne (rys. 6). Jak widać na rys.7 i 8 wrażliwość temperaturowa modelu jest znacznie mniejsza w porównaniu do poszczególnych modeli lokalnych i przekracza 3% tylko dla najmniejszych zawartości w zbiorze kalibracyjnym dla różnicy temperatur w zakresie 30 °C.



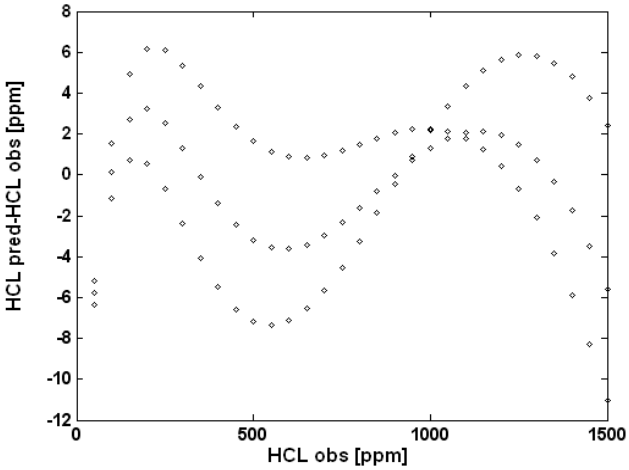
Rys. 6. Błąd średniokwadratowy walidacji skrośnej w zależności od liczby czynników dla regresji ciągłej CPR

Fig. 6. Root mean square error of cross validation for different CPR factors number



Rys. 7. Zależność predykcji zawartości HCl dla temperatur z zakresu 10-40°C dla modelu globalnego.

Fig. 7. HCl concentration prediction for global model and 10-40°C temperature range.



Rys. 8. Zależność błędu predykcji zawartości HCl dla temperatur z zakresu 10-40°C dla modelu globalnego.

Fig. 8. Error of HCl concentration prediction for global model and 10-40°C temperature range.

4. Wnioski

Spektrometryczne pomiary o otwartej ścieżce pomiarowej z wykorzystaniem spektrometrów OP-FTIR są stosowane do wyznaczania zawartości powietrza atmosferycznego oraz gazów wytwarzanych w różnorodnych procesach. Jedną z różnic pomiędzy takimi pomiarami a pomiarami laboratoryjnymi jest możliwa duża zmienność warunków pomiaru. Stąd potrzeba innych metod kalibracji, które będą uwzględniały możliwe zmiany. Przy czym najczęściej pojawiają się duże wahania temperatury na ścieżce pomiarowej. Przeprowadzona analiza literatury dotycząca rozpatrywanego zagadnienia wskazuje na rozwiązanie tego problemu za pomocą iteracyjnego porównywania widma mierzonego z widmem symulacyjnym. W artykule przedstawiono metodę alternatywną będącą połączeniem metod chemometrycznych z modelowaniem matematycznym. Za pomocą odpowiednich metod modelowania właściwości spektralnych gazów wytworzono dane symulacyjne służące do budowania modeli kalibracyjnych. Jako badania wstępne porównano dane eksperymentalne z widmami

syntetycznymi. Wymagało to uwzględnienia warunków środowiskowych oraz właściwego modelowania cech spektralnych instrumentu pomiarowego. Następnie, wyznaczono za pomocą obliczeń, ilościowy wpływ temperatury na wyznaczanie zawartości składników. Jako przykładowe gazy do modelowania widm użyto NH_3 oraz HCl i danych z bazy HITRAN. Dane symulacyjne posłużyły do tworzenia lokalnych modeli kalibracji poprawnych dla określonej temperatury oraz modelu globalnego mającego właściwość niewrażliwości na zmiany warunków. Do budowy modelu globalnego zaproponowano regresję CPR. Metoda taka okazała się właściwa dla HCl w zakresie temperatury 10-40°C.

Literatura

1. Arsic, D., Milovanovic, D. R., Jevtovic, I., Vlajkovic, V., Arsic, K. (2014). Using a Mobile Multigas FTIR Analyzer in Four Different Environmental Accidents. *Polish Journal of Environmental Studies, 23(5),* 1483-1489.
2. Bacsik, Z., Komlósi, V., Ollar, T., Mink, J. (2006). Comparison of Open Path and Extractive Long-Path FTIR Techniques in Detection of Air Pollutants. *Applied Spectroscopy Reviews, 41,* 77-97.
3. Bjorneberg, D. L., Leytem, A. B., Westermann, D. T., Griffiths, P. R., Shao, L., Pollard, M. J. (2009). Measurement of Atmospheric Ammonia, methane, and Nitrous Oxide at a Concentrated Dairy Production Facility in Southern Idaho Using Open-Path FTIR Spectrometry. *Transaction of ASABE 52(5),* 1749-1756.
4. Borkowski, J., Mroczka, J. (2010) LIDFT method with classic data windows and zero padding in multifrequency signal analysis. *Measurement, 43,* 1595-1602.
5. Cięszczyk, S. (2014). Influence of temperature on synthetic data-based calibration models for low resolution open-path FTIR spectroscopy. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences, 62(1),* 33-42.
6. Daszykowski, M., Serneels, S., Kaczmarek, K., Van Espen, P., Croux, C., Walczak, B. (2007). TOMCAT: A MATLAB toolbox for multivariate calibration techniques. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 85,* 269-277.
7. Ferguson F.T., Johnson N.M., Nuth III J.A. (2015). On the Use of Fourier Transform Infrared (FT_IR) Spectroscopy and Synthetic Calibration Spectra to Quantify Gas Concentrations in a Fisher-Tropsch Catalyst System. *Applied Spectroscopy, 69(10),* 1157-1169.

8. Flores, E., Viallon, J., Moussay, P., Wielgosz, R. I. (2013). Accurate Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy measurements of Nitrogen Dioxide (NO2) and Nitric Acid (HNO2) Calibrated with Synthetic Spectra. *Applied Spectroscopy, 67(10),*1171-1178.
9. Griffith, D.W.T. (1996). Synthetic Calibration and Quantitative Analysis of Gas-Phase FT-IR Spectra. *Applied Spectroscopy, 50(1),* 59-70.
10. Griffith, D.W.T., Deutscher, N., Caldow, C., Kettlewell, G., Riggenbach, M., Hammer S. (2012). A Fourier transform infrared trace gas and isotope analyser for atmospheric applications. *Atmospheric Measurement Techniques, 5,* 2481-2498.
11. Heise, H.M., Muller, U., Gartner, A.G., Hoischer, N. (2001). Improved Chemometric Strategies for Quantitative FTIR Spectral Anslysis and Applications in Atmospheric Open-Path Monitoring. *Field Analytical Chemistry and Technology, 5(1-2),* 13-28.
12. Kim, M. T., Song, S., Yim, Y.J., Jang, M.W., Baek, G. (2015). Comparative Study on Infrared Irradiance Emitted from Standard and Real Rocket Motor Plumes. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 40,* 779-785.
13. Leytem, A. B., Dungan, R. S., Bjorneberg, D. L., Koehn, A.C. (2013). Greenhouse Gas and Ammonia Emissions from Open-Freestall Dairy in Southern Idaho. *Journal of Environmental Quality, 42,* 10-20.
14. Li, Y., Wang, J. (2003). The Real Time Diagnostics of Combustion Characteristics of Solid Propellant by Remote Sensing FTIR System. *Instrumentation Science & Technology, 31(1),* 33-45.
15. Lin, C., Liou, N., Sun E. (2008). Applications of Open-Path Fourier Transform Infrared for Identification of Volatile Organic Compound Pollution Sources and Characterization of Source Emission Behaviors. *Journal of Air & Waste Management Association, 58,* 821-828.
16. Morrison, P.W., Taweechokesupsin, O. (1998). Calculation of Gas Spectra for Quantitative Fourier Transform Infared Spectroscopy of Chemical Vapor Deposition. *J. Electrochem. Soc., 145(9),* 3212-3219.
17. Moore, K.D., Young, E., Gurell, C., Wojcik, M.D., Martin, R.S., Bingham, G.E., Pfeiffer, R.L., Prueger, J.H, Hargield, J.L. (2014). Ammonia Measurement and Emissions from a California Dairy Using Point and Remote Sensors, *Transactions of the ASABE, 57(1),* 181-198.
18. Muller, U., Heise, H.M., (2001). Reliable Component Identification in Atmospheric Open-Path FTIR Spectroscopy by a Cross-Correlation Method. *Field Analytical Chemistry and Technology, 5,* 50-59.
19. Reiche, N., Westerkamp, T., Lau, S., Borsdorf, H., Dietrich, P., Schutze, C. (2014). Comparative study to evaluate three ground-based optical

remote sensing techniques under field conditions by a gas tracer experiment. *Environ Earth Science, 72,* 1435-1441.

20. Ren, Y., Li, Y., Yu, B., Wang, J., Hu, L. (2007). Combination of Neural Network and SBFM Algorithm for Monitoring VOCs Distribution by Open Path FTIR Spectrometry, *Instrumentation Science and Technology, 35,* 1-14.
21. Risø National Laboratory for Sustainable Energy, Technical University of Denmark (2012), http://130.226.56.153/ofd/ftir/downloads.htm (dostęp 01.2012).
22. Ross, K. R., Todd, L. A. (2002). Field Evaluation of a Transportable Open-Path FTIR Spectrometer for Real-Time Air Monitoring, *Applied Occupational and Environmental Hygiene, 17(2),* 131-143.
23. Rothman, L.S., Gordon, I.E., Barbe, A., Benner, D. C., Bernath, P.F., Birk, M., Boudon, V., Brown, L.R., Campargue, A., Champion, J.-P., Chance, K., Coudert, L.H., Dana, V., Devi, V.M., Fally, S., Flaud, J.-M., Gamache, R.R., Goldman, A., Jacquemar,t D., Kleiner, I., Lacome, N., Lafferty, W.J., Mandin, J.-Y., Massie, S.T., Mikhailenko, S.N., Miller, C.E., Moazzen-Ahmadi, N., Naumenko, O.V., Nikitin, A.V., Orphal, J., Perevalov, V.I., Perrin, A., Predoi-Cross, A., Rinsland, C.P., Rotger, M., Simeckova, M., Smith, M.A.H., Sung. K., Tashkun, S.A., Tennyson. J., Toth, R.A., Vandaele, A.C., Auwera, J. V. (2009). The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 110,* 533-572.
24. Rothman, L.S., Rinsland, C.P., Goldman, A., Massie, S.T., Edwars, D.P., Flaud, J.-M., Perrin, A., Camy-Peyret, C., Dana, V., Mandin, J.-Y., Schroeder, J., Mccann, A., Gamache, R.R., Wattson, R.B., Yoshino, K., Chance, K.V., Jucks, K.W., Brown, L.R., Nemtchinov, V., Varanasi, P. (1998). The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation): 1996 edition. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 60(5),* 665-710.
25. Shao, L., Griffiths, P.R., Chu, P. M., Vetter, T. W. (2006). Quantitative Vapor-Phase Infrared Spectrometry of Ammonia. *Applied Spectroscopy, 60(3),* 254-260.
26. Shao, L., Griffiths, P.R., Leytem, A.B. (2010). Advances in Data Processing for Open-Path Fourier Transform Infrared Spectrometry of Greenhouse Gases. *Analytical Chemistry, 82(19),* 8027-8033.
27. Shao, L., Liu, B., Griffiths, P.R., Leytem, A.B. (2011). Using Multiple Calibration Sets to Improve the Quantitative Accuracy of Partial Least Squares (PLS) Regression on Open-Path Fourier Transform Infrared

(OP/FT-IR) Spectra of Ammonia over Wide Concentration Ranges. *Applied Spectroscopy, 65(7),* 820-824.

28. Schutze, C., Lau, S., Reiche, N., Sauer, U., Borsdorf H., Dietrich, P. (2013). Ground-Based Remote Sensing with Open-Path Fourier-Transform Infrared (OP-FTIR) Spectroscopy for Large-Scale Monitoring of Greenhouse Gases. *Energy Procedia, 37,* 4276-4282.

Open path FT-IR spectra analysis method for monitoring of environment and processes with varying conditions

Abstract

Open-Path Fourier Transform Infrared (OP-FTIR) can be used for monitoring of atmospheric environment. The open path technique is based on the measurement of the absorption along the atmosphere path between radiation source and spectrometer. Measurement paths used in this method have a considerable length – from tens of meters to several kilometers. The main advantage of OP-FTIR spectrometry is the possibility of continuously and simultaneously measuring concentrations of multiple compounds. Unfortunately, quantitative analysis of the spectra of such measurements is a difficult issue due to the changing atmospheric conditions and overlapping of the absorption spectra of various components. Numerous algorithms used for the interpretation of the measured spectra have been proposed. They can be classified into methods using classical chemometric calibration and iterative algorithms. Classical Least Square CLS and Partial Least Square PLS are the most commonly used methods of OP-FTIR spectrometry. Iterative methods are based on comparing measured data with synthetic spectra, that is computational models of investigated optical path transmission. For this purpose, databases such as HITRAN are used. Transmission model must take into account not only the spectral characteristics of gases, but also the measuring instrument influence on the measured spectrum. As an example of modeling the spectra of NH_3 and HCl gas are used. Modeling of gas spectra with different resolution is shown.

Classical methods of building a chemometric calibration model require appropriate reference samples. This is usually associated with considerable cost and time-consuming calibration process. In addition, correct calibration requires maintaining the same conditions during the calibration, as in practical measurements. This is possible only in the case of laboratory meas-

urements. In particular, it is necessary to maintain a constant temperature and pressure of examined substances. It is connected with changes in width and intensity of gas rotational lines. In classical spectroscopy, changing environmental conditions require new calibration measurements. In the open path spectroscopy, changes in conditions occur naturally along with the changes in the examined environment (object, process). If the measurement conditions in the environment differ from those in calibration measurements, significant errors in determining the content of the ingredients may appear. Greater changes in conditions may occur in a variety of chemical or physical processes. Sometimes it is not possible to perform measurements in conditions similar to those occurring in a particular industrial facility. In such cases, synthetic spectra may be used in two ways: in an iterative process to compare with measured spectra or to form a chemometric calibration models. In the latter case, the problem of changing conditions can be solved in several ways. The simplest method is to build separate calibration models for all conditions that can occur during the measurement. However, in order to use this method, it is necessary to measure the existing conditions and choose an appropriate local model. Another method is to correct the measured spectra and to adapt them to the standard conditions. The third option is to build global models. The spectra of all the conditions that may occur during the measurement are then used for building a calibration model. Then, the effect of temperature on the determination of gas content for local calibration models is investigated. Finally, a global calibration model insensitive to temperature changes in 10-40°C range is built.

Słowa kluczowe:
otwarta ścieżka, FTIR, analiza widm, wpływ temperatury

Key words:
open path, FTIR, spectrum analysis, temperature influence

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 235-246

Efektywność usuwania związków organicznych podczas oczyszczania wody w procesie filtracji przez biologicznie aktywny filtr węglowy z identyfikacją mikroorganizmów

Dorota Holc[*], *Alina Pruss*[**],
Michał Michałkiewicz[**], *Zefiryn Cybulski*[***]
**Envirotech – sp. z o.o., Poznań*
***Politechnika Poznańska*
****Wielkopolskie Centrum Onkologii*
Pracownia Mikrobiologii, Poznań

1. Wstęp

Obecnie jednym z głównych wyzwań technologii oczyszczania wody jest skuteczne eliminowanie zanieczyszczeń organicznych występujących w wodzie w formie koloidalnej lub rozpuszczonej. Szczególnie dużą wagę przykłada się do usuwania frakcji biodegradowalnej materii organicznej, która jest wszechobecna w ekosystemach wodnych. Frakcja ta obejmuje niejednorodną mieszaninę związków organicznych o różnych właściwościach fizyczno-chemicznych, m.in.: substancje humusowe i fulwowe, białka, aminokwasy, lipidy, polisacharydy i biopolimery (Huber i in. 2011, Gibert i in. 2013, Pruss 2015, Pruss & Pruss 2016).

W celu skutecznego obniżenia zawartości materii organicznej w wodzie podstawowymi procesami stosowanymi w technologii oczyszczania wód są: koagulacja, adsorpcja i/lub utlenianie chemiczne oraz filtracja (Sohn i in. 2007, Matilainen i in. 2010, Lawler i in. 2013, Bond i in. 2011). Często tradycyjne metody oczyszczania wody uzupełnia się o procesy zaawansowane takie jak biofiltracja czy techniki membranowe (White i in. 2012, Simpson 2008, Gibert i in. 2013, Seredyńska-Sobecka 2006,

Pruss i in. 2009, Kiedryńska L. 2004). Ze względu na obecność frakcji substancji organicznych o różnej masie cząsteczkowej i strukturze, skuteczność ich eliminacji z wody jest bardzo zróżnicowana (Hem & Efraimsen 2001, Huber i in. 2011). Szczegółowo opisano to w licznych publikacjach (Vasyukova i in. 2013, Gumińska 2013, Pruss i in. 2009, Teixeira & Miguel 2011, Baghoth i in. 2011, Kłos 2013, Pruss & Pruss 2013, Abeynayaka i in. 2014, Pruss 2015a, Pruss 2015b, Pruss & Pruss 2016). Obecność związków organicznych może mieć negatywny wpływ na przebieg procesów oczyszczania wody. W przypadku procesu koagulacji substancje organiczne mogą wpływać na rozmiar i wytrzymałość powstających kłaczków, co z kolei rzutuje na efektywność procesu sedymentacji. Mogą także reagować z zastosowanymi reagentami chemicznymi powodując powstawanie szkodliwych produktów ubocznych (Rosińska & Rakocz 2013, Hur i in. 2006, Kim & Yu 2007). Podczas procesu adsorpcji związki organiczne przyczyniają się do szybszego wyczerpywania pojemności sorpcyjnej węgla aktywnego. W przypadku filtracji przez membrany mogą je zanieczyszczać i powodować kolmatację (Adamski & Szlachta 2011, Bodzek 2013, Matilainen i in. 2010). W związku z powyższym w celu eliminacji związków organicznych z wody coraz powszechniej stosowane są metody biologiczne. Rozkład zanieczyszczeń przez mikroorganizmy jest procesem niezwykle efektywnym. Drobnoustroje sprawdzają się przy rozkładzie substancji, które trudno usunąć konwencjonalnymi metodami. W szczególności dotyczy to szerokiej gamy związków organicznych, które zanieczyszczają wody naturalne (Olesiak & Stępniak 2014).

2. Metodyka badań

Do badań wykorzystano instalację doświadczalną złożoną z jednej kolumny filtracyjnej umieszczonej w płaszczu wodnym. Kolumnę o średnicy wewnętrznej 100 mm i wysokości 3,0 m wypełniono złożem z formowanego węgla aktywnego WG-12. Wysokość złoża wynosiła 2,1 m. Płaszcz wodny stanowiła rura o średnicy wewnętrznej 140 mm, w której cały czas w kierunku od dołu ku górze przepływała woda o temperaturze równej temperaturze wody poddawanej procesowi filtracji. W kolumnie filtracyjnej w przekroju pionowym umieszczono pięć króćców umożliwiających pobór próbek wody oraz pięć króćców do poboru próbek złoża. Aby uniemożliwić rozwój glonów w złożu kolumnę zasłonię-

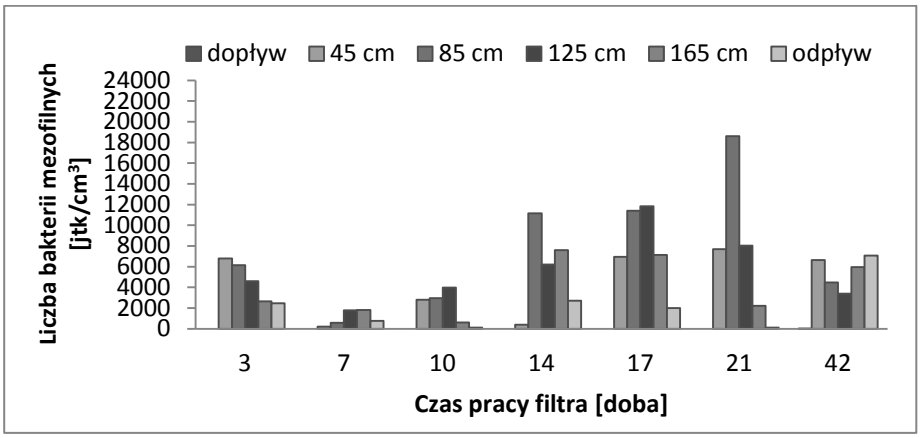
to czarną geowłókniną. Przed rozpoczęciem badań świeże złoże filtracyjne zostało zaszczepione poprzez podawanie na nie popłuczyn z płukania filtrów węglowych eksploatowanych w skali technicznej na wytypowanej Stacji Uzdatniania Wody. Popłuczyny recyrkulowano przez okres 16 dni, monitorując stężenia substancji biogennych, w razie ich niedoboru dodawano pożywkę. Filtrowano pozbawioną chloru poznańską wodę wodociągową, która charakteryzowała się średnio temp. 18,5^{o}C, pH=7,2, stężeniem tlenu rozpuszczonego 8,0 mgO_2/L, zasadowością ogólną 170 mg$CaCO_3$/L, utlenialnością ($KMnO_4$) 3,5 mgO_2/L, OWO 5,5 mgC/L. Proces filtracji prowadzono z prędkością 2,5 m/h, uzyskując czas kontaktu równy 50 minut. W trakcie badań odnotowano niewielki przyrost strat hydraulicznych. W analizowanym okresie badań złoża nie płukano.

Próbki wody do badań pobierano na dopływie i odpływie oraz z przekroju pionowego filtra, z głębokości: 45 cm, 85 cm, 125 cm i 165 cm. W próbkach wody oznaczano: temperaturę, pH, stężenie tlenu rozpuszczonego, zasadowość, OWO, utlenialność oraz absorbancję UV_{254}. Dodatkowo w sposób jałowy pobierano wodę i złoże do badań mikrobiologicznych. Określono ogólną liczbę bakterii mezofilnych i psychrofilnych, wykonując posiew wgłębny na podłożu agar odżywczy. Wynik oznaczenia podano jako tzw. jednostki tworzące kolonie (jtk) w 1 cm^3 wody, a w przypadku złoża w przeliczeniu na 1 gram suchej masy węgla aktywnego. Badania fizyczno-chemiczne oraz mikrobiologiczne wody wykonano zgodnie z Polskimi Normami. W celu zidentyfikowania mikroorganizmów w wybranych próbkach wody przeprowadzono diagnostykę biochemiczną z wykorzystaniem zautomatyzowanego systemu Vitek 2 Compact (bioMerieux).

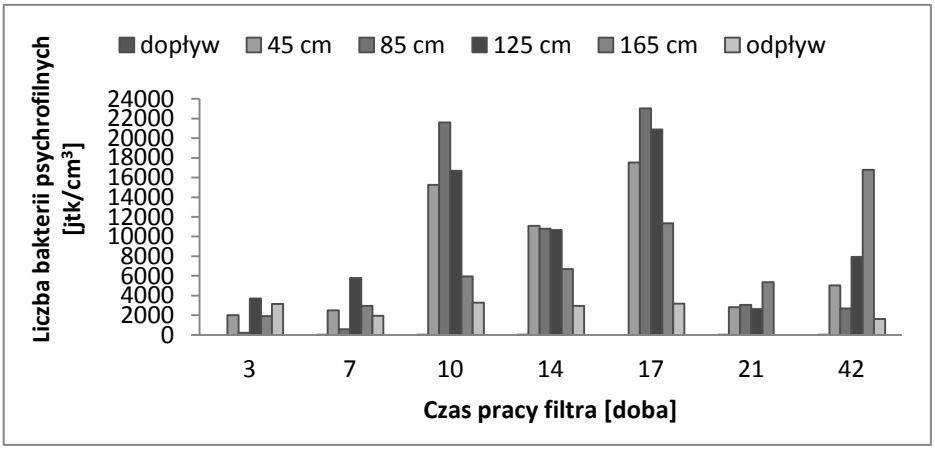
3. Wyniki badań

Efektywność usuwania związków organicznych określono przede wszystkim na podstawie: zmian utlenialności ($ChZT_{KMnO4}$), zawartości ogólnego węgla organicznego (OWO) oraz absorbancji UV. Przed rozpoczęciem badań złoże filtracyjne było biologicznie aktywne, o czym świadczył stosunek ubytku utlenialności do spadku stężenia tlenu rozpuszczonego (wskaźnik Eberharda-Madsena-Sontheimera/EMS) w wodzie podczas filtracji. Podczas badań wskaźnik osiągał wartości mniejsze od 1, co świadczyło o zachodzeniu procesów biodegradacji w złożu (Olesiak P., Stępniak L.

2014). Aktywność biologiczną złoża potwierdziły również badania mikrobiologiczne wykonane dla próbek wody i złoża (Rys.1 i 2).



Rys. 1. Liczebność bakterii mezofilnych w próbkach wody w przekroju filtra podczas filtracji
Fig. 1. The number of mesophilic bacteria in water samples in cross-section of the filter during filtration



Rys. 2. Liczebność bakterii psychrofilnych w próbkach wody w przekroju filtra podczas filtracji
Fig. 2. The number of psychrophilic bacteria in water samples in the cross-section of the filter during filtration

W wodzie dopływającej do kolumny filtracyjnej stwierdzono od 0 do 15 jtk/1 cm^3 bakterii psychrofilnych oraz nie wyhodowano żadnych bakterii mezofilnych. W wodzie pobranej z profilu filtra liczniej występowały bakterie psychrofilne. Zwiększenie liczebności bakterii w próbkach wody zaobserwowano od 10 doby pracy filtra. Prawdopodobnie w tym okresie nastąpiło intensywniejsze namnażanie drobnoustrojów. Potwierdzają to uzyskane wyniki stężenia tlenu rozpuszczonego, od 8 do 21 doby w próbkach wody pobranych z filtra odnotowano największy ubytek tlenu, co świadczyło o wzmożonych procesach biologicznych.

Bakterie najliczniej rozwijały się na głębokości 45 i 85 cm, a w miarę wzrostu głębokości ich liczba ulegała zmniejszeniu. W próbkach złoża najwięcej bakterii oznaczono na głębokości 45 cm i 85 cm(tab.1.). W głębszych warstwach złoża rozwój bakterii ograniczały: niskie stężenie tlenu oraz mniejsze stężenie związków organicznych.

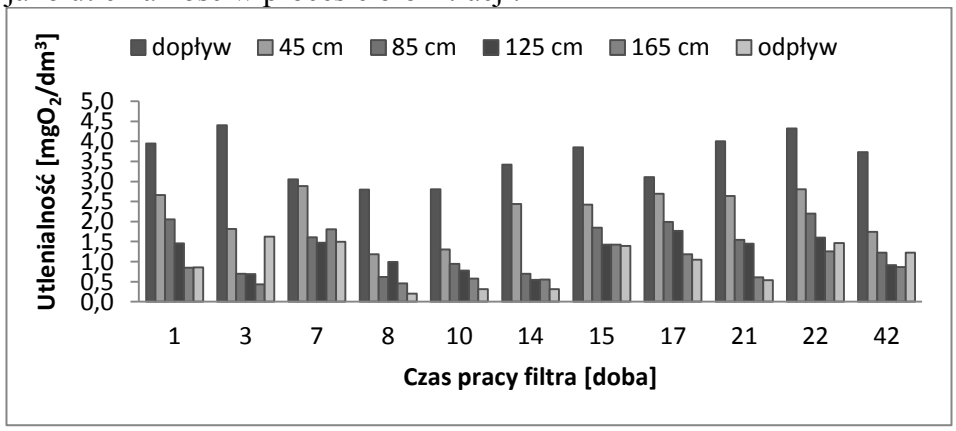
Tabela 1. Wyniki analiz mikrobiologicznych próbek złoża
Table 1. The results of the microbiological analyses of the bed samples

Czas pracy filtra [doba]	Głębokość 45 cm		Głębokość 85 cm	
	bakterie mezofilne [jtk/1 g s.m.]	bakterie psychrofilne [jtk/1 g s.m.]	bakterie mezofilne [jtk/1 g s.m.]	bakterie psychrofilne [jtk/1 g s.m.]
7	194 704	1 077 882	205 917	413 018
14	2 829 932	5 061 224	2 500 343	1 850 583
21	2 518 519	6 437 710	662 180	2 261 104

Przeprowadzona diagnostyka biochemiczna potwierdziła obecność drobnoustrojów zdolnych do biodegradacji i tworzenia biofilmu. Zidentyfikowano takie bakterie jak *Pseudomonas putida, Pseudomonas aeruginosa, Acinetobacter nosocomialis, Acinetobacter pittii, Acinetobacter baumannii, Acinetobacter calcoaceticus.* Gatunek *Pseudomonas putida* to bakterie Gram-ujemne należące do rodzaju *Pseudomonas*. Żyją w środowisku glebowym oraz słodkowodnym na całym świecie. Odgrywają istotną rolę w biodegradacji związków węgla. Bakterie te potrafią rozłożyć wszelkiego rodzaju węglowodory aromatyczne i alifatyczne, jedynym ograniczeniem są dla nich teflon, styropian oraz związki organiczne zawierające jeden atom węgla. *Pseudomonas aeruginosa* - pałeczka ropy błękitnej, to Gram-ujemna bakteria w kształcie wydłużonym,

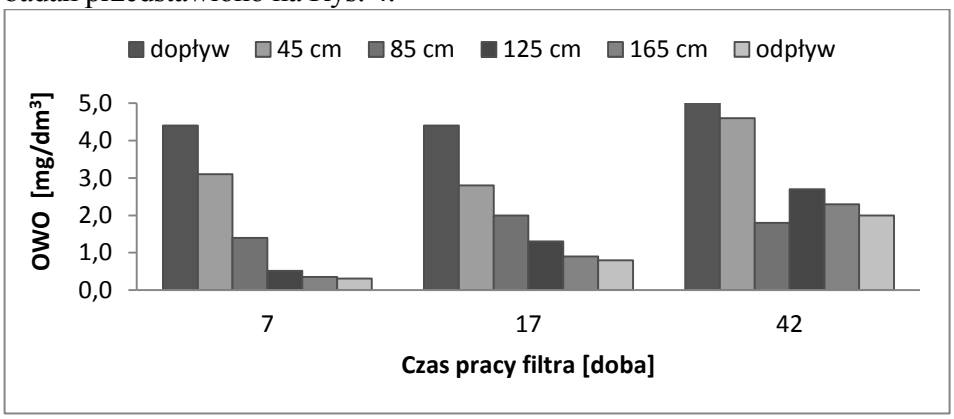
która może być patogenna dla człowieka. Optymalne są dla niej warunki tlenowe, ale może również oddychać beztlenowo wykorzystując azotany lub inne akceptory elektronów. *Pseudomonas aeruginosa* może rozkładać szereg związków organicznych, w tym takich jak benzen. *Acinetobacter baumannii, Acinetobacter nosocomialis, Acinetobacter pittii* i *Acinetobacter calcoaceticus* to bakterie Gram-ujemne należące do rodzaju *Acinetobacter*. Gatunki te są ze sobą ściśle powiązane genotypowo oraz fenotypowo podobne. Są to bakterie bezwzględnie tlenowe, nieruchliwe, występują powszechnie w środowisku naturalnym, ale mogą być także względnie chorobotwórcze dla ludzi. Zarówno wśród *Acinetobacter sp.* jak i *Pseudomonas aeruginosa* mogą występować szczepy charakteryzujące się zwiększoną opornością na antybiotyki, szczególnie wśród chorych leczonych na oddziałach intensywnej opieki medycznej (http://cid.oxfordjournals.org/content/43/Supplement_2/S43.short).

W analizowanym okresie badań utlenialność wody zasilającej filtr mieściła się w zakresie od 2,8 mgO_2/dm^3 do 4,4 mgO_2/dm^3 (Rys. 3.) W odpływie natomiast uzyskiwano wartości od 0,2 mgO_2/dm^3 do 1,6 mgO_2/dm^3. Średnia wartość utlenialności w odpływie wynosiła 1,0 mgO_2/dm^3, co odpowiada średniemu obniżeniu utlenialności wody na poziomie 74%. Uzyskana wartość wskazuje na bardzo wysoką efektywność usuwania z wody związków organicznych, oznaczanych pośrednio jako utlenialność w procesie biofiltracji.



Rys. 3. Zmiany utlenialności w wodzie podczas filtracji
Fig. 3. Changes in COD ($KMnO_4$) in the water during filtration

Bezpośrednią miarą zawartości związków organicznych w wodzie jest ogólny węgiel organiczny OWO. Zmiany zawartości OWO podczas badań przedstawiono na Rys. 4.



Rys. 4. Zmiany zawartości OWO w wodzie podczas filtracji
Fig. 4 Changes TOC in the water during filtration

Stężenie materii organicznej, oznaczanej jako OWO, w wodze zasilającej filtr wynosiła średnio 4,77 mg/dm^3. W procesie filtracji stężenie OWO w wodzie ulegało zmniejszeniu w miarę jej przepływu przez złoże. W 7 oraz 17 dobie w odpływie uzyskano wartości poniżej 1,0 mg/dm^3. Efektywność usuwania związków organicznych malała w czasie. Mniejsza intensywność obniżenia OWO w 42 dobie cyklu filtracyjnego mogła wynikać z intensywnie rozwijającej się błony biologicznej, która „blokowała" zdolności sorpcyjne złoża i umożliwiała usunięcie z wody tylko frakcji biodegradowalnej.

Do oceny skuteczności usuwania związków organicznych wykorzystano również pomiar absorbancji UV_{254}. Średnia wartość absorbancji UV_{254} w wodzie dopływającej do filtra wynosiła 0,0173 cm^{-1}. W wyniku filtracji wody przez złoże biologicznie aktywne wartość absorbancji ulegała obniżeniu nawet do 0,0000 cm^{-1}, co potwierdza bardzo wysoką efektywność usuwania zanieczyszczeń organicznych. Absorbancja UV_{254} umożliwia oznaczenie frakcji RWO oraz związków organicznych o wysokiej zawartości pierścieni aromatycznych – prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji oraz ubocznych produktów utleniania (Nowacka i in. 2012).

4. Wnioski

Badania wykazały stosunkowo krótki czas biologicznego wpracowania złoża filtracyjnego, na co niewątpliwie miało wpływ odpowiednie przygotowanie złoża oraz warunki prowadzenia procesu filtracji tj. długi czas kontaktu, optymalna temperatura i pH wody oraz dostateczna zawartość substancji organicznych stanowiących pożywkę dla bakterii.

Korzystny wpływ na rozwój błony biologicznej w złożu filtra dało wcześniejsze zaszczepienie złoża popłuczynami pochodzących z eksploatowanych w skali technicznej filtrów biologicznie aktywnych.

Węgiel aktywny WG-12 okazał się bardzo dobrym podłożem umożliwiającym rozwój mikroorganizmów w złożu. Aktywność mikrobiologiczną złoża potwierdziły uzyskane mniejsze od jedności wartości wskaźnika EMS oraz badania bakteriologiczne wody i złoża.

Filtracja wody przez biologicznie aktywne złoże węglowe obniżyła zawartość związków organicznych w wodzie. Badania wykazały zmniejszenie zawartości związków organicznych, wyrażone za pomocą zmian utlenialności (średnio o 74%) , OWO (średnio o 80%) i absorbancji UV_{254} (średnio o 81%). Obniżenie zawartości związków organicznych na różnych wysokościach złoża w kolumnie filtracyjnej korelowało z liczebnością bakterii mezofilnych i psychrofilnych rozwijających się w złożu.

Identyfikacja bakterii wykazała, że w analizowanym złożu obecne były następujące szczepy: *Pseudomonas putida, Pseudomonas aeruginosa, Acinetobacter nosocomialis, Acinetobacter pittii, Acinetobacter baumannii, Acinetobacter calcoaceticus.* Z uwagi na fakt, że *Pseudomonas putida* i *Pseudomonas aeruginosa* to bakterie odpowiedzialne m.in. za rozkład związków organicznych niewątpliwie przyczyniły się one do obniżenia zawartości biodegradowalnej frakcji materii organicznej obecnej w filtrowanej wodzie.

Podziękowania

Autorzy chcieliby podziękować Paniom **Dominice Berlak oraz Agacie Szymaś**, absolwentkom Politechniki Poznańskiej, za pomoc w wykonywaniu wybranych analiz fizyczno-chemicznych wody przeprowadzonych w trakcie realizacji badań.

Literatura

1. Abeynayaka A., Visvathan C., Khandarith S., Hashimoto T., Katayama H. Matsui Y., Werellagama *D.R.I.B.* (2014). Long-term studies on hybrid ceramic microfiltrtion for treatment of surface water containing high dissolved organic matter. *Water Science and Technology: Water Supply, Vol. 14,* No2, pp. 246-254.
2. Adamski W., Szlachta M. (2011). Technologie eliminacji naturalnych substancji organicznych występujących w wodach. *Technologia wody, Nr 1,* str. 17-21.
3. Baghoth S.A., Sharma S.K., Guitard M., Heim V., Croue J.P. (2011). Removal of NOM-constituents as characterized by LC-OCD and F-EEM during drinking water treatment. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA, Vol. 60,* No7, pp. 412-424.
4. Bodzek M. (2013). Przegląd możliwości wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego. *Inżynieria i Ochrona Środowiska, Vol. 16,* Nr 1, str. 5-37.
5. Bond T., Goslan E.H., Parsons S.A., Jefferson B. (2013). Treatment of disinfection by-product precursors. *Environ. Technol., Vol. 32,* pp. 1-21.
6. Gibert O., Lefevre, B., Fernandez M., Bernat X., Paraira M., Calderer M., Martinez-Llado X. (2013). Characterising biofilm development on granular activated carbon used for drinking water production, *Water Research, Nr 47,* str. 1101-1110.
7. Gumińska J. (2013). Modification of conventional coagulation system by application of post - coagulation sludge recirculation. *Ochrona Środowiska, Vol.35,* No3, pp.17–22.
8. Hem L.J., Efraimsen H. (2001). Assimilable organic carbon in molecular weight fractions of natural organic matter. *Water Research, Vol. 35,* No4, pp.1106-1110.
9. Paterson D. L. (2006). The Epidemiological Profile of Infections with Multidrug-Resistant Pseudomonas aeruginosa and Acinetobacter Species. *Clinical Infectious Diseases, Vol.43,* pp.43-48. http://cid.oxfordjournals.org/content/43/Supplement_2/S43.short
10. Huber S., Balz A., Abert M., Pronk W. (2011). Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography - organic carbon detection - organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *Water Research, Vol. 45,* pp. 879-885.

11. Hur J., Williams M. A., Schlautman M. A. (2006). Evaluating spectroscopic and chromatographic techniques to resolve dissolved organic matter via end member mixing analysis. *Chemosphere, Nr 63*, str. 387-402.
12. Kiedryńska L. (2004). Zasiedlanie granulowanych węgli aktywnych przez mikroorganizmy w procesie uzdatniania wody. *Ochrona Środowiska, Vol. 26, Nr 1*, str. 39-42.
13. Kim H., Yu M. (2007). Characterization of aquatic humic substances to DBPs formation in advanced treatment processes for conventionally treated water. *Journal of Hazardous Materials, Nr 143*, str. 486-493.
14. Kłos M. (2013). Technological assumptions of coagulation and dissolved air troll system in water treatment process. *Ochrona Środowiska, Vol. 35,* No. 3, pp. 39–43.
15. Lawler D.S., Mikelonis A.M., Kim I., Lau B.L.T., Youn S. (2013). Silver nano particle removal from drinking water: flocculation/sedimentation or filtration? *Water Science and Technology: Water Supply, Vol. 13,* No5, pp.1181-1187.
16. Matilainen A., Vepsalainen M., Sillanpaa M. (2010). Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 159,* pp. 189-197.
17. Nowacka A., Włodarczyk-Makuła M. (2012). Zmiany adsorbancji w nadfiolecie (UV_{254}) w wodzie w procesach uzdatniania. *LAB Laboratoria, Aparatura, Badania, R. 17, Nr 1,* str. 28-31 (2012).
18. Olesiak P., Stępniak L. (2014). *Metody intensyfikacji procesu sorpcji w uzdatnianiu wod.,* Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska. Tom 4, pod red. Traczewskiej T. M., Kazimierczak B. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
19. Pruss A., Maciołek A., Lasocka-Gomuła I. (2009). Wpływ aktywności biologicznej złóż węglowych na skuteczność usuwania związków organicznych z wody. *Ochrona Środowiska, Vol. 31, Nr 4*, str. 31-34.
20. Pruss A., Pruss P. (2013). Usuwanie zanieczyszczeń organicznych z wody powierzchniowej o małej zasadowości. *Ochrona Środowiska, Vol. 35, Nr 4*, str. 47-50.
21. Pruss A. (2015a). Removal of Organic Matter from Surface Water During Coagulation with Sludge Flotation and Rapid Filtration – a Full Scale Technological Investigation. *Water Science and Technology, Vol.71, No4,* pp.645-652.
22. Pruss A. (2015b). Selection of the Surface Water Treatment Technology – a Full Scale Technological Investigation. *Water Science and Technology, Vol.71, No.4,* pp.638-644 (2015b).

23. Pruss A., Pruss P. (2016). Próba wykorzystania pyłowego węgla aktywnego oraz selektywnego anionitu do zwiększenia skuteczności usuwania związków organicznych z wody po procesie koagulacji. *Ochrona Środowiska, Vol. 38, Nr 1*, str. 25-28.
24. Rosińska A., Rakocz K. (2013). Rola biodegradowalnej materii organicznej w procesie dezynfekcji wody. *Inżynieria i Ochrona Środowiska, Vol. 16, Nr 4,* str. 511-521.
25. Seredyńska-Sobecka B., Tomaszewska M., Janus M., Morawski A. W. (2006). Biological activation of carbon filters. *Water Research, Nr 40,* str. 355-363.
26. Simpson D. R. (2008). Biofilm processes in biologically active carbon water purification, *Water Research, Nr 42,* str. 2839-2848.
27. Sohn J., Amy G., Yoon Y. (2007). Process-train profiles of NOM through a drinking water treatment plant. *Journal of the American Water Works Association, Vol. 99, Nr 6,* str.145-153.
28. Teixeira M.R., Miguel L.M. (2011). The impact of natural matter seasonal variations in drinking water quality. *Desalination Water Treatment, Vol. 36, No.1-3,* pp. 344-353 (2011).
29. Vasyukova E., Proft R. Jousten J., Slavik I., Uhl W. (2013). Removal of natural organic matter and trihalomethane formation potential in a full-scale drinking water treatment plant. *Water Science and Technology: Water Supply, Vol.13, No.4,* pp.1099-1108.
30. White C. P., DeBry R. W., Lytle D. A. (2012). Microbial Survey of a Full-Scale, Biologically Active Filter for Treatment of Drinking Water, *Applied and Environmental Microbiology, Vol. 78, Nr 17,* str. 6390-6394..

Effectiveness of organic compounds removing during water treatment by filtration through a biologically active carbon filter with the identification of microorganisms

Abstract

A study of effectiveness of organic compounds removing from the water was carried out in the pilot scale. Filter column with 100 mm diameter and 3 m height was filled with activated carbon WG-12 at the height of 2.1 m and placed in a water jacket. The water jacket was made with a pipe with the diameter of 140 mm, wherein water with the same temperature as filtered water, flows from top to bottom of jacket at all times. Activated carbon was biologically "inoculated" with backwash water taken from the carbon filters from existing

Water Treatment Plant. Water samples were collected at the inlet and in the vertical profile of filter column. Following factors were analyzed in all samples: temperature, pH, dissolved oxygen, alkalinity, COD ($KMnO_4$), UV_{254} absorbance, TOC, total number of mesophilic and psychrophilic bacteria. In some water samples, biochemical diagnostics were performed using an automated system Vitek 2 Compact (bioMerieux), in order to identify microorganisms. Samples of bed were also collected in the vertical profile of the filter to determine the total number of mesophilic and psychrophilic bacteria. Studies showed relatively short time of biological activation of filter bed, which undoubtedly was an effect of the proper preparation of the bed and conditions of the process (contact time, the optimum temperature and pH, and sufficient content of organic substances which was the nutrients for bacteria). Activated carbon WG-12, which was used during the studies, was a very good base for the growth of microorganisms in the filter bed. Microbial activity of filter was confirmed by indicator EMS which amounted to <1 and bacteriological analysis of water and the bed. The content of organic compounds in the water during filtration through a biologically active carbon bed decreased along to depth of filter. The lowering of organic compounds amount at higher depths of the filter bed was correlated with the growing amount of mesophilic and psychrophilic bacteria in the bed. In a vertical cross section of the filter *Pseudomonas putida, Pseudomonas aeruginosa, Acinetobacter nosocomialis, Acinetobacter pittii, Acinetobacter baumannii, Acinetobacter calcoaceticus* have been identified. Due to the fact that *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas aeruginosa* are the bacteria responsible for the decomposition of organic compounds, their presence undoubtedly contributed to the reduction of biodegradable fraction of organic matter present in the filtered water.

Słowa kluczowe:
filtry biologicznie aktywne, związki organiczne, identyfikacja mikroorganizmów, oczyszczanie wody, filtracja

Keywords:
biologically active filter (BAF), organic compounds, identification of microorganisms, water treatment, filtration

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 247-258

Planowanie terenów mieszkaniowych z perspektywy zrównoważonego rozwoju na przykładzie gminy Murowana Goślina

Adam Zydroń, Dariusz Kayzer,
Magdalena Antkowiak, Barbara Matecka
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

1. Wstęp

Zgodnie z art. 3 ust. 5 ustawy Prawo Ochrony Środowiska zrównoważony rozwój definiowany jest jako "*rozwój społeczno-gospodarczy, w którym następuje proces integrowania działań politycznych, gospodarczych i społecznych, z zachowaniem równowagi przyrodniczej oraz trwałości podstawowych procesów przyrodniczych*". Realizacja tych założeń powierzona została władzom lokalnym (wyposażonym w odpowiedni zestaw narzędzi), w których gestii leży zrównoważona gospodarka przestrzenna (Gawroński 2002, Zbierska i in. 2012).

Jednym z kluczowych elementów polityki przestrzennej gminy jest polityka mieszkaniowa. Samorząd, tworząc plany nowych terenów przeznaczonych pod zabudowę, nie tylko realizuje zadania w zakresie zaspokojenia lokalnych potrzeb mieszkaniowych, ale przede wszystkim wskazuje kierunki dalszego rozwoju gminy (Prus 2010, Wójcik 2012). Racjonalna, zgodna z zasadami zrównoważonego rozwoju gospodarka gruntami może być ważnym narzędziem zachowania i tworzenia ładu przestrzennego (Gawroński 2002, Źróbek-Różańska 2011). Szczególnie w przypadku gmin położonych w strefach podmiejskich, gdzie znaczącą rolę w kształtowaniu polityki mieszkaniowej odgrywa, obserwowana od połowy lat 90, presja osiedleńcza (Prus 2010).

Planowanie przestrzenne i zarządzanie terenami przeznaczonymi pod zabudowę mieszkaniową jest ściśle powiązane z szacowaniem wartości nieruchomości (Prus 2010, Źróbek-Różańska 2011). Można zgodzić się z poglądem Bajerowskiego (2003), że spośród różnych rodzajów wartości przestrzeni optymalne, jej użytkowanie doskonale odzwierciedla wartość ekonomiczną wyrażoną w cenach nieruchomości. Z tego względu w pracy uwzględniono wartość ekonomiczną oraz uwarunkowania społeczne, przyrodnicze i antropogeniczne przestrzeni.

2. Cel, zakres i metodyka badań

Celem pracy było określenie cech wpływających na wartość nieruchomości niezabudowanych, a następnie opracowanie, zgodnie z koncepcją zrównoważonego rozwoju, mapy, która przedstawi atrakcyjność terenów przeznaczonych do zabudowy mieszkaniowej dla gminy Murowana Goślina. Obszar badań został wybrany ze względu na bliskość miasta wojewódzkiego Poznań, walory przyrodnicze zlokalizowane na terenie gminy (Puszcza Zielonka) oraz cechy antropogeniczne (droga wojewódzka nr 196, gazociąg Jamał - Europa).

Gmina Murowana Goślina położona jest w północno-wschodniej części powiatu poznańskiego. Jest to gmina miejsko-wiejska o powierzchni 74,46 km^2, w skład której wchodzi 19 obrębów ewidencyjnych. Okres badawczy obejmował lata 2010-2013.

Pierwotny zbiór 403 transakcji kupna-sprzedaży nieruchomości niezabudowanych (pomiędzy 300, a 3000 m^2) przeznaczonych pod budownictwo mieszkaniowe pozyskany został z Powiatowego Ośrodka Dokumentacji Geodezyjnej i Kartograficznej w Poznaniu. Warunki transakcji uzupełnione zostały o informacje otrzymane: z Banku Danych Lokalnych GUS oraz miejscowych planów zagospodarowania przestrzennego gminy. Utworzona w ten sposób baza danych stanowiła punkt wyjścia dla opracowania metodyki konstrukcji mapy wskazanej w celu pracy.

W pierwszym etapie przeprowadzono analizy statystyczne przy wykorzystaniu programu STATISTICA. Dla ukazania ilościowych zależności między cenami transakcyjnymi 1 m^2 gruntu a czynnikami, które potencjalnie wpływają na wartość nieruchomości, zastosowano metodę wielokrotnej regresji liniowej. Dobór atrybutów został przeprowadzony na podstawie ankietyzacji klientów biur obrotu nieruchomościami na

analizowanym terenie dla których respondenci określili również wartości wag poszczególnych czynników (zostały później wykorzystane przy sporządzeniu kartogramu mapy wynikowej). Do czynników tych zaliczono:
- powierzchnię działki [ha] (x_1),
- występowanie sieci wodociągowej (0 – nie występuje, 1 – występuje) (x_2),
- występowanie sieci kanalizacyjnej (0 – nie występuje, 1 – występuje) (x_3),
- występowanie sieci gazowej (0 – nie występuje, 1 – występuje) (x_4),
- występowanie sieci energetyki cieplnej (0 – nie występuje, 1 – występuje) (x_5),
- odległość do granicy Poznania [km] (x_6),
- odległość do granicy Puszczy Zielonki [km] (x_7),
- odległość do wód powierzchniowych [km] (x_8),
- odległość do drogi wojewódzkiej nr 196 [km] (x_9),
- odległość do gazociągu Jamał-Europa [km] (x_{10}),
- rok w którym zrealizowano transakcję kupna – sprzedaży (x_{11}).

Następnie dla poszczególnych lat zbudowano modele regresji wielokrotnej, przyjmujące następującą postać (Czaja i Preweda 2000):

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + ... + b_{10} \cdot x_{10} \quad (1)$$

gdzie:
y – zmienna objaśniana (cena 1 m^2 gruntu),
$x_1, x_2, ..., x_{10}$ - zmienne objaśniające (czynniki wpływające na wartość nieruchomości),
$b_0, b_1, b_2, ..., b_{10}$ - nieznane współczynniki regresji.

Mapę przedstawiającą atrakcyjność inwestycyjną na cele budownictwa mieszkaniowego sporządzono za pomocą programu QGIS 2.12.1 Lyon przyznając punkty zgodnie z wytycznymi zawartymi w tabeli 1. Punkty dla infrastruktury technicznej były przyznawane jedynie jeśli dany typ infrastruktury występował (0 lub 1).Utworzona mapa objęła wszystkie czynniki uwzględnione podczas analizy przestrzennej (tab. 1.2), którym zostały przypisane wagi określone na podstawie preferencji klientów biur obrotu nieruchomościami. Policzono średnią ważoną wag i odniesiono ją do cen średnich za 1m^2 nieruchomości niezabudowanych. Następnie wyliczona została średnia arytmetyczna sumy punktów dla każdego obrębu.

Tabela 1. Wartości liczbowe przyznawane w trakcie analizy wybranych czynników wpływających na wartość nieruchomości
Table 1. The numerical values given in the analysis of selected factors affecting the value of the property

Odległość do Poznania		Odległość do Puszczy Zielonki		Odległość do wód powierzchniowych		Odległość do drogi wojewódzkiej nr196		Odległość do gazociągu Jamał-Europa	
[km]	punkty	[km]	punkty	[km]	punkty	[km]	punkty	[km]	punkty
0-20	3	0-2	3	0-2	3	0-2	3	>8	3
20-23	2	2-5	2	2-5	2	2-5	2	3-8	2
>23	1	>5	1	>5	1	>5	1	0-3	1

Kolejną mapą wykonaną w ramach analizy przestrzennej, była mapa atrakcyjności przyrodniczej. Wykonano ją wykorzystując naniesioną na mapę topograficzną siatkę kwadratów o długości boku odpowiadającej 2 km. Określenie atrakcyjności poszczególnych kwadratów polegało na przyznawaniu punktów zgodnie z wytycznymi zawartymi w tabeli 2. Następnie kwadraty przyporządkowano do poszczególnych obrębów oraz obliczono średnią arytmetyczną z otrzymanych przez nie punktów, wyniki naniesiono na mapę gminy w postaci kartogramu.

Tabela 2. Wartości liczbowe przyznawane w trakcie wykonywania mapy atrakcyjności przyrodniczej
Table 2. The numerical values given in the creating the map of natural attractiveness

lasy		wody powierzchniowe		punkty dodatkowe	
procent pokrytej powierzchni	punkty	powierzchnia [ha]	punkty	występowanie form ochrony przyrody	punkty
<20%	0	<2	0	tak	1
20-50%	0,5	2-4	0,5	nie	0
>50%	1	>4	1		

3. Wyniki badań

3.1. Analiza statystyczna

W tabeli 3 przedstawiona została ocena istotności zmiennych opisujących poziom ceny 1 m^2 nieruchomości niezabudowanych przeznaczonych na cele mieszkaniowe w gminie Murowana Goślina przy zastosowaniu metody regresji wielokrotnej. Rozpatrując rezultaty testowania istotności poszczególnych zmiennych objaśniających stwierdzono, że cena 1 m^2 nieruchomości niezabudowanych przeznaczonych na cele budowlane na terenie gminy Murowana Goślina z lat 2010-2013 zależała od: powierzchni działki oraz od występowania sieci energetyki cieplnej. Zmienna x_1 charakteryzowała się ujemnym wpływem na analizowane ceny transakcji. Oznacza to, że wraz ze wzrostem powierzchni działki malała przeciętna cena 1 m^2 nieruchomości. Natomiast zmienna x_5 charakteryzowała się dodatnim wpływem, tzn. w przypadku gdy występuje sieć energetyki cieplnej w bezpośrednim sąsiedztwie działki, to cena tej nieruchomości wzrastała. Analizując wartości empiryczne pozostałych czynników nie stwierdzono, żeby występowanie sieci wodociągowej, kanalizacyjnej, gazowej oraz odległości do granic Poznania, Puszczy Zielonki, wód powierzchniowych, drogi wojewódzkiej nr 196, a także gazociągu Jamał-Europa wpływały na cenę 1 m^2.

Analizując oceny współczynników regresji oraz wartości empirycznych poziomów istotności dla modelu regresji wielokrotnej z uwzględnieniem zmienności związanej z rokiem sprzedaży (tab. 4), nie stwierdzono, żeby lata w których dokonywano transakcji istotnie wpłynęły na cenę 1 m^2 nieruchomości niezabudowanych przeznaczonych na cele budowlane na terenie gminy Murowana Goślina. Choć wartość przy tym współczynniku regresji jest dodatnia, nie można zanotować, że istnieje trend powiązany z upływem lat. Teoretycznie mogłoby to oznaczać, że rośnie cena 1 m^2 nieruchomości z roku na rok.

Tabela 3. Współczynniki regresji w modelu opisującym cenę nieruchomości niezabudowanych przeznaczonych na cele budowlane na terenie gminy Murowana Goślina dla poszczególnych lat (w nawiasach przedstawione zostały wartości empirycznych współczynników istotności)

Table 3. The regression coefficients in the model describing the price of undeveloped properties earmarked for construction purposes in Murowana Goślina commune for each year (in parentheses are shown the value of empirical significance coefficients)

Zmienna objaśniająca	Ocena współczynników regresji dla poszczególnych lat			
	2010	2011	2012	2013
stała	126,0 (0,589)	-121,2 (0,618)	406,66 (0,149)	523,9 (0,066)
x_1	-677,9 (0,008)	-414,9 (0,190)	-1087,1 (0,007)	-1164,4 (0,004)
x_2	50,7 (0,590)	17,9 (0,851)	63,42 (0,491)	23,37 (0,849)
x_3	77,5 (0,250)	106,8 (0,156)	215,3 (0,067)	7,59 (0,940)
x_4	-24,8 (0,760)	-86,4 (0,243)	-9,73 (0,931)	-74,18 (0,460)
x_5	179,7 (0,007)	305,4 (<0,001)	-38,82 (0,635)	451,1 (<0,001)
x_6	3,16 (0,678)	11,0 (0,218)	-5,39 (0,571)	-12,30 (0,212)
x_7	1,57 (0,916)	16,4 (0,216)	-23,37 (0,295)	-7,14 (0,747)
x_8	-8,73 (0,582)	4,25 (0,777)	-9,46 (0,706)	6,39 (0,777)
x_9	0,73 (0,954)	-25,2 (0,097)	6,07 (0,739)	10,77 (0,482)
x_{10}	-5,63 (0,585)	18,6 (0,072)	-9,93 (0,544)	-8,75 (0,508)
R^2	0,293	0,297	0,310	0,440
N	90	121	89	103

N – liczba transakcji kupna – sprzedaży zawartych w danym roku, R^2 - wartość współczynnika determinacji

Tabela 4. Współczynniki regresji w modelu opisującym nieruchomości niezabudowanych przeznaczonych na cele budowlane na terenie gminy Murowana Goślina z uwzględnieniem zmienności związanej z rokiem badań
Table 4. The regression coefficients in the model describing the price of undeveloped properties earmarked for construction purposes in Murowana Goślina commune for each year done with considering variability connected with year of analysis

Zmienna objaśniająca	Model regresji liniowej wielokrotnej	
	Ocena współczynnika regresji	Empiryczny poziom istotności
stała	-19442,2	0,222
x_1	-813,6	<0,001
x_2	48,1	0,329
x_3	87,3	0,043
x_4	-63,5	0,140
x_5	228,5	<0,001
x_6	-1,13	0,797
x_7	-1,04	0,895
x_8	-2,99	0,738
x_9	-7,55	0,286
x_{10}	3,10	0,592
x_{11}	9,78	0,216
R^2	0,253	

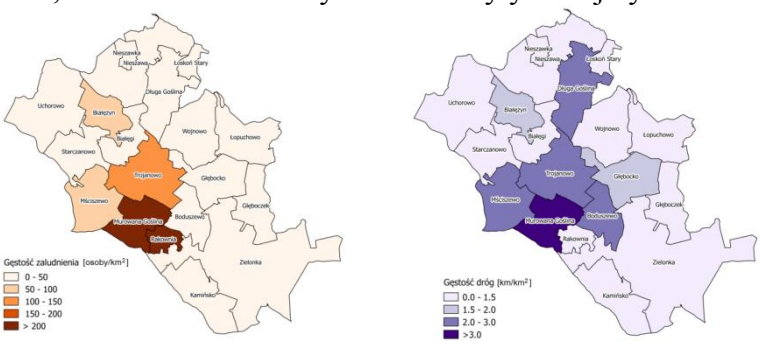
ns – nie stwierdzono, że badana cecha istotnie wpływała na cenę 1m^2 działki

Na podstawie kształtowania się średnich cen za 1m^2 nieruchomości przeznaczonych na cele budowlane w poszczególnych obrębach w latach 2010-2013 można stwierdzić, że zdecydowany trend widać w przypadku obrębów Mściszewo oraz Wojnowo. W Mściszewie ceny systematycznie ulegają obniżeniu, natomiast w Wojnowie sytuacja jest odwrotna. Biorąc pod uwagę te dane, obręb Wojnowo wypada najkorzystniej na tle całej gminy. Można założyć, że w kolejnych latach ten trend będzie się utrzymywał. Wyróżniają się także obręby, w których cena za 1m^2 nieruchomości nie zmienia się radykalnie, są to Głębocko, Łopuchowo i Rakownia. W obrębach: Murowana Goślina, Boduszewo, Kamińsko, Trojanowo oraz Zielonka ceny kształtują się bardzo zmiennie.

W pozostałych obrębach nie dokonano żadnych transakcji lub nie posiadano wystarczającej ilości danych do analiz.

3.2. Analiza czynników atrakcyjności inwestycyjnej terenu pod budownictwo mieszkaniowe

Opracowano mapy gęstości: zaludnienia (rys.1a), sieci dróg (rys 1b) oraz atrakcyjności przyrodniczej (rys 2a) w poszczególnych obrębach. Uznano, że te czynniki mogą mieć znaczący wpływ na atrakcyjność inwestycyjną. Liczba osób zamieszkujących gminę Murowana Goślina w 2013 r. wynosiła 16 663 osób. Należy zwrócić uwagę, że analizowana gmina jest znacznie zróżnicowana pod względem gęstości zaludnienia (rys. 1a). Najwyższymi wartościami wskaźnika, przekraczającymi 200 osób/km^2, charakteryzują się obręby Murowana Goślina i Rakownia. Obręby te należą do najbardziej zurbanizowanych oraz rozwijają się prężniej niż pozostałe obszary gminy. Przekłada się to na ceny za 1m^2 nieruchomości niezabudowanych przeznaczonych pod budownictwo mieszkaniowe, które w analizowanym okresie były tu najwyższe.



a) b)

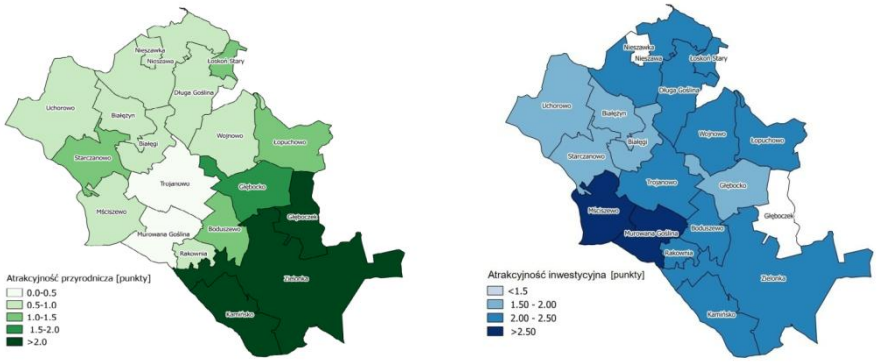
Rys.1. Mapy a) gęstości zaludnienia w gminie Murowana Goślina b) gęstości sieci dróg w gminie Murowana Goślina

Fig. 1. Maps of a) population density of Murowana Goślina commune b) road density of Murowana Goślina commune

Największym zagęszczeniem sieci dróg, przekraczającym 2 km/km^2, charakteryzują się obręby Murowana Goślina, Mściszewo, Trojanowo, Boduszewo oraz Długa Goślina (rys. 1a). Przebiegają przez nie najważniejsze dla układu komunikacyjnego gminy drogi wojewódzkie nr 187 oraz 196. Przeprowadzone analizy wykazały, że gęstość sieci drogowej

nie odgrywa znaczącej roli w kształtowaniu wartości nieruchomości niezabudowanych przeznaczonych pod budownictwo mieszkaniowe. W wymienionych obrębach ceny za 1 m^2 gruntu były bardzo zróżnicowane. Wahały się bowiem od około 50 zł w Boduszewie do ponad 140 zł w Murowanej Goślinie. Niskie wartości wskaźnika gęstości dróg wyznaczone dla pozostałych sołectw wiązać można z faktem, iż znaczny obszar gminy zajęty jest przez Puszczę Zielonkę (ogranicza to możliwości powstawania nowych szlaków komunikacyjnych).

Obrębami charakteryzującymi się najlepszymi walorami przyrodniczymi są obręby: Kamińsko, Zielonka oraz Głęboczek (rys. 2a).Wynika to z faktu, iż leżą one na terenie Puszczy Zielonki lub w jej bezpośrednim sąsiedztwie. Trzeba jednak zaznaczyć, że zarówno liczba sprzedanych działek, jak i ceny za 1m^2 nieruchomości w tych obrębach nie należały do najwyższych. Powodem takiej sytuacji mogły być braki w infrastrukturze technicznej oraz rygorystyczne zapisy dotyczące nowej zabudowy. Do obszarów o najniższej atrakcyjności przyrodniczej zaliczono sołectwa Murowana Goślina i Trojanowo, które stanowią najbardziej zurbanizowaną część gminy.



a) b)

Rys. 3. Mapy: a) atrakcyjności przyrodniczej gminy Murowana Goślina b) atrakcyjności inwestycyjnej gminy Murowana Goślina
Fig. 3. Maps of a) natural attractiveness of Murowana Goślina commune b) investment attractiveness of Murowana Goślina commune

Kolejnym etapem pracy było opracowanie mapy atrakcyjności inwestycyjnej pod budownictwo mieszkaniowe gminy Murowana Goślina w formie kartogramu. Utworzona mapa objęła wszystkie czynniki uwzględ-

nione podczas analizy atrakcyjności inwestycyjnej, którym zostały przypisane wagi na podstawie wywiadu z klientami biur obrotu nieruchomościami (ponieważ w wyniku analizy statystycznej istotne okazały się tylko dwa czynniki, które można było poddać analizie).Na podstawie opracowanej mapy można stwierdzić, że badana gmina jest znacznie zróżnicowana pod względem atrakcyjności inwestycyjnej nieruchomości niezabudowanych przeznaczonych na cele mieszkaniowe (rys. 3b).

Za najbardziej atrakcyjne inwestycyjnie pod względem zabudowy mieszkaniowej uznano obręby: Murowana Goślina oraz Mściszewo (rys. 3b). Osiągnęły one najwyższe wartości wyznaczone podczas analizy przestrzennej atrybutów wynoszące odpowiednio 3,23 i 2,67 (przy tej analizie wykorzystano wartości wag poszczególnych atrybutów na podstawie badań ankietowych ponieważ badania statystyczne wykazały tylko dwa czynniki wpływające na wartość nieruchomości niezabudowanych). Obręby te charakteryzują się korzystnym położeniem zarówno pod względem komunikacyjnym, jak i przyrodniczym. Są ponadto dobrze wyposażone w infrastrukturę techniczną (wodociąg, gaz, kanalizacja) i społeczną (szkoły, przychodnie, obiekty sportowe). Czynniki te zwiększają ich atrakcyjność inwestycyjną a tym samym wpływają na wzrost wartości działek przeznaczonych pod zabudowę mieszkaniową. Ceny za 1m^2 gruntu należą tu bowiem do najwyższych w gminie. Do najmniej atrakcyjnych obrębów zaliczono Uchorowo, Białężyn, Białęgi, Starczanowo oraz Głębocko. Wartości wyznaczonej dla nich średniej ważonej kształtowały się na poziomie 1,5-1,9. O takim wyniku zadecydowały przede wszystkim braki w podstawowej infrastrukturze technicznej (sieć dróg, wodociąg, kanalizacja, gaz).

4. Wnioski

1. Wykorzystana w pracy metodyka pozwala na przedstawienie przestrzennego zróżnicowania atrakcyjności nieruchomości niezabudowanych przeznaczonych pod zabudowę mieszkaniową na poziomie gminy. Opracowana mapa w postaci kartogramu stanowić może dla podmiotów rynku nieruchomości pomocne narzędzie w procesie podejmowania decyzji inwestycyjnych.
2. Analizowany teren jest znacznie zróżnicowany pod względem atrakcyjności inwestycyjnej. Świadczą o tym duże rozpiętości między

uzyskanymi dla poszczególnych obrębów wartościami - od 1,5 (obręb Uchorowo) do 3,23 (obręb Murowana Goślina).

3. Najbardziej atrakcyjnymi pod względem inwestycyjnym obrębami badanej gminy są: Murowana Goślina oraz Mściszewo. Charakteryzują się one dobrze rozwiniętą infrastrukturą techniczną (m. in. najwyższy wskaźnik gęstości dróg) i społeczną, a także korzystnymi warunkami środowiskowymi.
4. Analiza wyników wielokrotnej regresji liniowej wykazała, że czynnikami wpływającymi na cenę 1 m^2 nieruchomości niezabudowanych jest wielkość powierzchni działki (im działka mniejsza tym cena jednostkowa większa) oraz możliwość podłączenia do tzw. cieplika (podwyższała wartość działki). Pozostałe czynniki brane pod uwagę w analizie nie miały wpływu na cenę 1 m^2 działki.
5. Nie stwierdzono, żeby lata w których dokonywano transakcji istotnie wpłynęły na zwiększanie się ceny 1 m^2 nieruchomości niezabudowanych.

Z uwagi na przeprowadzenie badań na terenie jednej gminy, powyższe wnioski należy traktować jako wstępne. Dalsze prace pozwolą na ich weryfikację.

Literatura

1. Bajerowski T. (2003). *Podstawy teoretyczne gospodarki przestrzennej i zarządzania przestrzenią*. Olsztyn: Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego.
2. Czaja J., Preweda E. (2000). Analiza statystyczna zmiennej losowej wielowymiarowej w aspekcie korelacji i predykacji. *Geodezja, 6 (2).* 129-145.
3. Gawroński K. (2002). Miejscowe planowanie przestrzenne jako narzędzie ochrony i kształtowania środowiska. *Rocznik Ochrona Środowiska, 4.* 479-495.
4. Prus B. (2010). Mapy wartości gruntów jako czynnik wspomagający gospodarowanie terenami w gminie. *Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich, 12.*169-177.
5. Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska (Dz.U. 2001 Nr 62 poz.627)
6. Wójcik M. (2012). *Społeczne konsekwencje planowania terenów mieszkaniowych we wsiach podmiejskich. Przykład aglomeracji Łódzkiej. Planowanie rozwoju przestrzeni.* Warszawa: IGPiPZ PAN, T. 29. 79-91.

7. Zbierska A., Przybyła Cz., Zbierska J. (2012). *Analiza wskaźników zrównoważonego rozwoju w gospodarce przestrzennej na poziomie lokalnym. Gospodarka przestrzenna w świetle wymagań strategii zrównoważonego rozwoju*. Warszawa: Studia KPZK PAN, T. 142. 157-175.
8. Źróbek-Różańska A. (2011). Uwarunkowania prawne gospodarki nieruchomościami w gminie w aspekcie kształtowania jej rozwoju. *Studia i Materiały Towarzystwa Naukowego Nieruchomości, 19.* 39-48.

Planning for residential areas from the perspective of sustainable development on the example of Murowana Goślina

Abstract

The main aim of the study was to create the map of attractiveness of the housing area earmarked for construction purposes in Murowana Goślina commune in the aspect of sustainable development. The basis for creating the map was the analysis of factors affecting the value of undeveloped property. The study included both natural and anthropogenic factors. The study analyzes the material from the years 2010-2013, which were obtained from the District Centre of Geodesy and Cartography Documentation in Poznan.

In order to achieve this aim, two types of analyses were performed: spatial with the QGIS 2.12.0 Lyon software and statistical, using multiple regression with STATISTICA 10 software.

The research helped to isolate the factors significantly affecting the value of the property and determine the degree of their impact. The thesis also presents the map of investment attractiveness for Murowana Goślina. In these terms, the most attractive areas were Murowana Goślina and Mściszewo.

Słowa kluczowe:grunty pod zabudowę mieszkaniową, mapa atrakcyjności, wielokrotna regresja liniowa
Keywords:housing areas, map of investment attractiveness,multiple regression

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 259–270

Analiza wpływu rodzaju powierzchni przeszklonych oraz urządzeń przeciwsłonecznych na bilans energetyczny budynku

Alicja Siuta-Olcha, Tomasz Cholewa,
Maciej Syroka, Rafał Anasiewicz
Politechnika Lubelska
Wydział Inżynierii Środowiska

1. Wstęp

Postanowienia Dyrektywy 2010/31/UE oraz aktualne wymagania związane z ochroną cieplną budynków, ujęte w Rozporządzeniu Ministra Transportu, Budownictwa i Gospodarki Morskiej, mają na celu zmniejszenie energochłonności obiektów budowlanych. Zużycie energii w sektorze budownictwa jest wysokie, wynosi około 40%, dlatego też niezbędne są wszelkie działania zmierzające do oszczędności energii (Cholewa & Pawłowski 2009, Pawłowski 2008, Pawłowski 2009, Jarzyna i in. 2014, Dumała & Skwarczyński 2011, Naskręt & Szkarowski 2009). Niezwykle ważnym staje się ograniczenie strat ciepła na drodze przenikania przez poszczególne przegrody budowlane. Szacuje się, że w budynku jednorodzinnym o niedostatecznej izolacji cieplnej, udział strat ciepła przez okna w stratach całkowitych wynosi od 15% do 23%, przez ściany zewnętrzne od 25% do 40%, przez dach od 18% do 22%, przez strop nad piwnicą nieogrzewaną od 7% do 10% (Rutkowska i in. 2013).

Zmniejszenie zużycia energii w budynkach na cele ogrzewania można uzyskać, stosując przegrody przeszklone o odpowiednio niskim współczynniku przenikania ciepła, którego wartość maksymalna dla budynków pasywnych wynosi 0,80 W/(m^2·K). Konstrukcja okien w budynkach niskoenergetycznych powinna ponadto zapewniać: bierne wykorzy-

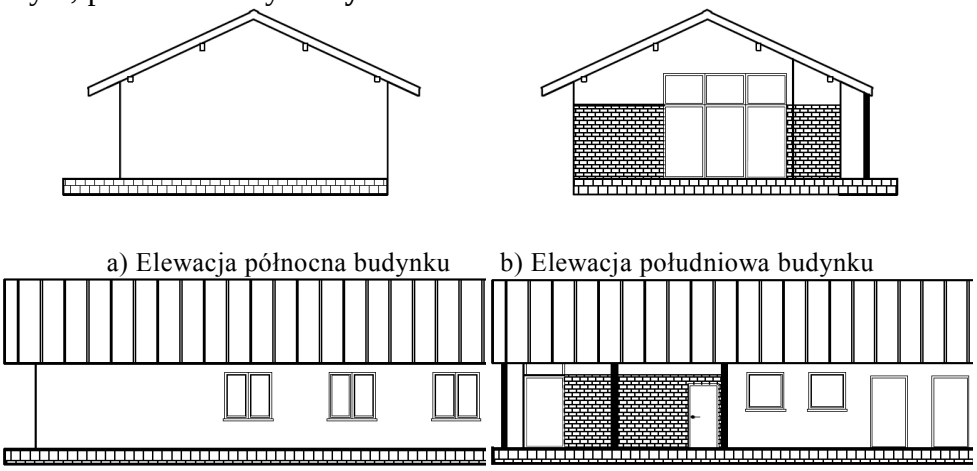
stanie energii promieniowania słonecznego do ogrzewania pomieszczeń, utrzymanie odpowiednio wysokiej temperatury powierzchni wewnętrznej okna, w celu zapewnienia komfortu cieplnego oraz zapobiegnięcia kondensacji pary wodnej (Idczak & Firląg 2004).

Symulacje komputerowe, wykonane dla budynku jednorodzinnego o powierzchni przeszklonej równej 10% powierzchni podłogi, wykazały, że zastosowanie szyb z powłoką niskoemisyjną spowodowało obniżenie zapotrzebowania na ciepło do ogrzewania budynku od 12% do 14%, w zależności od zastosowanego materiału (Rosencrantz i in. 2005).

Właściwie zaprojektowana fasada budynku z oknami energooszczędnymi oraz z urządzeniami przeciwsłonecznymi może pozwolić na redukcję strat ciepła przez przenikanie oraz na zoptymalizowanie wielkości zysków ciepła od nasłonecznienia.

2. Charakterystyka budynku przyjętego do rozważań

Do rozważań przyjęto budynek mieszkalny jednorodzinny, parterowy, niepodpiwniczony, wykonany w standardzie niskoenergetycznym, przedstawiony na **rys. 1 a-d**.



Rys. 1 a-d. Elewacje rozważanego budynku
Fig. 1 a-d. Façade of the analyzed building

Powierzchnia zabudowy wynosi 124,99 m^2, powierzchnia użytkowa 93,57 m^2, a kubatura brutto budynku wynosi 445,10 m^3. Do obliczeń przyjęto, że budynek jest zlokalizowany na terenie III strefy klimatycznej, na działce o wymiarach 23,85 m x 17,45 m.

Jednostkowe zapotrzebowanie na ciepłą wodę przyjęto na poziomie 25 $dm^3/(d \cdot M)$. Budynek jest wyposażony w energooszczędne oświetlenie oraz energooszczędne urządzenia gospodarstwa domowego. Wentylacja w budynku jest realizowana przez mechaniczny system nawiewno-wywiewny z wysoko sprawnym odzyskiem ciepła z powietrza usuwanego oraz z zastosowaniem gruntowego wymiennika ciepła. Głównym źródłem ciepła na potrzeby centralnego ogrzewania i przygotowania ciepłej wody użytkowej jest kocioł na biomasę. Moc pompy obiegowej w instalacji centralnego ogrzewania wynosi 0,019 kW, a moc pompy cyrkulacyjnej w instalacji ciepłej wody wynosi 0,009 kW. Występujące w budynku przegrody przezroczyste zajmują łączną powierzchnię 31,98 m^2. Zgodnie z wytycznymi dla budownictwa niskoenergetycznego, największa powierzchnia okien znajduje się w południowej fasadzie budynku i wynosi 13,07 m^2. Łączna powierzchnia okien skierowanych na wschód wynosi 12,16 m^2, a powierzchnia wszystkich okien ukierunkowanych na zachód jest na poziomie 6,75 m^2. Budynek nie posiada okien od strony północnej. W **tabeli 1** przedstawiono wymiary zewnętrzne oraz powierzchnię okien występujących w analizowanym budynku.

Tabela 1. Wymiary zewnętrzne oraz powierzchnia okien znajdujących się w analizowanym budynku
Table 1. External dimensions and the surface of windows in the analyzed building

Oznaczenie okna	Orientacja	Ilość okien	Szerokość	Wysokość	Powierzchnia pojedynczego okna
[–]	[–]	[szt.]	[mm]	[mm]	[m^2]
O1	E	2	1200	900	1,08
O2	W	3	1500	1500	2,25
O3	E	2	1200	2350	2,82
O4	E, S	4	1300	1000	1,30
O5	E, S	4	1300	2350	3,06

Do przeprowadzenia analizy oddziaływania rodzaju zastosowanych przegród przeszklonych na bilans energetyczny badanego budynku niskoenergetycznego, wybrano konstrukcje okienne charakteryzujące się podwyższonymi parametrami termoizolacyjnymi. Wykorzystano profile okienne PVC firmy Aluplast, energooszczędne zestawy szyb zespolonych z wypełnieniem komór szybowych gazem szlachetnym oraz ramki dystansowe wykonane z tworzyw sztucznych i aluminium. Zastosowane oszklenie posiada wysoki współczynnik przepuszczalności energii słonecznej całkowitej, wynoszący 61%. Do rozważań wpływu strat ciepła przez przegrody przeszklone przyjęto następujące konstrukcje okien:

- Dla wariantu U1: U_{ok} = 1,20 W/(m^2·K), wykorzystano profile okienne: IDEAL 5000® - energeto® 5000 dla okien O1, a dla pozostałych profile IDEAL 4000® - energeto® 4000. Zastosowano ramkę dystansową SWISS SPACER w oknach: O1, O2, O3. Dla okien O4 przewidziano ramkę dystansową SWISS SPACER V, a w oknie O5 ramkę TIS.
- Dla wariantu U2: U_{ok} = 1,10 W/(m^2·K), wykorzystano profile okienne: IDEAL 8000® - energeto® 8000 foam inside dla okien O1, O4 i O5, a dla pozostałych okien profile IDEAL 4000®. Zastosowano ramkę dystansową SWISS SPACER w oknach: O1, O4 i O5. W pozostałych oknach przewidziano ramkę dystansową wykonaną z aluminium.
- Dla wariantu U3: U_{ok} = 1,00 W/(m^2·K) wykorzystano profile okienne: IDEAL 5000® - energeto® 5000 dla okien O1, a dla pozostałych okien profile IDEAL 4000® - energeto® 4000. Zastosowano ramkę dystansową SWISS SPACER w oknach O1, TIS w oknach O2, O3 i O5, a w oknach O4 ramkę aluminiową.
- Dla wariantu U4: U_{ok} = 0,90 W/(m^2·K), wykorzystano profile okienne: IDEAL 5000® - energeto® 5000 dla okien O1, a dla pozostałych okien profile IDEAL 7000®. Zastosowano ramkę dystansową SWISS SPACER V w oknach O1, O2, O3, O4, SWISS SPACER w oknach O5.
- Dla wariantu U5: U_{ok} = 0,80 W/(m^2·K), wykorzystano profile okienne: IDEAL 5000® - energeto® 5000 foam inside dla każdego okna. Zastosowano ramkę dystansową SWISS SPACER V w oknach O1, O4, ramkę TIS w oknach O2, O3 i O5.

3. Metodyka obliczeń

Szczegółowe bilanse energetyczne budynku przyjętego do rozważań oraz wskaźniki rocznego zapotrzebowania energii użytkowej i energii pierwotnej wyznaczono z wykorzystaniem programu komputerowego „Pakiet do projektowania budynków pasywnych – PHPP 2006" (numer licencji: 1352).

4. Wyniki analizy

Na podstawie sporządzonych bilansów cieplnych budynku jednorodzinnego dla alternatywnych wariantów stolarki okiennej uzyskano wskaźniki rocznego zapotrzebowania energii (**tabela 2**).

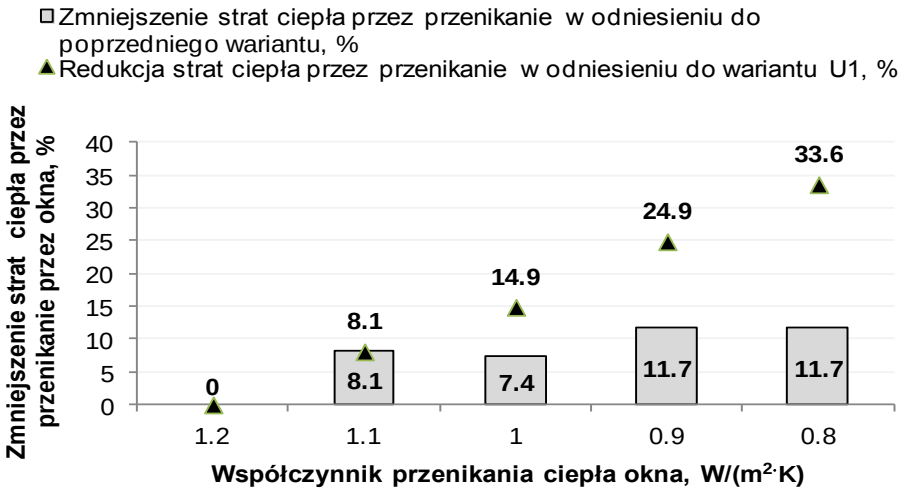
Tabela 2. Zestawienie wskaźników energetycznych budynku dla rozważanych wariantów
Table 2. List of building energy factors for analyzed cases

Parametr	U1	U2	U3	U4	U5
Wskaźnik mocy cieplnej na cele ogrzewania [W/m^2]	44,3	42,9	41,7	40,1	38,5
Wskaźnik zapotrzebowania energii do ogrzewania, [kW·h/(m^2·rok)]	58,8	56,9	53,4	51,6	48,0
Wskaźnik zapotrzebowania na całkowitą energię pierwotną, [kW·h/(m^2·rok)]	87,0	86,5	85,5	85,0	84,0
Zapotrzebowanie energii cieplnej na przygotowanie c.w.u., [kW·h/rok]	2731,2				

Zwiększenie izolacyjności cieplnej okien pozwoliło na obniżenie potrzeb cieplnych na cele ogrzewania odpowiednio o: 3,2% (U1/U2), 2,8% (U2/U3), 3,8% (U3/U4), 4% (U4/U5). Z tego tytułu uzyskano zmniejszenie rocznego wskaźnika zapotrzebowania na ciepło do ogrzewania odpowiednio o: 3,2% (U1/U2), 6,2% (U2/U3), 3,4% (U3/U4), 7% (U4/U5). Zapotrzebowanie energii pierwotnej w budynku na wszystkie cele, biorąc pod uwagę warianty brzegowe U1 i U5, uległo ograniczeniu o 2,9%.

W celu określenia wpływu powierzchni przeszklonej na bilans energetyczny budynku, wyznaczono miesięczne straty ciepła na drodze przenikania przez stolarkę okienną. Na podstawie sumy łącznych rocz-

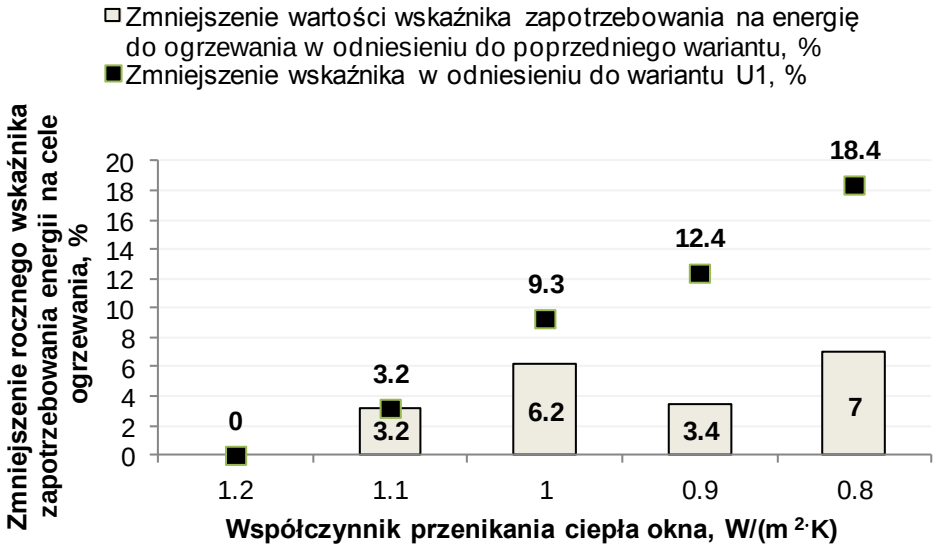
nych strat ciepła dla każdej orientacji względem stron świata określono procent zmniejszenia strat ciepła przez przegrody przeszklone wskutek polepszenia izolacyjności okien, w odniesieniu do następujących bezpośrednio po sobie analizowanych przegród przeszklonych oraz w stosunku do okien o współczynniku przenikania ciepła równym 1,20 W/(m^2·K). Zostało to przedstawione na **rys. 2**.



Rys. 2. Procentowe zmiany wielkości strat ciepła przez przenikanie przez przegrody przezroczyste o różnych współczynnikach przenikania ciepła
Fig. 2. Changes of transmission heat losses by windows with different U-Values in percentages

Wzrost poziomu izolacyjności okna wyraźnie wpływa na spadek generowanych strat ciepła przez przenikanie. Różnice pomiędzy kolejnymi przypadkami badanych okien posiadają zbliżone wartości, a ich zakres wynosi 7,4%÷11,7%. Stosując okna typu U5, które charakteryzują się najlepszą izolacyjnością cieplną, można zredukować straty ciepła nieco ponad jedną trzecią w stosunku do okien U1.

Na podstawie wyznaczonych wartości wskaźnika zapotrzebowania energii do ogrzewania w [kW·h/(m^2·a)], stwierdzono, że wraz ze wzrostem izolacyjności cieplnej okien następuje mniejsze zużycie energii na ten cel, co pokazano na **rys. 3**.



Rys. 3. Procentowe zmiany rocznego wskaźnika zapotrzebowania energii na cele ogrzewania [kW·h/(m^2·a)] wskutek zwiększania izolacyjności cieplnej okien

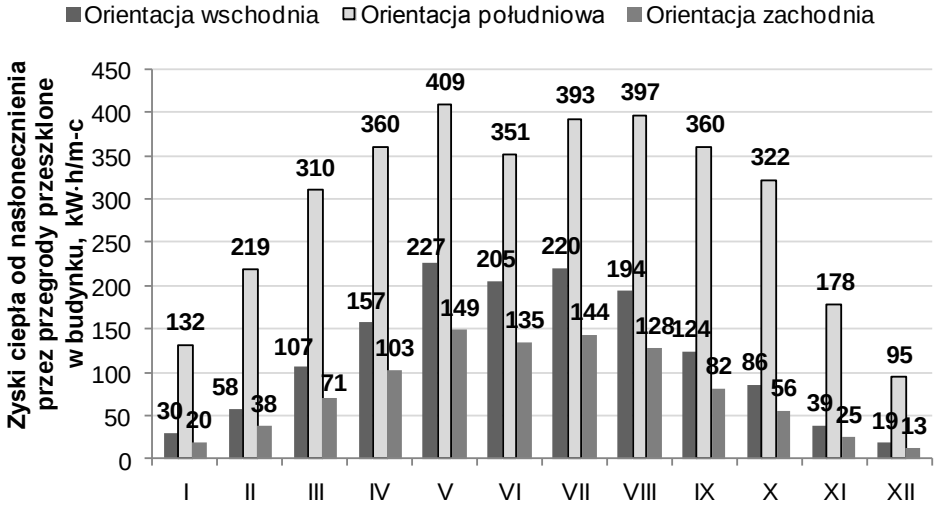
Fig. 3. Changes of the annual heat demand factor [kW·h/(m^2·year)] in percentages due to increase of the windows heat insulating power

Im mniejsza jest wartość współczynnika przenikania ciepła przegród przezroczystych, tym mniejsze jest zapotrzebowanie energii cieplnej na cele ogrzewania. Różnice, we wskaźnikach rocznego jednostkowego zapotrzebowania energii, pomiędzy kolejnymi wariantami rozważanych okien, uzyskano z zakresu 3,2%÷7,0%.

Biorąc pod uwagę roczne zyski ciepła od nasłonecznienia oraz przyjęte założenia konstrukcyjne budynku, największym udziałem zysków ciepła charakteryzuje się przeszklenie elewacji południowej, który wynosi 59,2%, następnie fasada wschodnia z udziałem 24,6% oraz fasada zachodnia z udziałem rocznych zysków od Słońca na poziomie 16,2%. Na **rys. 4** pokazano, uśrednione dla wszystkich wariantów, miesięczne zyski ciepła od nasłonecznienia przez przegrody przezroczyste.

W rozważanym przypadku, w sezonie ogrzewczym zmiana typu okien o coraz to mniejszym współczynniku przenikania ciepła, to jest z: U1 na U2, U2 na U3, U3 na U4, U4 na U5 będzie skutkować zwiększe-

niem udziałów zysków słonecznych odpowiednio o: 0,4%, 0,4%, 0,7% i 0,5%, przy wzroście udziałów zysków wewnętrznych o: 0,2%, 0,2%, 0,2% i 0,3% (**rys. 5**). Przyczyniło się to do obniżenia procentowego udziału zapotrzebowania na ciepło odpowiednio o: 0,6%, 0,6%, 0,9%, 0,8%. Pomiędzy skrajnymi wariantami rozważanych okien, obniżenie współczynnika U_{ok} spowodowało zredukowanie procentowego udziału zapotrzebowania energii do ogrzewania o 2,9%, przy zwiększonym udziale zysków ciepła od nasłonecznienia wynoszącym 2,0% i zysków wewnętrznych o 0,9%.



Rys. 4. Średnie miesięczne wartości zysków ciepła od nasłonecznienia przez przegrody przezroczyste w rozważanym budynku
Fig. 4. Average monthly solar heat gains by windows in the analyzed building

Wpływ urządzeń przeciwsłonecznych na bilans energetyczny rozważanego budynku przedstawiono na **rys. 6**. Dla każdego wariantu współczynnika przenikania ciepła U_{ok} zestawiono ze sobą miesięczny bilans energetyczny budynku, którego okna nie posiadają dodatkowych urządzeń przeciwsłonecznych oraz gdy okna wyposażone są w refleksole i rolety zewnętrzne. Założono, że rolety używane są w sezonie ogrzewczym od godziny 18:00 do 6:00 rano, przy zapewnieniu wysokiej szczelności. Refleksole są stosowane podczas dnia, od maja do września. Dla uzyskania najlepszej efektywności urządzeń przeciwsłonecznych założono, że analizowane urządzenia znajdują się po stronie zewnętrznej.

Rys. 5. Procentowy udział zysków ciepła od nasłonecznienia przez przegrody przezroczyste o różnym współczynniku przenikania ciepła w bilansie energetycznym budynku w sezonie ogrzewczym

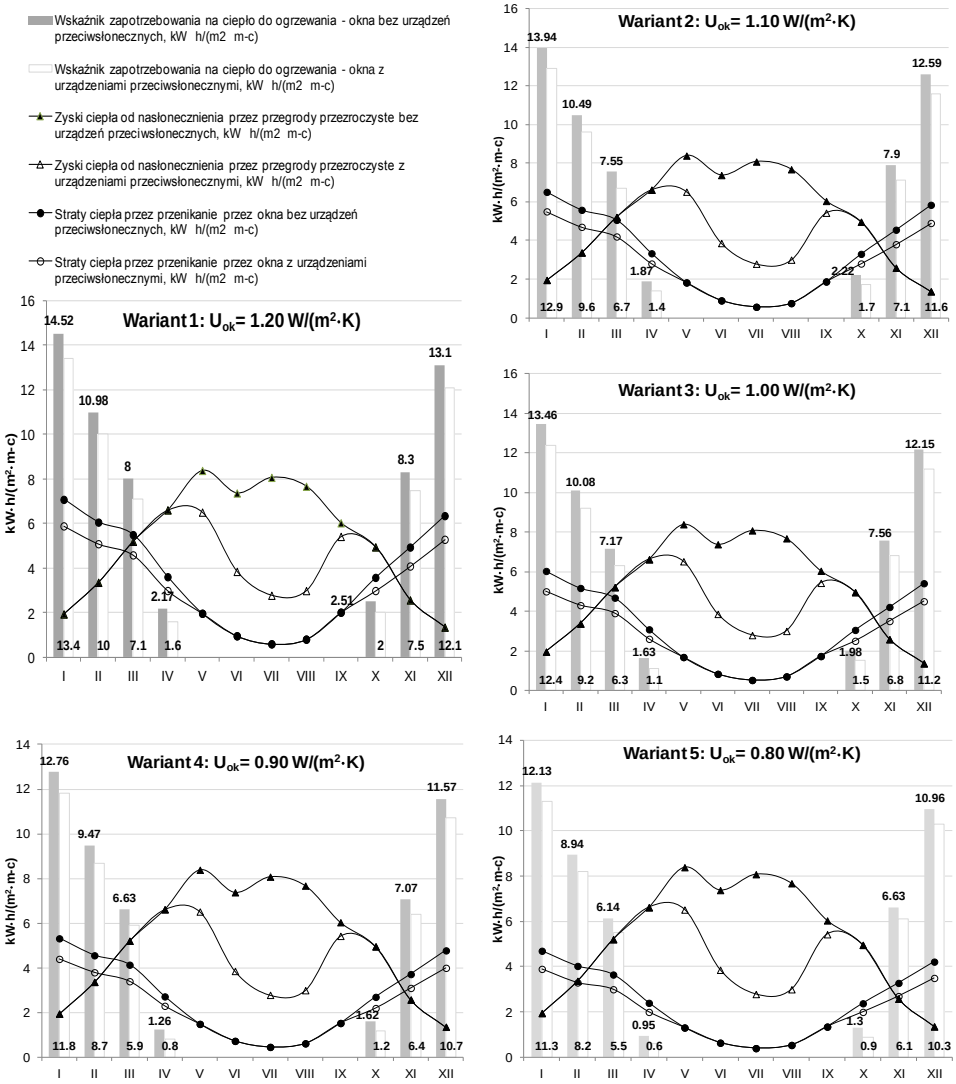
Fig. 5. The percentage fraction of solar heat gains by windows with different U-Values in the building energy balance during the heating season

Na podstawie **rys. 6** można zauważyć, że zastosowanie urządzeń przeciwsłonecznych ma wyraźny wpływ na bilans energetyczny budynku, obniżając ilość zbędnych zysków cieplnych od energii słonecznej i ograniczając część strat ciepła przez przenikanie przez przegrody przezroczyste.

Dla wariantu okien U1 wyposażonych w urządzenia przeciwsłoneczne wskaźnik miesięcznego zapotrzebowania na ciepło do ogrzewania budynku dla poszczególnych miesięcy w okresach: styczeń – marzec, październik – grudzień zmniejszył się odpowiednio o: 7,7%, 8,9%, 11,3%, 26,3%, 20,3%, 9,6% i 7,6% w stosunku do wariantu okien nieposiadających urządzeń przeciwsłonecznych.

Obniżenie wartości miesięcznego wskaźnika zapotrzebowania na ciepło dla kolejnych rozpatrywanych wariantów konstrukcji okien będzie wynosić: U2 - 7,5%, 8,5%, 11,3%, 25,1%, 23,4%, 10,1%, 7,9%; U3 - 7,9%, 8,7%, 12,1%, 32,5%, 24,2%, 10,1%, 7,8%; U4 – 7,5%, 8,1%,

11,0%, 36,5%, 25,9%, 9,5%, 7,5%; U5 – 6,8%, 8,3%, 10,4%, 36,8%, 30,8%, 8,0%, 6,0%.



Rys. 6. Porównanie bilansów energetycznych budynku bez / z urządzeniami przeciwsłonecznymi dla rozważanych wariantów

Fig. 6. Comparison of building energy balances without / with solar shading devices for analyzed cases

5. Wnioski

Na podstawie sporządzonych bilansów energetycznych budynku mieszkalnego jednorodzinnego oraz wykonanej analizy porównawczej, wykazano, że zastosowanie okien o współczynniku przenikania ciepła równym 0,80 W/(m^2·K) umożliwia ograniczenie strat ciepła na drodze przenikania o 34% oraz redukcję potrzeb cieplnych budynku na cele ogrzewania o około 18%, w stosunku do okien charakteryzujących się współczynnikiem przenikania ciepła na poziomie 1,20 W/(m^2·K). Zastosowanie zewnętrznych urządzeń przeciwsłonecznych dla wszystkich rozważanych wariantów skutkowało zmniejszeniem wskaźnika zapotrzebowania na ciepło do ogrzewania. Refleksole pozwoliły na ograniczenie zysków ciepła od nasłonecznienia w okresie od maja do września średnio o 41,3%.

Praca finansowana z działalności statutowej S-130/M/WIŚ/2015

Literatura

1. Cholewa, T., & Pawłowski, A. (2009). Zrównoważone użytkowanie energii w sektorze komunalnym. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), Tom 11,* 1165-1177.
2. Dumała, S., & Skwarczyński, M. (2011). Rozwiązania konstrukcyjno-instalacyjne budynku a zapotrzebowanie na energię cieplną. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), Tom 13,* 1795-1808.
3. Dyrektywa 2010/31/UE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 19 maja 2010 roku w sprawie charakterystyki energetycznej budynku.
4. Idczak, M., & Firląg, Sz. (2010). Okna w budynkach pasywnych. *Profiokno,* 30-33.
5. Jarzyna, W., Pawłowski, A., Viktarovich, N. (2014). Technical development of wind energy and compliance with the requirements for sustainable development. *Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development,* 9*(1),* 167-177.
6. Pawłowski, A. (2008). The role of social sciences and philosophy in shaping of the sustainable development concept. *Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development, 3(1),* 7-11.
7. Pawłowski, A. (2009). Sustainable energy as a sine qua non condition for the achievement of sustainable development. *Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development, 4(2),* 9-12.
8. Rosencrantz, T., Bülow-Hübe, H., B., Roos, A. A. (2005). Increased solar energy and daylight utilization using anti-reflective coatings in energy-efficient windows. *Solar Energy Materials & Solar Cells, 89,* 249-260.

9. Rozporządzenie Ministra Transportu, Budownictwa i Gospodarki Morskiej z dnia 5 lipca 2013 roku zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie. Dziennik Ustaw z dnia 13 sierpnia 2013 roku poz. 926.
10. Rutkowska, G., Klepak, O., Podawca, K. (2013). Problemy strat ciepła w istniejących budynkach jednorodzinnych w kontekście błędów wykonawczych. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), Tom 15,* 2625-2639.
11. Naskręt, L., & Szkarowski, A. (2009). Udoskonalone sposoby akumulacji i rozdziału ciepła w instalacjach grzewczych. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), Tom 11,* 555-570.

Analysis of the influence of a glazed surface type and solar shading devices on the building energy balance

Abstract

A detailed analysis of the influence of a glazed surface type with a diversified thermal transmittance on the energy balance of a detached house boasting the volume of 445.10 m^3, was carried out on the basis of the Passive House Planning Program (PHPP).

Average monthly transmission heat losses and solar gains by windows with five different U-Values were determined. A part of heat losses by windows in the total building energy balance was compared.

It was pointed out, that the use of windows with thermal transmittance equals 0.80 $W/(m^2 \cdot K)$ enables to reduce transmission heat losses by 34% and to decrease the energy need for heating by circa 18% in comparison with the windows with thermal transmittance equals 1.20 $W/(m^2 \cdot K)$. The annual primary energy demand in this building was reduced by 2.9%.

For all analyzed cases, the use of external solar shading devices contributes to reduction of the transmission heat losses and the energy demand ratio for the heating system. The solar control devices allowed to decrease of solar heat gains at the average by 41.3% during the months from May to September.

The application of energy-saving windows with external solar shading devices influenced the increase of the building energy efficiency.

Słowa kluczowe: oszczędność energii, współczynnik przenikania ciepła, urządzenie przeciwsłoneczne
Keywords: energy saving, thermal transmittance, solar shading device

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 271–283

Optyczna metoda diagnostyki gazu syntezowego z biomasy

Paweł Komada[1], Sławomir Cięszczyk[1],
Oxana Zhirnova[2], Nursanat Askarova[2]
[1] Politechnika Lubelska,
[2] Kazakh National Research Technical University
named after K.I. Satpayev

1. Wstęp

Spektroskopia jest dziedziną nauki, której początki sięgają czasów Newtona. Mimo tak długiej historii, problem analizy danych spektroskopowych jest wciąż aktualny. Jednym z jej ich głównych zastosowań jest analiza jakościowa i ilościowa składu mieszanin. Aktualność problematyki wynika z kilku powodów. Po pierwsze, rozwój techniki pozwala na stosowanie nowych, nieznanych wcześniej, narzędzi i technik pomiarowych. Po drugie, nowoczesne narzędzia pozwalają na analizę widm spektroskopowych w dotychczas nieatrakcyjnych zakresach widmowych (np. z powodu zbyt słabych widm). Po trzecie, istnieje duże zapotrzebowanie na pomiary składu mieszanin, co wymusza nowe konstrukcje czujników (Innami i in. 2011, Wójcik i in. 2005, Bielecki i in. 2012).

Rozróżnia się widma spektroskopowe emisyjne (gdy są efektem zarejestrowania promieniowania emitowanego przez badany ośrodek) oraz absorpcyjne (gdy są efektem oddziaływania promieniowania z badanym ośrodkiem). I jedne, i drugie widma mogą być wykorzystywane w analizie składu mieszanin gazowych, np. gazu syntezowego będącego produktem zgazowania biomasy.

Widma spektroskopowe są specyficznym przypadkiem danych, gdyż w zależności od urządzenia pomiarowego, czy też zastosowanej techniki pomiarowej, można uzyskać różniące się od siebie ich postaci,

mimo takiego samego składu analizowanej mieszaniny i zakresu analizowanego widma. Uogólniając, wynika to z różnych charakterystyk narzędzi pomiarowych (Cięszczyk 2013). Niezależnie od sposobu uzyskania widma, jest ono źródłem wiedzy o jakościowym składzie badanego ośrodka, ale niesie również informację o ilościowym udziale poszczególnych składników (Lathdavong i in. 2011, Gilbert i in. 2002, Smolarz i in. 2013).

Każda substancja ma charakterystyczny dla siebie rozkład widmowy promieniowania emitowanego, absorbowanego czy rozpraszanego. Niestety mimo tego, widma jednych substancji przypadają na zakresy spektralne, w których istnieją widma innych substancji. Takie nakładanie się widm stwarza problemy w analizie ilościowej, zwłaszcza w przypadku gdy analizowane widma są stosunkowo słabe. Konieczne staje się więc stosowanie metod pozwalających na ograniczenie wpływu czynników zakłócających i zwiększenie sygnału odpowiedzi układu (Komada & Cieszczyk 2013). W takim celu można zastosować metodę multiple line integrated.

2. Podstawy teoretyczne

Promieniowanie padające na materię może zostać przez nią pochłonięte. Opisuje to prawo Lamberta-Beera. Otrzymane w ten sposób widmo absorpcyjne składa się z linii, które układają się w pasma. Kształt linii widmowej jest zależny od parametrów ośrodka: temperatury i ciśnienia.

Pojedynczą linię widmową opisać można takimi parametrami jak: centralna długość fali, szerokość połówkowa, natężenie linii. Najczęściej informację o ilościowym udziale analizowanego składnika wyznacza się albo z pomiaru natężenia linii, albo z tzw. intensywności całkowej A wyrażającej się zależnością:

$$A = \int_{\nu_{start}}^{\nu_{end}} \alpha(\nu) n L d\nu \tag{1}$$

gdzie: $\alpha(\nu)$ – współczynnik absorpcji, n – koncentracja czynnika absorbującego, L – długość drogi optycznej.

Analiza ilościowa wykorzystująca natężenie linii widmowej generalnie jest ograniczona do przypadków próbek o małych ciśnieniach,

gdyż wtedy linie charakteryzują się dużą amplitudą i małą wartością FWHM. Przy wyższych ciśnieniach zwykle wykorzystuje się pomiar intensywności całkowej (Karpf & Rao 2009).

Jak już wspomniano wyżej, problemem w analizie ilościowej jest to, że dla różnych substancji linie absorpcji mogą występować w tych samych zakresach spektralnych. Powoduje to wzajemnie nakładanie się linii, tak więc informacja ilościowa o danym składniku zostaje zafałszowana (Komada & Cieszczyk 2013). Najprostszym rozwiązaniem tego problemu jest wykorzystanie takiego zakresu spektralnego, w którym widma poszczególnych składników mieszaniny nie nachodzą na siebie lub ten wpływ mieści się w akceptowalnych granicach. Pierwsze rozwiązanie wymaga analizy w zakresie średniej lub dalekiej podczerwieni, gdzie widma z reguły nie nakładają się, a przy tym mają największe amplitudy. Wymaga to jednak wykorzystywania specjalizowanych elementów optoelektronicznych, które są stosunkowo drogie. W drugim przypadku można korzystać z elementów powszechnie dostępnych, a więc i znacznie tańszych. Minimalizowanie wpływu składników zakłócających uzyskuje się w tym przypadku poprzez specjalne techniki pomiarowe lub analizy danych. Pomocna może być w tym przypadku analiza widma z wykorzystaniem metody multiple line integrated (Wójcik i in. 2005, Bielecki i in. 2012, Lathdavong i in. 2011).

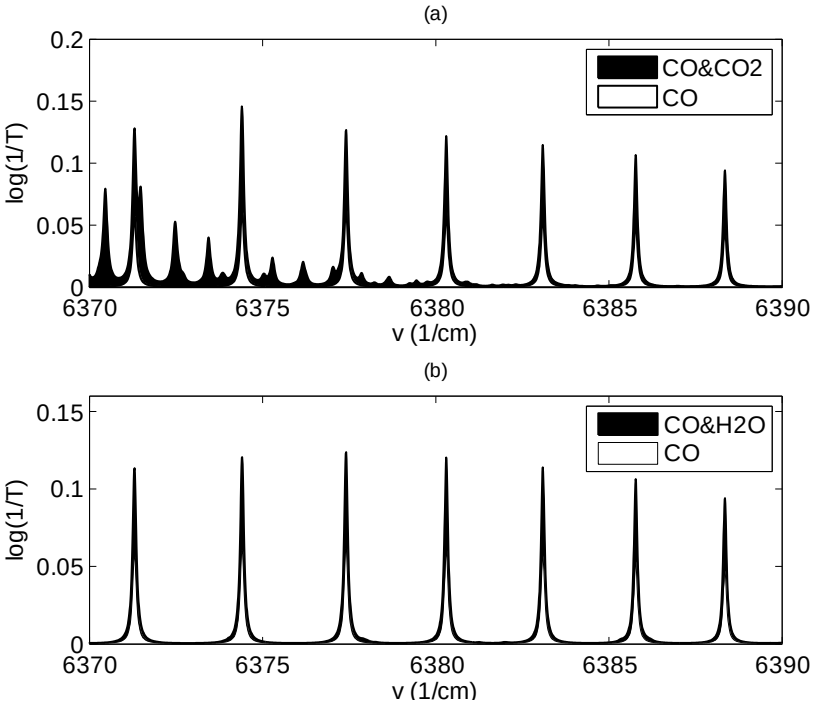
Metoda multiple line integrated jest przeznaczona do pozyskiwania lub/i analizy spektrogramów w celu poprawy stosunku sygnał-szum analizatora (Karpf & Rao 2009, Rao & Karpf 2011). Polega ona na uzależnieniu stężenia szukanej substancji od pola powierzchni nie jednej, a wielu linii absorpcyjnych. W tym celu zwykle konstruowana jest najpierw krzywa (krzywa kalibracyjna) wiążąca pole powierzchni wybranych linii z odpowiadającymi im stężeniami substancji. Podczas pomiarów służy ona do przeliczania pola powierzchni pod spektrogramem na szukane stężenie. W metodzie tej analizowany zakres spektralny jest zwykle z góry określony i obejmuje kilka sąsiadujących ze sobą linii spektralnych – jest więc ciągły. Nie jest wykluczone jednak wykorzystanie kilku linii nie leżących obok siebie – takie właśnie rozwiązanie jest omówione poniżej.

3. Środowisko badane

Problem, który skłonił autorów do poszukiwania niestandardowych metod analizy spektrogramów, wynika z potrzeby opracowania skutecznej metody diagnostyki procesów spalania i współspalania biomasy i paliw tradycyjnych. Związane jest to głównie z tym, że wykorzystywane paliwa mają niejednorodne parametry, co powoduje zmienność procesu, a więc i trudności w jego prawidłowym prowadzeniu. Konieczna staje się więc analiza składu gazów – począwszy od paliw gazowych, przez atmosferę panującą wewnątrz kotła, aż po gazy wylotowe. Z punktu widzenia bezpieczeństwa procesu bardzo istotne są pomiary składu mieszaniny gazów stanowiących paliwo, zwłaszcza jak jest nim gaz syntezowy powstały ze zgazowania biomasy. Szczególnie istotny w tym przypadku jest pomiar zawartości CO (Smolarz i in. 2012).

Wśród gazów, które dominują w składzie gazu powstałego wskutek zgazowania biomasy należy wymienić azot, parę wodną, tlenek i dwutlenek węgla, związki siarki. Główne (najsilniejsze) pasma absorpcji dla tych gazów przypadają na zakres średniej podczerwieni. Słabsze pasma pochłaniania można zaobserwować również dla zakresu 1500–1600 nm (oprócz azotu, który w tym zakresie nie wykazuje absorpcji) (Gilbert & Swann 2002). Ten właśnie zakres jest od pewnego czasu uważany za bardzo atrakcyjny do wykorzystania w pomiarach spektroskopowych ze względu na dużą dostępność pasywnych i aktywnych elementów optoelektronicznych o dobrych parametrach i stosunkowo niskich cenach. Jest to związane z rozwojem telekomunikacji światłowodowej, która wykorzystuje ten właśnie zakres widma (Lathdavong i in. 2011).

Widma CO, CO_2 oraz H_2O w zakresie 1500–1600 nm pokazane zostały na rys. 1. Zostały one wyznaczone na podstawie bazy danych HITRAN (Rothman i in. 1998) dla długości ścieżki 10 m, stężeń CO_2 i H_2O równych 10% ($[CO_2] = [H_2O] = 10\%$) oraz stężenia CO równego 2% ($[CO] = 2\%$) Są to wielkości odpowiadające warunkom przemysłowym spotykanym wewnątrz komory spalania, gdzie możliwe do osiągnięcia ścieżki pomiarowe mają długości ok. 10 m, a gazy występują w następujących ilościach: CO do 30% (przy współspalaniu biomasy), CO_2 oraz H_2O do 20% (Cięszczyk 2013, Smolarz i in. 2012).



Rys. 1. Widma absorpcyjne: a) CO i CO + CO_2, b) CO i CO + H_2O
Fig. 1. Absorption spectra of: a) CO and CO & CO_2,b) CO and CO & H_2O

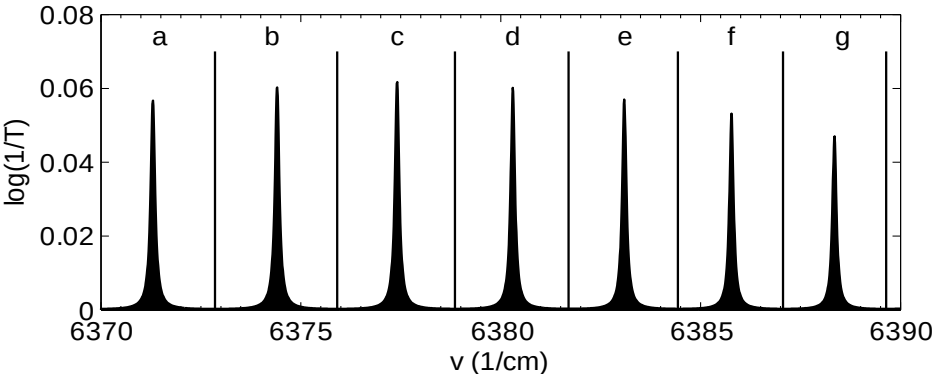
Przy analizie widma CO można zauważyć, że najsilniejsze linie absorpcyjne częściowo nakładają się na linie wody i dwutlenku węgla. Istnieje więc tu problem opisany wyżej. Problem ten opisywano i próbowano rozwiązywać w pracach (Wójcik i in. 2005, Lathdavong i in. 2011, Komada & Cieszczyk 2013).

Postanowiono więc sprawdzić możliwość wykorzystania metody multiple line integrated nie tylko do poprawy stosunku sygnał-szum, ale również minimalizowania wpływu czynników zakłócających. W tym celu poszukiwano takiego zestawu linii absorpcyjnych, dla których zastosowanie metody multiple line integrated da najwyższą wartość sygnału wyjściowego oraz wykaże się najmniejszym wpływem czynników zakłócających. Działania takie mają na celu optymalny wybór metody analizy do zastosowania w budowanym analizatorze stężenia CO w warstwie przyściennej kotła energetycznego.

4. Algorytm analizy spektrogramu

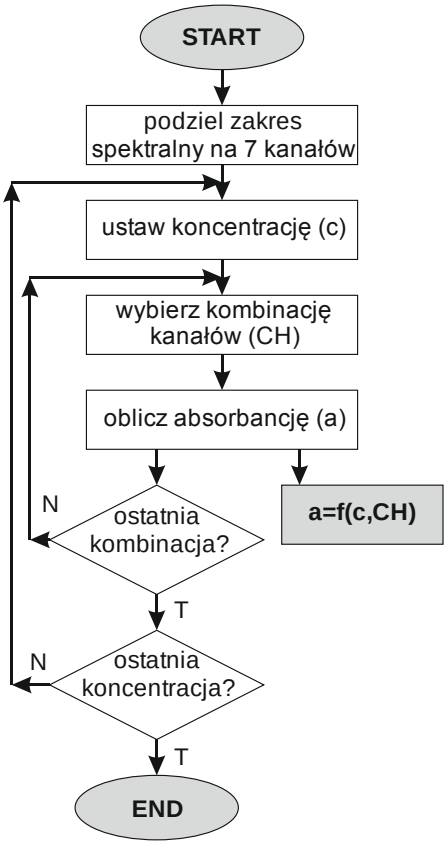
Wszystkie analizy zostały wykonane z wykorzystaniem bazy danych HITRAN (Rothman i in. 1998), z pomocą której wyznaczono widma absorpcyjne analizowanych gazów dla warunków istniejących we wnętrzu kotłów energetycznych (p = 1 atm, T = 1200 K).

Przyjęto, że analizie będzie podlegała tzw. gałąź R widma, która odpowiada krótszym długościom fal, gdyż wykazuje wyższe intensywności linii niż pasmo P. Pasmo R składa się z 22 linii (Gilbert & Swann 2002), spośród których dalszej analizie poddane zostały najsilniejsze z nich: od R5 do R11. Zakres widmowy został w związku z tym podzielony na 7 przedziałów (kanałów spektralnych) o równej szerokości, oznaczonych od a (dla R5) do g (dla R11). Przedstawia to rys. 2.



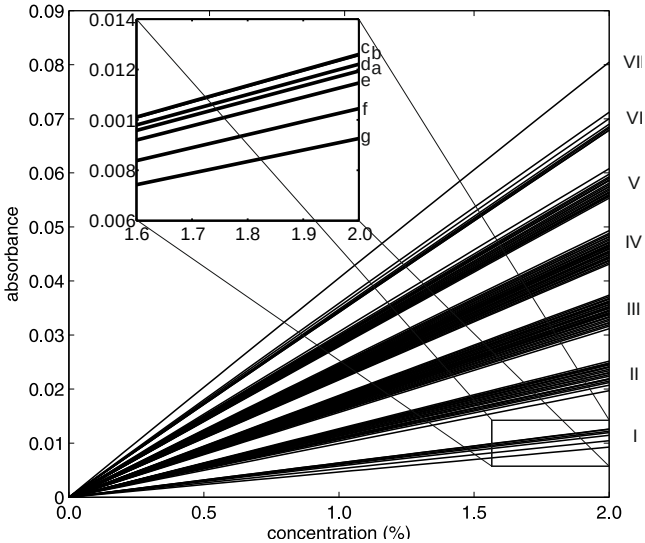
Rys. 2. Spektrogram dla tlenku węgla z podziałem na kanały
(a, b, ..., g – nazwy kanałów)
Fig. 2. Spectrogram for carbon monoxide divided into channels
(a, b, …, g – names of channels)

Zastosowanie metody multiple line integrated wymaga rozpoczęcia analizy od wyznaczenia krzywych kalibracyjnych dla różnej liczby analizowanych kanałów i różnego ich zestawu. W związku z tym przeprowadzono szereg symulacji zgodnie z algorytmem przedstawionym na rysunku 3.



Rys. 3. Algorytm wyznaczania krzywej kalibracyjnej
Fig. 3. The algorithm determining a calibration curve

Ponieważ analizowany spektrogram jest uzyskany w wyniku symulacji, więc pole pod krzywą było wyznaczane jako suma próbek w rozpatrywanym kanale. W badaniach zmieniano zawartość CO w zakresie od 0 do 2% ze skokiem 0,05%. Przykładowe krzywe kalibracyjne, w postaci funkcji liniowych od stężenia CO zostały przedstawione na rys. 4. Można zauważyć, że najwyższą czułością charakteryzuje się przypadek VII, w którym uwzględniono wszystkie kanały oraz kanał c przy analizie tylko jednej linii. Najmniejsza czułość przypada natomiast dla przypadku analizy pojedynczej linii – dotyczy to kanału c, b, d, a, e, f, g (kolejno od najwyższej do najniższej czułości).



Rys. 4. Krzywe kalibracyjne uzyskane przy zastosowaniu algorytmu z rys. 3 (a, b, ..., g – nazwy kanałów, I – kombinacja 1. z 7. kanałów, II – kombinacja 2. z 7. kanałów itd.)

Fig. 4. Calibration curves obtained after using the algorithm from Fig. 3 (a, b, ..., g – name of channels, I – combination 1 of 7 channels, II – combination 2 of 7 channels, etc.)

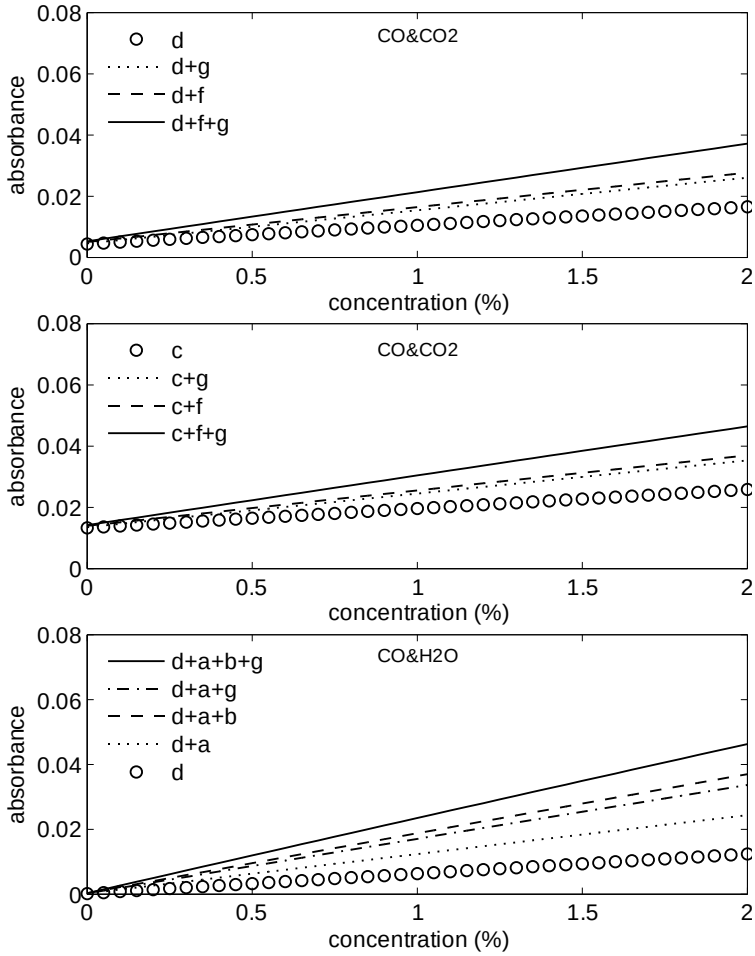
Drugą (zasadniczą) część badań stanowiła analiza spektrogramów dla przypadków, w których oprócz CO obecny jest CO_2 (przypadek 1) oraz H_2O (przypadek 2). Analizy prowadzono dla stężeń tych gazów równych 10%. Algorytm analizy był analogiczny jak przy wyznaczaniu krzywej kalibracyjnej.

Przykładowe, charakterystyczne wyniki otrzymanej zależności pola pod krzywą od stężenia CO dla niezerowych stężeń CO_2 lub H_2O przedstawia rys. 5.

Dla przypadków z pojedynczymi kanałami można określić te, na które duży wpływ ma CO_2 i/lub H_2O. CO_2 ma największy wpływ na kanały a, b i c, zaś H_2O na f, c, e. Kanał g nie ulega w ogóle zakłóceniom. Ma on jednak najmniejszą czułość na zmiany CO.

Uzyskane zależności pozwoliły następnie na wyznaczenie błędów wynikających z zakłócania pomiaru CO przez obecność w mieszaninie CO_2 oraz H_2O. Dla lepszego zobrazowania zależności błędów od anali-

zowanego zestawu kanałów przedstawiono to w tabelach 1 i 2. W tabelach przez a_i i b_i oznaczono parametry opisujące proste będące zależnością absorbancji od stężenia CO dla odpowiednich zestawów kanałów (absorbancja = $a_i \cdot [CO]+b_i$).



Rys. 5. Przykładowe wyniki analizy zawartości CO przy obecności CO_2 oraz H_2O metodą multiple line integrated

Fig. 5. Analysis results examples of determining CO concentration with CO_2 and H_2O by multiple line integrated method

Tabela 1. Wpływ zestawu analizowanych widm (CH) na błąd wyznaczania CO przy obecności CO_2
Table 1. The impact of the set of analysed spectral channels on the errors in analysis resulting from the presence of spectra CO_2 in the spectrogram

CH	$[CO_2]$ = 0%		$[CO_2]$ = 10%		błąd względny (%) dla koncentracji CO		
	a_1	b_1	a_2	b_2	0,05%	1%	2%
c	0,630	0,003	0,628	1,330	4203,2	210,6	104,7
c,f	1,152	0,006	1,150	1,400	2411,7	121,1	60,1
c,g	1,093	0,005	1,091	1,355	2462,5	123,6	61,3
c,f,g	1,615	0,007	1,613	1,425	1747,3	87,9	43,5
d	0,610	0,003	0,609	0,440	1422,6	71,7	35,4
d,f	1,133	0,005	1,132	0,510	882,1	44,7	21,9
d,g	1,074	0,005	1,072	0,465	849,4	43,0	21,1
d,f,g	1,596	0,007	1,595	0,535	653,3	33,2	16,2
g	0,463	0,002	0,463	0,025	93,6	5,2	2,3
g,e	1,036	0,005	1,036	0,203	374,8	19,3	9,3
g,f	0,985	0,004	0,985	0,095	176,7	9,4	4,4
g,e,f	1,558	0,007	1,558	0,272	333,1	17,2	8,3

Najwyższy wpływ na wyniki pomiarów obserwuje się (czego należało się spodziewać) dla analizy pojedynczego kanału spektralnego. Na przykład dla linii absorpcyjnej R7 (kanał c) błąd oceny zawartości CO przekracza 4200% dla stężenia CO 0,05% i CO_2 10%. Można zauważyć, że najmniejszy wpływ obecności CO_2 uzyskuje się dla przypadku, w którym analizie podlegają linie absorpcyjne CO: g, g+f. Drugi z przypadków zapewnia silniejszy sygnał niż w przypadku pierwszym, a przy tym obserwuje się porównywalne czułości i błędy.

Tabela 2. Wpływ zestawu analizowanych widm na błąd wyznaczania CO przy obecności H_2O
Table 2. The impact of the set of analysed spectral channels on the errors in analysis resulting from the presence of spectra H_2O in the spectrogram

CH	$[H_2O]$ = 0%		$[H_2O]$ = 10%		błąd względny (%) dla koncentracji CO		
	a_1	b_1	a_2	b_2	0,05%	1%	2%
c	0,630	0,003	0,630	0,059	166,7	9,0	4,1
c,b	1,258	0,007	1,093	0,064	93,4	5,4	2,3
c,g	1,093	0,005	1,258	0,071	99,5	5,6	2,4
c,a,b,d,g	2,928	0,014	1,615	0,119	51,7	3,3	1,3
c,a,b,d,f,g	3,501	0,017	2,928	0,102	52,4	3,3	1,3
c,f,g	1,615	0,007	3,501	0,123	130,4	7,1	3,2
d	0,610	0,003	0,611	0,021	49,6	3,2	1,2
d,a	1,208	0,006	1,208	0,026	25,0	1,9	0,6
d,a,b	1,835	0,009	1,671	0,031	23,3	1,9	0,6
d,a,g	1,671	0,008	1,835	0,038	20,3	1,7	0,5
d,a,b,g	2,298	0,011	2,298	0,044	20,2	1,7	0,5
g	0,463	0,002	0,463	0,005	8,0	1,0	0,2
g,a	1,060	0,005	1,060	0,011	3,4	0,8	0,1
g,a,b	1,688	0,008	1,688	0,023	9,5	1,1	0,2

Wnioski

W niniejszej pracy przeanalizowano możliwość wykorzystania metody multiple line integrated do analizy spektrogramu. Posłużyła ona do minimalizacji wpływu na wynik pomiarów zakłóceń, których źródłem są widma gazów obecnych w mieszaninie gazu. Badania symulacyjne przeprowadzono dla widma z jakim można spotkać się przy ocenie składu gazu syntezowego poddawanego spalaniu. Z przeprowadzonych badań symulacyjnych wynika, że największy wpływ na wynik pomiarów ma obecność CO_2, gdy stężenia CO wyznaczane są z analizy kanału a.

Metoda multiple line intergated najskuteczniej ogranicza wpływ:

- CO_2 dla analizy kanałów d wraz z e, f, g lub e wraz z f i g,
- H_2O dla analizy kanałów e wraz z g, b, a lub f wraz z a, b, d, g.

W stosunku do pomiarów z wykorzystaniem tylko jednej linii absorpcyjnej CO obserwuje się obniżenie błędów z wartości 35% dla linii R7 na wartość 16% dla kombinacji kanałów d wraz z e, f, g. Świadczy to więc to tym, że zaproponowana metoda multiple line integrated może być z powodzeniem stosowana do analizy gazu syntezowego. Badania przeprowadzono przy stosunkowo niewielkiej, jak na gaz syntezowy, zawartości CO. Znacznemu udziałowi tego gazu (rzędu 30%) w mieszaninie (co jest charakterystyczne dla gazu syntezowego) będą więc towarzyszyć znacznie niższe wartości błędów. Potwierdzono tym samym możliwość analizy spektrogramu wybraną metodą i uzyskanie polepszenia charakterystyki urządzenia pomiarowego, które je stosuje.

Literatura

1. Innami, Y., Murata, A., Yuki, Y., Yoshimura, E. (2011). *Real-time CO Measurement in a Coal Fired Boiler with a TDLS Analyzer*. Proc. of SICE Annual Conference, 92–96.
2. Wójcik, W., Komada, P. Cięszczyk, S., Firago, V.A. (2005). *ECTL application for carbon monoxide measurements.* Proc. of SPIE, 5958, 595837, doi:10.1117/12.622921
3. Bielecki, Z. et al. (2012). Sensors and systems for the detection of explosive devices – an overview. *Metrology and Measurement Systems, vol. 19, no. 1,* 3–28.
4. Cięszczyk, S. (2013). *A* multi-band integrated virtual calibration – inversion method for open path FTIR spectrometry. *Metrology and Measurement Systems, vol. 20, nr 2,* 287–298.
5. Lathdavong, L., Jie Shao, Kluczynski, P., Lundqvist, S., Axner, O. (2011). Methodology for detection of carbon monoxide in hot, humid media by telecommunication distributed feedback laser-based tunable diode laser absorption spectrometry. *Appl. Opt., 50,* 2531–2550.
6. Gilbert, S.L., Swann, W.C. (2002). *Carbon Monoxide Absorption References for 1560 nm to 1630 nm Wavelength Calibration SRM 2514 ($^{12}C^{16}O$) and SRM 2515 ($^{13}C^{16}O$).* National Institute of Standards and Technology Special Publication, 260–146.
7. Smolarz, A., Ballester, J., Garcia-Armingol, T. (2013). Chemiluminescence-based sensing of flame stoichiometry: Influence of the measurement method, *Measurement, vol. 46, nr 9,* 3084–3097.

8. Komada, P., Cieszczyk, S. (2013). Application of Multiple Line Integrated Spectroscopy on CO Concentration Measurement, *Elektronika I Elektrotechnika, vol. 19, no. 9,* 46–49.
9. Karpf, A., Rao, G.N. (2009). Enhanced sensitivity for the detection of trace gases using multiple line integrated absorption spectroscopy, *Appl. Opt., vol. 48, no. 27,* 5061–5066.
10. Rao, G.N., Karpf, A. (2011). Extremely sensitive detection of NO_2 employing off-axis integrated cavity output spectroscopy coupled with multiple-line integrated absorption spectroscopy, *Appl. Opt., vol. 50,* 1915–1924.
11. Kruczek, H. (2002). Przydatność pomiaru warstwy przyściennej do oceny stopnia zagrożenia korozją wysokotemperaturową (niskotlenową). *Energetyka, no. 7,* 419–427.
12. Smolarz, A., Kotyra, A., Wójcik, W., Ballester, J. (2012). Advanced diagnostics of industrial pulverized coal burner using optical methods and artificial intelligence. *Experimental Thermal And Fluid Science, vol. 43,* nr SI, 82–89.
13. Rothman, L.S. et al. (1998). The HITRAN molecular spectroscopic database and Hawks (HITRAN atmospheric workstation): 1996 Edition, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf., no. 60,* 665–710.

Optical method for biomass syngas monitoring

Abstract

One of the methods of increasing the overall biomass share in the electricity and heat production is its gasification and subsequent co-combustion of the obtained syngas in conventional power boilers. The process of biomass gasification is relatively well controlled and understood. It does not change the fact that the syngas composition depends on many process factors, as well as the composition of the charge batch. Unfortunately, it means that the obtained product is not homogeneous in time. Consequently, the use of such fuel for electricity production may present a number of problems from the control point of view. Therefore, both during the syngas production and the co-firing process, it is advisable to use information on the composition of produced syngas, or at least its main components. It is possible to use optical methods, which are an interesting alternative to classical methods, even despite unfavorable measurement conditions.

The article presents selected optical method for the synthesis gas monitoring. The results of simulation studies are presented, confirming the possibility of determining the concentration of interesting components in the syngas mixture.

Słowa kluczowe: spektroskopia, gaz syntezowy, diagnostyka
Keywords: spectroscopy, synthesis gas, diagnostics

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 284–293

Ocena efektu ekologicznego wynikającego z zastosowania kolektorów słonecznych

Mirosław Żukowski
Politechnika Białostocka

1. Wprowadzenie

Jednym ze sposobów prowadzących do ograniczenia szkodliwego oddziaływania na środowisko i jednocześnie poprawy poziomu bezpieczeństwa energetycznego jest szersze wykorzystanie alternatywnych źródeł energii. Tego typu działanie jest uważane za priorytetowe w polityce energetycznej krajów Unii Europejskiej. Zgodnie z pakietem klimatycznym, składającym się z czterech dyrektyw (2009/28/WE, 2009/29/WE, 2009/31/WE, 2009/406/WE 2009), do 2020 roku w państwach UE powinna nastąpić redukcja emisji gazów cieplarnianych o 20%, w stosunku do poziomu emisji z 1990 r., oraz udziału energii produkowanej z odnawialnych źródeł energii (OZE) powinien wynosić również 20%. W przypadku Polski wskaźniki te prawdopodobnie nie zostaną osiągnięte. Planuje się, że udziału OZE w ostatecznym zużyciu energii wzrośnie do poziomu 15% w 2020 roku, a dopiero do 20% w roku 2030 (PEP2030 2010). Między innymi powszechniejsze zastosowanie termicznych kolektorów słonecznych może przyczynić się do spełnienia powyższych zobowiązań i planów.

W artykule rozpatruje się zagadnienie związane z redukcją ilości zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery wynikającej ze zmniejszenia zapotrzebowania na ciepło służące do przygotowania ciepłej wody użytkowej. Uzysk energetyczny został określony na podstawie własnych badań doświadczalnych pilotażowego systemu solarnego wspomagającego podgrzew c.w.u. w budynkach wielorodzinnych, który został opisany w dalszej części pracy.

W związku z ciągle toczącą się dyskusją na temat wpływu działalności gospodarczej człowieka na zmiany klimatyczne pojawia się w literaturze coraz większa liczba raportów z prac dotyczących wpływu systemów OZE na środowisko. Dlatego też w niniejszej pracy ograniczono się jedynie do zaprezentowania najnowszych publikacji.

Ardente i in. (2005) zajmowali się oceną oddziaływania na środowisko pojedynczego kolektora słonecznego zintegrowanego z zasobnikiem, który służył do ogrzewania wody użytkowej. Analizę teoretyczną wykonano dla warunków klimatycznych miasta Palermo (Włochy). Uzysk energetyczny urządzenia podany przez producenta wynosił 6.2 GJ w okresie rocznym. Zaś roczne ograniczenie emisji CO_2, w stosunku do kotła opalanego gazem ziemnym, oceniono na 407kg.

Energetyczne, ekonomiczne i środowiskowe aspekty stosowania kolektorów słonecznych w Stanach Zjednoczonych analizowali Hang, Qu i Zhao (2012). Autorzy stwierdzili, że tego rodzaju urządzenia stają się coraz bardziej popularniejsze. W 2011 roku solarne systemy podgrzewu c.w.u. były zamontowane w ponad 1.5 mln domów jednorodzinnych w USA, których moc wynosiła 158MW. Przeprowadzono analizę teoretyczną tego rodzaju instalacji pracującej w warunkach klimatycznych trzech miast: Los Angeles, Atlanta i Chicago. Użyto oprogramowania do symulacji energetycznych budynków TRNSYS. Okazało się, że okres zwrotu, liczony metodą szacowania kosztu cyklu życia (LCC), był dosyć krótki i wahał się w granicach od 4 do 13 lat w zależności od lokalizacji oraz typu zastosowanych kolektorów. Zaś tak zwany ślad węglowy (ang. carbon footprint) przypadający na jedną osobę oszacowano na 150kg do 1100kg w ciągu roku.

Bessa i Prado (2015) stwierdzili, że w sytuacji zmian klimatycznych należy poszukiwać rozwiązań technologicznych, które charakteryzują się jak najmniejszym oddziaływaniem na środowisko. Jako jedno z najlepszych rozwiązań uważają solarne systemy podgrzewu wody. Autorzy przeprowadzili analizę możliwości redukcji emisji dwutlenku węgla wynikającej z zastosowania paneli słonecznych w miejsce podgrzewaczy elektrycznych powszechnie do tej pory stosowanych w Brazylii. W wyniku obliczeń teoretycznych oszacowano, że w zależności od warunków nasłonecznienia można ograniczyć roczną emisję CO_2 z jednej

instalacji w granicach od 12kg (7 strefa klimatyczna) do około 41kg (1 strefa klimatyczna).

Ocenę systemu solarnego służącego do podgrzewu c.w.u. zasilającego osiedle mieszkaniowe składające się z 14 wieżowców zlokalizowane w Korei Południowej wykonał Yoo (2015). Trzyletnie wyniki badań doświadczalnych pokazały, że planowane zyski energii są o 52% mniejsze od wcześniej zakładanych. System solarny, który składał się z 672 kolektorów o łącznej powierzchni 1706m^2, dostarczył 2401GJ energii w 2011r., 2168GJ w 2012r. i tylko 1794GJ w roku 2013. Pomimo tego okres zwrotu inwestycji został oceniony na maksymalnie 12 lat, przy optymistycznie zakładanych w projekcie 5 latach. Bilans energii rozpatrywanego systemu nie został sporządzony zbyt dokładnie, ponieważ nie uwzględniono zużycia prądu elektrycznego do napędu pomp obiegowych oraz strat ciepła z przewodów i zasobników. Autor analizy oszacował, że solarny układ podgrzewu c.w.u. pozwolił na roczną redukcję 186.3 ton CO_2 w porównaniu do przypadku, gdyby instalacja zasilana była z kotłowni olejowej.

Ogólna charakterystyka wpływu technologii słonecznych służących do produkcji energii na bezpieczeństwo, zdrowie lokalnych mieszkańców i środowisko została zaprezentowana przez Amana i in. (2015). W artykule przedstawiono wiele pozytywów związanych z utylizacją energii słonecznej. Zauważono również pewne nieprawidłowości i negatywne aspekty, które pojawiają się na etapie produkcji, a później utylizacji urządzeń służących do konwersji promieniowania słonecznego na ciepło i w szczególności energię elektryczną. Autorzy zaproponowali jedenaście postulatów, które skierowali do producentów tych urządzeń w celu optymalizacji procesu ich wytwarzania i minimalizacji kosztów recyklingu.

Na podstawie szerokiego przeglądu literatury, której niewielki fragment zaprezentowano powyżej, należy stwierdzić, że podjęty w artykule temat jest aktualny i wart szerszego rozwijania, przy uwzględnieniu lokalnych uwarunkowań i specyfiki klimatu.

2. Opis obiektu badań

Analizowany w niniejszym artykule system solarny został wykonany w ramach projektu pod nazwą „Poprawa efektywności energetycz-

nej infrastruktury Politechniki Białostockiej z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii". Przedsięwzięcie było dofinansowane ze środków Unii Europejskiej w ramach Regionalnego Program Operacyjny Województwa Podlaskiego – działanie V. Rozwój infrastruktury ochrony środowiska.

System wspomagania podgrzewu wody użytkowej składa się z dwóch połączonych równolegle prawie identycznych układów kolektorów słonecznych. Zamontowano je na dachu Hotelu Asystenta Politechniki Białostockiej. Pierwsza instalacja składa się z 21 kolektorów próżniowych o łącznej powierzchni brutto ponad 74m^2 a druga z 35 kolektorów płaskich o łącznej powierzchni brutto około 72m^2. W piwnicy budynku umieszczono osiem zasobników ciepła o pojemności 1000l każdy.

System akwizycji wyników pomiaru odczytuje dane z 14 liczników ciepła obsługujących każdą sekcje kolektorów połączonych szeregowo, 2 liczników które dokonują pomiaru ilości konwertowanej energii oddzielnie dla każdego układu kolektorów i licznika zbiorczego umiejscowionego na zasilaniu instalacji c.w.u. Dodatkowo odbywa się pomiar temperatury w 42 wybranych punktach instalacji solarnej oraz dokonywane są odczyty z cztery mierników zużycie prądu przez pompy solarne i obiegowe.

Podstawowe parametry powietrza zewnętrznego, takie jak: temperatura, prędkość i kierunek wiatru oraz wilgotność, a także natężenia promieniowania słonecznego padającego na płaszczyznę poziomą i ustawioną pod kątem 45 stopni rejestrowane jest przez stację meteo zainstalowaną w pobliżu kolektorów.

3. Obliczenie redukcji emisji substancji wprowadzanych do powietrza

Zmniejszenie zużycia energii na podgrzew ciepłej wody użytkowej ΔE_{cwu}, jako rezultat działania kolektorów słonecznych, przy uwzględnieniu strat ciepła związanych z cyrkulacją wody w układzie solarnym i akumulacją podgrzanej wody w zasobnikach, zostało określone na podstawie wskazań liczników energii cieplnej. Uwzględniono również roczne zużycie prądu E_p wynikające z pracy dwóch pomp solarnych (1.39GJ) i dwóch pomp cyrkulacyjnych (1.49GJ) na podstawie wskazań rejestratorów energii elektrycznej.

Aby obliczyć redukcję emisji substancji wprowadzanych do powietrza ΔP_{emis}, należy w pierwszej kolejności obliczyć ilość energii, która jest wyprodukowana w źródle ciepła ΔE_{zc} stosując zaproponowaną przez autora zależność (1). W prezentowanej analizie obiektem zużywającym energię jest budynek wielorodzinny, który jest zasilany w ciepło z miejskiej sieci ciepłowniczej. Zatem należy uwzględnić sprawność kotłów w elektrociepłowni, straty ciepła w sieci ciepłowniczej oraz sprawność transformacji energii w węźle cieplnym, a także sprawność regulacji.

$$\Delta E_{zc} = \frac{\Delta E_{cwu} \cdot \eta_c \cdot \eta_{ak} - \frac{\sum_{i=1}^{4} E_{p,i}}{\eta_{el}}}{\eta_{syst}}, \tag{1}$$

gdzie:

η_c – sprawność cyrkulacji wody podgrzanej w kolektorach słonecznych (η_c = 0.98) [-],

η_{ak} – sprawność akumulacji i transportu wody podgrzanej w kolektorach słonecznych (η_{ak} = 0.97) [-],

η_{el} – średnia sprawność wytwarzania energii elektrycznej w Polsce przyjęta za (Bartnik 2014) (η_{el} = 0.31) [-],

$\eta_{syst} = \eta_k \cdot \eta_{sc} \cdot \eta_{wc} \cdot \eta_r$,

η_k – średnioroczna sprawność kotłów w elektrociepłowni (η_k = 0.78) [-],

η_{sc} – sprawność transportu ciepła (η_{sc} = 0.9) [-],

η_{wc} – sprawność transformacji ciepła w węźle cieplnym (η_{wc} = 0.92) [-],

η_r – sprawność regulacji (η_r = 0.95) [-].

Ilość energii wyprodukowana przez system kolektorów słonecznych w okresie rocznym ΔE_{cwu}, w rozbiciu na poszczególne miesiące prezentuje wykres na rys. 1. Sumaryczna wartość ΔE_{cwu} wynosiła 230,61GJ.

Jak można zauważyć uzysk energetyczny w okresie czterech najzimniejszych miesięcy w roku (listopad – luty) stanowił zaledwie 7.6%. Wynika to przede wszystkim z małego natężenia promieniowania słonecznego oraz niskiej temperatury zewnętrznej wpływającej na zwiększenie strat ciepła z kolektorów do otoczenia. Najwięcej energii zostało dostarczone do instalacji w sierpniu. Było to spowodowane przede

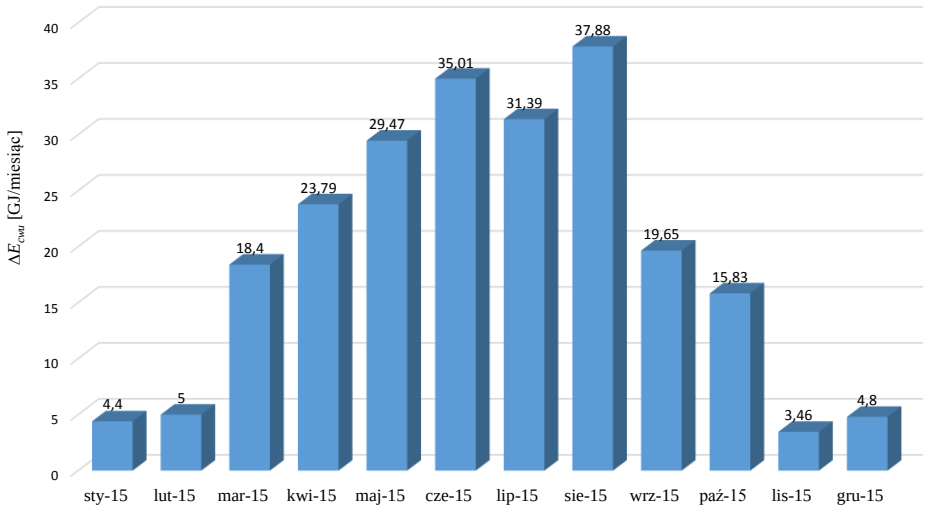
wszystkim brakiem zachmurzenia i falą upałów panującą w tym miesiącu.

Po uwzględnieniu wszystkich sprawności wartość ΔE_{zc}, obliczona z równania (1), wynosi 342.15GJ w ciągu roku.

Zmniejszenie rocznej emisji zanieczyszczeń emitowanych do powietrza ΔP_{em}, będącej skutkiem spalania może być określone przy wykorzystaniu następującego ogólnego wzoru zamieszczonego w (EMEP/EEA, 2013):

$$\Delta P_{em} = \Delta E_{zc} \cdot PF_{em}, \tag{2}$$

gdzie PF_{em} – współczynnik emisji zanieczyszczeń wprowadzanych do powietrza [g/GJ].



Rys. 1. Miesięczny uzysk energetyczny z systemu kolektorów słonecznych
Fig. 1. Monthly energy gain from the solar domestic hot water system

Wskaźniki emisji PF_{em} zastosowane do obliczenia wielkości uwolnień do powietrza substancji takich jak CO, SO_x, NO_x, niemetanowe lotne związki organiczne (NMVOC), całkowity pył zawieszony (TSP), PM10, PM2.5 dla obiektów jakimi są elektrociepłownie przyjęto zgodnie z wytycznymi Europejskiej Agencji Środowiska (EMEP/EEA, 2013). Zaś współczynniki emisji tak zwanych gazów cieplarnianych CO_2, CH_4

określono na podstawie danych zawartych w (Gómez i in. 2006). Wartości PF_{em} oraz ΔP_{em} zamieszczono w Tabeli 1.

Aby roczna redukcja emisji zanieczyszczeń wprowadzanych do powietrza, wynikająca z pracy rozpatrywanego systemu solarnego, mogła być wykorzystana w praktyce przez osoby sporządzające podobne analizy postanowiono wprowadzić wskaźnik ΔP_j. Wartość tego wskaźnika (Tabela 1) obliczono dzieląc ΔP_{em} przez powierzchnię brutto kolektorów słonecznych, która wynosi 146m^2.

Tabela 1. Wyniki obliczeń zmniejszenia rocznej emisji zanieczyszczeń wprowadzanych do powietrza
Table 1. The reduction of annual emissions of pollutants released into the air

Rodzaj zanieczyszczenia	PF_{em} [g/GJ]	ΔP_{em} [g/rok]	ΔP_j [g/(m^{2}rok)]
NO_x	209	71509	490
CO	8.7	2977	20
NMVOC	1.0	342	2
SO_x	820	280561	1922
TSP	11.4	3900	27
PM10	7.7	2635	18
PM2.5	3.4	1163	8
CO_2	98300	33633139	230364
CH_4	1.0	342	2

W przypadku szacowania redukcji emisji SO_x i pyłu celowo nie zostały uwzględnione sprawności instalacji odsiarczania i odpylania spalin, ponieważ mogą się znacznie różnić w zależności od przyjętej technologii. Zatem wykonując podobnego typu analizy, w oparciu o wyżej przedstawione wskaźniki ΔP_j (Tabela 1), należy uzyskane wyniki przemnożyć przez sprawność instalacji oczyszczania spalin.

4. Podsumowanie i wnioski

Artykuł prezentuje analizę efektu ekologicznego, który jest rezultatem pracy dużego sytemu kolektorów słonecznych wspomagających instalację przygotowania ciepłej wody użytkowej. Bazując na współczynnikach emisji zanieczyszczeń zalecanych przez Europejską Agencję Środowiska

oraz uzyskowi energetycznemu z badanego systemu solarnego określono zmniejszenie ilości zanieczyszczeń uwalnianych do powietrza.

Zaproponowano nowe wskaźniki ΔP_j (Tabela 1), które umożliwiają dokonanie oszacowania efektu ekologicznego na podstawie jedynie znajomości wartości powierzchni brutto paneli słonecznych. Należy jednak nadmienić, że ze względu na różny poziom nasłonecznienia, są one właściwe dla warunków klimatycznych zbliżonych do tych, które panują w Polsce.

Analizując efekt ekologiczny w ujęciu kompleksowym należy zwrócić uwagę na dwa wymienione poniżej bardzo ważne, a zarazem niezbyt korzystne aspekty. W obiektach wytwarzających przede wszystkim energię elektryczną, takich jak np. elektrociepłownie, brane pod uwagę w prezentowanej analizie, ciepło jest traktowane jako „produkt odpadowy" i w okresie letnim przeważnie powstaje problem z jego utylizacją. Niestety w tym okresie ilość energii konwertowana przez kolektory słoneczne jest największa, co dodatkowo redukuje zapotrzebowanie na ciepło sieciowe. Wpływa to negatywnie na sprawność elektrociepłowni. Po drugie, uzysk energetyczny kolektorów słonecznych jest bardzo mały w okresie zimowym. W tym czasie poziom zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego jest największy ze względu na konieczność ogrzewania budynków.

Artykuł napisano w ramach realizacji pracy statutowej Katedry Ciepłownictwa, Ogrzewnictwa i Wentylacji Politechniki Białostockiej nr S/WBiIS/4/2014.

Literatura

1. 2009/28/WE (2009). Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych.
2. 2009/29/WE (2009). Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady w celu usprawnienia i rozszerzenia wspólnotowego systemu handlu uprawnieniami do emisji gazów cieplarnianych.
3. 2009/31/WE (2009). Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie geologicznego składowania dwutlenku węgla.
4. 2009/406/WE (2009). Decyzja Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie wysiłków podjętych przez państwa członkowskie, zmierzających do zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych.

5. Aman, M.M., Solangi, K.H., Hossain, M.S., Badarudin, A., Jasmon, G.B., Mokhlis, H., Bakar, A.H.A., Kazi, S.N. (2015). A review of Safety, Health and Environmental (SHE) issues of solar energy system. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 41*, 1190–1204.
6. Ardente, F., Beccali, G., Cellura, M., Brano, V.L. (2005). Life cycle assessment of a solar thermal collector: sensitivity analysis, energy and environmental balances. *Renewable Energy, 30*, 109–130.
7. Bartnik, R. (2014) Problemy przed jakimi stoi polska energetyka. *XVII Konferencja Innowacje w Zarządzaniu i Inżynierii Produkcji*, Zakopane 23-25 lutego 2014.
8. Bessa, V.M.T., Prado, R.T.A. (2015). Reduction of carbon dioxide emissions by solar water heating systems and passive technologies in social housing. *Energy Policy, 83*, 138–150.
9. EMEP/EEA (2013). *Air pollutant emission inventory guidebook*. European Environment Agency, Publications Office of the European Union, Luxembourg.
10. Gómez D.R. et al. (2006). *Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*. Volume 2: Energy, Chapter 2 Stationary combustion. Institute for Global Environmental Strategies. Hayama, Kanagawa, Japan.
11. Hang, Y., Qu, M., Zhao, F. (2012). Economic and environmental life cycle analysis of solar hot water systems in the United States. *Energy and Buildings, 45*, 181–188.
12. PEP2030 (2010). *Polityka Energetyczna Polski do roku 2030*. Załącznik do uchwały nr 157/2010 Rady Ministrów.
13. Yoo, J.-H. (2015). Evaluation of solar hot water heating system applications to high-rise multi-family housing complex based on three years of system operation. *Energy and Buildings, 101*, 54–63.

Assessment of the environmental effects resulting from the use of solar collectors

Abstract

Climate and energy package is a set of rules designed by member states of European Union to combat climate change. According to these directives the greenhouse gas emissions should be reduced by 20% and the share of energy produced from renewable sources should simultaneously be increased by the same percentage.

The use of solar collectors can both improve energy security and reduce the environmental impact caused by the thermal energy industry.

An ability to reduce the pollutants, which can be achieved using devices for converting solar radiation into the heat, was determined in this paper.

The environmental effect, discussed in the present work, is caused by reducing the demand for domestic water heating. This effect results from the application of thermal solar collectors.

The amount of pollutants that are released into the air, emitted from combustion of fuels, was estimated on the basis of the annual energy gain from the solar radiation and emission factors of the selected pollutants recommended by the European Environment Agency (EEA). Net gain of energy from solar panels was determined on the basis of experimental data.

The object of the study was the solar domestic hot water (SDHW) system located on the roof of the Hotel for the staff of Bialystok University of Technology (Poland). Experimental studies were carried out under the project financed by the Regional Operational Program of Podlasie Province – stage 1.1 named "Study of the effectiveness of active and passive methods to improve the energy efficiency of infrastructure supported by renewable energy sources". The construction of the research object was the target of the stage – 5.2 named "Improving the energy efficiency of Bialystok University of Technology infrastructure by use of renewable energy sources" (V. Development of environmental protection infrastructure").

The system consists of two parallel-connected installations. The first includes 21 tube collectors with a total gross area of more than 74 m^2. The second unit consists of 35 flat plate collectors with a total gross area of about 72 m^2. Eight storage tanks with the capacity of 1000 liters each were placed in the basement of the Hotel. The monitoring system was used to record the installation parameters during its operation. It consists of 17 heat meters, 4 electricity recorders, and 42 platinum resistance temperature sensors. The weather station that captures the basic parameters of outside air and insolation is located near the solar collectors. As a result of studies, it was found that the solar system produced 230.61 GJ heat energy throughout the year.

The equation necessary to determine an equivalent amount of energy that is produced in a power plant was presented in this paper. Subsequently, the value of a possible reduction of selected pollutant emissions, which are released into the air, was calculated. Moreover, ΔP_j coefficients were proposed for determination of the emissions reduction related to 1 m^2 gross area of a solar panel.

The main conclusions from the assessment of the impact of applying SDHW system to reduce the air pollution in the urban area were presented at the end of the paper.

Słowa kluczowe: kolektory słoneczne, solarny system podgrzewu wody użytkowej, odnawialne źródła energii, zanieczyszczenia powietrza, pakiet klimatyczno-energetyczny

Keywords: solar collectors, solar domestic hot water system, renewable energy sources, air pollutants, climate and energy package

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 294–308

Aerozole pochodzenia bakteryjnego w pomieszczeniach roboczych zakładu gospodarki odpadami

Marcin Cyprowski, Agata Stobnicka, Rafał Górny, Małgorzata Gołofit-Szymczak, Anna Ławniczek-Wałczyk
Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy,

1. Wprowadzenie

Według Europejskiej Agencji Środowiska przewiduje się, że do roku 2020 ilość odpadów komunalnych wzrośnie o 25%. Ocenia się ponadto, że wzrost ten będzie większy w nowo przyjętych państwach Unii Europejskiej, do których zalicza się również Polska, co spowodowane jest głównie rozwojem gospodarki i zmianami w modelu konsumpcji (EEA Briefing 2008). W związku z prognozowanymi zmianami, Unia Europejska przyjęła dyrektywę 2008/98/WE, będącą kluczowym aktem prawa UE w dziedzinie gospodarki odpadami. Jednym z głównych jej zadań jest dążenie do stworzenia „społeczeństwa recyklingu", którego celem będzie „unikanie wytwarzania odpadów oraz wykorzystywanie odpadów jako zasobów" (Dyrektywa, 2008).

Poczynione kroki prawne spowodowały, iż w ostatnich latach w Polsce co raz intensywniej tworzone są nowe zakłady, mające na celu odzysk odpadów. Powstające nowoczesne instalacje często stanowią kompilację różnych sposobów zagospodarowania odpadów, w których skład wchodzą m.in. linie sortownicze, kompostownie odpadów biodegradowalnych jak również miejsca składowania tzw. balastu. Zważywszy, że nie wszystkie procesy technologiczne mogą być zautomatyzowane, konieczne jest zatrudnianie nowych osób wykonujących prace związane z zagospodarowaniem odpadów. Złożony i zmienny skład jakościowy odpadów komunalnych ma

wpływ na zagrożenia zawodowe (fizyczne, chemiczne oraz biologiczne) występujące w środowisku takiej pracy. Między innymi odpady są źródłem pyłu organicznego, który jest nośnikiem szkodliwych czynników biologicznych (SCB), w tym bakterii, grzybów i ich toksyn (Rylander & Jacobs 1994). Szacuje się, że w sektorze zagospodarowania odpadów komunalnych w Polsce zatrudnionych jest ponad 13 tys. pracowników, w tym ok. 7 tys. w warunkach narażenia zawodowego na SCB.

Dotychczasowe dane pokazują, że na stanowiskach pracy w trakcie długiego procesu zagospodarowania odpadów komunalnych można było zidentyfikować ponad 200 różnych gatunków bakterii i grzybów (Szadkowska 2007), w tym patogennych dla człowieka, które są zaklasyfikowane do 2. lub 3. grupy zagrożenia według rozporządzenia Ministra Zdrowia z 2005 r. (Rozporządzenie 2005). Można tu wymienić przede wszystkim bakterie pochodzenia kałowego z rodziny *Enterobacteriaceae* lub z rodzaju *Enterococcus*, a także grzyby z rodzajów *Aspergillus* i *Penicillium*. Ich stężenia, w zależności od typu stanowiska pracy, mogą osiągać wartości 10^4–10^5 jtk/m^3 (jtk – jednostki tworzące kolonie) (Krajewski i in. 2002). Ponadto wykazano wyższe niż w innych branżach stężenia endotoksyn bakteryjnych oraz (1→3)-β-D-glukanów pochodzenia grzybowego (Ławniczek-Wałczyk & Górny 2010). Pomimo znaczącego postępu wiedzy w tym zakresie, nadal istnieją obszary niedostatecznie rozpoznane. Przykładem mogą być bakterie beztlenowe oraz inne immunoreaktywne cząstki pochodzenia mikrobiologicznego, jak peptydoglikany, które mogą wykazywać, podobnie jak endotoksyny, działanie prozapalne na układ oddechowych pracowników (Sigsgaard i in. 2005).

Celem prezentowanej pracy była kompleksowa ocena narażenia na bakterie tlenowe i beztlenowe, a także endotoksyny i peptydoglikany obecne w powietrzu na stanowiskach pracy w zakładzie gospodarki odpadami.

2. Metodyka badań

2.1. Pobieranie próbek bioaerozoli

Badania zostały przeprowadzone w okresie wiosennym (kwiecień) w zakładzie gospodarki odpadami, w którego skład wchodziły sortownia i kompostownia odpadów, dokąd dowożone były odpady z kilku okolicznych gmin. Na jego terenie, w najbardziej charakterystycznych

miejscach procesu technologicznego wyznaczono trzy punkty pomiarowe: S1 – wstępna kabina sortownicza, S2 – hala sortowni w pobliżu transporterów taśmowych oraz S3 – hala kompostowni w pobliżu bunkrów. Dodatkowo, przed bramą wjazdową zlokalizowaną około 100 m od badanych pomieszczeń roboczych pobrano próbki tła (S4).

Próbki powietrza na obecność aerozolu bakteryjnego były pobierane stacjonarnie za pomocą 6-stopniowego impaktora Andersena, który może separować cząstki aerozoli o następujących średnicach aerodynamicznych 0,65/1,1/2,1/3,3/4,7/7 µm (model 10-710, Graseby-Andersen, Inc., Atlanta, USA). Impaktor był ustawiany na badanym stanowisku na wysokości ok. 1,5m nad powierzchnią podłogi lub gruntu. W badaniach aerozolu bakteryjnego zastosowano 5 minutowy czas pobierania próbek, przy prędkości przepływu strugi powietrza na wejściu do pompy zestawu pomiarowego – 28,3 l/min. W celu pobrania próbek aerozolu mikrobiologicznego zastosowano następujące podłoża:

a) TSA z 5% dodatkiem odwłóknionej krwi baraniej dla bakterii tlenowych,
b) podłoże Schaedler'a z 5% dodatkiem odwłóknionej krwi baraniej dla bakterii beztlenowych.

Podłoża zostały przygotowane zgodnie z instrukcjami podanymi przez ich producenta (bioMérieux, Marcy l'Etoile, Francja).

Próbki powietrza w celu analizy endotoksyn i peptydoglikanów były pobierane za pomocą 8-stopniowego impaktora kaskadowego (model 20-830, New Star Environmental, Inc., Roswell, USA), który może separować cząstki o następujących średnicach aerodynamicznych: 0,4/0,7/1,1/2,1/3,3/4,7/5,8/9,0 µm. Na każdym stopniu impaktora został umieszczony filtr membranowy z włókien szklanych (GF/A, Whatman Inc., Wielka Brytania) o średnicy 81 mm, na którym deponowały się separowane cząstki.

W celu usunięcia potencjalnych zanieczyszczeń mikrobiologicznych, które mogą się znajdować na filtrach, każdy ich zestaw został poddany procesowi depyrogenizacji, poprzez działanie wysokiej temperatury (220°C w czasie minimum 3 godzin). Pobieranie próbek odbywało się przez 30 minut, przy ustalonym przepływie 28,3 l/min. Po skończonym pomiarze filtry były przenoszone do sterylnych pojemników, które po dostarczeniu do laboratorium zostały zamrożone w temperaturze -20°C.

W takich warunkach były przechowywane do czasu przeprowadzenia analiz peptydoglikanów i endotoksyn.

Na każdym badanym stanowisku podczas pomiarów bioaerozoli przeprowadzano równolegle pomiar wilgotności względnej i temperatury powietrza. W celu wyznaczenia wartości obu tych parametrów posługiwano się termohigrometrem (Conrad Electronic GmbH, Hirschau, Niemcy).

2.2. Analiza laboratoryjna próbek aerozoli bakteryjnych

Warunki inkubacji mikrobiologicznych próbek bioaerozoli przedstawiały się dla badanych grup mikroorganizmów następująco: bakterie tlenowe: 1 dzień (37ºC) + 3 dni (22ºC) + 3 dni (4ºC), zaś bakterie beztlenowe: 2 dni (37ºC) + 2 dni (30ºC). Przedłużona inkubacja próbek w kierunku bakterii miała na celu umożliwienie wzrostu szczepom wolno rosnącym w niższym zakresie temperatur (Macher 1999, Jensen & Schafer 1998).

Po inkubacji, zliczeniu kolonii oraz uwzględnieniu objętości próbki wyznaczano stężenie mikroorganizmów w jednostkach tworzących kolonie w $1m^3$ powietrza [jtk/m^3]. Wartości jtk wyznaczano oddzielnie dla każdego stopnia impaktora oraz dla danego rodzaju lub gatunku mikroorganizmu, sumując wartości jtk z wszystkich 6 stopni. Granica oznaczalności tej metody to 7 jtk/m^3.

Mikroorganizmy wyizolowane z powietrza identyfikowano do szczebla rodzaju lub gatunku. Do analizy bakterii tlenowych i beztlenowych wykorzystano ich zdolności enzymatycznego rozkładu organicznych substratów, wykrywając za pomocą odpowiednich odczynników metabolity, uzyskiwane w wyniku tych reakcji. W tym celu zastosowano następujące szeregi biochemiczne API (bioMérieux): 20 Staph, 20 Strep, 20 NE, 20 E, 50 CHB/E, Coryne oraz 20 A. Wyniki testów biochemicznych (przy jednoczesnym uwzględnieniu rezultatów analizy makro- i mikroskopowej oraz analizy cech fizjologicznych) decydowały ostatecznie o zaliczeniu badanego drobnoustroju do danego rodzaju lub gatunku.

2.3. Analiza laboratoryjna peptydoglikanów i endotoksyn bakteryjnych

W celu analizy peptydoglikanów i endotoksyn, zamrożone filtry zostały poddane eluacji w 10 ml wody LAL (Limulus Amebocyte Lysate) (Lonza, Walkersville, USA). z dodatkiem 0,05% Tween 20 (Sigma,

Polska). Próbki eluowano na wytrząsarce platformowej w czasie 15 minut, po czym wirowano przy 1000×g w czasie 15 minut. Z uzyskanego supernatantu pobierano 1,8 ml eluatu, który wykorzystany był następnie do analizy peptydoglikanów oraz endotoksyn bakteryjnych.

Oznaczanie peptydoglikanów obecnych w powietrzu na stanowiskach pracy przeprowadzone zostało z wykorzystaniem testu SLP (Silkworm Larvae Plasma) w wersji kinetycznej (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japonia). Po dodaniu równych ilości (po 30 µl) próbek oraz lysatu SLP, wielkości stężeń peptydoglikanów określono spektrofotometrycznie za pomocą czytnika Biotek Synergy 2 (BioTek Inc., USA) przy długości fali 650 nm i w temperaturze 30°C. Wyniki uzyskano porównując absorbancje próbek z krzywą standardową w zakresie 50–1,563 ng/ml, która została sporządzona w oparciu o kolejne dwukrotne rozcieńczenia wzorcowego peptydoglikanu pozyskanego od *Micrococcus luteus* o stężeniu początkowym 1000 ng/ml. Wartości stężeń przedstawiono w jednostkach [ng/m^3].

Oznaczanie endotoksyn bakteryjnych obecnych w powietrzu na stanowiskach pracy przeprowadzono z wykorzystaniem testu LAL (*Limulus* Amebocyte Lysate) w wersji kinetycznej, chromogennej Kinetic-QCL (Lonza Walkersville, Inc., USA). Po dodaniu równych ilości (po 100 µl) prób oraz lysatu LAL, wielkości stężeń endotoksyn określano za pomocą czytnika spektrofotometrycznego Biotek Synergy 2 (BioTek Inc.) zgodnie z wymogami testu LAL, przy długości fali 405 nm i w temperaturze 37°C. Wyniki uzyskano porównując absorbancje próbek z krzywą standardową w zakresie 100–0,049 EU/ml, która została sporządzona w oparciu o kolejne dwukrotne rozcieńczenia wzorcowej endotoksyny (CSE) *Escherichia coli* 055:B5 o aktywności 7 EU/ng. Wartości stężeń przedstawiono w jednostkach [ng/m^3].

2.4. Analiza statystyczna

Dla uzyskanych wyników obliczono statystyki opisowe, tj.: średnie geometryczne (GM), geometryczne odchylenia standardowe (GSD). Na potrzeby analizy statystycznej dane pomiarowe zlogarytmowano, dzięki czemu możliwe było zastosowanie testu *t*-Studenta oraz współczynnika korelacji Pearson'a. Dodatkowo, do oceny zróżnicowania taksonomicznego bakterii pomiędzy badanym zakładem a próbkami tła zastosowano test Chi^2. Obliczenia wykonano

przy użyciu pakietu Statistica (wersja 10 – 2011, StatSoft, Polska), przyjmując za znamienne statystycznie wartości $p<0,05$. W przypadku danych będących poniżej poziomu oznaczalności, na potrzeby prowadzonych obliczeń statystycznych zastępowano je wartościami stanowiącymi wynik ilorazu: próg oznaczalności / $\sqrt{2}$.

3. Wyniki i dyskusja

Uzyskane stężenia bioaerozoli w pomieszczeniach roboczych zakładu gospodarki odpadami przedstawiono w tabeli 1. Największe zanieczyszczenie czynnikami biologicznymi zaobserwowano we wstępnej kabinie sortowniczej (S1), gdzie stężenia bakterii beztlenowych, endotoksyn oraz peptydoglikanów były najwyższe.

Tabela 1. Stężenia bioaerozoli w pomieszczeniach roboczych w zakładzie gospodarki odpadami

Table 1. Concentrations of bioaerosols in the waste management facility

Stanowisko	**BT**	**BBT**	**EN**	**PG**
	[jtk/m^3]		[ng/m^3]	
S1	3788	50163	471,3	1791,5
S2	4905	4537	94,3	1343,2
S3	4424	34700	117,8	1258,0
GM	**4348**	**19914**	**173,6**	**1446,6**
GSD	**1,14**	**3,65**	**2,39**	**1,21**
S4	551	466	21,9	706,5

BT – bakterie tlenowe; BBT – bakterie beztlenowe; EN – endotoksyny; PG – peptydoglikany; GM – średnia geometryczna; GSD – geometryczne odchylenie standardowe.

Przeprowadzona analiza wykazała, iż w przypadku bakterii tlenowych ich średnie stężenie obliczone na podstawie pomiarów ze wszystkich badanych pomieszczeń było istotnie wyższe niż próbkach tła ($p<0,01$). Dla pozostałych analizowanych czynników nie stwierdzono takich zależności. Nie wykazano także istotnych korelacji pomiędzy badanymi składnikami bioaerozoli.

Ocena higieniczna uzyskanych wyników była możliwa dzięki zaproponowanymi przez Zespół Ekspertów ds. Czynników Biologicznych Międzyresortowej Komisji ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy (Augustyńska & Pośniak 2014) wartościami normatywów dla bakterii mezofilnych oraz endotoksyn. Dla pomieszczeń (miejsc pracy) zanieczyszczonych pyłem organicznym wartość referencyjna dla bakterii mezofilnych została ustalona na poziomie 100000 jtk/m^3. Na tej podstawie można stwierdzić, iż wykazane w badaniu stężenia bakterii mezofilnych (tlenowych i beztlenowych razem) nie przekraczały podanej wartości normatywnej. Stężenia bakterii w zakładzie gospodarki odpadami nie odbiegały także znacząco od tych przytaczanych w piśmiennictwie przedmiotu. Między innymi badacze brytyjscy (Stagg i in. 2013) podali, iż na terenie sortowni odpadów stężenia oscylowały w zakresie 10^3-10^5 jtk/m^3, z czego ponad 70% wyników przekraczało poziom 10^4 jtk/m^3. O podobnym zakresie stężeń bakterii w kabinie sortowniczej raportowali Krajewski i in. (2002), zaś w badaniu koreańskim (Park i in. 2011) średnie stężenie bakterii było na poziomie 10^5 jtk/m^3. Jednakże istotnym jest fakt, że w przytoczonych badaniach ograniczano się jedynie do oceny zanieczyszczenia bakteriami tlenowymi, zaś pobór próbek miał charakter pomiaru indywidualnego, tj. zestaw pomiarowy był zamontowany na ubraniu pracowników. Należy zatem przypuszczać, że po ewentualnym uwzględnieniu w tych analizach bakterii beztlenowych stężenia byłyby jeszcze wyższe.

Oznaczone w obecnym badaniu stężenia endotoksyn były wyższe niż w innych badaniach w podobnym środowisku (Liebers i in. 2006, Pearson i in. 2015). W Polsce przyjęto dla endotoksyn wartość graniczną na poziomie 2000 JE/m^3 (JE – jednostka endotoksyny) (~200 ng/m^3). W przeprowadzonym badaniu została ona ponad 2-krotnie przekroczona w kabinie sortowniczej, zaś w pozostałych pomieszczeniach roboczych obserwowane stężenia mieściły się w zakresie wartości zalecanych. Jednakże uzyskane wyniki we wszystkich punktach pomiarowych były wyższe od zaproponowanej przez DECOS (2010) wartości dopuszczalnej określonej na poziomie 90 EU/m^3 (~9 ng/m^3). Poziom ten określa rzeczywistą minimalną wartość stężenia endotoksyn, przy którym zachodzą pierwsze reakcje zapalne w układzie oddechowym mierzone parametrem FEV_1. Dla poziomów powyżej 200 ng/m^3 możliwe jest wystąpienie

u osób narażonych toksycznego zapalenia płuc, w tym toksycznego syndromu wywołanego pyłem organicznym (ODTS), który charakteryzuje się występowaniem objawów grypopochodnych (bólu głowy, dreszczy, podwyższonej temperatury), mających charakter odwracalny. Na podstawie nielicznych badań można zasugerować także, iż endotoksyny mogą przyczyniać się do uszkodzenia miąższu płucnego, co może objawiać się występowaniem u narażonych osób hipoksemii, czyli obniżenia ciśnienia parcjalnego tlenu we krwi (Weber i in. 1993, Gust i in. 1998).

Oznaczone w obecnym badaniu poziomy peptydoglikanów należą do jednych z nielicznych danych dostępnych w piśmiennictwie przedmiotu. Wykazane średnie stężenie (1446 ng/m^3) jest blisko 2-krotnie wyższe od stwierdzonego w sortowniach przez badaczy z Finlandii (Laitinen i in. 2001) i jest zbliżone do poziomów obserwowanych przy hodowli trzody chlewnej (Jolie i in. 1998). Według bardzo skąpych doniesień można przypuszczać, iż takie narażenie może powodować reakcje zapalne w układzie oddechowym pracowników sortowni odpadów (Zhiping i in. 1996, Harting i in. 2012).

W sposób pionierski w obecnym badaniu wykonano analizę bakterii beztlenowych. Uzyskane wyniki pokazały, iż na terenie zakładu bakterie te były grupą dominującą, stanowiącą około 82% wszystkich zidentyfikowanych drobnoustrojów, lecz proporcje te zmieniały się w zależności od miejsca pomiaru. W pomieszczeniach kabiny sortowniczej oraz w hali kompostowni ich udział wynosił odpowiednio 93% i 88%, jednak w pobliżu transporterów w hali sortowni nie przekraczał 50%, co prawdopodobnie wynikało z lepszego przewentylowania tej części sortowni. Kabina sortownicza to pomieszczenie o stosunkowo niewielkiej kubaturze, gdzie trafiają nowo przywiezione odpady, często zapakowane w plastikowe worki, w których może dochodzić do ich gnicia. Zastosowana w kabinie sortowniczej instalacja wentylacyjna wydaje się mało wydajna i tym samym niewystarczająca do usuwania z powietrza drobnoustrojów bakteryjnych uwalnianych z odpadów. Z kolei hala kompostowni to pomieszczenie, które ze względów bezpieczeństwa jest często zamykane, gdyż w zlokalizowanych bunkrach prowadzone są różne etapy procesu kompostowania, podczas których może być uwalniany dwutlenek węgla oraz metan (biogaz). Następuje wtedy tzw. sukcesja mikroorganizmów, czyli następcza dominacja określonych gatunków bakterii i grzybów w związku ze

zmianami temperatury w procesie tworzenia humusu z odpadów organicznych (Błaszczyk & Fit 2005).

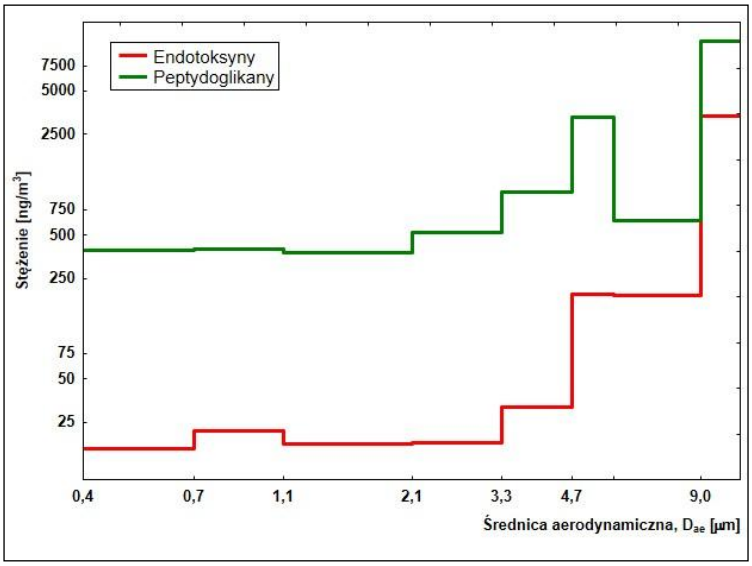
Pomiary na terenie zakładu gospodarki odpadami pozwoliły zidentyfikować łącznie 22 gatunki bakterii, które należały do 13 rodzajów. Największą różnorodność taksonomiczną zaobserwowano na terenie sortowni odpadów (21 gatunków), zaś w kompostowni stwierdzono obecność 15 gatunków. Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała, iż różnica w liczbie zidentyfikowanych gatunków bakterii pomiędzy zakładem gospodarki odpadami (S1-S3) a próbkami tła (S4) była istotna statystycznie ($p<0,05$). Pełny wykaz oznaczonych drobnoustrojów przedstawiono w tabeli 2.

Wśród oznaczonych gatunków, 6 z nich można potraktować jako potencjalnie szkodliwe dla zdrowia osób narażonych, gdyż zostały sklasyfikowane do 2. grupy zagrożenia według rozporządzenia Ministra Zdrowia z 2005 roku. Są to: *Actinomyces israelii, A. meyeri, A. naeslundii, Clostridium perfringens, Proteus vulgaris* oraz *Streptomyces* spp.

Na podstawie uzyskanych wyników możliwa była analiza rozkładów ziarnowych badanych składników bioaerozoli. W przypadku bakterii, okazało się, że mogą one występować przeważnie w postaci pojedynczych komórek o średnicy aerodynamicznej w zakresie 1,1-2,1 µm, co wynika z rozmiarów Gram-dodatnich bakterii z rodzajów *Micrococcus, Staphylococcus,* czy beztlenowych *Bifidobacterium*, które są stosunkowo odporne na wysuszenie. Ponadto, obserwowano również występowanie bakterii w cząstkach agregowanych o dużych rozmiarach, których średnice mieściły się w zakresie 4,7-7,0 µm, co prawdopodobnie było związane z połączeniem komórek bakteryjnych z cząsteczkami pyłu organicznego. W przypadku peptydoglikanów i endotoksyn w zakładzie gospodarki odpadami widoczny zaobserwowano stopniowy wzrost stężeń wśród cząstek o średnicach aerodynamicznych w zakresie 3,3-11 µm (rycina 1). Analiza ta może sugerować, iż obserwowane w miejscach pracy aerozole bakteryjne mogą być deponowane w środkowym i górnym odcinku dróg oddechowych narażonych pracowników.

Tabela 2. Analiza jakościowa bakterii w pomieszczeniach roboczych w zakładzie gospodarki odpadami
Table 2. Qualitative analysis of bacteria in the waste management facility

	Gatunek/rodzaj bakterii	Sortownia		Kompostownia	Tło
		S1	S2	S3	S4
Bakterie tlenowe	*Bacillus cereus*	+	+		+
	Bacillus licheniformis	+	+	+	+
	Bacillus pumilus	+	+	+	+
	Bacillus spp.	+	+	+	+
	Kocuria varians	+			+
	Pseudomonas luteola	+	+		
	Proteus vulgaris	+	+		
	Staphylococcus epidermidis	+	+	+	
	Staphylococcus sciuri	+	+	+	+
	Staphylococcus spp.	+	+	+	+
	Streptomyces spp.	+	+		
Bakterie beztlenowe	*Actinomyces israelii*	+	+	+	
	Actinomyces meyeri	+	+	+	
	Actinomyces naeslundii				+
	Bacteroides ovatus	+		+	
	Bifidobacterium spp.	+	+	+	+
	Clostridium perfringens	+	+	+	+
	Eubacterium limosum	+		+	
	Fusobacterium mortiferum	+	+	+	+
	Gemella morbillorum	+			
	Staphylococcus constellatus		+	+	+
	Staphylococcus intermedius	+	+	+	+



Rys. 1. Rozkłady ziarnowe endotoksyn i peptydoglikanów w zakładzie gospodarki odpadami

Fig. 1. Size distribution of airborne endotoxins and peptidoglycans in the waste management facility

4. Podsumowanie i wnioski

Uzyskane wyniki badań pokazały, że powietrze w pomieszczeniach roboczych w zakładzie gospodarki odpadami było silnie zanieczyszczone aerozolami pochodzenia bakteryjnego, których poziomy były istotnie wyższe niż w powietrzu atmosferycznym. Stężenia bakterii nie przekraczały co prawda dopuszczalnych poziomów przypisanych dla tego typu pomieszczeń, jednak analiza jakościowa mikrobioty wykazała dominację bakterii beztlenowych, których badanie nie było wcześniej prowadzone w tego typu środowisku pracy. Wśród zidentyfikowanych bakterii obecne były ponadto gatunki o potencjalnych właściwościach chorobotwórczych dla człowieka. Stężenia endotoksyn, szczególnie w kabinie sortowniczej należy uznać za wysokie, co może skutkować występowaniem u pracowników tam zatrudnionych toksycznego zapalenia płuc. Pionierskie badanie peptydoglikanów pokazało, że obserwowane stężenia mogą także oddziaływać prozapalnie na środkową i górną część układu oddechowego pracowników, szczególnie gdy ich cząsteczki

mogą podlegać agregacji na powierzchni pyłu organicznego. W związku z wykazanymi poziomami zanieczyszczeń mikrobiologicznych wskazane jest zwrócenie szczególnej uwagi na efektywność oczyszczania i wymiany powietrza w pomieszczeniach roboczych, a w sytuacji gdy te działania nie będą wystarczające, wyposażenie pracowników w odpowiednie indywidulne środki ochrony układu oddechowego.

Publikacja opracowana na podstawie wyników III etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy", finansowanego w latach 2014-2016 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Literatura

1. Augustyńska, D., Pośniak, M. (2014). *Międzyresortowa Komisja ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy - Czynniki szkodliwe w środowisku pracy - Wartości dopuszczalne*. Warszawa: CIOP PIB.
2. Błaszczyk, M., & Fit, M. (2005). *Sukcesja mikroorganizmów w czasie kompostowania odpadów organicznych*. VII Konferencja Naukowo-Techniczna WODA-ŚCIEKI-ODPADY W ŚRODOWISKU pt. "*Biologiczne przetwarzanie stałych odpadów organicznych*", Instytut Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Zielonogórski.
3. Pearson, C., Littlewood, E., Douglas, P., Robertson, S., Gant T.W., Hansell A.L. (2015). Exposures and health outcomes in relation to bioaerosol emissions from composting facilities: a systematic review of occupational and community studies. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B, 18,* 43–69.
4. DECOS (2010). *Health Council of the Netherlands. Endotoxins. Health-based recommended occupational exposure limit*. The Hague Health Council of the Netherlands.
5. Park, D.U., Ryu, S.H., Kim, S.B., Yoon, C.H. (2011). An assessment of dust, endotoxin, and microorganism exposure during waste collection and sorting. *Journal of the Air & Waste Management Association, 61,* 461–468.
6. Dyrektywa 2008/98/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy. Dz.U. L 312 z 22 listopada 2008 r.
7. EEA Briefing 1/2008. Europejska Agencja Środowiska. *Lepsza gospodarka odpadami komunalnymi zmniejszy emisje gazów cieplarnianych*.

Kopenhaga, http://reports.eea.europa.eu/briefing_2008_1/en/Supporting_document_to_EEA_Briefing_2008-01.pdf.

8. Gust, R., Kozlowski, J., Stephenson, A.H., Schuster, D.P. (1998). Synergistic hemodynamic effects of low-dose endotoxin and acute lung injury. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 157,* 1919–1926.
9. Harting, J.R., Gleason, A., Romberger, D.J., Von Essen, S.G., Qiu, F., Alexis, N., Poole, J.A. (2012). Chronic obstructive pulmonary disease patients have greater systemic responsiveness to ex vivo stimulation with swine dust extracts and its components versus healthy volunteers. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, 75,* 1456–1470.
10. Jensen, P.A., & Schafer, M.P. (1998). *Sampling and characterization of bioaerosols. NIOSH manual of analytical methods.* Atlanta: National Institute for Occupational Safety and Health.
11. Jolie, R., Bäckström, L., Gunderson, P. (1998). Airborne contaminants and farmers health in swine farms with high and low prevalence of respiratory diseases in pigs. *Annals of Agriculture and Environmental Medicine, 5,* 87–92.
12. Krajewski, J.A., Tarkowski, S., Cyprowski, M., Szarapinska-Kwaszewska, J., Dudkiewicz, B. (2002). Occupational exposure to organic dust associated with municipal waste collection and management. *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health 15,* 289–301.
13. Laitinen, S., Kangas, J., Husman, K., Susitaival, P. (2001). Evaluation of exposure to airborne bacterial endotoxins and peptidoglycans in selected work environments. *Annals of Agriculture and Environmental Medicine, 8,* 213–219.
14. Liebers, V., Brüning, T., Raulf-Heimsoth, M. (2006). Occupational endotoxin-exposure and possible health effects on humans. *American Journal of Industrial Medicine, 49,* 474–491.
15. Ławniczek-Wałczyk, A., & Górny, R.L. (2010). Endotoxins and β-glucans as markers of microbio-logical contamination – characteristics, detection, and environmental exposure. *Annals of Agriculture and Environmental Medicine, 17,* 193–208.
16. Macher, J. (1999). *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* [red.]: Bioaerosols: Assessment and control. Cincinnati: ACGIH,.
17. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 22.04.2005r. w sprawie szkodliwych czynników biologicznych dla zdrowia w środowisku pracy oraz ochrony zdrowia pracowników zawodowo narażonych na te czynniki. (DzU nr 81, poz. 716, z późn. zm.).

18. Rylander, R., & Jacobs, R.R. (1994). *Organic dusts – exposure, effects and prevention*. Boca Raton, USA: CRC Press, Lewis Publisher.
19. Sigsgaard, T., Bonefeld-Jorgensen, E.C., Hoffmann, H.J., Bonlokke, J., Krüger, T. (2005). Microbial cell wall agents as an occupational hazard. *Toxicology and Applied Pharmacology, 207,* S310–319.
20. Stagg, S., Bowry, A., Kelsey, A., Crook, B. (2010). *Bioaerosol emissions from waste composting and the potential for workers' exposure*. Health and Safety Laboratory. http://www.hse.gov.uk/research/rrpdf/rr786.pdf
21. Szadkowska-Stańczyk, I. (red.) (2007). *Zagrożenia i skutki zdrowotne narażenia na szkodliwe czynniki biologiczne pracowników zakładów gospodarki odpadami*. IMP, Łódź.
22. Weber, S., Kuliman, G., Petsonk, E., Jones, W.G., Olenchock, S., Sorenson, W., Parker, J., Marcelo-Baciu, R., Frazer, D., Castranova, V. (1993). Organic dust exposures from compost handling: case presentation and respiratory exposure assessment. *American Journal of Industrial Medicine, 24,* 365-374.
23. Zhiping, W., Malmberg, P., Larsson, B.M., Larsson, K., Larsson, L., Saraf, A. (1996). Exposure to bacteria in swine-house dust and acute inflammatory reactions in humans. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 154,* 1261–1266.

Aerosols of bacterial origin in working rooms of waste management facility

Abstract

The aim of the research was to identify aerosols of bacterial origin, including aerobic and anaerobic bacteria, peptidoglycans and endotoxins in working rooms of waste management facility, which included sorting and composting of municipal waste.

Four sampling points were located in the plant: in the pre-sorting cab, in sorting hall at conveyor belts, in the composting bunkers hall, as well as in the front of entrance gate, as a sample of external background. Air samples for the presence of bacteria were collected using a 6-stage Andersen impactor, wherein two types of microbial media were loaded: TSA agar with defibrinated sheep blood for aerobic bacteria and Schaedler's agar for anaerobic bacteria. Air samples for the presence of endotoxins and peptidoglycans were carried out using 8-stage cascade impactor, wherein the glass fiber filters were provided. Biochemical API tests were used for a detailed identification of bacteria. Determination

of peptidoglycans was carried out using the SLP test (Silkworm Larvae Plasma) and endotoxin - LAL assay (*Limulus* Amebocyte Lysate).

The results of the quantitative analysis of bioaerosols at the three tested working rooms showed the following geometric mean (GM) concentrations: aerobic bacteria – 4348 cfu/m^3 (geometric standard deviation, GSD=1.14); anaerobic bacteria – 19914 cfu/m^3 (GSD=3.65); endotoxins – 173.6 ng/m^3 (GSD=2.39); peptidoglycans – 1446.6 ng/m^3 (GSD=1.21). Comparative analysis revealed statistically significant differences ($p<0.01$) between the concentrations of aerobic bacteria in the working rooms and the external background – 551 cfu/m^3. Anaerobic bacteria were the dominant group and accounted for 82% of all identified microorganisms. A total of 22 species of bacteria, belonging to 13 genera was identified in waste management facility. The greatest taxonomic diversity was observed in the sorting area (21 species), composting – 15, while in the background samples – 13 species. Among the identified species, six (*Actinomyces israelii*, *A. meyeri*, *A. naeslundii*, *Clostridium perfringens*, *Proteus vulgaris*, and *Streptomyces* spp. can be treated as potentially harmful to waste workers, as they were classified into the second risk group by the ordinance of Minister of Health from 2005.

Analysis of size distributions of bacteria showed that they occurred mostly in the form of single cells with an aerodynamic diameter in the range of 1.1-2.1 μm, and in the range of 4.7-7.0 μm, where the process of aggregation of bacterial cells with organic dust particles takes place. In the case of endotoxins and peptidoglycans we found a gradual increase in the concentrations of particles with aerodynamic diameters in the range of 3.3-11.0 μm.

On the basis of the study it can be stated that the working rooms in waste management facility were heavily contaminated with aerosols of bacterial origin. Examination provided the pioneer results for anaerobic bacteria, which were the dominant group. Bacteria that can pose a health risk to exposed workers were also found in the air. The analysis of particle size distribution suggests that the bioaerosols observed in these rooms can accumulate in the middle and upper respiratory tract of employees, causing irritation of the nose and throat.

Słowa kluczowe:
zakład gospodarki odpadami, bakterie, peptydoglikany, endotoksyny, rozkłady ziarnowe

Keywords:
waste management facility, airborne bacteria, peptidoglycans, endotoxins, size distribution

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 309–324

Optymalizacja parametrów światłowodowych czujników do pomiaru temperatury

Grzegorz Dziubiński, Damian Harasim*,*
Krzysztof Skorupski, Kanat Mussabekov*,*
*Aliya Kalizhanova**, Ainur Toigozhinova***
**Politechnika Lubelska,*
***Kazakh National Research Technical University*
named after K.I. Satpayev

1. Wstęp

W dzisiejszych czasach istnieje wiele urządzeń, których awaria może wiązać się nie tylko ogromnymi stratami finansowymi, ale także zagrożeniem dla otaczającego nas środowiska naturalnego. Wobec tego, ważnym zagadnieniem jest skuteczne diagnozowanie stanu m. in. elementów elektronicznych oraz badanie warunków ich pracy. Wczesne wykrycie usterki pozwala na wprowadzenie działań zapobiegawczych i uniknięcie poważnych konsekwencji.

Systemy pomiarowe oparte o układy optoelektroniczne znajdują zastosowania w diagnostyce maszyn oraz procesów (Kotyra 2014). Szczególne miejsce zajmują czujniki światłowodowe, które charakteryzują się szeregiem zalet, wśród których najważniejszymi są odporność na zakłócenia elektromagnetyczne, niewielka masa oraz możliwość wbudowania ich wewnątrz mierzonej struktury (Pereira i in. 2016). W przypadku układów czujnikowych opartych o światłowodowe siatki Bragga (Fiber Bragg Gratings), ważnymi zaletami są także niezależność dokładności pomiaru od fluktuacji źródła światła oraz możliwość budowania bardziej skomplikowanych układów pomiarowych poprzez umieszczenie wielu czujników na pojedynczym włóknie światłowodowym. Światłowodowe siatki Braga w zastosowaniach czujnikowych od lat cieszą

się niesłabnącym zainteresowaniem ze strony naukowców z całego świata. Ich podstawową właściwością jest zdolność do odbijania promieniowania świetlnego o ściśle określonej długości fali, przy jednoczesnej transparentności dla światła o innych długościach fal (Kashyap 1999, Kenneth & Meltz 1997). Oparcie pomiaru na determinowaniu przesunięcia względnego centralnej długości fali sprawia, że fluktuacje mocy optycznej źródła światła nie wpływają na jego dokładność. Istnieje wiele metod wyznaczania długości fali Bragga, także pozwalających na jej wyznaczenie na podstawie widm zawierających silne zaszumienie (Chen i in. 2013, Negri i in. 2011). Liniowe przetwarzanie wielkości mierzonej na przesunięcie charakterystycznej długości fali zwanej centralną długością fali Bragga sprawia, że są one naturalnymi przetwornikami wielkości fizycznych takich jak siła (Cięszczyk & Kisała 2016, Harasim & Gulbakhar 2015, Kisała & Cięszczyk 2015), temperatura czy naprężenie (Kisała 2015, Majumder i in. 2008).

Parametrem, który w szczególny sposób wpływa na kształt widma siatki Bragga jest apodyzacja. W najprostszym przypadku wyróżniamy siatki jednorodne, w których głębokość modulacji współczynnika załamania prążków interferencyjnych jest identyczna na całej długości struktury. Mnogość szczególnych zastosowań światłowodowych struktur periodycznych wymusiła zaimplementowanie do technik ich wytwarzania funkcji apodyzacyjnych, które wymuszały zmienną głębokość modulacji współczynnika załamania prążków siatki.

Jednym z najczęściej wykorzystywanych sposobów przesłuchiwania czujnika temperatury opartego o światłowodową siatkę Bragga jest filtracja za pomocą drugiej, wytworzonej w identycznych warunkach początkowych siatki o tej samej centralnej długości fali (Harasim & Kisała 2015).W takim układzie, istotnym parametrem warunkującym przydatność danej struktury periodycznej jest minimalizowanie tzw. wstęg bocznych *ang. side lobes* (Abdulina & Vlasov 2014). Jednym ze sposobów osiągnięcia tego efektu jest apodyzacja poprzez zmianę głębokości modulacji zmian współczynnika załamania w rdzeniu światłowodu wzdłuż jego osi. Wytwarzanie struktur periodycznych o dowolnych apodyzacjach często wiąże się z koniecznością przebudowy układu a zatem możliwość wykorzystania modeli matematycznych do symulacji widma siatki o wskazanej apodyzacji jest uzasadniona.

2. Model matematyczny apodyzowanych siatek Bragga

Jedną z metod symulacji stanowi metoda macierzy przejścia - TMM *ang. Transfer Matrix Method* (Demirdag & Yildirim 2016) która pozwala wyznaczyć charakterystykę spektralną elementów optycznych w oparciu o teorię modów sprzężonych oraz macierzowy opis fali elektromagnetycznej, która przechodzi poprzez kolejne periody światłowodu (Khalid i in. 2012).

W podejściu tym zakładamy, że cała długość siatki L, zostaje podzielona na ściśle określoną liczbę sekcji N, tak aby każda w ten sposób utworzona sekcja o długości $\Delta z = L / N$ mogła być traktowana jako jednorodna. Macierz przejścia opisująca i-tą sekcję zdefiniowana będzie poprzez (Wójcik & Kisała 2010):

$$T_i = \begin{bmatrix} \cosh(\gamma\Delta z) - \frac{\sigma}{\gamma}\sinh(\gamma\Delta z) & -i\frac{\kappa}{\gamma}\sin(\gamma\Delta z) \\ i\frac{\kappa}{\gamma}\sin(\gamma\Delta z) & \cosh(\gamma\Delta z) - \frac{\kappa}{\gamma}\sinh(\gamma\Delta z) \end{bmatrix} \tag{1}$$

Dla powyższej definicji przyjmuje się ponadto, że κ jest składową zmienną współczynnika sprzężenia dla kontrastu współczynnika załamania $v = 1$, analizowanej długość fali λ i przyjętej funkcji apodyzacyjnej g(z):

$$\kappa = \frac{\Pi}{\lambda} \cdot v \cdot \bar{\delta}_{eff}(z) \tag{2}$$

$$\bar{\delta}_{eff}(z) = \bar{\delta}_{eff} \cdot g(z) \tag{3}$$

Podczas symulacji siatek Bragga na wartość składowej zmiennej współczynnika sprzężenia κ wpływ ma dobór funkcji obwiedni współczynnika załamania światła (2). Całkowity współczynnik sprzężenia jest określony równaniem (4). Wiadomo ponadto, że λ_B jest długością fali Bragga, natomiast n_{eff} to efektywny współczynnik załamania światła.

$$\hat{\sigma} = \delta + \sigma - \frac{1}{2}\frac{d\phi}{dz} \tag{4}$$

$$\delta = 2\Pi n_{eff}\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_B}\right) \tag{5}$$

$$\sigma = \frac{2\kappa}{v} \tag{6}$$

Parametr γ dla macierzy przejścia określony jest następująco:

$$\gamma = \sqrt{\kappa^2 + \hat{\sigma}^2} \tag{7}$$

Charakterystyka całej siatki może zostać opisana natomiast poprzez:

$$\begin{bmatrix} R_0 \\ S_0 \end{bmatrix} = \prod_{i=1}^{N} T_i \cdot \begin{bmatrix} R_N \\ S_N \end{bmatrix} = T \begin{bmatrix} R_N \\ S_N \end{bmatrix} \tag{8}$$

$$T = [T_N] \cdot [T_{N-1}] \cdots [T_3] \cdot [T_2] \cdot [T_1] \tag{9}$$

Wartości parametrów macierzy **T** mogą zostać wykorzystane do wyznaczenia charakterystyk zarówno fali odbitej (10) jak również transmitowanej (11). Elementy indeksowane $\mathbf{T_{ij}}$ wskazują wtedy na wartości elementów pod *i*-tą kolumną oraz *j*-tym wierszem macierzy przejścia.

$$R = \frac{T_{21}}{T_{11}} \tag{10}$$

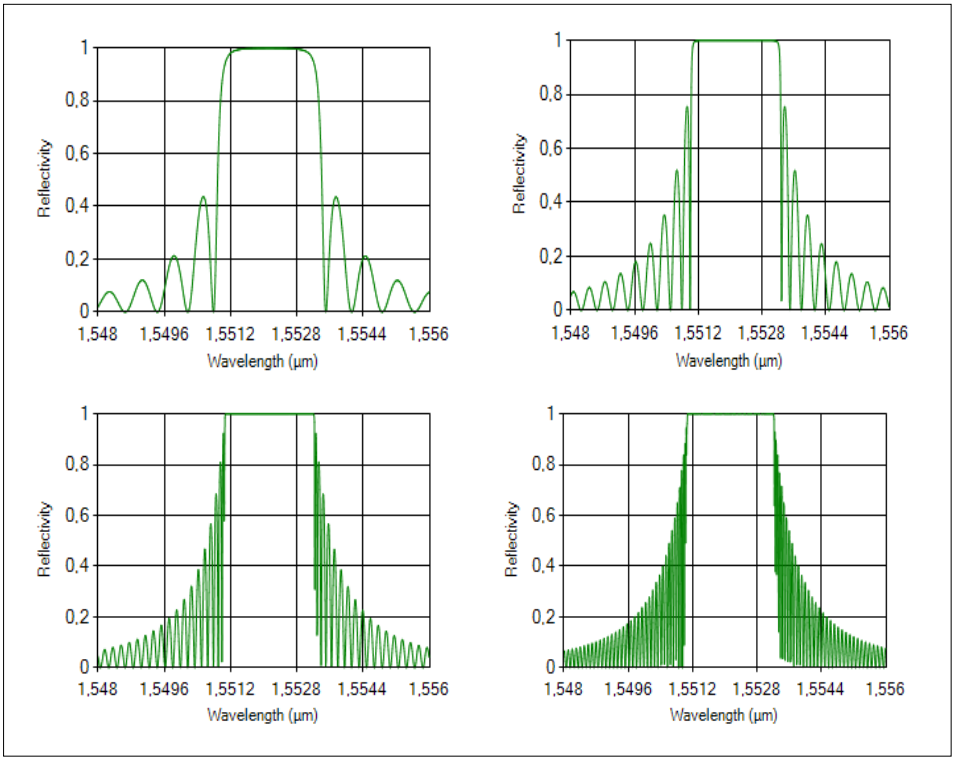
$$S = \frac{1}{T_{11}} \tag{11}$$

3. Modelowanie widm przy wykorzystani autorskiej aplikacji symulacyjnej

Poznanie charakterystyk jak i podstawowych parametrów światłowodowych siatek Bragga możliwe jest bez konieczności ich wytwarzania. Niezbędne są jednak do tego narzędzia symulacyjne. To za ich pomocą możliwe jest ograniczenie do minimum ryzyka wytworzenia nieprawidłowej siatki, jak również wystarczająco wczesne dostosowanie jej do docelowego zastosowania. Właściwy dobór funkcji apodyzacyjnej pozwala dodatkowo zoptymalizować charakterystykę siatki

uwzględniając przy tym jej docelowe miejsce zastosowania np. jako filtr optyczny, bądź czujnik pomiarowy (Wójcik & Kisała 2009).

Wykorzystane autorskie narzędzie symulacyjne oparte na modelu matematycznym TMM, wykorzystane zostało w celu zasymulowania zmiany widma transmisyjnego dla różnych długości siatki Bragga. W tym celu wykorzystano siatkę o długością fali Braga 1550nm z efektywnym współczynnikiem załamania 1,447. Rezultaty symulacji przedstawione zostały na poniższym rysunku 1.

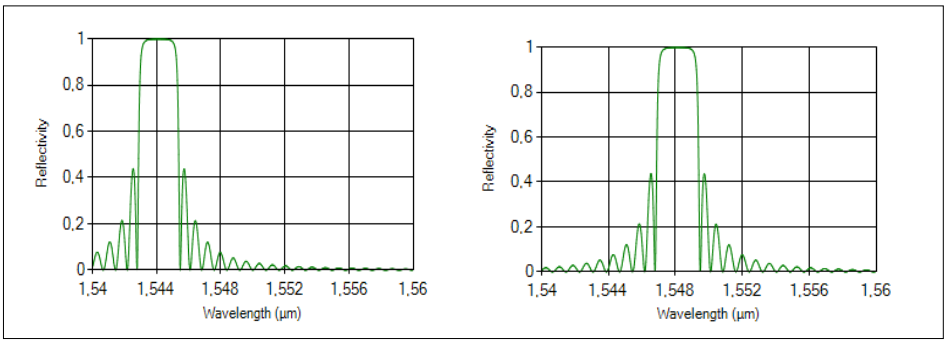


Rys. 1. Charakterystyki widma transmisyjnego dla zmieniających się długości siatki Bragga (1mm, 2mm, 4mm, 8mm)
Fig. 1. Transmission spectrum characteristics for given Bragg lengths (1mm, 2mm, 4mm, 8mm)

Zasadność wykorzystywanego narzędzia potwierdzona została poprzez dodatkowe symulacje dla różnych długości fali Bragga (1546nm,

1550nm). Wyniki przeprowadzonych obserwacji umieszczone zostały na kolejnych wykresach, rys. 2.

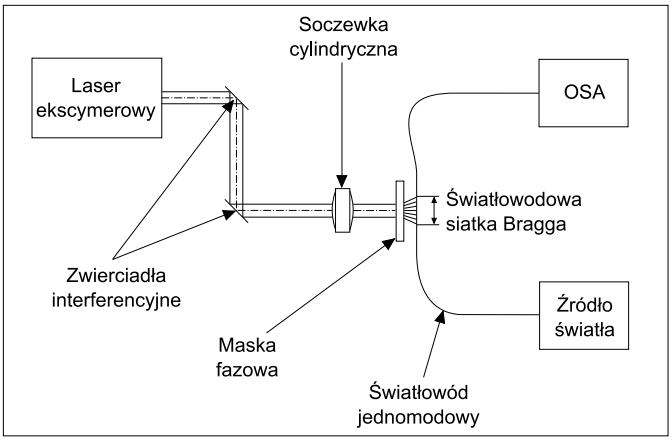
Możliwości, jakie zostały przedstawione to zaledwie fragment dostępnych parametrów symulacji. Możliwe jest bowiem dodatkowe określenie funkcji apodyzacyjnej wykorzystywanej przy zapisie siatek Bragga. Ten jednak temat poruszony zostanie nieco szerzej w jednym z kolejnych podrozdziałów niniejszego artykułu.



Rys. 2. Charakterystyki widma transmisyjnego dla różnych długości fali Bragga (1546nm, 1550nm)
Fig. 2. Transmission spectrum for different Bragg wavelengths (1546nm, 1550nm)

4. Pomiary rzeczywistych charakterystyk

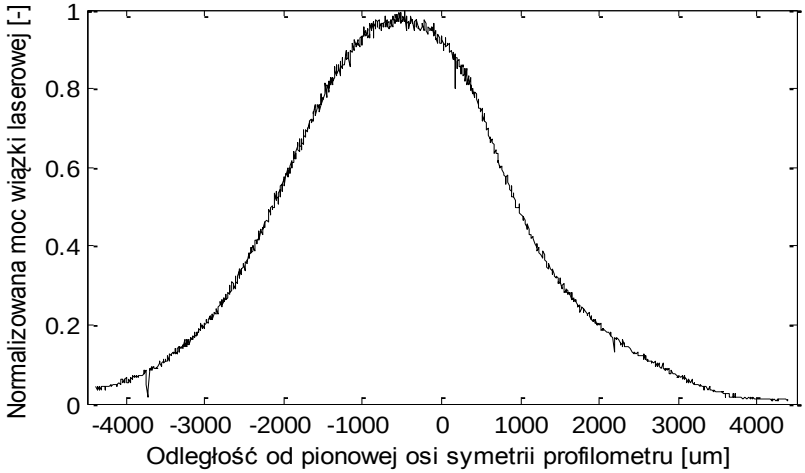
Pomiary charakterystyk rzeczywistych czujników temperatury opartych o światłowodowe siatki Bragga zostały wykonane przy wykorzystaniu komory klimatycznej oraz siatki Bragga, wytworzonej w ściśle określonych warunkach. Rys 3. przedstawia schematyczny układ do wytwarzania periodycznych struktur światłowodowych z wykorzystaniem maski fazowej. W układzie tego rodzaju, silna wiązka promieniowania w zakresie ultrafioletowym kierowana jest na soczewkę eliptyczną która skupia światło w jednej płaszczyźnie. Skupiona wiązka promieniowania przechodzi przez maskę fazową w której wytworzony jest wzór interferencyjny, który zapewnia tworzenie prążków interferencyjnych na powierzchni włókna światłowodowego poddawanego naświetlaniu.



Rys. 3. Schemat układu do wytwarzania periodycznych struktur światłowodowych z użyciem maski fazowej
Fig. 3. Scheme of setup for periodic structures fabrication in optical fibers using phase mask method

Prążki interferencyjne trafiające w poszczególne fragmenty rdzenia światłowodu powodują wystąpienie okresowej zmiany współczynnika załamania w obrębie rdzenia, która tworzy zwierciadło Bragga. Należy zwrócić uwagę na fakt, iż im wyższa energia skupiona w obrębie jednego prążka tworzonego przez wzór interferencyjny maski fazowej, tym głębsza jest powodowana przez naświetlanie światłowodu modulacja współczynnika załamania w obrębie struktury periodycznej. W przypadku wytwarzania siatek Bragga z wykorzystaniem okresowej maski fazowej, apodyzacja siatki określana jest przez rozkład natężenia promieniowania przekroju wiązki generowanej przez laser ekscymerowy w osi wzdłużnej względem osi rdzenia światłowodu w którym siatka jest wytwarzana.

Poniższy wykres zamieszczony na rys. 4. ilustruje profil przekroju wiązki promienia lasera wykorzystywanego do wytwarzania siatek Braga. Użyty do pomiaru profilometr mierzy natężenie promieniowania wzdłuż wybranej osi ze skokiem 1 μm. Przy założeniu, że wiązka laserowa ma szerokość wynoszącą 8 mm, jej profil został określony w 8000 punktach pomiarowych.



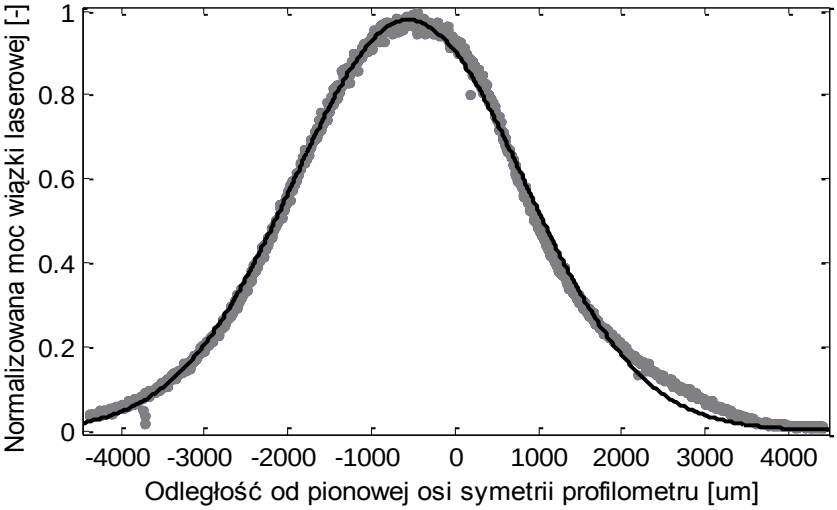
Rys. 4. Rzeczywisty profil wiązki promieniowania lasera wykorzystywanego do wytwarzania siatek Bragga
Fig. 4. Measured beam profile of laser used for the manufacturing of fiber Bragg gratings

Na podstawie zmierzonego profilu wiązki laserowej wyznaczono funkcję aproksymującą przy użyciu narzędzi pakietu MatLab. W procesie analizy zdecydowano, iż do przybliżenia przebiegu profilu apodyzacji użyte zostanie dopasowanie do funkcji krzywej Gaussa o postaci:

$$f(x) = a \cdot \exp\left(-\left(\frac{x-b}{c}\right)^2\right) \tag{12}$$

gdzie:
a = 0,9787
b = -551,7
c = 1960.

Dopasowanie krzywej Gaussa z podanymi wyżej współczynnikami pozwoliło uzyskać dobre parametry statystyczne (współczynnik determinacji R^2 = 0,9964 oraz pierwiastek błędu średnio-kwadratowego RMSE wynoszący 0,0204). Na rys. 5 zestawiono rzeczywisty przebieg profilu wiązki laserowej oraz krzywej aproksymującej o parametrach wyrażonych wzorem (12).



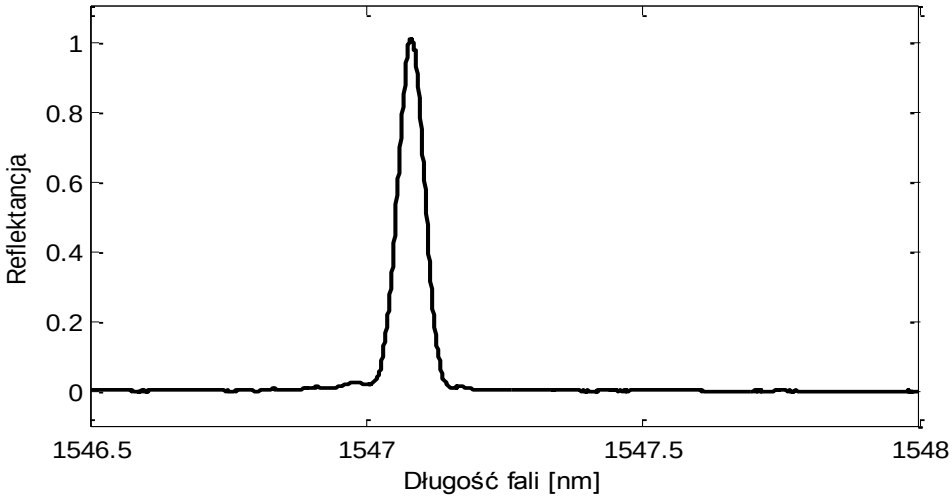
Rys. 5. Wykres rzeczywistego profilu wiązki laserowej z naniesioną krzywą aproksymującą
Fig. 5. Real laser beam profile with Gaussian curve approximation

5. Model matematyczny, a fizyczny układ optyczny

Symulowanie układów optycznych za pomocą narzędzi komputerowych, które opierają się na modelach matematycznych może okazać się bardzo użyteczne, jednak warto zdać sobie sprawę, że język maszynowy nie jest w stanie w pełni odzwierciedlić fizycznego układu optycznego i wszystkich panujących zjawisk fizycznych. W tej części artykułu dokonano porównania symulowanej charakterystyki z rzeczywistym widmem odbiciowym. Poznano zatem jak bardzo odbiegać może symulowany obiekt od rzeczywistego układu.

W ramach eksperymentu wytworzona została siatka Bragga w układzie analogicznym do schematu ukazanego na rysunku 3. Wykorzystano jednorodną maskę fazową o stałym okresie na całej długości. Do wypalania struktury periodycznej w rdzeniu włókna światłowodowego użyto lasera o profilu wiązki wprowadzającym apodyzację o funkcji określonej wzorem (12). Na rysunku 6. Ukazane

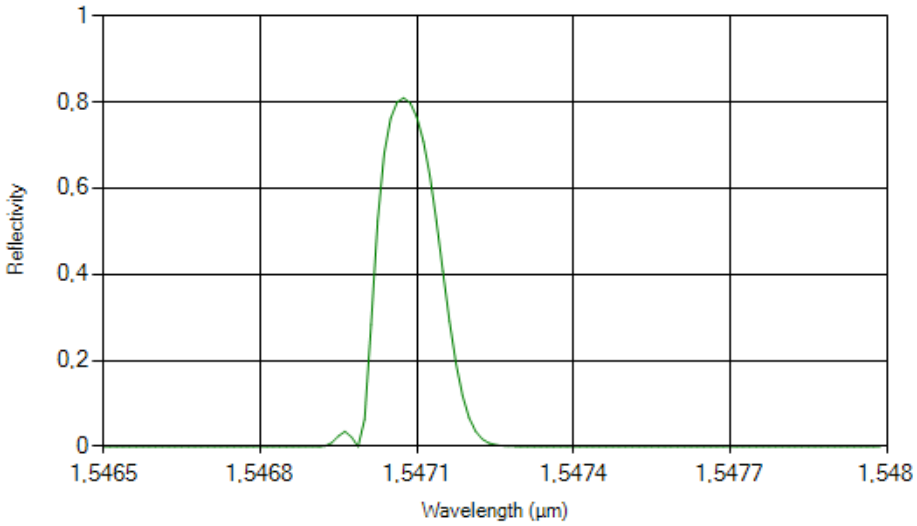
zostało spektrum odbiciowe zmierzone przy użyciu analizatora widma z rozdzielczością wynoszącą 0,02 nm.



Rys. 6. Charakterystyka spektralna widma odbiciowego dla fizycznego układu optycznego
Fig. 6. Reflectance spectrum of a real optic system

W przypadku modelu matematycznego analogiczne parametry siatki zostały wprowadzone jako dane wejściowe dla narzędzia symulacyjnego (uwzględniono przy tym zdefiniowaną uprzednio funkcję apodyzacyjną). Wyniki tej symulacji przedstawione zostały na rys. 7.

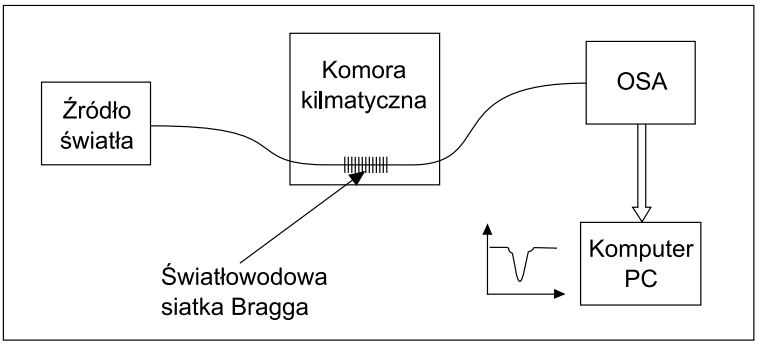
Porównanie widma przedstawionego na rys. 6. oraz charakterystyki symulacyjnej ukazanej na rys. 7 wyraźnie ukazuje zgodność charakteru wykonanej siatki Bragga z modelem wykorzystanym w aplikacji. Obie charakterystyki zgodnie wykazują, że wykorzystanie apodyzacji o profilu zgodnym z krzywą Gaussa o odpowiednio dobranych parametrach powoduje wygaszenie wstęg bocznych charakterystycznych dla jednorodnych FBG.



Rys. 7. Symulowane widmo odbiciowe siatki o apodyzacji zgodnej z profilem wiązki laserowej
Fig. 7. Simulated reflected spectrum of FBG apodized with laser profile

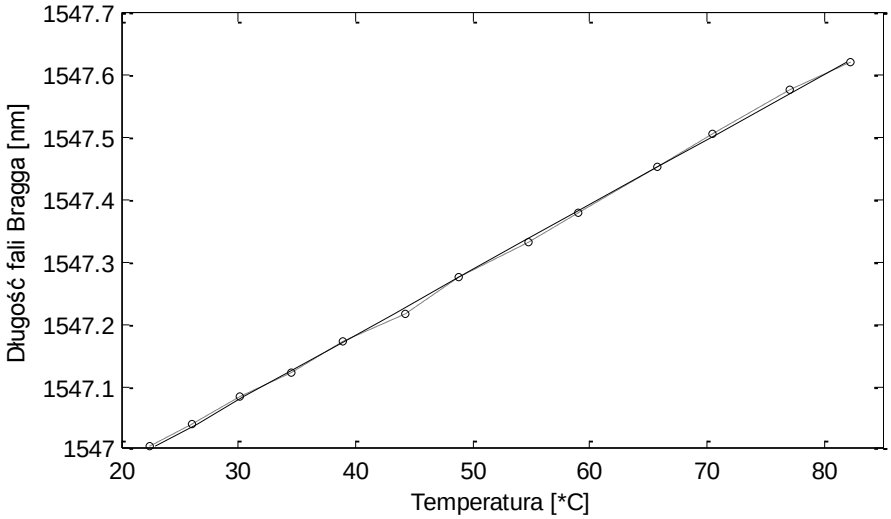
6. Charakterystyka przetwarzania czujnika temperatury

Pomiary mające na celu wyznaczenie czułości temperaturowej czujnika opartego o FBG polegają na wyznaczeniu długości fali Bragga na podstawie charakterystyk spektralnych zmierzonych dla szeregu różnych temperatur. Najczęściej stosowaną metodą wyznaczania centralnej długości fali jest wyszukiwanie ekstremum (minimum w przypadku widma transmisyjnego lub maksimum dla widma odbiciowego). Rysunek 8. ukazuje schemat układu pomiarowego w którym do zadawania temperatury wykorzystano komorę klimatyczną. Podczas pomiarów wilgotność względna utrzymywana była na stałym poziomie 30%.



Rys. 8. Schemat układu do wyznaczania charakterystyki przetwarzania czujnika temperatury
Fig. 8. Scheme of FBG temperature sensor processing characteristic determination setup

Wykres zamieszczony na rysunku 9. przedstawia charakterystykę przetwarzania badanego czujnika temperatury wraz z prostą regresji liniowej uzyskanej na podstawie punktów pomiarowych.



Rys. 9. Charakterystyka przetwarzania czujnika temperatury
Fig. 9. Processing characteristics of FBG temperature sensor

Współczynnik korelacji liniowej uzyskany dla punktów charakterystyki w zmierzonym zakresie temperatur wynosi r = 0.9997 a odchylenie standardowe s = 0,473. Parametry te pokazują, że charakter przetwarzania zmian temperatury na zmiany długości fali Bragga jest liniowy. Czułość układu rozumiana jako wartość przesunięcia centralnej długości fali na 1 stopień Celsjusza może być wyrażona jako stosunek różnicy długości fali Bragga w zmierzonych temperaturach przez różnicę tych temperatur:

$$\frac{\Delta\lambda_B}{\Delta T} = \frac{\lambda_{T1} - \lambda_{T2}}{T_1 - T_2} \tag{13}$$

Tak określona czułość S badanego czujnika wynosi 10,37 $\frac{pm}{°C}$.

7. Podsumowanie

Światłowodowe czujniki wielkości fizycznych zajmują ważne miejsce w dziedzinie sensorów z uwagi na szereg zalet odróżniających je od elektronicznych odpowiedników. Szczególnym ich rodzajem są czujniki oparte o światłowodowe siatki Bragga, które poza standardowymi cechami charakteryzującymi sensory światłowodowe pozwalają również na multipleksację, to znaczy budowanie rozległej sieci złożonej z dziesiątek czujników umieszczonych w pojedynczym włóknie światłowodowym.

Mnogość zastosowań dla FBG wymusiła konieczność wpływania na charakter widma optycznego siatki. W pomiarach temperatury często kryterium doboru polega na możliwie jak najskuteczniejszym zmniejszaniu tzw. wstęg bocznych których obecność może silnie wpływać na charakterystykę czujnika, szczególnie przy użyciu filtrującgo układu przesłuchującego. Jednym ze sposobów eliminowania niekorzystnych cech widma jest apodyzacja, najczęściej polegająca na modulacji głębokości zmian współczynnika załamania wzdłuż struktury. Wykorzystanie modelu matematycznego uwzględniającego funkcję anodyzacyjną oraz stworzenie autorskiej aplikacji symulacyjnej pozwala na przewidywanie wpływu zmian parametrów apodyzacji na widmo wyjściowe. Na przykładach pokazany został wpływ wybranych

parametrów wejściowych symulacji na kształt wyjściowej charakterystyki.

Jakość modelu zastosowanego w symulacjach została przetestowana przez porównanie charakterystyki zmierzonej dla rzeczywistej siatki Bragga o apodyzacji nadawanej przez profil wiązki laserowej z widmem wynikowym symulacji dla wprowadzonej funkcji apodyzacyjnej, odpowiadającej rozkładowi energii wiązki lasera. Obie charakterystyki wykazują wyraźne wygaszenie wstęg bocznych, przy jednoczesnym nadaniu Gaussowskiego charakteru widma piku głównego.

Siatka Bragga zastosowana jako czujnik temperatury zapewnia liniową charakterystykę przetwarzania mierzonej wielkości na wartość przesunięcia centralnej długości fali siatki. Eksperyment przeprowadzony dla wytworzonej siatki pozwolił wyznaczyć jej czułość temperaturową, która wynosi 10,37 $\frac{pm}{°C}$. Potwierdzono liniowy charakter przetwarzania temperatury na przesunięcie długości fali Bragga, o czym świadczą wyznaczone parametry statystyczne charakterystyki.

Literatura

1. Abdulina, S. R., Vlasov, A. A. (2014). Suppression of side lobs in the fiber Bragg greting reflection spectrum. *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing, 50(1),* str. 75 – 86.
2. Chen, Y., Chen, L., Liu, H., Wang, K. (2013*).* Research of FBG sensor signal wavelength demodulation based on improved wavelet transform. *Optic, 124,* str. 4802 – 4804.
3. Cięszczyk S., Kisała P., Inverse problem of determining periodic surface profile oscillation defects of steel materials with a fiber Bragg grating sensor, *Appl. Opt. 55,* 1412-1420 (2016)
4. Demirdag, O., Yildirim, B. (2016). Comparing transfer matrix metod and ANFIS in free vibration analysis of Timoshenko columns with attachements. *Res. Eng. Struct. Mat., 2,* str. 1 – 18.
5. Harasim, D., Gulbakhar, Y. (2015). Improvement of FBG peak wavelength demodulation using digital signal processing algorithms. *Proc. SPIE 9662, 966212, Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry and High-Energy Physics Experiments 2015*.

6. Harasim. D., Kisała, P. (2015). Układy przesłuchujące multipleksowane światłowodowe czujniki Bragga. *Informatyka, Automatyka, Pomiary w Gospodarce i Ochronie Środowiska, 5(4),* str. 77 - 84
7. Kashyap, R. (1999). *Fiber Bragg Gratings*, San Diego, Academic Press
8. Kenneth O., Meltz G., Fiber Bragg Grating Technology Fundamentals and Overwiev. *Journal of Lightwave Technology, 15(8),* str. 1263 – 1276.
9. Khalid, K. S., Zafrullah, M., Bilal, S. M., Mirza, M. A. (2012). Simulation and analysis of Gaussian apodized fibr Bragg grating strain sensor. *Journal of Optical Technology, 7(10),* str. 667 – 673.
10. Kisała, P. (2015). Method of simultaneous measurement of bending forces and temperature using Bragg gratings. *Proc. SPIE 9506, Optical Sensors 2015.*
11. Kisała, P., Cięszczyk, S. (2015). Method of simultaneous measurement of two direction force and temperature using FBG sensor head. *Applied Optics 54(10),* str. 2677-2687.
12. Kotyra, A. (2014). Optoelektroniczne systemy w zastosowaniach diagnostycznych i pomiarowych. *Informatyka, Automatyka, Pomiary w Gospodarce i Ochronie Środowiska, 4(2),* str. 9 – 10.
13. Majumder, M., Gangopadhyay, T. K., Chakraborty, A. K., Dasgupta, K., Bhattacharya, D. K. (2008). Fiber Bragg gratings in structural health monitoring – prezent status and applications. *Sensors and Actuators, 147,* str. 150 – 164.
14. Negri, L., Nied, A., Kalinowski, H., Paterno, A. (2011). Benchmark for Peak Detection Algorithms in FIber Bragg Grating Interrogation and a New Neural Network for its Performance Improvement. *Sensors, 11,* str. 3466 – 3482.
15. Pereira, G., McGugan M., Mikkelsen L.P., Method for independent strain and temperature measurement in polymeric tensile test specimen using embedded FBG sensors. *Polymer Testing, 50,* str. 125 – 134.
16. Wójcik, W., Kisała, P., (2010). Metoda wyznaczania funkcji apodyzacji światłowodowych siatek Bragga na podstawie ich charakterystyk widmowych. Przegląd Elektrotechniczny 86(10), str. 127 – 130.
17. Wójcik, W., Kisała, P., (2009). The application of inverse analysis in strain distribution recovery using the fibre Bragg grating sensors. *Metrology and Measurement Systems 16(4),* str. 649 – 660.

Optimization of fiber optic sensors parameters for temperature measurement

Abstract

Nowadays, there are many devices the failure of which could not only lead to huge financial losses but also wreak havoc in the natural environment. Such circumstances require us to analyze the electrical components before something dangerous happens. Early reaction gives an opportunity to implement prevention measures and avoid serious consequences.

Optical fiber sensors have a number of advantages, the most important of which include immunity to electromagnetic interference, low weight and the ability to incorporate them within the measured structure. Fiber Bragg gratings have other special advantages; for instance, they enable the creation of distributed sensing arrays, which contain multiple sensors. They are also insensitive to optical power source fluctuations. The multitude of FBG sensors applications extorted fabrication of gratings with different spectral shapes. Uniform gratings have spectra with strong side lobes which could affect the processing characteristics of temperature sensor. Apodization is one of ways for affecting the gratings spectral shape.

This article concerns simulations based on an original computer application, which is numerical model implementation of Transfer Matrix Method. It allows to determine the spectral characteristic of optical components on the basis of the theory of coupled modes and matrix description of electromagnetic wave that passes through optical fiber. Different fiber gratings lengths were analyzed according to their reflection and transmission spectra.

In the beginning, the impact of various parameters on the Bragg grating spectral characteristics was checked. Results of those simulations have been attached. The article covers measurement of real optic elements put in climatic chamber and Bragg gratings, produced under very strict conditions. The profile of the laser beam was approximated by Gaussian function using MatLab software and additional tools from package. Function matching has been defined as statistical parameters and evaluated later.

The comparison of mathematical model and physical optical system, based on previously designated function apodization, has been covered. The results of these two visualizations have been summarized to better exemplify the differences and similarities. The previously measured fiber Bragg grating has been proposed as temperature sensor and parameters which may be used to construct an optical fiber temperature sensor were established. Temperature sensitivity was determined in the end.

Słowa kluczowe: Siatka Bragga, pomiar temperatury, anodyzacja
Keywords: fiber Bragg grating, temperature measurement, apodization

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 325–335

Wpływ zrzutów wód z planowanej kopalni wapieni na Przedgórzu Iłżeckim na przepływ w ciekach od V do II rzędu

Tadeusz Ciupa[1], Roman Suligowski[1], Mirosław Wiatkowski[2]
[1]Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach,
[2]Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu

1. Wstęp

Eksploatacja surowców skalnych w odróżnieniu od węgla brunatnego jest prowadzona na mniejszą skalę i wywołuje na ogół lokalne zmiany w środowisku wodnym (m.in. Wilk 2003, Stachowicz & Szczepiński 2007). W sytuacji, gdy eksploatacja złoża schodzi na poziomy znajdujące się poniżej zwierciadła wód podziemnych pojawia się problem drenażu tych wód i zalewania dna kopalni. Powoduje to konieczność wypompowania nadmiaru wody i jej zrzutu do najbliższych cieków powierzchniowych. Zmienia to stosunki wodne w małych zlewniach rzecznych (o powierzchni do kilkunastu km^2), w których wyrobiska stanowią znaczny odsetek powierzchni. W Polsce największy wpływ zrzutu wód z kopalni surowców skalnych na wody powierzchniowe występuje w regionie świętokrzyskim, a szczególnie w tzw. Białym Zagłębiu (Szczepański 1987; Herman i in., 1991). W publikacjach tych określa się na ogół zasięg lejów depresji i ich oddziaływanie na sieć hydrograficzną (np. zanik cieków, źródeł, podmokłości, zmiana przebiegu koryt rzecznych) a także możliwości zasilania siedlisk przyrodniczych wodami ze zrzutów (Ciupa & Suligowski 2014). W ekspertyzach hydrogeologicznych i hydrologicznych określa się na ogół średnią roczną objętość zrzutu wód do cieków, a jednocześnie zaleca się analizę ich wpływu na kształtowanie przepływów. Wpływ zrzutu wód z kopalni odkrywkowych na kształtowanie wielkości przepływów charakterystycznych w ciekach

jest przedstawiany w nielicznych publikacjach. Na przykład wyraźny wzrost przepływów na skutek zrzutu udokumentowali Motyka i in. (2007), Martyniak (2011), Robam i in. (2011), Laks i in. (2013) oraz Kasperek i in. (2015). W literaturze przedmiotu brakuje prac ukazujących wpływ odwadniania kamieniołomu na kształtowanie przepływu w ciekach kolejnych rzędów.

Celem pracy jest określenie wpływu odwodnienia i zrzutu wód z wyrobiska związanego z planowaną eksploatacją złoża wapieni jurajskich Marylin I na zwiększenie odpływu cieków rzędu: od V do II.

2. Materiał, metody i obszar badań

W opracowaniu wykorzystano różnorodne metody, narzędzia i techniki badawcze, które miały charakter kameralny (opracowanie istniejących materiałów archiwalnych i kartograficznych), terenowy i studialny. Prace te dotyczyły: delimitacji zlewni rzecznych kolejnych rzędów; określenia wielkości zasilania atmosferycznego wyrobiska i jego zlewni w roku przeciętnym, miesiącu i dobie z najwyższą sumą oraz podczas ulew o czasie trwania 10- i 15 minut; wyznaczenia przepływów charakterystycznych w niekontrolowanych i kontrolowanych hydrometrycznie ciekach odwadniających wyrobisko oraz obliczenia wielkości dopływu wód (powierzchniowych i podziemnych) do wyrobiska i ich zrzutu kształtującego przepływ w kolejnych recypientach.

Obiektem badań jest wyrobisko Marylin (1,5 ha), powstałe w wyniku eksploatacji wapieni jurajskich na Przedgórzu Iłżeckim. W 1998 roku wydzielono tu złoże Marylin I, w obrębie którego jest planowane wydobycie wapieni metodą odkrywkową. Jego eksploatacja spowoduje powiększenie istniejącego wyrobiska do powierzchni ok. 4,8 ha oraz jego pogłębienie do rzędnej spągu 155 m n.p.m. W procesie odwodnienia naturalnym odbiornikiem wód kopalnianych będzie ciek od Śniadkowa (o długości 2,388 km), który odwadnia zlewnię o powierzchni 9,77 km^2 (V rząd). Kolejnymi jego recypientami są: Oronka (IV), Szabasówka (III) i Radomka (II).

W celu określenia wielkości dopływu wód spływu powierzchniowego do kamieniołomu wyodrębniono zlewnię wyrobiska (obszar bezodpływowy) o powierzchni 32,25 ha. Morfologia tego obszaru sprzyja powstawaniu spływu epizodycznego i jego koncentracji w osiach

dwóch suchych nieckowatych dolin, u wylotu których istnieje już wyrobisko, a w przyszłości będzie ono powiększone.

Analizę opadów atmosferycznych, w roku przeciętnym oraz w miesiącu i dobie z najwyższą sumą, przeprowadzono na podstawie danych obserwacyjnych posterunku opadowego IMGW – Łaziska. Natężenie deszczu miarodajnego określono wzorami Błaszczyka i Reinholda (Kotowski i in. 2010) oraz modelem Bogdanowicz i Stachy'ego (1998) przyjmując czas trwania deszczu 10 oraz 15 minut a częstotliwość c: 1, 2, 5 i 10.

Rzeka Szabasówka oraz analizowane w jej zlewni cieki: Oronka i ciek od Śniadkowa są niekontrolowane hydrometrycznie. Charakterystyczne przepływy i odpływy u ich ujścia obliczono metodami: odpływu jednostkowego, Iszkowskiego i Punzeta (Byczkowski 1996). Recypientem Szabasówki jest Radomka, która jest rzeką kontrolowaną IMGW na posterunku obserwacyjnym Słowików (A= 1006 km^2).

Dostępna, 40-letnia seria pomiarów wysokości opadów atmosferycznych pozwoliła stwierdzić, że ich średnia suma roczna dla roku przeciętnego (535 mm) była niższa od średniej dla Polski. Na półrocze letnie (V-X) w wieloleciu 1961-2000 przypadało 363 mm, czyli 68% sumy rocznej. Najwyższa zanotowana suma roczna wystąpiła w 1966 roku (761 mm), a najniższa – w 1969 r. (317 mm). Najbardziej wilgotnymi były miesiące letnie: od czerwca do sierpnia. Średnie sumy miesięczne przekroczyły wówczas 75 mm opadu. Stanowiły one 43% sumy rocznej. Najniższe średnie sumy miesięczne pojawiły się w styczniu i lutym (21 mm). Maksymalna suma dobowa opadów atmosferycznych w okresie 1961-2000 wynosiła tu 74,8 mm.

Średnia roczna wartość odpływu jednostkowego w zlewni Radomki osiągnęła 4,7 $dm^3 \cdot s^{-1} \cdot km^{-2}$. Średni niski odpływ jednostkowy wyniósł 1,17 $dm^3 \cdot s^{-1} \cdot km^{-2}$, średni wysoki zaś – 42,6 $dm^3 \cdot s^{-1} \cdot km^{-2}$. Największe średnie miesięczne wartości odpływu jednostkowego pojawiły się tu w marcu (7,8 $dm^3 \cdot s^{-1} \cdot km^{-2}$), a najmniejsze we wrześniu (2,6 $dm^3 \cdot s^{-1} \cdot km^{-2}$).

Przepływy charakterystyczne w zlewniach niekontrolowanych hydrometrycznie obliczono różnymi metodami, a uzyskane wartości są zbliżone. Średni przepływ Szabasówki tak obliczony kształtuje się granicach od 2,44 do 2,65 $m^3 \cdot s^{-1}$, Oronki od 0,39 do 0,46 $m^3 \cdot s^{-1}$, a cieku od Śniadkowa od 0,034 do 0,046 $m^3 \cdot s^{-1}$.

3. Dopływ wód do wyrobiska Marylin I

Wielkość zasilania powierzchniowego wynika z wysokości opadów docierających bezpośrednio na wyrobisko oraz z natężenia spływu powierzchniowego ze zlewni topograficznej. W roku charakteryzującym się przeciętnymi sumami opadu atmosferycznego, wyrobisko będzie zasilane w ciągu doby średnio 141,1 m^3 wody, w tym 21,3 m^3 będzie pochodziło z opadu na samo wyrobisko. Oznacza to średni dopływ wynoszący 0,098 $m^3 \cdot min^{-1}$. W wilgotnym miesiącu, o najwyższej sumie opadu atmosferycznego, wyrobisko w ciągu doby będzie zasilane średnio przez 492,3 m^3 wody, w tym 74,2 m^3 będzie pochodziło z opadu na samo wyrobisko. Oznacza to średni dopływ wynoszący 0,341 $m^3 \cdot min^{-1}$. Przy założeniu maksymalnej sumy dobowej opadu, wyrobisko będzie zasilane w ciągu doby średnio 7225 m^3 wody, w tym 1089 m^3 będzie pochodziło z opadu na samo wyrobisko. Oznacza to średni dopływ wynoszący 5,018 $m^3 \cdot min^{-1}$. Najwyższe natężenie deszczu miarodajnego o czasie trwania 10 i 15 minut, dla częstości c= 1, otrzymano wykonując obliczenia wzorem Reinholda, a najniższe modelem Bogdanowicz i Stachy'ego. Począwszy od częstości c= 2 lata najwyższe wartości natężenia opadu uzyskano tym ostatnim modelem, np. dla częstości c= 10 lat (10 minutowy – 322,2 $dm^3 \cdot s^{-1} \cdot ha^{-1}$; 15 minutowy – 293,2 $dm^3 \cdot s^{-1} \cdot ha^{-1}$) były one o ok. 50% wyższe względem modelu Błaszczyka oraz o ok. 20% względem modelu Reinholda. Dopływ całkowity do wyrobiska przy opadzie 10 minutowym i c=10 lat obliczony wzorem Błaszczyka wyniesie 1705,3 $dm^3 \cdot s^{-1}$, a modelem Bogdanowicz i Stachy'ego – 2730,6 $dm^3 \cdot s^{-1}$, z kolei przy opadzie 15 minutowym i c=10 lat, odpowiednio 1237 $dm^3 \cdot s^{-1}$ oraz 2484,5 $dm^3 \cdot s^{-1}$. Przy założeniu wystąpienia opadów ulewnych, o czasie trwania 10 oraz 15 minut i prawdopodobieństwie przekroczenia 100%, 50%, 20% i 10% (odpowiednio c= 1, c= 2, c= 5, c= 10) – stosując różne metody obliczania natężenia opadu miarodajnego, wyznaczono objętość wody opadowej spadającej bezpośrednio na wyrobisko oraz docierającej do niego ze zlewni. Objętość wody docierającej do wyrobiska jest iloczynem wielkości dopływu oraz liczby sekund przy określonym czasie zasilania. Przy opadzie miarodajnym 10 minutowym, obliczonym wzorem Błaszczyka i zdarzającym się raz na 10 lat (c= 10) objętość ta wyniesie 1024 m^3, natomiast modelem Bogdanowicz i Stachy'ego – 1639 m^3. Z kolei przy założeniu opadu trwającego 15 minut (c= 10 lat), odpowiednio 1113 m^3 oraz 2236 m^3.

4. Wpływ odwodnienia wyrobiska Marylin I na kształtowanie odpływu ze zlewni cieku od Śniadkowa i jego kolejnych recypientów

Przewidywana ilość wody dopływającej do wyrobiska kopalni, która będzie wymagała wypompowania na zewnątrz, jest sumą objętości wód z zasilania podziemnego (o charakterze statycznym i dynamicznym) oraz zasilania powierzchniowego.

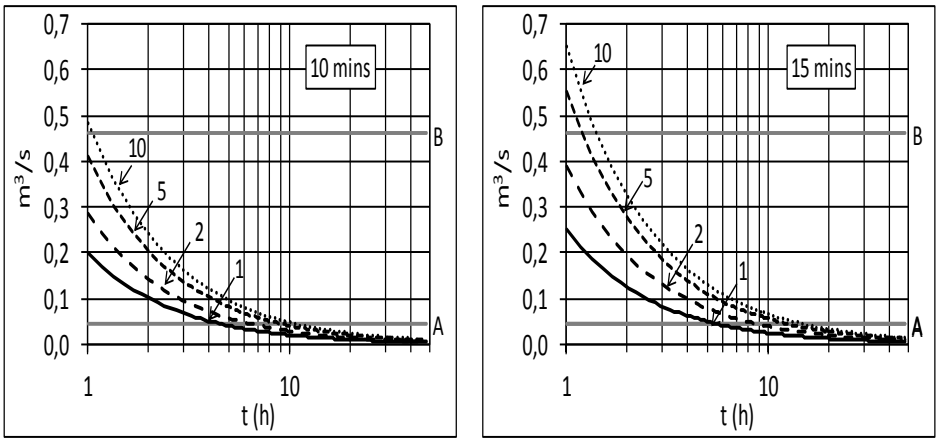
Dopływ wód podziemnych do wyrobiska przy eksploatacji na poziomie 167 m n.p.m. wyniesie 229,8 $m^3 \cdot h^{-1}$, zaś na poziomie 155 m n.p.m. – 473,1 $m^3 \cdot h^{-1}$ (Knapczyk 2014). Powyższe wartości jednostkowe zasilania wodami podziemnymi przyjęto w kolejnych okresach obliczeniowych (rok, miesiąc, doba, 10-15 minut). Całkowity dopływ wód do wyrobiska w roku o przeciętnych warunkach zasilania atmosferycznego wyniesie na poziomie eksploatacji 167 m n.p.m. – 0,066 $m^3 \cdot s^{-1}$, a na poziomie 155 m n.p.m. – 0,132 $m^3 \cdot s^{-1}$. Oznacza to średnią roczną wielkość zrzutu wód kopalnianych z wyrobiska Marylin I do cieku od Śniadkowa. Przyjmując wielkość maksymalnej sumy miesięcznej opadu na analizowanym terenie (158 mm) – całkowity dopływ do wyrobiska na poziomie eksploatacji 167 m n.p.m. osiągnie 0,070 $m^3 \cdot s^{-1}$, a na poziomie 155 m n.p.m. – 0,137 $m^3 \cdot s^{-1}$. Udział zasilania powierzchniowego wywołanego opadem atmosferycznym w stosunku do zasilania podziemnego będzie niewielki w omawianych okresach obliczeniowych. Skokowy wzrost zasilania powierzchniowego pojawi się dopiero podczas wystąpienia maksymalnych dobowych sum opadów. Największe zagrożenia, ze strony opadów atmosferycznych, dla kopalni odkrywkowej wystąpią podczas opadów ulewnych. W obliczeniach epizodycznego dopływu wód powierzchniowych do wyrobiska przyjęto wyższe wartości (najbardziej restrykcyjne) deszczu miarodajnego, tj. w przypadku c= 1 – uzyskane wzorem Reinholda, dla c> 1 – modelem Bogdanowicz i Stachy'ego. Całkowita wielkość dopływu do wyrobiska na poziomie eksploatacji 167 m n.p.m. podczas opadu 10 minutowego, o okresie powtarzalności 10 lat (c= 10) wyniesie 2,796 $m^3 \cdot s^{-1}$, a na poziomie 155 n.p.m. – 2,863 $m^3 \cdot s^{-1}$. Po opadzie trwającym 15 minut będzie to odpowiednio: 2,548 i 2,615 $m^3 \cdot s^{-1}$. Opady ulewne spowodują intensywne bezpośrednie zasilanie wodą wyrobiska, a także wywołają spływ powierzchniowy z jego zlewni.

Wielkość tego typu zasilania będzie wówczas kilkadziesiąt razy większa od podziemnego. Z obliczeń wynika również, że zejście z eksploatacją surowca z poziomu 167 do 155 m n.p.m. nie będzie miało dużego wpływu na wielkość dopływu całkowitego do wyrobiska.

W kopalniach odkrywkowych, po opadach ulewnych przechwytuje się nadmiar wód i następuje ich wypompowanie. Jego czas zależy m.in. od objętości zgromadzonej wody na dnie wyrobiska, pojemności osadników i wydajności pomp. Przy założeniu wystąpienia deszczu miarodajnego o czasie trwania 10 minut, eksploatacji wapieni w wyrobisku Marylin na poziomie 155 m n.p.m. oraz nieprzekraczalności wartości przepływu średniego w cieku od Śniadkowa (0,046 $m^3 \cdot s^{-1}$) czas wypompowania nadmiaru wód będzie dodatkowo dłuższy od: 4 godzin dla c= 1 rok oraz 11 godzin – c= 10 lat (ryc. 1). Opad miarodajny o trwający 15 minut spowoduje wówczas konieczność nadzwyczajnego wypompowania wody z wyrobiska przez okres odpowiednio od 5 do 14 godzin. Zrzuty wód po opadach 10 minutowych mogą spowodować przekroczenie wartości średniego rocznego przepływu Oronki (0,461 $m^3 \cdot s^{-1}$) jedynie raz na 10 lat (c=10), a po opadach 15 minutowych – już raz na 5 lat (ryc. 1). Taki sposób gospodarowania nadmiarem wód nie doprowadzi do nałożenia kulminacji fal wezbraniowych wywołanych naturalnym spływem powierzchniowym w zlewni cieku oraz zrzutem z wyrobiska. Zatem zrzut wód nie będzie powodował wzrostu zagrożenia powodziowego w dnie doliny cieku od Śniadkowa i kolejnych recypientów, a ulegnie zmniejszeniu w fazie kumulacji spływu powierzchniowego z uwagi na przechwycenie wód opadowych przez obszar bezodpływowy wyrobiska.

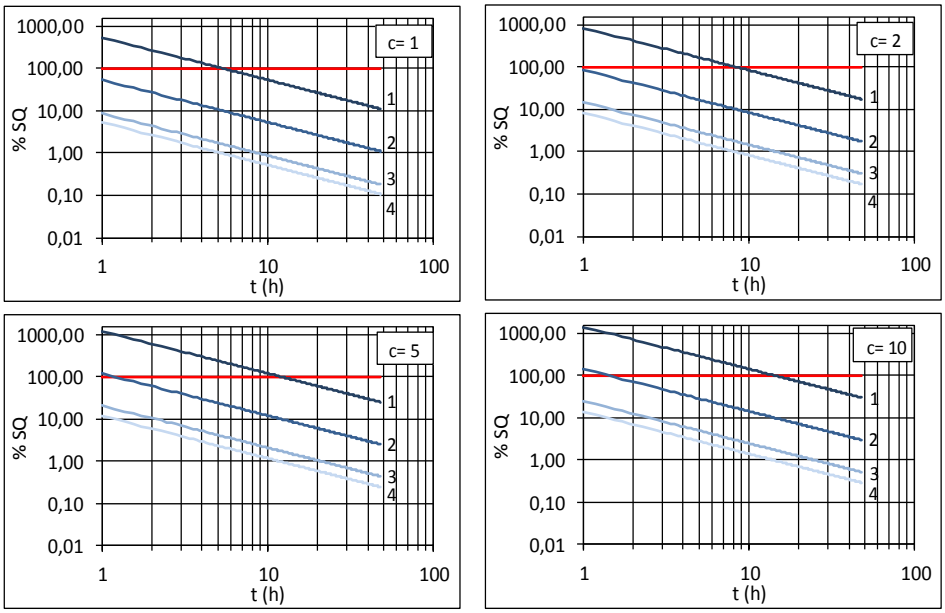
Porównano natężenie przepływów: cieku od Śniadkowa, Oronki, Szabasówki i Radomki z wielkością zrzutów z wyrobiska i określono ich wpływ (%) na wzrost przepływów ww. cieków. Przewiduje się, że w roku ze średnimi sumami opadów atmosferycznych udział procentowy wód odpompowywanych z wyrobiska Marylin I na poziomie eksploatacji 167 m n.p.m. będzie wynosił ponad 143% średniego przepływu rocznego w korycie cieku od Śniadkowa, a na poziomie 155 m n.p.m. – prawie 290%. Niewiele wyższy wzrost przepływów w tym cieku prognozuje się w najwilgotniejszym miesiącu, natomiast znaczny – po maksymalnych opadach dobowych (167 m n.p.m. – ok. 322%; 155 m n.p.m. – 467%). Omawiane sytuacje hydrometeorologiczne będą miały jeszcze

pewien wpływ na kształtowanie przepływu Oronki (do ok. 47%), ale już nieistotny – Szabasówki (do ok. 8%) i Radomki (do ok. 5%).



Ryc. 1. Prognozowany zrzut wód ($m^3 \cdot s^{-1}$) po opadach ulewnych (10-15 minut) w czterech okresach powtarzalności (od c= 1 rok do c= 10 lat), w odniesieniu do średniego rocznego przepływu cieku od Śniadkowa (A) i Oronki (B).
Fig. 1. The predicted discharge ($m^3 \cdot s^{-1}$) after torrential rains (10-15 minutes) in four return periods (from c = 1 year to c = 10 years), in relation to the average annual discharge of the stream from Śniadków (A) and Oronka river (B).

Po wystąpieniu opadów ulewnych (10-15 minut) zrzut wód kopalnianych z głębszego poziomu eksploatacji (155 m n.p.m.) spowoduje wyraźny wzrost przepływów w cieku od Śniadkowa, uzależniony jednak od czasu wypompowywania nadmiaru wód w wyrobisku. W rozpatrywanej ekstremalnej sytuacji tj. pracy pomp przez 1 godzinę po wystąpieniu 15 minutowego opadu miarodajnego przepływ średni roczny w cieku od Śniadkowa będzie większy ponad: 5-krotnie (c= 1) lub nawet 14-krotnie (c= 10). Niewielkie przekroczenia przepływu średniego rocznego, w identycznej sytuacji hydrometeorologicznej mogą pojawić się jeszcze tylko w korycie Oronki. Pozostałe recypienty tylko w niewielkim stopniu zareagują na tej wielkości zrzut (ryc. 2).



Ryc. 2. Udział procentowy wielkości zrzutu wody z wyrobiska na poziomie eksploatacji 155 m n.p.m., po opadach ulewnych trwających 15 minut, w odniesieniu do średniego rocznego przepływu cieku od Śniadkowa (1) i kolejnych jego recypientów (Oronka – 2, Szabasówka – 3, Radomka – 4)
Fig. 2. Total percentage of water discharge from the excavation at 155 m a.s.l. exploitation level, after torrential rains (15 minutes) in relation to the average annual discharge of the stream from Śniadków (1) and subsequent rivers (Oronka – 2, Szabasówka – 3, Radomka – Słowików – 4)

Wydłużenie do 8 godzin okresu pompowania wody pochodzącej z 15 minutowych opadów ulewnych spowoduje, że udział procentowy wód kopalnianych w przepływie średnim rocznym cieku od Śniadkowa wyniesie od 67,4% (c= 1) do 178,3% (c= 10), a przy czasie pompowania 16 godzin istotnie obniży się (odpowiednio: 32,6% i 89,1%).

5. Wnioski

1. Dopływ wód do wyrobiska Marylin I (z uwzględnieniem zasilania podziemnego), na głębszym poziomie eksploatacji (155 m n.p.m.) średnio w ciągu doby osiągnie: w roku z przeciętnymi opadami –

0,132 $m^3 \cdot s^{-1}$, w miesiącu o najwyższej sumie opadu – 0,137 $m^3 \cdot s^{-1}$, w dobie z maksymalną sumą opadu – 0,215 $m^3 \cdot s^{-1}$.

2. Prognozuje się, że znacznie wyższe dopływy do wyrobiska wystąpią po opadach ulewnych. W sytuacji 10 minutowego opadu miarodajnego o częstotliwości c= 10 lat – dopływ ten wyniesie 2,863 $m^3 \cdot s^{-1}$, a opadu 15 minutowego – 2,615 $m^3 \cdot s^{-1}$. Oznacza to, że objętość wód docierających do wyrobiska po takich epizodach opadowych, wraz z wodami podziemnymi, osiągnie odpowiednio: 1718 m^3 oraz 2354 m^3.
3. Czas wypompowania wody z wyrobiska po wystąpieniu opadu trwającego 15 minut i okresie powtarzalności 10 lat, niezależnie od przyjętego poziomu eksploatacji złoża, powinien wynosić 14 godzin, aby wielkość zrzutu wód z kopalni nie przekroczyła średniego rocznego przepływu w cieku od Śniadkowa.
4. Znaczenie zasilania powierzchniowego będzie największe podczas opadów ulewnych, ale wypompowywanie wody rozłożone w czasie od kilku do kilkunastu godzin nie spowoduje nakładania się fali wezbraniowej w cieku z falą wywołana zrzutem wód z wyrobiska. Wystąpienie maksymalnych opadów ulewnych (10-15 minut), a w konsekwencji zrzutu wód kopalnianych z głębszego poziomu eksploatacji (155 m n.p.m.), spowoduje wyraźny wzrost przepływów jedynie w cieku od Śniadkowa, będzie on jednak uzależniony od czasu wypompowywania. W praktyce, czas wypompowania jest dostosowywany do przepustowości koryt cieków.

Literatura

1. Bogdanowicz, E., Stachy, J. (1998). Maksymalne opady deszczu w Polsce. Charakterystyki projektowe. *Materiały Badawcze IMGW, seria Hydrologia i Oceanologia, 23*.
2. Byczkowski, A. (1996). *Hydrologia - tom 2*. Warszawa: Wyd. SGGW.
3. Ciupa, T., Suligowski, R. (2014). The possibilities of wetland preservation within the depression cones of limestone and marl mines at Leśnica-Małogoszcz and Bukowa in the circumstances of deepening the level of exploitation. *Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW, Land Reclamation, 46, 4,* 337–351.
4. Herman, G., Kaczorowski, Z., Malicki, W., Prażak, J., Szczepański, J. (1991). *Modelowa analiza wpływu odwodnień złóż surowców skalnych*

w Białym Zagłębiu na regionalne stosunki wodne. W: V Ogólnopolskie Sympozjum Współczesne problemy hydrogeologii. Warszawa-Jachranka: Wyd. SGGW, 122–126.

5. Kasperek, R., Mokwa, M., Wiatkowski, M. (2013). Modelling of pollution transport with sediment on the example of the Widawa River. *Archives of Environmental Protection, 39/2, 29–43,* doi: 10.2478/aep–2013-0017.
6. Kasperek, R., Wiatkowski, M., Rosik-Dulewska, C. (2015). Investigations of hydrological regime changes in an area adjacent to a mine of rock raw materials. *Rocznik Ochrona Środowiska, 17,* 256–274.
7. Knapczyk, R. (2014). *Dokumentacja hydrogeologiczna określająca warunki hydrogeologiczne w związku z zamierzonym wykonywaniem odwodnień w celu wydobywania kopaliny ze złoża wapieni jurajskich „MARYLIN I”*, Kielce.
8. Kotowski, A., Kaźmierczak, B., Dancewicz, A. (2010). *Modelowanie opadów do wymiarowania kanalizacji*. Warszawa: Polska Akademia Nauk.
9. Laks, I., Kałuża, T., Sojka, M. (2013). Problems with modelling water distribution in open channels with hydraulic engineering structures. *Rocznik Ochrona Środowiska, 15*, 245–257.
10. Martyniak, K. (2011). Ważniejsze uwarunkowania przyrodnicze a wydobywanie kruszyw. Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, 132, Studia i Materiały 39, 199–206.
11. Motyka, J., Czop, M., Jończyk, W., Stachowicz, Z., Jończyk, I., Martyniak, R. (2007). *Wpływ głębokiej eksploatacji węgla brunatnego na zmiany środowiska wodnego w rejonie kopalni „Bełchatów”*. Górnictwo i Geoinżynieria, 31, 2, 477–487.
12. Robam, K., Valgma, I., Iskül, R. (2011). *Influence of water discharging on water balance and quality in the Toolse River in Ubja oil shale mining region*. Oil Shale, 28, 3, 447–463, doi: 10.3176/oil.2011.3.07.
13. Stachowicz, Z., Szczepiński, J. (2007). *Ocena wpływu odwadniania przyszłej odkrywki „Piaski” KWB „Konin” SA na środowisko wodne*. Górnictwo i Geoinżynieria, 2, 567–574.
14. Szczepański, A. (1987). *Bezpośredni i pośredni wpływ odwadniania kopalń w Białym Zagłębiu na ilość i jakość wód poziomu dewońskiego*. W: *Ochrona i zanieczyszczenie wód podziemnych*. Wrocław, 360–369.
15. Wilk, Z. (red.) (2003). *Hydrogeologia polskich złóż kopalin i rejonów górniczych, 1*. Kraków: AGH.

The influence of water discharge from planned limestone mine in *Iłża* Foothills on runoff of 5th to 2nd order streams

Abstract

In the paper, the influence of predicted mine water discharge from the planned excavation of Jurassic limestone from Marylin 1 deposit (Iłża Foothills) on two levels of exploitation (167 and 155 m a.s.l.) on runoff of 5th to 2nd streams order (5th – stream from Śniadków, 4th – Oronka river, 3rd – Szabasówka river, 2nd – Radomka river) was examined. Excavation with its surface catchment creates endorheic area of 32.25 hectares, which will be dewatered. The source material consisted of: topographic and thematic maps, digital elevation model, hydrogeological documentation and field survey results. The analysis included river catchments delimitation, rainfall calculation in the area of the planned excavation mine and its catchment during the average year, month and day with the highest total precipitation during the 10 and 15 minute storms, calculation of specific discharge in gauged and ungauged streams which drains the excavation pit, calculation of the amount of runoff entering the excavation pit and the mine water discharge forming the runoff in subsequent streams. Unreliable rainfall intensity was determined by various methods: Błaszczyk equation, Reinhold formula, Bogdanowicz-Stachy probabilistic model. Specific discharges and runoff of the stream of Śniadków, Oronka river and Szabasówka river were obtained using specific runoff methods, Iszkowski equation and Punzet formula. Runoff of the Radomka river was calculated based on IMGW data (Słowików water gauge). The total percentage of surface water and groundwater at the 155 m a.s.l. exploitation level conditions will reach: 287.0% (year), 297.8% (month) and 467.4% (day) of the average runoff. In the following streams this influence will be moderate: Oronka (up to about 47%), Szabasówka (up to 8%) and Radomka (up to 5%). The biggest hydrological consequences, as a result of surface inflow, will occur after the torrential rain (10-15 minutes) in the stream from Sniadków. The resulting discharge will depend on the time required to pump out water from the excavation mine. In the scenario of the most intensive 15 minutes rainfall (return period 10%), the optimal duration of pumping out the water in the 155 m exploitation level conditions will be about 14 hours. Then, the mine water discharge will not exceed the average year discharge in the stream from Sniadków.

Słowa kluczowe: wyrobisko, zrzut wód kopalnianych, odpływ rzeczny
Keywords: mine excavation, mine water discharge, river runoff

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18.	Rok 2016	ISSN 1506-218X	336–350

Zagrożenie środowiskowe powodowane przez włókna szklane

Rafał L. Górny, Małgorzata Gołofit-Szymczak
Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy

1. Włókna szklane – ich rodzaje, charakterystyka fizyczna i zastosowanie

Włóknami określamy cząstki, których długość jest kilka razy większa od ich średnicy. Włókna szklane należą do sztucznych włókien mineralnych (ang. man-made mineral fibers, MMMF). Najpowszechniej wytwarzane MMMF mają strukturę szklistą (niekrystaliczną, amorficzną), tj. ich atomy składowe nie są rozmieszczone w postaci regularnej sieci przestrzennej, tak jak w krystalicznych materiałach. Są one produkowane poprzez topienie odpowiedniego surowca i nadawanie mu pożądanego kształtu w wyniku szybkiego jego chłodzenia. W przypadku włókien szklanych, najpowszechniej stosowanym surowcem są krzemiany i nieorganiczne tlenki krzemu z dodatkiem różnych stabiliztorów i modyfikatorów. MMMF są zazwyczaj klasyfikowane w trzech grupach jako: ciągłe włókna szklane, wełna mineralna i ogniotrwałe włókna (ceramiczne) (Costa & Orriols 2012, Rapisarda i in. 2015). Ciągłe włókna szklane są mniej lub bardziej prostoliniowe, o jednolitych średnicach i są zwykle grubsze od włókien wełny mineralnej. Zazwyczaj ze względu na charakter procesu produkcji powstają bardzo długie włókna, ale w miarę ich rozdrabniania rozpadają się na krótsze o średnicach pomiędzy 3 a 25 μm. W tej grupie włókien szklanych znane są ich dwa typy, tj. włókna E i S. Włókna E są tańsze w produkcji, ale mają gorsze właściwości mechaniczne niż włókna S (Costa & Orriols 2012, Mauderly i in. 2000).

Wełny mineralne są masą splątanych, niezorganizowanych włókien o różnej długości i średnicy. Wełny mineralne zwyczajowo dzieli się

na 3 rodzaje: włókno szklane kompozytowe, wełna skalna i wełna żużlowa. Choć średnice włókien wełny mineralnej wahają się od 2 do 10 µm, a ich długość często przekracza 250 µm, to w powietrzu zakładów ją produkujących najczęściej obserwuje się włókna o długościach w zakresie 8–15 µm i średnicach w zakresie 0,7–1 µm. Z punktu widzenia oddziaływania aerozolu na człowieka, na szczególną uwagę zasługują mikrowłókna wełny szklanej o średnicach mniejszych niż 1 µm. Są one stosowane w produktach zaawansowanych technologii, takich jak wysokosprawne filtry powietrza czy izolacje w przemyśle lotniczym (Marek 2003, Mauderly i in. 2000).

Ogniotrwałe włókna są mieszaniną glinu, krzemionki i trudno topliwych tlenków. Włókna te mają średnicę 1,2–3,5 µm, a ich długość jest zmienna. Włókna ogniotrwałe są wykorzystywane głównie jako izolacja cieplna dla potrzeb zabezpieczenia wysokotemperaturowych procesów (Costa & Orriols 2012, Marek 2003).

Włókna szklane charakteryzują się małym wydłużeniem i wysokimi wartościami modułu sprężystości. Wytrzymałość pojedynczych włókien szklanych zależy od ich średnicy. Im jest ona większa, tym większe jest prawdopodobieństwo wystąpienia wad materiałowych, defektów oraz tzw. mikrokarbów i mikropęknięć w finalnych wyrobach. Włókna szklane mają dobre właściwości dielektryczne. Są też odporne na działanie ognia i czynników chemicznych. Niekorzystną cechą włókien szklanych jest ich wrażliwość na działanie wody (Mayer & Kaczmar 2008).

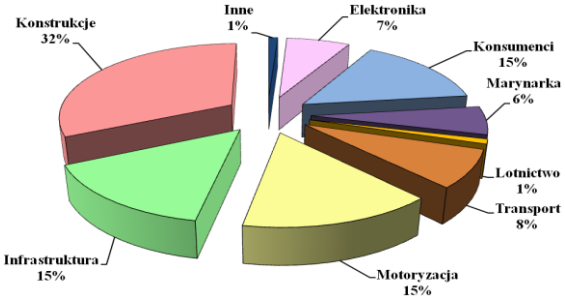
Ciągłe włókna szklane zaczęły być produkowane na początku XX wieku. Są wykorzystywane do wzmacniania materiałów stosowanych w izolacji, w elektronice i w budownictwie (Costa & Orriols 2012, Mauderly i in. 2000).

Na rysunku 1 przedstawiono zastosowania kompozytów tworzywo-włókno szklane w różnych regionach świata[1].

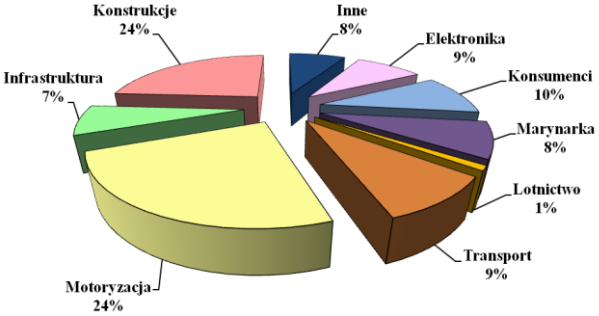
Szczytowy okres produkcji wełny skalnej i żużlowej przypada na połowę XX wieku, gdy wełna szklana, a zwłaszcza izolacje z włókna szklanego typu fiberglass, zyskiwały na technicznym znaczeniu. Wełny szklane

[1] http://tworzywa.com.pl/Wiadomo%C5%9Bci/%C5%9Awiatowy-rynek-kompozyt%C3%B3w-tworzywo-w%C5%82%C3%B3kno-szklane-21664.html (07.12.2015)

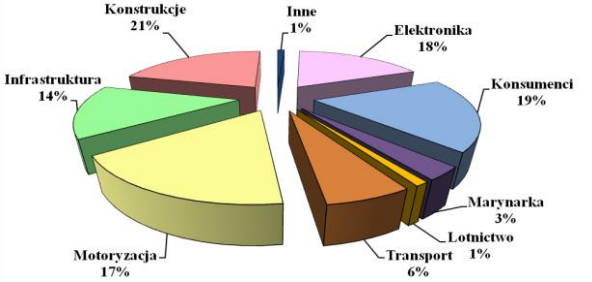
są wykorzystywane np. do izolacji termicznej i akustycznej budynków, jak również do ochrony materiałów łatwopalnych (Costa & Orriols 2012).



Podział na europejskim rynku kompozytów



Podział na północno-amerykańskim rynku kompozytów



Podział na azjatyckim rynku kompozytów

Rys. 1. Zastosowanie kompozytów tworzywo-włókno szklane w różnych regionach świata (źródło: Reinforced Plastics)[1]
Fig. 1. The use of material-glass fiber composites in various regions of the world (source: Reinforced Plastics)[1]

Dziś, około 60% produkowanych włókien szklanych stosuje się do wytwarzania kompozytów na osnowach polimerowych. Zaletą włókien szklanych jest możliwość tworzenia trwałych i mocnych połączeń na granicy międzyfazowej polimer-szkło. Najczęściej do wzmacniania kompozytów na osnowie polimerowej stosuje się włókna szklane typu E, których średnice mieszczą się w zakresie 6,4–7,6 µm (Mayer & Kaczmar 2008, Wallenberger i in. 2001).

2. Zanieczyszczenie środowiska pracy aerozolem włókien szklanych

Szacuje się, że na świecie, co roku w ponad 100 zakładach wytwarza się około 9 milionów ton MMMF. Włókna szklane znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach. W budownictwie wełny szklana, skalna i żużlowa wykorzystywane są do termicznej i akustycznej izolacji konstrukcji oraz do wzmacniania konstrukcji cementowych. Odporność chemiczna włókien szklanych sprawia, że są one stosowane w produktach o wysokiej mechanicznej odporności m.in. do wytwarzania wanien galwanicznych i zbiorników na paliwo. W przemyśle motoryzacyjnym i transportowym z żywic poliestrowych lub epoksydowych z włóknem szklanym wytwarzane są np. nadwozia samochodów. Materiały kompozytowe uzupełnione dodatkiem włókien szklanych znalazły również zastosowanie w sporcie i rekreacji (np. tyczki, narty, rakiety tenisowe itp.). W telekomunikacji, technice komputerowej i telewizji cyfrowej coraz częściej transmisja danych odbywa się za pomocą światłowodów, w skład których wchodzą cylindryczne włókna szklane otoczone powłoką izolacyjną. Wkłady z włókna szklanego wykorzystywane są także w stomatologii dla odbudowy zęba po leczeniu endodontycznym (Inthavong i in. 2013, Rapisarda i in. 2015).

Poziom narażenia pracowników na pył włókien szklanych zależy od rodzaju zastosowanego włókna, jego cech fizycznych i sposobu jego konfekcjonowania (Hesterberg i in. 2012, Rapisarda i in. 2015):

- włókna szklane grube (tzw. wełna szklana lub wata szklana) są włóknami nieciągłymi, o średnicy 5–30 µm; stosowane głównie w budownictwie jako izolacja cieplna, akustyczna oraz przeciw wilgoci,

- włókna szklane ciągłe, o średnicy 3–13 μm są stosowane w postaci przędzy, wyrobów tkanych i dzianych oraz rowingu jako materiał izolacyjny w elektrotechnice, do wyrobu tkanin, wzmacniania tworzyw sztucznych lub zbrojenia betonu,
- włókna szklane jako mata, w rolkach, średnio o szerokości 100 cm i wadze do 50 kg, używa się do produkcji różnych wyrobów w formach silikonowych i formach twardych z użyciem żywicy poliestrowej,
- włókna super cienkie o średnicy 1–3 μm są stosowane do wyrobu dobrych izolacji akustycznych i cieplnych,
- włókna szklane typu fiberglass, kompozyt o szerokim zastosowaniu w produkcji łodzi, samochodów, zbiorników wodnych, rur i dachów,
- włókna światłowodowe, nici szklane (najczęściej o średnicy 125 μm) wykorzystywane do prowadzenia światła.

Średnie stężenia MMMF w czasie procesów ich produkcji (wyrażone jako wartości średnie dla 8-godzinnego dnia pracy) nie przekraczają zwykle wartości 0,5 włókna/cm^3 powietrza (Costa & Orriols 2012), choć mogą sięgać poziomu równego kilkukrotności tej wartości. Obserwowany zakres wartości stężeń w środowisku pracy mieści się w granicach od 0,002 (produkcja ciągłych włókien szklanych) do 1,56 włókna/cm^3 powietrza (produkcja wełny szklanej). Gdy włókna są stosowane w praktyce lub usuwane ze środowiska, wtedy ich stężenia mogą bardzo znacząco wzrastać, nawet do poziomu 12,7 włókien/cm^3 powietrza (Marchant i in. 2002, Mauderly i in. 2000).

Kontrola zanieczyszczenia środowiska pracy włóknami szklanymi odbywa się poprzez kontrolę ich stężenia w określonej objętości powietrza. W tego typu ocenie ważne jest wyznaczenie stężenia włókien respirabilnych. W wielu krajach ustalone są wartości dopuszczalnych stężeń, i tak np.:

a) w Polsce, wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń (dla włókien respirabilnych) wynoszą: dla pyłów sztucznych włókien mineralnych, z wyjątkiem włókien ceramicznych – 1 włókno/cm^3; dla pyłów włókien ceramicznych – 0,5 włókna/cm^3, dla pyłów włókien ceramicznych w mieszaninie z innymi sztucznymi włóknami mineralnymi – 0,5 włókna/cm^3 (Augustyńska & Pośniak 2014);

b) w Stanach Zjednoczonych, średnia ważona czasowa ustalona przez National Institute for Occupational Safety and Health[2] jako zalecane dopuszczalne stężenie wynosi 3 włókna/cm^3 (dla włókien o średnicach ≤3,5 μm i długości ≥10 μm) (Marchant i in. 2002);
c) w Hiszpanii, dopuszczalna wartość narażenia w środowisku pracy dla włókien ogniotrwałych (w tym ceramicznych) oraz włókien specjalnego przeznaczenia została ustalona na poziomie 0,5 włókna/cm^3, a dla włókien szklanych typu fiberglass i wełny mineralnej na poziomie 1 włókna/cm^3 (Costa & Orriols 2012).

3. Pozaprzemysłowe narażenia na włókna szklane

W światowym piśmiennictwie przedmiotu praktycznie brak jest doniesień na temat pozaprzemysłowego narażenia na włókna szklane. Jednymi z nielicznych badań dotyczących tej tematyki są pomiary prowadzone w budynkach biurowych i mieszkalnych. W amerykańskich badaniach Cartera i wsp. przeprowadzonych w 51 domach i budynkach użyteczności publicznej, stężenia włókien szklanych w powietrzu były niezwykle niskie (0,0001 włókna/cm^3), a same włókna tego typu były stwierdzone jedynie w dwóch budynkach. W fińskich badaniach, w ponad 60% ewaluowanych biur, MMMF były obecne w pyle osiadłym zebranym z powierzchni w tychże wnętrzach (Salonen i in. 2009). Z kolei badania Prasauskasa i wsp. prowadzone w budynkach mieszkalnych wykazały, że w nowo wybudowanym domu jednorodzinnym, stężenia powierzchniowe MMMF mieściły się w przedziale 2,3–5,6 włókien/cm^2, a w użytkowanych już od lat mieszkaniach w budynkach wielopiętrowych zawierały się w przedziale 0,11–0,67 włókien/cm^2. Te ostatnie stężenia były zbliżone do wartości dopuszczalnego zanieczyszczenia dla regularnie czyszczonych powierzchni określonego przez Schneidera na poziomie 0,2 włókna/cm^2.

[2] www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0288.html (02.12.2015)

4. Niekorzystne skutki zdrowotne wywołane działaniem włókien szklanych

Włókna szklane mogą wywierać niekorzystny wpływ na zdrowie, jeśli mają one bezpośredni kontakt ze skórą, błonami śluzowymi lub są zdolne do wniknięcia do układu oddechowego. Włókna szklane, zwłaszcza te, których średnica przekracza 4–5 μm mogą powodować podrażnienia skóry objawiające się powstaniem rumienia plamistego (Inthavong i in. 2013, Marek 2003).

Niekorzystne skutki zdrowotne związane z narażeniem na włókna szklane mogą manifestować się również w postaci podrażnienia spojówek oczu. W narażeniu zawodowym już 4-dniowy kontakt pracownika z pyłem tego typu włókien mineralnych skutkować może powstaniem dużej liczby mikronabłonkowych uszkodzeń spojówek i wzrostem poziomu granulocytów w płynie spojówkowym (Inthavong i in. 2013).

Najpoważniejsze jednak skutki zdrowotne włókna szklane mogą powodować w narażeniu inhalacyjnym. Zdolność danego włókna do powodowania tego rodzaju niekorzystnej reakcji zdrowotnej u narażonej osoby jest uwarunkowana jego: wymiarami, dawką i biologiczną trwałością. Jeśli chodzi o wymiary, najważniejsze znaczenie w patologii mają włókna respirabilne, posiadające średnicę mniejszą niż 3 μm, długość większą niż 5 μm, a stosunek długości do średnicy równy lub większy niż 3. Przyjmuje się, że „grubsze" włókna, chociaż mogą być inhalowane, zwykle na skutek mechanizmu intercepcji są zatrzymywane w górnych drogach oddechowych. Ponieważ depozycja włókien szklanych w krtaniowym i tchawicznym rejonie układu oddechowego człowieka jest minimalna, wszystkie pozostałe włókna, które nie zostały zatrzymane w górnych drogach oddechowych mogą penetrować w głąb płuc, a następnie mogą być fagocytowane przez makrofagi pęcherzykowe i eliminowane z organizmu. Dawka odnosi się natomiast do liczby (lub ilości) włókien, które docierają do miąższu płuc w stężeniu przekraczającym możliwości mechanizmów obronnych do ich wyeliminowania, co może powodować skutki patologiczne. Trwałości lub biotrwałości, to czas, w którym włókna mogą pozostawać w płucach. Jest on zależny od szybkości, z którą włókna mogą być rozpuszczone lub ulec podziałowi po ich depozycji, co związane jest ściśle z ich składem chemicznym (Hesterberg i in. 2012, Inthavong i in. 2013).

4.1 Badania *in vivo* na zwierzętach

Badania niekorzystnego oddziaływania włókien szklanych dotyczyły zazwyczaj układu oddechowego i były prowadzone z wykorzystaniem gryzoni. Eksperymenty z udziałem chomików są obecnie uważane za niereprezentatywne lub nawet nieodpowiednie w kontekście ekstrapolacji ich wyników dla potrzeb oceny toksyczności tego typu włókien u ludzi ze względu na specyficzną u tego gryzonia budowę i ultrastrukturę płuc, nadmierną wrażliwość jego opłucnej, trudności w rozwoju nowotworu płuc pod wpływem pyłów mineralnych oraz biotrwałość włókien w wydzielinie płucnej (Costa & Orriols 2012, Hesterberg i in. 2012). W badaniach na zwierzętach symulowano różne drogi narażenia wykorzystując podawanie badanych dawek włókien w sposób doopłucnowy, dootrzewnowy, inhalacyjny i poprzez wkraplanie dotchawicze. Istnieją wątpliwości, co do reprezentatywności wyników badań uzyskanych poprzez doopłucnowe i dootrzewnowe podanie badanych dawek włókien dla potrzeb oceny ryzyka ich rakotwórczego działania, ponieważ obie te metody podawania różnią się od standardowej drogi wnikania włókien do organizmu, omijając jego naturalne mechanizmy obronne. Z kolei badania wykorzystujące wkraplanie dotchawicze różnych typów MMMF często prowadziło do zainicjowania rozwoju raka, głównie międzybłoniaka opłucnej (Costa & Orriols 2012). W rzeczywistości można zaobserwować, iż w odpowiednich dawkach, wszystkie włókna mineralne mogą wywołać proces kancerogenezy. Niemniej jednak efekt ten nie jest obserwowany w badaniach epidemiologicznych zarówno u ludzi, jak i u zwierząt, jeśli narażenie na włókna ma charakter inhalacyjny. Z tych też powodów uznaje się dziś, że tylko wyniki długookresowych badań z wziewnym podawaniem stosownych dawek włókien mogą być wykorzystywane do prognostycznej oceny niekorzystnych skutków zdrowotnych u ludzi. Należy tu również pamiętać o tym, iż stosowane w tych badaniach dawki włókien (zwykle od 100 do ponad 1000 włókiem/cm^3 powietrza) są wielokrotnie wyższe od tych powodujących narażenie w środowisku pracy (w przybliżeniu 0,2 włókna/cm^3 powietrza) (Marchant i in. 2002).

W odniesieniu do wełny szklanej i włókien szklanych kompozytowych (wełna szklana typu fiberglass) dotychczas prowadzone badania wykazały, że inhalacja tych włókien przez szczury (trwająca nawet 2 lata) nie wykazała ich rakotwórczego działania (Hesterberg i in. 1996).

Niemniej jednak, w badaniach inhalacyjnych u chomików zaobserwowano, że choć włókna szklane typu 475 nie wywoływały raka płuc, to indukowały zwłóknienie płuc oraz międzybłoniaka opłucnej. Również Cullen i wsp. zaobserwowali powstawanie raka płuc i międzybłoniaka u szczurów, które były narażone na wdychanie włókien szklanych typu E (Costa & Orriols 2012).

W badaniach oceniających możliwość rozwoju zwłóknień lub nowotworu pod wpływem przewlekłej inhalacji włókien wełny skalnej czy żużlowej nie wykazano niekorzystnych skutków działania obu tych włókien mineralnych w postaci nowotworów, choć odnotowano możliwość powstawania zwłóknień pod wpływem inhalacji wełny skalnej (Costa & Orriols 2012, Hesterberg i in. 2012).

Badania nad przewlekłą inhalacją ogniotrwałych włókien ceramicznych wykazały możliwość pojawienia się zwłóknień i nowotworów u gryzoni (Costa & Orriols 2012). Potwierdzone są m.in. przypadki wywołania u szczurów raka płuc i międzybłoniaka opłucnej oraz zmian zwłóknieniowych w płucach i opłucnej pod wpływem inhalacji włókien ceramicznych (Marek 2003).

4.2 Badania *in vitro* z wykorzystaniem hodowli komórkowych

Badania z wykorzystaniem hodowli komórkowych, nie są uznawane za odpowiednie dla oceny toksyczności włókien. Z powodzeniem natomiast służyć mogą w rozróżnianiu pierwotnych i wtórnych efektów genotoksycznych oraz w wykrywaniu potencjalnych niekorzystnych skutków narażenia na nowe rodzaje włókien oraz w identyfikowaniu mechanizmów ich działania (Bernstein 2007).

MMMF wywierają cytotoksyczny, genotoksyczny i rakotwórczy wpływ na komórki. Efekty cytotoksyczne na poziomie błony komórkowej potwierdzono w doświadczeniach na makrofagach pęcherzyków płucnych szczurów poddanych ekspozycji na respirabilne włókna szklane oraz na ludzkich komórkach mezotelialnych narażonych na włókna wełny skalnej. Efekty genotoksyczne zaobserwowano po ekspozycji fibroblastów płuc chomika chińskiego V79 oraz fibroblastów płuc embrionów ludzkich Hel299 na włókna szklane. Działanie rakotwórcze powodowane przez wytwarzanie reaktywnych form tlenu (ROS) czy będące wynikiem indukcji stresu oksydacyjnego i transformacji komórek obserwowano pod

wpływem narażenia na włókna wełny mineralnej i ogniotrwałych włókien ceramicznych (Donaldson & Lang Tran 2004, Rapisarda i in. 2015).

Wnioski z badań *in vitro* (potwierdzone też badaniami inhalacyjnymi *in vivo*) sugerują, że im dłuższe i cieńsze są włókna, tym większa jest ich toksyczność i skuteczność pobudzania komórek do produkcji mediatorów prozapalnych (Donaldson & Lang Tran 2004, Rapisarda i in. 2015).

Włókna szklane wywołują w hodowli szczurzych makrofagów skutki jakościowo podobne do azbestu, a długość włókien wydaje się tu być kluczowym czynnikiem decydującym o ich toksyczności (Donaldson & Lang Tran 2004, Forget i wsp, 1986).

4.3 Badania epidemiologiczne w populacji ludzkiej

W piśmiennictwie przedmiotu dostępne są wyniki kilku badań kohortowych przeprowadzonych wśród pracowników zawodowo narażonych na kontakt z ciągłymi włóknami szklanymi. We wszystkich z nich analizy nie potwierdziły ani zwiększonej śmiertelności z powodu raka płuc ani innych chorób dróg oddechowych wśród narażonej populacji w porównaniu do lokalnego poziomu zachorowań na nowotwory (Hesterberg i in. 2012, Szadkowska-Stańczyk & Stroszejn-Mrowca 2002). Wyniki tego typu badań w odniesieniu do narażenia zawodowego na wełnę szklaną, w tym i tą typu fiberglass, nie są już tak jednoznaczne. Choć w większości z nich nie potwierdzono istotnego statystycznie wzrostu zachorowań na nowotwory układu oddechowego czy inne rodzaje nowotworów, to w kilku z nich takie zjawisko zaobserwowano. Przykładem mogą tu być m.in. amerykańskie badania wśród pracowników fabryki włókien szklanych, wśród których zaobserwowano 6% wzrost śmiertelności z powodu raka płuc w porównaniu do lokalnego poziomu zachorowań na nowotwory czy europejskie badania, w których pewien wzrost częstości występowania nowotworów płuc był również widoczny (Costa & Orriols 2012, Hesterberg i in. 2012). W odniesieniu do tego rodzaju narażenia, w piśmiennictwie przedmiotu spotkać można pojedyncze opisy wyników badań, które potwierdzają istotny statystycznie związek pomiędzy narażeniem na wełnę szklaną typu fiberglass, a wystąpieniem u narażonych pracowników zwłóknienia płuc. Zależność tego typu stwierdzono m.in. u osoby przez 40 lat narażonej na tego typu włókna w zakładzie wełny szklanej oraz u kierowcy autobusu, którego pojazd był od wewnątrz wypełniony izolacją z wełny szklanej. Istnieją również po-

twierdzone przypadki rozwoju ziarniniakowej choroby płuc pod wpływem narażenia na ciągłe włókna szklane i wełnę mineralną (Drent i in. 2000). W piśmiennictwie przedmiotu jest też opis przypadku nasilenia się objawów astmatycznych u pracowników fabryki mikrowłókien szklanych pod wpływem tego typu narażenia, choć współistniało ono wraz z narażeniem na formaldehyd (Sripaiboonkij i in. 2009). Badania kohortowe i kliniczno-kontrolne związane z narażeniem na wełnę szklaną i żużlową w kilku przypadkach wykazały związek ze wzrostem zachorowań na nowotwory układu oddechowego. Należy jednak wyraźnie zaznaczyć, iż we wszystkich tych przypadkach na moc takiego wnioskowania wpływ miały liczne czynniki zakłócające, którymi zazwyczaj była równoległa ekspozycja na włókna azbestu lub wcześniejsza historia palenia tytoniu u narażonych pracowników (Costa & Orriols 2012). W przypadku narażenia pracowników na ogniotrwałe włókna ceramiczne, wyniki badań kohortowych, jak i kliniczno-kontrolnych nie potwierdzają istotnej statystycznie zależności pomiędzy częstością występowania nowotworów płuc czy podwyższonej śmiertelności będących wynikiem narażenia zawodowego na tego rodzaju włókna (LeMasters i in. 2003).

Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC) kierując się konkluzjami wyników eksperymentalnych badań na zwierzętach i epidemiologicznych badań w populacji ludzkiej zaklasyfikowała ciągłe włókna szklane, wełnę szklaną, skalną i żużlową do grupy 3 czyli do substancji, które nie są klasyfikowane jako rakotwórcze dla ludzi, a ogniotrwałe włókna ceramiczne - do grupy 2B czyli do substancji, które są prawdopodobnie rakotwórcze dla ludzi (Donaldson & Lang Tran 2004, Rapisarda i in. 2015).

5. Nowoczesne rozwiązania materiałowe eliminujące zagrożenie powodowane przez włókna szklane

Istniejące wciąż kontrowersje dotyczące potencjalnej szkodliwości włókien szklanych sprawiają, iż nieustannie poszukiwane są alternatywne rozwiązania materiałowe i techniczne, które skutecznie zapobiegałyby powstawaniu zagrożenia przez nie powodowanego. Jedną z dziedzin, w której włókna szklane znajdują stosunkowo powszechne zastosowanie jest produkcja różnego typu materiałów filtracyjnych. Wciąż poszukuje się nowych rozwiązań, których celem jest stworzenie i prak-

tyczne wykorzystanie materiałów mających lepsze parametry filtracji i obniżających zużycie energii. Zaletą tego typu materiałów powinno być również wyeliminowanie szkodliwej dla zdrowia migracji włókien szklanych podczas procesu instalowania i filtrowania oraz zapewnienie prawidłowej żywotności higienicznej zabezpieczającej przed ich nadmierną kontaminacją drobnoustrojami.

Jednym z takich nowoczesnych rozwiązań materiałowych są syntetyczne włókniny filtracyjne typu nanowave. Charakteryzują się one kilkukrotnie większą powierzchnią filtracyjną niż obecnie stosowane włókna syntetyczne czy szklane oraz dłuższą żywotnością niż włókna szklane. Włókniny typu nanowave gwarantują lepszą wydajność i trwałość wykonanych z nich filtrów. Te z kolei mają większą skutecznością pochłaniania pyłów, co przekłada się na wzrost wydajności filtrów i oszczędność energetyczną. Szacowane oszczędności energii elektrycznej w systemie klimatyzacyjnym lub wentylacyjnym wykorzystującym filtry z włóknin typu nanowave sięgają 70% w porównaniu z tradycyjnymi materiałami filtracyjnymi. Włókniny typu nanowave cechuje też wyższa sztywność umożliwiająca właściwe otwarcie kieszeni filtracyjnych, które utrzymują swój pierwotnie nadany kształt w różnych warunkach pracy. Włókniny typu nanowave mogą być oferowane w formie naładowanej elektrostatycznie lub rozładowanej. Naładowane elektrostatycznie włókna charakteryzują się zwiększoną wydajnością początkową. Nigdy też nie obniżają swojej wydajności poniżej wydajności stosowanych obecnie włókien szklanych przez cały okres pracy. W porównaniu do tradycyjnych materiałów syntetycznych, których mechanizm filtracyjny opiera się na oddziaływaniu elektrostatycznym, włókniny typu nanowave w warunkach rozładowania posiadają identyczną wydajność przy połowie oporów tradycyjnych filtrów. Bezpośrednią korzyścią wynikającą z zastosowania rozwiązań opartych na włókninach typu nanowave jest całkowita eliminacja szkodliwego pylenia włókien szklanych.

6. Podsumowanie

W świetle dostępnych dziś w piśmiennictwie przedmiotu danych eksperymentalnych i epidemiologicznych, o ile niekorzystne oddziaływanie włókien szklanych na skórę oraz błony śluzowe jest dość dobrze medycznie udokumentowane i nie budzi wątpliwości, o tyle trudno jest jednoznacznie

zdefiniować wszystkie uwarunkowania związane z niekorzystnym ich działaniem w narażeniu inhalacyjnym. Jest oczywistym, że dla wykluczenia bądź potwierdzenia szkodliwego działania włókien szklanych na drogi oddechowe konieczne są nowe, dobrze zaplanowane badania epidemiologiczne w populacjach osób, które były i są narażone na tego rodzaju aerozol włóknisty. Badania te powinny dotyczyć przede wszystkim środowiska pracy i sytuacji narażenia na wysokie stężenia potencjalnie kancerogennych włókien. Nie mniej ważna wydaje się też kontrola środowiska pozazawodowego pod kątem jego zanieczyszczenia aerozolem włókien szklanych. Postęp technologiczny w dziedzinie rozwoju nowoczesnych materiałów pozwoli, jeśli nie wyeliminować, to przynajmniej zminimalizować większość zagrożeń związanych z obecnością włókien szklanych w środowisku poprzez wprowadzanie do codziennej praktyki nowych, bezpiecznych rozwiązań.

Literatura

1. Augustyńska, D., & Pośniak, M. (red.). (2014). *Czynniki szkodliwe w środowisku pracy. Wartości dopuszczalne 2014*. Warszawa: Wydawnictwo CIOP-PIB.
2. Bernstein, D.M. (2007). Synthetic Vitreous Fibers: a Review Toxicology, Epidemiology and Regulations. *Critical reviews in toxicology, 37,* 839–886.
3. Carter, C.M., Axten, C.W., Byers, C.D., Chase, G.R., Koenig, A.R., Reynolds, J.W., Rosinski, K.D. (1999). Indoor Airborne Fiber Levels of MMVF in Residential and Commercial Buildings. *American industrial hygiene association journal, 60,* 794–800.
4. Costa, R., & Orriols, R. (2012). Man-made Mineral Fibers and the Respiratory Tract. *Archivos de bronconeumologia, 48,* 460–468.
5. Donaldson, K., & Lang Tran, C. (2004). An Introduction to the Short-term Toxicology of Respirable Industrial Fibers. *Mutation research, 553,* 5–9.
6. Drent, M., Bomans, P.H., Van Suylen, R.J., Lamers, R.J., Bast, A., Wouters, E.F. (2000). Association of Man-made Mineral Fibre Exposure and Sarcoid-like Granulomas. *Respiratory medicine, 94,* 815–820.
7. Forget, G., Lacroix, M.J., Brown, R.C., Evans, P.H., Sirois, P. (1986). Response of Perifused Alveolar Macrophages to Glass Fibers: Effect of Exposure Duration and Fiber Length. *Environmental research, 39,* 124–135.
8. Hesterberg, T.W., Anderson, R., Bernstein, D.M., Bunn, W.B., Chase, G.A., Libby Jankousky, A., Marsh, G.M., McClellan, R.O. (2012). Product

Stewardship and Science: Safe Manufacture and Use of Fiber Glass. *Regulatory toxicology and pharmacology, 62,* 257–277.

9. Hesterberg, T.W., McConnel, E.E., Miiller, W.C., Chevalier, J., Everitt, J., Thevenaz, P., Fleissner, H., Oberdörster, G. (1996). Use of Lung Toxicity and Lung Particle Clearance to Estimate the Maximum Tolerated Dose (MTD) for a Fiber Glass Chronic Inhalation Study in the Rat. *Fundamental and applied toxicology, 32,* 31–44.
10. Inthavong, K., Mouritz, A.P., Dong, J., Yuan Tu, J. (2013). Inhalation and Deposition of Carbon and Glass Composite Fibre in the Respiratory Airway. *Journal of aerosol science, 65,* 58–68.
11. LeMasters, G.K., Lockey, J.E., Yiin, J.H., Hilbert, T.J., Levin, L.S., Rice, C.H. (2003). Mortality of Workers Occupationally Exposed to Refractory Ceramic Fibers. *Journal of occupational and environmental medicine, 45,* 440–450.
12. Marchant, G.E., Amen, M.A., Bullock, C.H., Carter, C.M., Johnson, K.A., Reynolds, J.W., Connelly, F.R., Crane, A.E. (2002). A Synthetic Vitreous Fiber (SVF) Occupational Exposure Database: Implementing the SVF Health and Safety Partnership Program. *Applied occupational and environmental hygiene, 17,* 276–285.
13. Marek, K. (red.). (2003). *Choroby zawodowe*. Warszawa: Wydawnictwo Lekarskie PZWL.
14. Mauderly, J.L., Cheng, Y.S., Hoover, M.D., Yeh, H.-C. (2000). *Particles inhaled in the occupational setting*. W: Gehr, P., & Heyder, J. (red.). *Particle-lung interactions*. Marcel Dekker, Inc., Nowy Jork.
15. Mayer, P., & Kaczmar, J.W. (2008). Właściwości i Zastosowanie Włókien Węglowych i Szklanych. *Tworzywa sztuczne i chemia, 6,* 52–56.
16. Prasauskas, T., Krugly, E., Ciuzas, D., Sidaraviciute, R., Kliucininkas, L., Martuzevicius, D. (2014). *Characterization of mineral fibre emissions from processes of building refurbishment and operation*. Barcelona: Proceedings of World Sustainable Building 2014 Conference.
17. Rapisarda, V., Loreto, C., Ledda, C., Musumeci, G., Bracci, M., Santarelli, L., Renis, M., Ferrante, M., Cardile, V. (2015). Cytotoxicity, Oxidative Stress and Genotoxicology Induced by Glass Fibers on Human Alveolar Epithelial Cell Line A549. *Toxicology in vitro, 29,* 551–557.
18. Salonen, H.J., Lappalainen, S.K., Riuttala, H.M., Tossavainen, A.P., Pasanen, P.O., Reijula, K.E. (2009). Man-made Vitreous Fibers in Office Buildings in the Helsinki Area. *Journal of occupational and environmental hygiene, 6,* 624–631.

19. Schneider, T. (2000). *Synthetic vitreous fibers*. W: Spengler J.D., Samet J.M., McCarthy J.F. (red.). *Indoor air quality handbook*. Nowy Jork: McGraw-Hill.
20. Sripaiboonkij, P., Sripaiboonkij, N., Phanprasit, W., Jaakkola, M.S. (2009). Respiratory and Skin Health among Glass Microfiber Production Workers: a Cross-sectional Study. *Environmental health, 8,* 36.
21. Szadkowska-Stańczyk, I., & Stroszejn-Mrowca, G. (2002). Kancerogenne Działanie Sztucznych Włókien Mineralnych – Dowody w Badaniach Epidemiologicznych. *Medycyna pracy, 53,* 137–143.
22. Wallenberger, F.T., Watson, J.C., Li, H. (2001). *Glass fibers*. W: ASM handbook. vol. 21: composites. Materials Park: ASM International.

Publikacja opracowana na podstawie wyników III etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy", finansowanego w latach 2014–2016 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (projekt: II.P.18). Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Glass fibers as environmental hazard

Abstract

Due to their prevalence, the hazards posed by glass fibers are an important health problem. In this article, in a synthetic way, the types of glass fibers are characterized as well as the most important physical properties and applications are described. This paper analyzed the scale of the threat that glass fibers posed in occupational and non-occupational environments, including forms of their occurrence and ways to control the size of exposure. The adverse health effects caused by glass fiber exposures, including the results of *in vivo*, *in vitro* and epidemiological studies in human populations are also discussed. Finally, the modern material solutions applied to eliminate the hazards posed by glass fibers are presented as well.

Słowa kluczowe: włókna szklane, zagrożenie środowiskowe, skutki zdrowotne, włókniny filtracyjne
Keywords: glass fibers, environmental hazard, health effects, filter nonwovens

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 351–362

Ocena modelu dyspersji zanieczyszczeń powietrza OSPM: studium przypadku, Polska, Kraków

Mateusz Rzeszutek, Marek Bogacki
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

1. Wstęp

Kanion uliczny jest specyficznym obszarem miejskim, w którym bardzo często występują przekroczenia stężeń dopuszczalnych dwutlenku azotu (NO_2) oraz pyłu zawieszanego PM_{10} i $PM_{2.5}$. Taka sytuacja obserwowana jest również w Krakowie na stacji monitoringu jakości powietrza zlokalizowanej w kanionie al. Zygmunta Krasińskiego (EEA 2015). Czynnikami determinującymi poziom stężeń zanieczyszczeń powietrza w kanionie ulicznym jest natężenie i struktura ruchu pojazdów, warunkująca wielkość emisji z transportu drogowego (Pant & Harrison 2013) oraz turbulencje powietrza, które z jednej strony powodować mogą wtórne unoszenie się cząstek pyłów zdeponowanych na drogach (U.S. EPA, 2011) , a z drugiej strony powodują szybkie mieszanie i rozpraszanie zanieczyszczeń powietrza (Thaker & Gokhale, 2015). Jednym z istotniejszych czynników wpływających na poziom stężeń zanieczyszczeń w kanionie ulicznym jest jego konfiguracja geometryczna (szerokość kanionu i wysokość ograniczających go budynków) kształtująca pole wiatru (Weber, Kordowski & Kuttler 2013) oraz determinująca dyspersję i transport zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym (Oleniacz i in. 2014).

Modelowanie procesu dyspersji zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego jest jedną z powszechnie stosowanych technik oceny jakości powietrza w kanionach ulicznych. Szeroki przegląd tego typu modeli znaleźć można w pracach (Holmes & Morawska 2006, Vardoulakis i in. 2003, Kakosimos i in. 2010). Jednym z tego typu modeli dyspersji jest OSPM (*Operational Street Pollution Model*), dedykowany wyłącznie dla

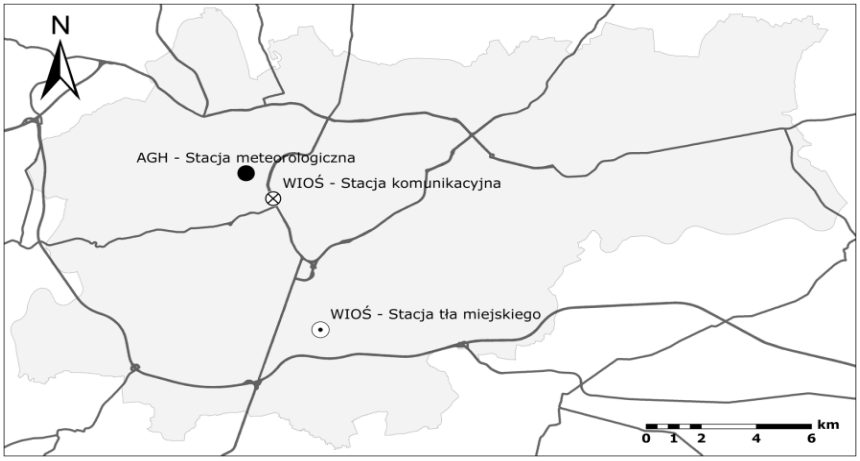
kanionów ulicznych (Berkowicz i in. 2008). Dotychczasowe badania prowadzone w miastach europejskich wskazują, że model ten charakteryzuje się dobrą korelacją wyników obliczeń w stosunku do obserwacji. Zarówno w zakresie predykcji zanieczyszczeń gazowych jak i pyłowych (Aquilina & Micallef 2004, Elbir i in. 2011, Gualtieri 2010). Należy podkreślić, że wyniki obliczeń modelowych obarczone są zawsze niepewnością szacowania wielkości emisji. (Kukkonen i in. 2003, Vardoulakis 2007, Ziv i in. 2002).

Zaletą modelu OSPM jest relatywnie mała ilość wprowadzanych danych wejściowych oraz niewielkie wymagania w zakresie mocy obliczeniowej. Model ten, wydaje się być efektywniejszym narzędziem w porównaniu do obecnie zyskujących na znaczeniu modeli CFD (*Computational fluid dynamics*), których powszechne stosowanie jest ograniczone ich złożonością (Murena 2009, Vardoulakis i in. 2007). Niestety szereg założeń modelu OSPM może nie mieć zastosowania do wszystkich środowisk miejskich (Vardoulakis i in. 2003), a wyniki obliczeń prowadzone w wąskich oraz asymetrycznych kanionach ulicznych mogą charakteryzować się duża niepewnością (Kakosimos i in. 2010, Elbir i in. 2011). Mając powyższe na uwadze, w niniejszej pracy zdecydowano się zwalidować model OSPM na podstawie badań prowadzonych w kanionie ulicznym Krakowa - al. Krasińskiego.

2. Charakterystyka obiektu badań

Obiektem badań był kanion uliczny zlokalizowany w Krakowie przy al. Zygmunta Krasińskiego, w którym znajduje się stacja monitoringu jakości powietrza mierząca oddziaływanie komunikacji (rys. 1). Droga przebiegająca przez kanion składa się z 2 jezdni rozdzielonych pasem zieleni o szerokości ok. 17 m, a każda jezdnia składa się z 3 pasów ruchu. Szerokość kanionu ulicznego wynosi 48 metrów, a wysokość zabudowy wzdłuż osi drogi około 20 m. Okresowe badania natężenia ruchu wskazują, że jest to jeden z najbardziej obciążonych ruchem samochodowym rejonów Krakowa, a dominującą grupę pojazdów stanowią samochody osobowe ok. 85%. Średniodobowe natężenie ruchu dla dni roboczych wynosi 1780 poj. h^{-1} wg. danych za rok 2012. Natomiast w soboty i niedziele występuje ono na niższym poziomie wynoszącym odpowiednio 1670 i 1380 poj. h^{-1}. Maksymalne natężenie ruchu osiągać może poziom

nawet 5000 poj. h^{-1} i przypada z reguły w dni robocze na godziny szczytu popołudniowego.



Rys. 1. Lokalizacja stacji monitoringu jakości powietrza (WIOŚ) oraz stacji mierzącej parametry meteorologiczne (AGH)
Fig. 1. The location of air quality monitoring stations (WIOŚ) and the site measuring meteorological parameters (AGH)

3. Metodyka badań

Obliczenia dyspersji zanieczyszczeń powietrza w rejonie kanionu ulicznego al. Zygmunta Krasińskiego zlokalizowanego w Krakowie wykonano przy zastosowaniu oprogramowania WinOSPM zawierającego algorytm modelu OSPM (Berkowicz i in. 2008). Przeprowadzono symulacje poziomów stężeń NO_2, PM_{10} i $PM_{2,5}$ za rok 2012. Emisję analizowanych zanieczyszczeń oszacowano zgodnie metodyką Corinair (EEA 2013). Zmienność wysokości warstwy mieszania w czasie badań oszacowano diagnostycznym modelem meteorologicznym CALMET (Scire i in. 2000). Dane meteorologiczne takie jak: kierunek i prędkość wiatru, wilgotność oraz temperatura powietrza pozyskano ze stacji znajdującej się na budynku Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH zlokalizowanym w odległości 1,5 km w linii prostej od badanego kanionu. Z kolei informację o poziomie tła zanieczyszczeń powietrza (NO_x, NO_2, O_3, PM_{10} i $PM_{2,5}$) pozyskano ze stacji tła miejskiego, zlokalizowanej przy ul. Bujaka (rys. 1). Przyjęcie w ten sposób tła zanieczyszczeń jest jedną z praktyk

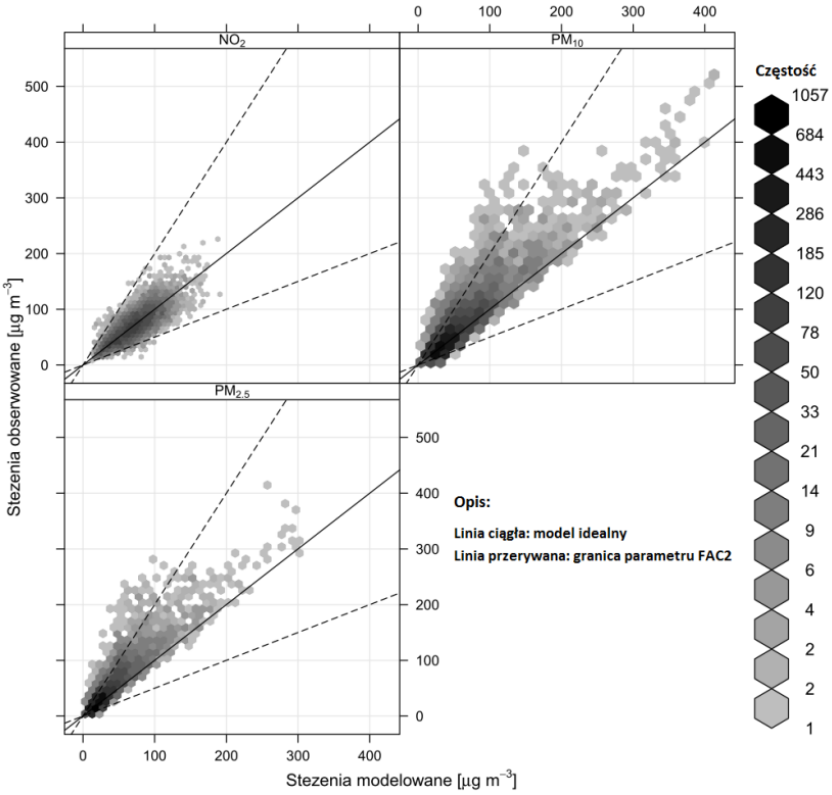
spotykaną w pracach badawczych dotyczących oceny modelu OSPM (Kakosimos i in. 2010).

Ocenę modelu OSPM przeprowadzono poprzez porównanie wyników modelowania z wartościami stężeń NO_2, PM_{10} i $PM_{2,5}$ rejestrowanymi na stacji monitoringu jakości powietrza al. Krasińskiego. Przy walidacji modelu skorzystano z parametrów statystycznych oceny modeli jakości powietrza szerzej opisanej w pracach (Chang & Hanna 2004, Hanna & Chang 2012). Pod uwagę wzięto następujące parametry: błąd systematyczny (FB) wraz ujemnymi i dodatnimi komponentami, geometryczny błąd średni (MG), względne odchylenie standardowe (NMSE), geometryczna średnia wariancja (VG), wskaźnik FAC2 charakteryzujący jakość modelu oraz wspomniany wcześniej współczynnik korelacji (R). Wprowadzone do modelu OSPM dane dotyczące tła miejskiego mogły być obciążone sezonowymi uwarunkowaniami emisyjnymi lub meteorologicznymi (Kakosimos i in. 2010, Murena i in. 2009), stąd zdecydowano się na przeprowadzanie oceny modelu OSPM względem pór roku oraz prędkości wiatru.

4. Wyniki i dyskusja

4.1. Ogólna ocena modelu

Przedstawione na rys. 2 porównanie wyników obliczeń stężeń z wartościami mierzonymi na stacji al. Krasińskiego wskazuje, że model OSPM dobrze odzwierciedla rzeczywiste poziomy stężeń NO_2, PM_{10} i $PM_{2.5}$. Linie przerywane (rys. 2), będące granicą parametru FAC2 informują, że w modelu tym z reguły nie występują dwukrotne niedoszacowania lub przeszacowania wyników obliczeń stężeń 1-godz. NO_2. Jeśli występują to w niewielkich ilościach i dotyczą stężeń nie przekraczających wartości 100 μg m^{-3}. Wyniki modelowania stężeń NO_2 przedstawione na rys. 2 rozkładają się równomiernie po obu stornach linii ciągłej reprezentującej model idealny. Oznacza to, że analizowany model dyspersji z jednakowym prawdopodobieństwem przeszacowuje jak i niedoszacowuje obliczone stężenia NO_2. Fakt ten potwierdzają również równe wartości ujemnego (FB_{FN}) i dodatniego komponentu (FB_{FP}) błędu systematycznego zestawione w tabeli 1.



Rys. 2. Wykres rozrzutu porównania obserwacji z wynikami modelowania dyspersji zanieczyszczeń powietrza względem stężeń NO_2, PM_{10} i $PM_{2,5}$
Fig. 2. Scatter diagram pairing observations and the air pollutants dispersion modelling results in relation to NO_2, PM_{10} and PM_{25} concentrations

Przedstawione w tabeli 1 wartości błędów systematycznych FB i MG oraz rozrzutu wyników VG i NMSE błędnie informują, że model idealnie lub prawie idealnie przewiduje stężenia NO_2, na co wskazuje wartość R i wykres rozrzutu. Przy ocenie jakości wyników modelowania stężeń PM_{10} i $PM_{2,5}$ występuje sytuacja odwrotna, gdzie wartości R wskazują na wysoką korelację, a pozostałe parametry oraz wykresy rozrzutu uwypuklają niedoszacowanie wyników obliczeń stężeń pyłu PM_{10} i $PM_{2,5}$. Dlatego ważnym jest, aby stosować jednocześnie kilka metod i parametrów oceny modeli dyspersji zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego (Chang & Hanna 2004).

Problem niedoszacowania stężeń pyłów zawieszonych wynikać może nie tyle z niedoskonałości modelu, co z niepewności szacowania emisji. Obliczenia emisji wykonano zgodnie z wytycznymi EEA opisanymi w przewodniku do inwentaryzacji emisji (EEA 2013). Pominięto w nich efekt wtórnego unoszenia pyłów z nawierzchni jezdni, który może mieć wpływ na wyniki obliczeń emisji (Pant & Harrison 2013). Tezę tą potwierdzają przeprowadzone w Meksyku badania, które wskazują, że emisja wtórna z dróg w ok. 20-25 % odpowiada za stężenia pyłu zawieszonego w powietrzu (Mancilla & Mendoza 2012). Należy również rozważyć kwestie związane ze strukturą pojazdów, ich wiekiem a także oszacowaniem liczby pojazdów z wymontowanym filtrem cząstek stałych.

Tabela 1. Zestawienie parametrów oceny jakości modelu porównania obserwacji z wynikami modelowania stężeń NO_2, PM_{10} i $PM_{2.5}$
Table 1. The set of model evaluation factors comparing observations with the modelling results of NO_2, PM_{10} and $PM_{2.5}$ concentrations

Substancja	n	FB	FB_{FN}	FB_{FP}	MG	VG	NMSE	FAC2	R
NO_2	6778	0,00	0,09	0,09	0,99	1,07	0,06	0,99	0,80
PM_{10}	5468	0,21	0,25	0,04	1,14	1,16	0,24	0,93	0,90
$PM_{2,5}$	5864	0,29	0,32	0,03	1,22	1,20	0,36	0,91	0,91

Należy podkreślić, że przedstawione w tabeli 1 parametry oceny modelu mieszczą się w przedziale tzw. dobrych modeli jakości powietrza określonych w pracy (Chang & Hanna 2004). Za granice dobrych modeli przyjmuje się w pewnym przybliżeniu: FAC2 > 0,5; |FB| < 0,3; 1,3 > MG > 0,7; NMSE < 1,5 oraz VG < 4,0. Porównując uzyskane rezultaty względem podobnych badań (Aquilina & Micallef 2004, Elbir i in. 2011, Gualtieri 2010, Hülsmann, Gerike & Ketzel 2014, Kukkonen i in. 2003, Vardoulakis i in. 2007) należy uznać, że model OSPM w analizowanym przypadku cechuje się wysoką skutecznością prognostyczną.

4.2. Ocena modelu względem pór roku

Jakość powietrza w aglomeracji krakowskiej charakteryzuje się sezonowymi zmianami stężeń zanieczyszczeń powietrza, wynikającymi z uwarunkowań meteorologicznych i emisyjnych (Oleniacz i in. 2014). Dlatego zdecydowano się na przeprowadzenie oceny jakości wyników obliczeń uzyskanych modelem OSPM względem pór roku. Podobne po-

równanie względem pór roku zostało opisane w pracy (Gualtieri 2010), jednak odnosiło się jedynie do stężenia CO.

Przedstawione w tabeli 2 parametry oceny modelu OSPM względem pór roku nie wykazują silnych odchyleń dla stężeń NO_2. Jednak wiosną występuje ogólne niedoszacowanie wyników obliczeń, a latem przeszacowanie. Zawarta w modelu formuła utleniania NO do NO_2, może powodować zawyżenie wyników symulacji w porównaniu do obserwowanych stężeń NO_2 przy wysokich stężeniach ozonu w okresie letnim. Tę cechę modelu należy brać pod uwagę przy interpretacji jego wyników obliczeń.

Tabela 2. Zestawienie parametrów oceny jakości modelu dla stężeń NO_2, PM_{10} i $PM_{2.5}$ za rok 2012 z podziałem na pory roku

Table 2. The set of model evaluation factors for NO_2, PM_{10} and $PM_{2.5}$ concentrations for the year 2012 divided into seasons

Substancja	Sezon	n	FB	FB_{FN}	FB_{FP}	MG	VG	NMSE	FAC2	R
NO_2	Zima	1852	0,00	0,08	0,08	0,99	1,05	0,042	1.00	0,86
	Wiosna	1817	0,06	0,14	0,08	1,03	1,09	0,075	0,98	0,75
	Lato	1130	-0,14	0,03	0,17	0,87	1,07	0,068	0,99	0,83
	Jesień	1979	0,02	0,10	0,08	1,02	1,07	0,051	0,99	0,82
PM_{10}	Zima	802	0,23	0,24	0,01	1,24	1,14	0,15	0,93	0,92
	Wiosna	1642	0,14	0,20	0,06	1,09	1,12	0,16	0,95	0,77
	Lato	1051	0,30	0,31	0,01	1,32	1,20	0,22	0,89	0,87
	Jesień	1973	0,14	0,22	0,08	1,07	1,17	0,25	0,92	0,78
$PM_{2.5}$	Zima	898	0,25	0,26	0,01	1,29	1,14	0,15	0,95	0,94
	Wiosna	1742	0,17	0,23	0,06	1,10	1,13	0,16	0,95	0,85
	Lato	1095	0,38	0,39	0,01	1,48	1,29	0,30	0,84	0,86
	Jesień	2129	0,26	0,32	0,06	1,19	1,22	0,41	0,89	0,81

Wyniki symulacji stężeń pyłów zawieszonych, charakteryzują się w okresie letnim najwyższym niedoszacowaniem, przekraczającym wartość graniczną parametru FB i MG dla dobrych modeli dyspersji zanieczyszczeń powietrza. Efekt ten niewątpliwie związany jest z wtórnym unoszeniem się pyłów z dróg, gdyż w okresie tym wtórna emisja pyłów może być intensyfikowana występującymi warunkami meteorologicznymi. W okresie zimowym i jesiennym wyniki obliczeń charakteryzują, się dobrą zgodnością z obserwacjami. Jednak w tych okresach stwierdzono dość dużą ilość obserwacji tła miejskiego, o stężeniach wyższych niż

wartości stężeń rejestrowanych na stacji al. Krasińskiego. Związane jest to niewątpliwie z oddziaływaniem niskiej emisji z sektora komunalno-bytowego na powyższe stacje. Obserwacje te na potrzeby analizy zostały wykluczone przez co ograniczyły liczność (n) porównywanych danych. W przyszłości należy rozważyć inne metody określenia poziomu tła miejskiego w celu uzyskania obliczeń dla pełnego roku kalendarzowego i poprawy wartości parametrów oceny modelu OSPM. Pewne sugestie w zakresie podejścia do tego problemu opisano w pracach (Berkowicz i in. 2008, Kakosimos i in. 2010)

4.3. Ocena modelu względem przedziałów prędkości wiatru

Prędkość wiatru uznawana jest za jeden z najważniejszych czynników meteorologicznych determinujących poziom stężeń zanieczyszczeń powietrza. W wielu badaniach wykorzystujących model OSPM wiele uwagi poświęcono ocenie jego działania w odniesieniu do przedziałów prędkości wiatru. Badania przeprowadzone w Wielkiej Brytanii wykazały, że model OSPM prawidłowo odzwierciedla poziomy stężeń w różnych zakresach prędkości i kierunku wiatru (Vardoulakis i in. 2007). W pracach (Kukkonen i in. 2003, Ziv i in. 2002) wykazano, że wyniki dostarczają przeciwstawne informacje o jakości modelu w różnych zakresach prędkości wiatru.

Tabela 3. Zestawienie parametrów oceny jakości modelu dla stężeń NO_2, PM_{10} i $PM_{2,5}$ za rok 2012 względem prędkości wiatru
Table 3. The set of model evaluation factors for NO_2, PM_{10} and $PM_{2.5}$ concentrations for the year 2012 in relation to wind speed

Substancja	Prędkość [m s^{-1}]	n	FB	FB_{FN}	FB_{FP}	MG	VG	NMSE	FAC2	R
NO_2	0 do 2	4342	0,00	0,09	0,09	1,00	1,06	0,06	0,99	0,80
	2 do 4	2096	0,00	0,09	0,09	0,98	1,08	0,06	0,98	0,77
PM_{10}	0 do 2	3570	0,23	0,26	0,03	1,18	1,17	0,24	0,92	0,90
	2 do 4	1621	0,14	0,20	0,06	1,07	1,13	0,18	0,95	0,86
$PM_{2.5}$	0 do 2	3899	0,32	0,34	0,02	1,29	1,22	0,35	0,89	0,90
	2 do 4	1682	0,19	0,24	0,05	1,12	1,15	0,20	0,96	0,91

Analiza stężeń NO_2 informuje, że ogólna ocena modelu względem prędkości wiatru jest prawie identyczna (tab. 3), potwierdzając po-

prawność wniosków wynikających z badań przeprowadzonych w Wielkiej Brytanii (Vardoulakis i in. 2007).

W przypadku stężeń PM_{10} i $PM_{2,5}$ parametry oceny modelu względem prędkości wiatru (tab. 3.) charakteryzują się lepszą dokładnością dla prędkości w zakresie od 2 do 4 m s^{-1} w porównaniu do prędkości wiatru w granicach od 0 do 2 m s^{-1}. Podobne wnioski, chociaż dla zanieczyszczeń gazowych, stwierdzono podczas badań w Helsinkach opisanych w pracy (Kukkonen i in. 2003). Odwrotne spostrzeżenia wynikają z badań przeprowadzonych w St. Petersburgu (Ziv i in. 2002). Czynnikiem wyjaśniającym ten problem może być położenie stacji meteorologicznej. W badaniach powadzonych w Rosji maszt meteorologiczny znajdował się w odległości 5 km od kanionu. A zatem dane meteorologiczne mogły być mniej reprezentatywne niż dane wykorzystywane podczas badań w Helsinkach, gdzie stacja zlokalizowana była na dachu budynku zlokalizowanego znacznie bliższej analizowanego kanionu ulicznego.

5. Podsumowanie

Przeprowadzona w ramach badań ogólna ocena modelu dyspersji zanieczyszczeń w kanionie ulicznym al. Krasińskiego wskazuje, że OSPM może zostać wdrożony w ramach systemu zarządzania jakością powietrza, ponieważ mieści się w kryteriach dobrych modeli jakości powietrza proponowanych przez (Chang & Hanna, 2004, 2012). Przykładem wdrożenia modelu OSPM jest zintegrowany systemu MAT-Sim, przygotowany dla Monachium w Bawarii (Hülsmann i in. 2014). Należy jednak mieć na uwadze, że model ten charakteryzuje się gorszą jakością w warunkach słabych wiatrów dla zanieczyszczeń PM_{10} i $PM_{2,5}$, a lokalizacja stacji może mieć znaczenie w ostatecznej ocenie modelu względem zakresu prędkości wiatru. Z kolei w okresie letnim występować będą przeszacowania stężeń NO_2.

Szczegółowa analiza wykazała, że model OSPM w niektórych aspektach wymaga dostosowania i konfiguracji, a dalsze badania powinny obejmować polepszenie metodyki szacowania emisji pyłów zawieszonych. Wymaga on również dodatkowych badań w wąskich kanionach ulicznych w celu ewentualnego wyznaczenia współczynnika korygującego parametry turbulencji zachodzących w strefie wiru recyrkulacyjnego

(Murena i in. 2009) oraz przeprowadzenia testów przy zastosowaniu tła regionalnego, lub procedur opisanych w pracach (Berkowicz i in. 2008, Kakosimos i in. 2010) w celu uzupełnienia danych dotyczących tła miejskiego.

Praca powstała w ramach badań statutowych AGH nr 11.11.150.008

Literatura

1. Aquilina, N. & Micallef, A. (2004). Evaluation of the operational street pollution model using data from European cities. *Environmental Monitoring and Assessment, 95,* s. 75–96.
2. Berkowicz, R., Ketzel, M., Jensen, S. S., Hvidberg, M. & Raaschou-Nielsen, O. (2008). Evaluation and application of OSPM for traffic pollution assessment for a large number of street locations. *Environmental Modelling and Software, 23 (3),* s. 296–303.
3. Chang, J. C. & Hanna, S. R. (2004). Air quality model performance evaluation. *Meteorology and Atmospheric Physics, 87,* s. 167–196.
4. Elbir, T., Kara, M., Bayram, A., Altiok, H. & Dumanoglu, Y. (2011). Comparison of predicted and observed PM10 concentrations in several urban street canyons. *Air Quality, Atmosphere and Health, 4 (2),* s. 121-131.
5. European Environment Agency (EEA) (2013). *EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2013: Technical guidance to prepare national emission inventories*. Available at doi:10.2800/92722
6. European Environment Agency (EEA) (2015). *Air quality in Europe - 2015 report*. Available at doi:10.2800/62459
7. Gualtieri, G. (2010). A street canyon model intercomparison in Florence, Italy. *Water, Air, & Soil Pollution, 2012,* s. 461–482.
8. Hanna, S. & Chang, J. (2012). Acceptance criteria for urban dispersion model evaluation. *Meteorology and Atmospheric Physics, 116 (3-4),* s. 133-146.
9. Holmes, N. S. & Morawska, L. (2006). A review of dispersion modelling and its application to the dispersion of particles: An overview of different dispersion models available. *Atmospheric Environment, 40 (30),* s. 5902–5928.
10. Hülsmann, F., Gerike, R. & Ketzel, M. (2014). Modelling traffic and air pollution in an integrated approach - the case of Munich. *Urban Climate, 10 (4),* s. 732–744.
11. Kakosimos, K. E., Hertel, O., Ketzel, M. & Berkowicz, R. (2010). Operational Street Pollution Model (OSPM) - A review of performed application

and validation studies, and future prospects. *Environmental Chemistry, 7 (6),* s. 485–503.
12. Kukkonen, J. et al. (2003). Evaluation of the OSPM model combined with an urban background model against the data measured in 1997 in Runeberg Street, Helsinki. *Atmospheric Environment, 37 (8),* s. 1101–1112.
13. Mancilla, Y. & Mendoza, A. (2012). A tunnel study to characterize PM2.5 emissions from gasoline-powered vehicles in Monterrey, Mexico. *Atmospheric Environment, 59,* s. 449–460.
14. Murena, F., Favale, G., Vardoulakis, S. & Solazzo, E. (2009). Modelling dispersion of traffic pollution in a deep street canyon: Application of CFD and operational models. *Atmospheric Environment, 43 (14),* s. 2303–2311.
15. Oleniacz, R., Bogacki, M., Rzeszutek, M. & Kot, A. (2014). *Meteorologiczne determinanty jakości powietrza w Krakowie.* W: J. Konieczyński (red.), Ochrona powietrza w teorii i praktyce (t. 2, s. 163-178). Zabrze: Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk w Zabrzu.
16. Pant, P. & Harrison, R. M. (2013). Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. *Atmospheric Environment, 77,* s. 78–97.
17. Scire, J. S., Robe, F. R., Fernau, M. E. & Yamartino, R. J. (2000). *A user 's guide for the CALMET meteorological model (Version 5).* Available at http://www.src.com/calpuff/download/CALMET_UsersGuide.pdf
18. Thaker, P. & Gokhale, S. (2015). The impact of traffic-flow patterns on air quality in urban street canyons. *Environmental pollution, 208,* s. 161–169.
19. U.S. EPA (2011). AP 42, *Fifth Edition, Compilation of air pollutant emission factors. Section 13.2.1, Paved Roads*. Available at https://www3.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch13/final/c13s01.pdf
20. Vardoulakis, S., Fisher, B. E., Pericleous, K. & Gonzalez-Flesca, N. (2003). Modelling air quality in street canyons: A review. *Atmospheric Environment, 37 (2),* s. 155–182.
21. Vardoulakis, S., Valiantis, M., Milner, J. & ApSimon, H. (2007). Operational air pollution modelling in the UK-Street canyon applications and challenges. *Atmospheric Environment, 41 (22),* s. 4622–4637.
22. Weber, S., Kordowski, K. & Kuttler, W. (2013). Variability of particle number concentration and particle size dynamics in an urban street canyon under different meteorological conditions. *Science of the Total Environment, 449,* s. 102–114.
23. Ziv, A., Berkowicz, R., Genikhovich, E. L., Palmgren, F. & Yakovleva, E. (2002). Analysis of the St. Petersburg traffic data using the OSPM. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus, 2 (5),* s. 297–310.

Evaluation of the OSPM air pollutants dispersion model: case study, Poland, Krakow

Abstract

The study represents the evaluation of the OSPM model on the basis of the simulation results carried out for the street canyon located in the Zygmunt Krasinski alley in Krakow. Road emission was estimated based on the data from 2012 in regard to the traffic volume and the types of vehicles. Meteorological data were acquired from the station located in the vicinity of the examined canyon. Ambient air quality was determined based on the monitoring data from the urban background station in Krakow. The calculation results were compared with the 1-hour concentration measurements from the traffic station located on the green belt between the two lanes of the analysed canyon. The analysis was restricted to the nitrogen dioxide (NO_2) and the PM_{10} and $PM_{2.5}$ particulate matter concentrations. Model evaluation was carried out according to the methodology of the air quality models assessment. Values of OSPM model statistical evaluation parameters fall within the range of "good models", which indicates a very good quality of this model calculation results. A very strong correlation between the results of calculations and the observations was found, particularly for the particulate matter PM_{10} and $PM_{2.5}$. Correlation coefficient values for these pollutants are 0.90 and 0.91, respectively. A detailed analysis revealed that the overall quality of the model is better with respect to nitrogen dioxide than for the analysed dust pollutants. However, this model is burdened with a tendency to underestimate 1-hour concentrations of particulate matter, which can be associated with: negligence of the lifting effect of the dust deposited on the road surface, the effect of removing the particulate filters from vehicles and the adequate ambient air quality for the analysed monitoring site. Very good agreement of the simulation results and observations indicates that the OSPM modelling system can be successfully applied to support the air quality management system in Krakow.

Słowa kluczowe:
ocena modelu, OSPM, modelowanie dyspersji atmosferycznej, kanion uliczny, zanieczyszczenie powietrza
Keywords:
evaluation of the model, OSPM, modeling of atmospheric dispersion, street canyon, air pollution

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 363–374

Zmiany wielkości i struktury przestrzennej lesistości a rozwój sieci obszarów chronionych na Roztoczu w XX w.

Wioletta Kałamucka, Krzysztof Kałamucki,
Paweł Cebrykow, Jacek Cygan
Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej w Lublinie

1. Wstęp

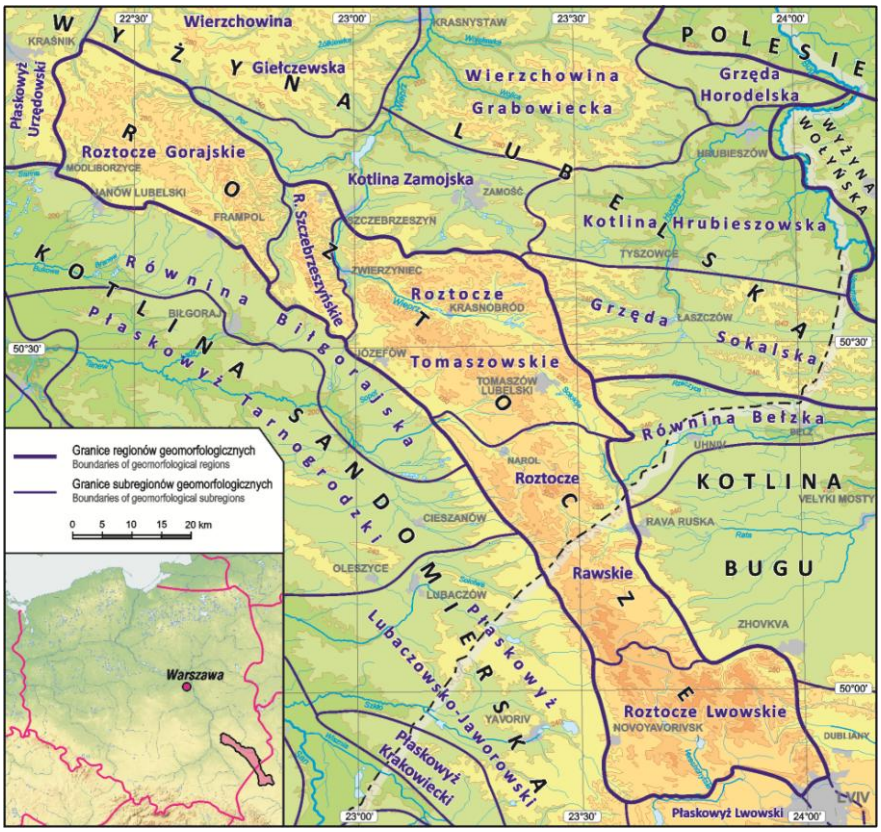
W rozwoju cywilizacji zmieniały się funkcje lasu, ewoluowały także sposoby i skutki oddziaływania człowieka na obszary leśne. Z punktu widzenia rozwoju zrównoważonego, ważne jest monitorowanie zmian powierzchni leśnej jakie zachodzą w krajobrazie, aby poznać kierunki oddziaływania człowieka na środowisko leśne, ocenić ich skutki oraz wypracować sposoby zmniejszania lub odwrócenia ich negatywnych konsekwencji. Wiedza ta umożliwia również racjonalne planowanie i gospodarowanie zasobami środowiska oraz podejmowanie właściwych decyzji w sferze społeczno-ekonomicznej.

Przykładem regionu, dla którego lasy są ważnym elementem krajobrazu jest Roztocze. Ochrona obszarów najcenniejszych to w przypadku tego regionu w największym stopniu ochrona powierzchni leśnych.

Celem pracy jest ocena wielkości i rozkładu przestrzennego zmian lesistości Roztocza w latach 1930-1990, wskazanie ich głównych przyczyn oraz powiązanie z rozwojem sieci obszarów chronionych. Wybór obszaru uzasadniony jest rangą walorów przyrodniczych Roztocza. W 2011 r. w części ukraińskiej utworzono Rezerwat Biosfery Roztocze a w najbliższym czasie powstać ma Transgraniczny Rezerwat Biosfery Roztocze, obejmujący również część polską.

2. Obszar badań

Roztocze to wąskie pasmo wzgórz kredowych i trzeciorzędowych położone między Kraśnikiem a Lwowem. W starszych podziałach regionalnych wyróżnia się Roztocze Zachodnie (lessowe), Środkowe (piaszczysto – wapienne) i Południowe (wapienne). W pracy przyjęto podział J. Buraczyńskiego z monografii „Roztocze" (2015), gdzie wyróżniono: Roztocze Gorajskie, Szczebrzeszyńskie, Tomaszowskie, Rawskie i Lwowskie (rys. 1.). Roztocze wyróżnia się wielką różnorodnością biologiczną. Znajdują się tu wszystkie formy ochrony jakie przewiduje polskie i ukraińskie prawo.



Rys. 1. Położenie i podział Roztocza wg J. Buraczyńskiego (2002)
Fig. 1. Location and parts of Roztocze by J. Buraczyński (2002)

3. Zarys historii tworzenia obszarów chronionych na Roztoczu

Historia rozwoju systemu obszarów chronionych na Roztoczu powiązana jest z ochroną lasów. Pierwsze działania związane z ochroną obszarową wiązały się z zabezpieczeniem niewielkich powierzchni leśnych. Taką rolę pełniły zwierzyńce: w Ordynacji Zamojskiej, utworzony w 1593 r. przez Jana Zamoyskiego oraz na wzgórzu Haraj w pobliżu Żółkwi, utworzony w 1606 r. przez Stanisława Żółkiewskiego. Podobne rezerwaty łowieckie znajdowały się również w pobliżu Szkła oraz pomiędzy Zarudcami i Mokrotynem, Od połowy XIX w. ochroną obejmowano niewielkie uroczyska, wśród nich zalesione wzniesienia, jak Stradczańska Góra i Królewska Góra na Roztoczu Lwowskim, uroczysko Jaryna, obszary lasów bukowych w pobliżu Lelechówki i na uroczysku Stawki (Borejko 1995). Przed II wojną światową obszary chronione na Roztoczu zajmowały mniej niż 1% powierzchni. W 1934 r. powstał pierwszy roztoczański rezerwat Bukowa Góra koło Zwierzyńca.

Od 1940 do 1959 r. trwał okres rabunkowej gospodarki związanej z II wojną światową, po którym nastąpiła odbudowa struktur ochrony przyrody w nowym podziale politycznym. W okresie tym zniszczeniu uległy drzewostany m.in. w rezerwacie Bukowa Góra i na Floriance. Po stronie ukraińskiej w głównym paśmie Roztocza od Niemirowa do Krechowa wycięto 2-6 km pas lasu na potrzeby Lwowskiego Centrum Nauki Przykarpackiego Okręgu Wojskowego Ministerstwa Obrony ZSRR, obecnie największy w Europie Jaworowski Poligon Wojskowy (36 tys. ha) (Rąkowski 2007). Po stronie polskiej utworzono rezerwat Bukowa Góra, Obrocz i Nart-Czerkies (Lipiec 1994).

W latach 60., 70. i 80. ubiegłego wieku tworzono krajowy system obszarów chronionych. W polskiej części powstaje w 1974 r. Roztoczański Park Narodowy oraz rezerwaty przyrody. Obecnie jest ich 15, przeważają rezerwaty leśne (6) (Grabowski, Kałamucka 2015). W latach 1988-1990 powstała sieć parków krajobrazowych: Szczebrzeszyński, Krasnobrodzki, Południoworoztoczański i Puszczy Solskiej oraz dwa Roztoczańskie Obszary Chronionego Krajobrazu. Obecnie ochroną prawną objęto 71% powierzchni polskiej części Roztocza. Na Ukrainie obszary chronione nie tworzą spójnego systemu i zajmują znacznie mniejszą powierzchnię. Jest to wynik uwarunkowań geograficznych i formalno-prawnych związanych

z funkcjonowaniem poligonu. Ważnym wydarzeniem było powstanie w 1984 r. rezerwatu przyrodniczego -Zapovidnyka „Roztocze".

Od 1991 r. miała miejsce aktywizacja działań na rzecz powstania nowych form ochrony oraz ożywienie współpracy międzynarodowej. W 1998 r. powstały Jaworowski Przyrodniczy Park Narodowy oraz regionalne parki krajobrazowe: Zniesienie i Roztocze Rawskie. Na początku XXI w. powierzchnia obszarów chronionych na Roztoczu po stronie ukraińskiej wynosiła 12% a obecnie 27%. Po stronie polskiej, w związku z wejściem Polski do UE, tworzono europejską sieć ekologiczną Natura 2000 (11 specjalnych obszarów ochrony (SOO) oraz 3 obszary specjalnej ochrony (OSO) (Lorens, Stachyra 2015). W 2011 r. na Ukrainie powstał Rezerwat Biosfery Roztocze. W 2015 r. przygotowano wniosek o utworzenie Transgranicznego Rezerwatu Biosfery Roztocze. Planuje się również utworzenie Transgranicznego Geoparku Kamienny Las na Roztoczu (Krąpiec & al. 2012).

4. Metodyka badań

Zmiany lesistości w ujęciu czasowym i przestrzennym można badać różnymi metodami wykorzystując zarówno tekstowe źródła historyczne jak i badania terenowe np. analiza pokrywy glebowej i szaty roślinnej. Ważnym i często wykorzystywanym w tego rodzaju badaniach są dawne mapy. Pozwalają one na przestrzenną analizę historyczną, umożliwiającą m.in. prześledzenie ewolucji terytorialnej badanego zjawiska, ustalenie zmiany powierzchniowych elementów środowiska geograficznego oraz odtworzenie przebiegu procesów w przyrodzie zarówno pod względem terytorialnym jak i chronologicznym (Plit 2008).

Po przeprowadzeniu wnikliwej analizy stanu kartografii Roztocza wieku XIX i XX zdecydowano się wybrać jako podstawowe materiały źródłowe następujące mapy topograficzne w skali 1:100 000:

- Mapa Topograficzna Polski z lat 1923-1936, (14 ark.),
- Mapa Topograficzna Polski z lat 1953-1958 (tylko dla polskiej części Roztocza – 7 ark.),
- Mapa Topograficzna Polski z lat 1993-1995 (6 ark. podwójnych).

Wybrane mapy zostały zdygitalizowane, doprowadzone do jednakowego odwzorowania kartograficznego i sprawdzone pod względem kartometryczności. Następnie zdygitalizowano powierzchnie leśne i granice obszarów chronionych. Do analiz z terenu Polski wybrano

Roztoczański PN oraz 4 parki krajobrazowe: Szczebrzeszyński, Krasnobrodzki, Południoworoztoczański oraz Puszczy Solskiej, który w niewielkiej części leży na Roztoczu. Po stronie ukraińskiej wybrano: rezerwat przyrody Roztocze (Zapovidnyk Roztocze), Jaworowski Przyrodniczy PN oraz PK Roztocze Rawskie i RB Roztocze (rys. 2).

W rezultacie otrzymano bazę danych przestrzennych zawierającą powierzchnie leśne dla całego Roztocza z lat 30. i 90 oraz z lat 50. XX w. po stronie polskiej i współczesne granice form ochrony przyrody.

Baza danych przestrzennych stanowiła podstawę wykonania analiz przestrzennych przeprowadzonych w oprogramowaniu ArcGIS. Były to przede wszystkim analizy kartometryczne (pomiary powierzchni), metody topologiczne (analizy z wykorzystaniem algebry bulowskiej) oraz operacje na tabelach atrybutowych (Żyszkowska 2003).

5. Prezentacja, ocena oraz interpretacja wyników badań

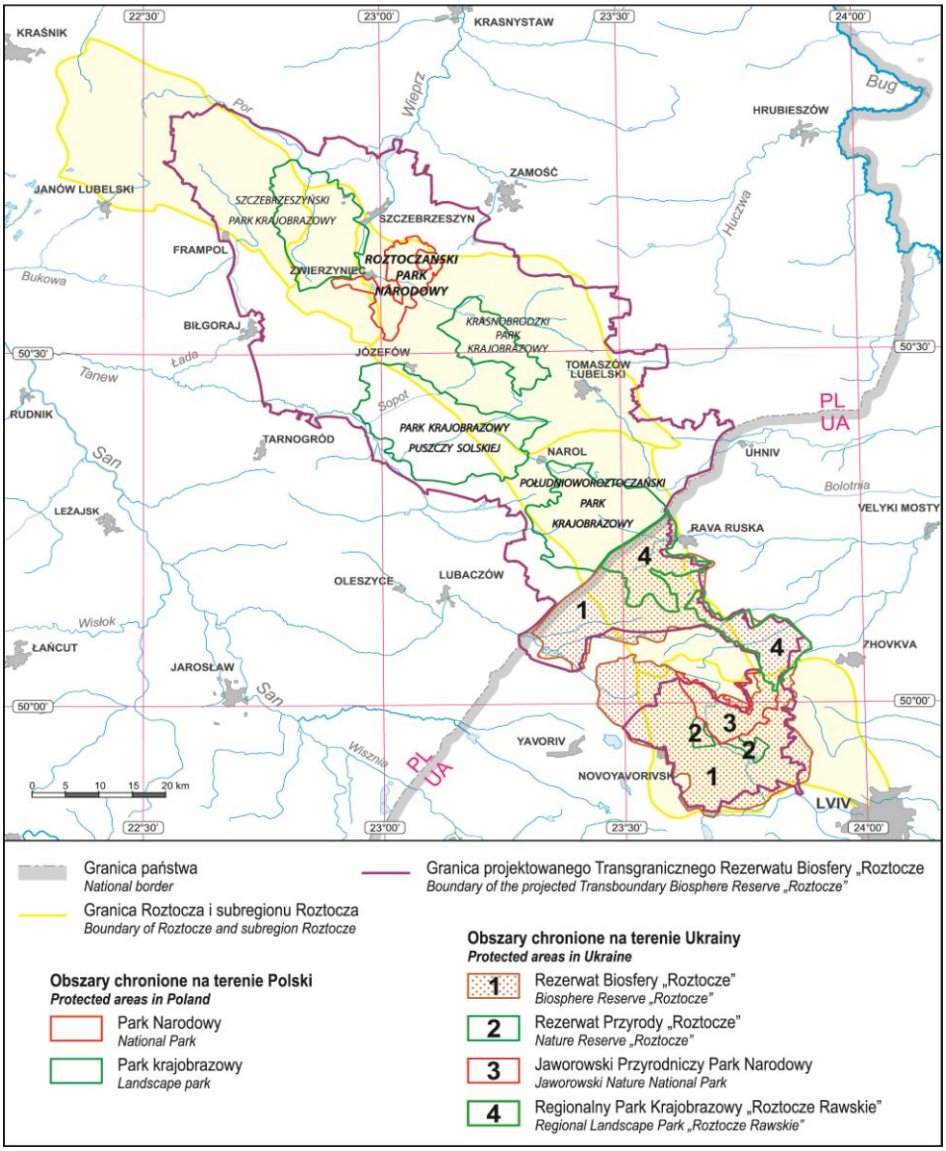
Analizy przestrzenne umożliwiły wykonanie szeregu map prezentujących zmiany powierzchni leśnych na Roztoczu w okresie ok. 60 lat XX w.: mapy stanów (przedstawiające stan powierzchni leśnej w trzech okresach badawczych), mapy bilansowe w ujęciu bezwzględnym (rys. 4.) oraz względnym – procentowym (rys. 5) (Meksuła 2001).

W 1930 roku łączna powierzchnia lasów na Roztoczu wynosiła 1132,2 km^2, co stanowiło 33,5% powierzchni całego obszaru (tab. 1.) Najwięcej lasów występowało na Roztoczu Tomaszowskim – 344 km^2 a najmniej na Roztoczu Szczebrzeszyńskim – 83,7 km^2 (7,4%).

Tabela. 1. Zmiany powierzchni lasów i lesistości w okresie 1930-1990
Table. 1. Changes of forest area in the period 1930-1990

	Polska część Roztocza		**Ukraińska część Roztocza**		**Roztocze**	
	pow. lasów [km²]	lesistość [%]	pow. lasów [km²]	lesistość [%]	pow. lasów [km²]	lesistość [%]
1930	696,0	30,0	436,2	41,0	1132,2	33,5
1990	824,5	35,5	534,4	50,3	1358,9	40,1
Bilans	128,5	5,5	98,2	9,2	226,7	6,7

Źródło: opracowanie własne.



Rys.2. Obszary chronione na Roztoczu
Fig.2. Protected areas in Roztocze

Największym wskaźnikiem lesistości w 1930 roku charakteryzowało się Roztocze Lwowskie (45,7%) (tab. 2.) a najmniej-szym Roztocze Gorajskie, na którym lasy zajmowały jedynie 16,8% powierzchni. Dla współczesnej polskiej części Roztocza wskaźnik lesistości w latach 30. XX w. wynosił 30%, a dla ukraińskiej – 41%. W badanym okresie 60 lat, powierzchnia lasów na całym Roztoczu wzrosła o 226,7 km^2 (o 20%) osiągając w latach 90. 1358,9 km^2 (tab. 1., rys. 3.). W polskiej części przybyło 18,5%, a w ukraińskiej 22,5%. W rezultacie, w 1990 r. występowało we współczesnych granicach Polski 824,5 km^2 areału leśnego, co stanowiło 60,7% wszystkich lasów, zaś w obecnej ukraińskiej części – 534,4 km^2, czyli 39,3% ogólnej powierzchni leśnej krainy. Największy przyrost zanotowano na Roztoczu Rawskim, w którym przybyło 130,5 km^2 powierzchni leśnej, co oznacza wzrost w stosunku do stanu z przed wojny o 52,7% (tab. 2.)

Lesistość całego Roztocza w 1990 r. wynosiła 40,1%, czyli o 6,7% więcej niż w 1930 r. (tab. 1.). W polskiej części udział areału leśnego w ogólnej powierzchni sięgał 35,5% (o 5,5% więcej niż poprzednio), a w ukraińskiej 50,3%, co oznaczało wzrost o 9,7%. Największa lesistość, wynosząca 51,5% charakteryzowała Roztocze Rawskie (tab. 2.). W tym regionie wystąpił także największy wzrost omawianego wskaźnika, którego wartość zwiększyła się o 17,7% w stosunku do okresu poprzedniego. Najmniejszy wzrost lesistości o 0,1% miał miejsce na Roztoczu Gorajskim.

Tabela 2. Zmiany powierzchni lasów i lesistości w regionach (1930-1990)
Table. 2. Changes of forest area and forest cover in selected regions (1930-1990)

	Roztocze Gorajskie		**Roztocze Szczebrzeszyńskie**		**Roztocze Tomaszowskie**		**Roztocze Rawskie**		**Roztocze Lwowskie**	
	pow. lasów [km²]	Lesistość [%]	pow. lasów [km²]	Lesistość [%]	pow. lasów [km²]	Lesistość [%]	pow. lasów [km²]	Lesistość [%]	pow. lasów [km²]	Lesistość [%]
1930	127,4	16,8	83,7	37,7	344,0	36,3	247,7	33,7	329,4	45,7
1990	128,4	16,9	97,5	43,9	386,5	40,7	378,2	51,5	368,4	51,1
Bilans	1,0	0,1	13,8	6,2	42,5	4,5	130,5	17,7	39,0	5,4

Źródło: opracowanie własne.

Pomimo ogólnego wzrostu powierzchni leśnej na całym Roztoczu jak i w każdym regionie występują także miejsca, w których doszło do wylesień. Wykonana mapa bilansowa (rys. 3.) pozwala na przestrzenną lokalizację obszarów, które w ciągu 60 lat zostały wylesione lub zalesione. Łączna powierzchnia nowo zalesionych obszarów na całym Roztoczu wynosiła 336,2 km^2, co stanowi aż 9,9% powierzchni całego Roztocza oraz 24,7% wszystkich występujących lasów (tab. 3.). W polskiej części Roztocza powierzchnia lasów wzrosła o 194,6 km^2 (8,4% ogólnej powierzchni oraz 6% wszystkich lasów w polskiej części Roztocza), zaś po ukraińskiej stronie o 141,5 km^2 (13,3% ogólnej powierzchni oraz 26,5% lasów na ukraińskim Roztoczu).

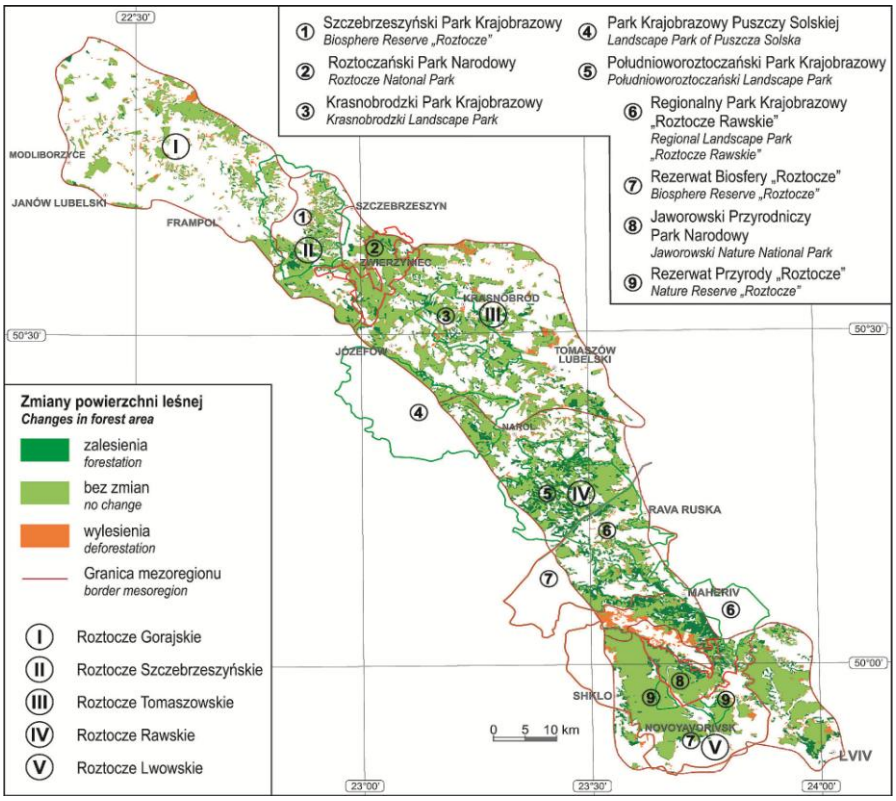
Tabela. 3. Powierzchnie zalesień i wylesień w okresie 1930-1990
Table. 3. Afforestation and deforestation area in the period 1930-1990

	Polska część Roztocza		**Ukraińska część Roztocza**		**Roztocze**	
	pow. lasów [km²]	lesistość [%]	pow. lasów [km²]	lesistość [%]	pow. lasów [km²]	lesistość [%]
Zalesienia	194,6	8,4	141,5	13,3	336,2	9,9
Bez zmian	627,8	27,0	392,7	37,0	1020,5	30,2
Wylesienia	63,5	2,7	41,4	3,9	105,0	3,1

Źródło: opracowanie własne.

Przedstawiona powyżej charakterystyka zmian powierzchni leśnej oraz wskaźnika lesistości na Roztoczu obrazuje zmiany ilościowe. Zmiany w ujęciu przestrzennym oraz ich kierunki obrazują rys. 3 i 4. Największy przyrost powierzchni leśnej w badanym okresie jest widoczny na terenie Południoworoztoczańskiego PK. Niemal 75% jego powierzchni zwiększyło wskaźnik lesistości średnio o 25-50% (rys. 5.) Grunty rolne stały się odłogami w wyniku przymusowej akcji przesiedleńczej ludności po II wojnie światowej. Podobne zjawisko, o większym natężeniu (średnio od 50 do 75%), miało miejsce na pograniczu Roztocza Rawskiego i Lwowskiego. Największy wzrost lesistości miał miejsce poza obszarami objętymi ochroną (rys. 5). Terenami intensywnych dodatnich zmian wskaźnika lesistości jest południowa część Szczebrzeszyńskiego PK, południowa część Roztoczańskiego PN oraz północno wschodnia część PK Puszczy Solskiej położone w strefie krawędziowej Roztocza o dużych deniwelacjach terenu i trudnych warunkach rozwoju rolnictwa

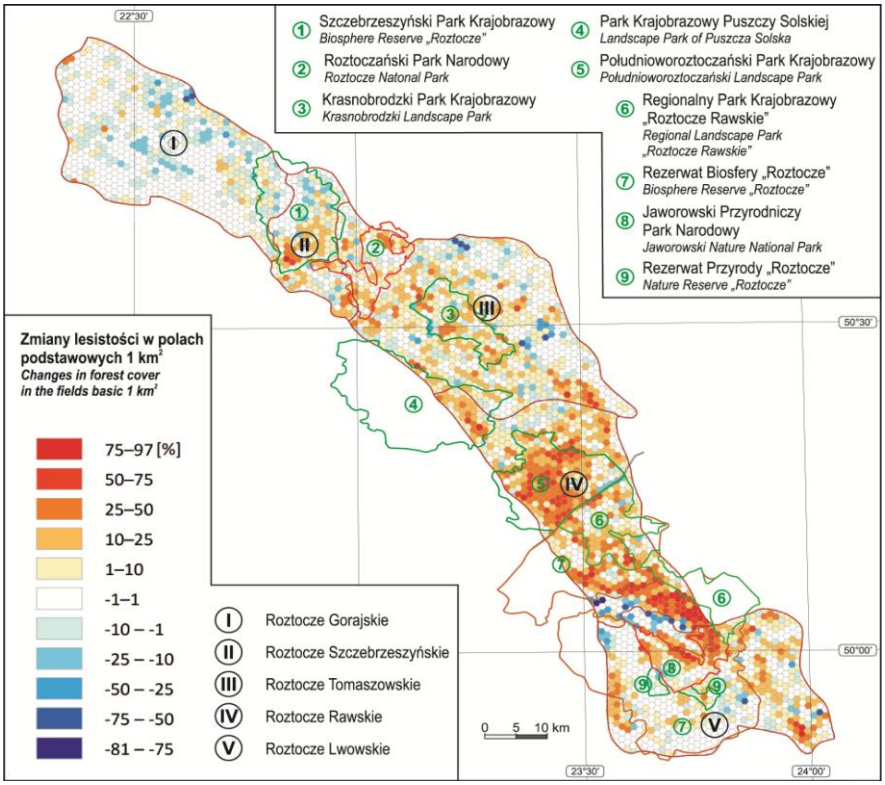
i znaczącym odpływie ludności wiejskiej, co w konsekwencji prowadzi do recesji rolnictwa i obniżenia walorów krajobrazowych.



Rys. 3. Zmiany powierzchni lasów na Roztoczu 1930-1990
Fig. 3. Changes of forest area in the period 1930-1990

Zjawisko ubytku lasów odznacza się mniejszym natężeniem. Największe wylesienia miały miejsce w zachodniej części pogranicza Roztocza Rawskiego i Lwowskiego (zachodnia część poligonu wojskowego) (rys. 4.). Tereny te nie zostały włączone do obszarów chronionych. Mniejsze powierzchnie wylesień związane są z intensyfikacją zabudowy w pobliżu miast i większych miejscowości.

Roztocze Gorajskie i północna część Szczebrzeszyńskiego PK są obszarem o dużej stabilności powierzchni leśnej (do 10%)(rys. 3 i 4).



Rys. 4. Zmiany lesistości na Roztoczu 1930-1990
Fig. 4. Changes of forest cover in the period 1930-1990

6. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że poziom zmian powierzchni leśnej są w jej poszczególnych częściach Roztocza jest zróżnicowany.

Wzrost powierzchni leśnej w latach 1930-1990 wyniósł ponad 20%. Zmiany te odznaczały się różnym natężeniem. Największe gradienty zmian (od -75% od +97%) wystąpiły w ukraińskiej część Roztocza, poza obszarami objętymi ochroną. Na terenie Polski zmiany te były mniej intensywne, za wyjątkiem Roztocza Rawskiego.

Przeprowadzone analizy nie wykazały jednoznacznych związków między rozmieszczeniem obszarów chronionych a intensywnością i wielkością zmian. W ukraińskiej części Roztocza granice obszarów chronio-

nych ominęły tereny o dużych zmianach lesistości. Wyniki analiz wskazały wzrost powierzchni leśnej na gruntach dotychczas nie zajmowanych przez lasy. Zjawisko to w różnym stopniu dotyczy wszystkich badanych obszarów chronionych, również obu parków narodowych.

Analiza archiwalnych materiałów kartograficznych poprzedzona rzetelną oceną ich kartometryczności i wiarygodności okazała się bardzo przydatna i stworzyła możliwość wykonania badań opartych na analizach przestrzennych (GIS) i metodach ilościowych. Dostarczają one w opinii autorów szeregu charakterystyk ilościowych i przestrzennych, które mogą być wykorzystane w dalszych badaniach jakościowych.

Literatura

1. Buraczyński, J. (red.) (2002). *Roztocze. Środowisko przyrodnicze.* Lublin: Wyd. Lubelskie
2. Grabowski, T., Harasimiuk, M., Kaszewski, M., Kravchuk, Y., Lorens, B., Michalczyk, Z., Shabliy, O. (2015). *Roztocze.* Zwierzyniec: Wyd. RPN
3. Grabowski, T., Kałamucka, W. (2015). *Park na tle planowanych i istniejących obszarów chronionych Roztocza.* [w:] Reszel R., Grądziel T. red. *Roztoczański Park Narodowy. Przyroda i człowiek.* Zwierzyniec: Wyd. RPN, 245-248
4. Krąpiec, M., Jankowski, L., Margielewski, W., Urban, J., Krąpiec, P. (2012). Geopark „Kamienny Las na Roztoczu" i jego walory geoturystyczne. *Prz. Geol., 60,* 6
5. Lipiec, W. (1994). *Historia Roztoczańskiego Parku Narodowego.* [w:] Wilgat, T. red. Roztoczański Park Narodowy. Zwierzyniec: Wyd. RPN, 21
6. Lorens, B., Stachyra, P. (2015). *Roztoczański Park Narodowy w sieci Natura 2000.* [w:] Reszel, R., Grądziel T. red. Roztoczański Park Narodowy. Przyroda i człowiek. Zwierzyniec: Wyd. RPN, 249-260
7. Meksuła, M., (2001). Kartograficzne sposoby prezentowania zjawisk. *Polski Przegląd Kartograficzny, 33, 4,* 328-388
8. Plit, J. (2008), *Przestrzenne analizy zmian środowiska przyrodniczego oraz użytkowania terenu (wykonywane na bazie starych map i materiałów archiwalnych).* [w:] Żyszkowska, W., Spallek, W. (red.), *Zastosowanie statystyki w GIS i kartografii.* Wrocław: Uniwersytet Wrocławski
9. Żyszkowska, W. (2008) *Analizy przestrzenne w kartografii.* [w:] Żyszkowska W., Spallek W. (red.), *Zastosowanie statystyki w GIS i kartografii: główne problemy współczesnej kartografii.* Wrocław: Uniwersytet Wrocławski

Changes of forest area and forest cover and development of a network of protected areas on Roztocze in 20th century

Abstract

The aim of the study is to assess the size and the spatial distribution of forest cover change in Roztocze in the period 1930-1990, the identification of main causes and the connection with the system of protected areas. Different types of protected areas in both Polish and Ukrainian part of Roztocze were selected as test areas. High rank of natural values of Roztocze area justifies this selection. In 2011, Biosphere Reserve was created in the Ukrainian part and Transboundary Biosphere Reserve Roztocze will be created in the near future, including the Polish part. The area of TRB Roztocze will include the most important protected areas in the Polish and Ukrainian part of Roztocze, where the forests are a significant element of biodiversity.The study was based on the spatial data on forest areas and built-up areas obtained from topographic maps at scale 1: 100 000 made in the 30s and 90sof the twentieth century. Maps selection was preceded by query cartographic materials and the assessment of their suitability for these types of researches. The spatial analysis methods (GIS) were used in the studies, mainly cartometric methods. Their results are presented on maps using cartographic methods of presentation: ranges and cartograms.The study showed that in Roztocze region the forest area increased by over 20% in the analyzed time period (approx. 60 years). This situation refers mainly to protected areas situated on Roztocze Rawskie and Tomaszowskie. However, there was almost no changes recorded in the case of Roztocze Gorajskie, where the protected areas are the smallest. The main reason for the forest area increase were settlement changes (many of villages on the Polish-Ukrainian border zone disappeared after World War II) and forestry succession on rural areas. The forest area reduction was caused by the spatial development of urban centers such as Tomaszów Lubelski, Józefów and a formation of the military training ground in the Ukrainian part of Roztocze.

Słowa kluczowe: Zmiany lesistości, formy ochrony przyrody, Roztocze, analizy przestrzenne

Keywords: Forestation changes, nature protection forms, Roztocze, spatial analysis

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 375–388

Application of drilling waste in the reclamation of acidic soils

Mariola Chomczyńska, Justyna Kujawska, Henryk Wasąg
Lublin University of Technology
Faculty of Environmental Engineering

1. Introduction

The dynamic development of shale gas extraction observed in the recent years gives hope for inhibiting unfavourable changes occurring in the natural environment by lowering the CO_2 emissions from the energy sector. On the other hand, it also raises serious concerns related to the pollution of environment during the exploration, release, and exploitation of shale gas from shale deposits (Siemek et al. 2013, Cao et al. 2015). Both ground and surface waters, as well as soil constitute the most endangered elements of the natural environment. Additionally, huge amounts of drilling waste are produced in the course of shale gas exploration, including drill cuttings and spent drilling fluid (Babko et al. 2016). Drill cuttings consist in the excavated material produced during drilling, which is extracted along with the drilling fluid. According to the available data, 0.6 m^3 of waste is produced from 1 mb of wellbore drilled, which translates into 2500-6000 Mg of waste from one drilling. In the case of Poland, it is estimated that approximately 87500 ÷ 210000 Mg of drilling waste is produced annually (Macuda 2010, Kronenberg 2014). The composition and properties of drill cuttings may vary greatly, depending on type of drilling fluid used, as well as on the geological and technological conditions of drilling. Drill cuttings are mainly made up of rocks and shales of autochthonous material in which drilling is performed and may be combined with varied amounts of drilling fluid. Variable and diversified composition of drill cuttings hinders the process of devising an efficient technology of managing this type waste and complicates the assessment of their toxicity,

as well as the determination of environmental impact (Abbe et al. 2009, Reichetseder 2016, Pawłowski et. al. 2016, Burri 2016). Drill cuttings management in Poland is most frequently limited to depositing on waste disposal sites. Simultaneously, research work on the possibility of managing and utilizing this type of waste is performed. Studies on the usefulness of drill cuttings as a soil additive for swamp plants which were conducted in the USA showed that there is no significant difference between cultivating plants in soil modified with drill cuttings and its unmodified variant (Ball et al. 2012, Bielińska et. al. 2016, Bielińska et. al. 2015, Pawłowski et. al. 2015). The Taranaki technical report showed the influence of drill cuttings on the productivity of sandy soils. Changes in the level of nutrients caused by the drill cuttings addition enabled to convert non-productive soils into pastures (Technical report 2011, Żukowska et. al. 2016, Lindzen & Sloan 2016).

Considering the properties of drill cuttings, the reclamation of acidic soils may prove to be an attractive method of managing this type of waste, which constitutes a problem both in Poland and other countries. Soil acidification is caused by natural and anthropogenic factors. The latter mainly consist of acid rains, intensive plant cultivation and application of high doses of physiologically acidic mineral fertilizers (Baran & Turski 1996, Karczewska 2008). Acidification of soils negatively impacts, among others, the quantitative proportions of soil microflora. In acidic soils fungi and actinobacteria are the dominant group, whereas bacteria decline. Therefore, various biochemical processes including, for instance, nitrification, organic matter decomposition and humus forming, slow down or – in extreme cases – stop altogether (Dobrzańska et al. 2008, Karczewska 2008).

In order to counteract the negative effects of soil acidification, liming is a commonly employed solution. Liming can be performed by means of various calcium fertilizers of natural or industrial origin (Baran et al. 2011). The work presents the results of preliminary studies on the improvement of acidic soil properties by means of drill cuttings.

2. Materials and methods

Acidic soil, drilling cuttings and ion exchange substrate Biona-312 were used as basic materials in the study.

Soil was taken from the field situated in Felin, near Lublin (Eastern Poland). It consisted of the following fractions: sand (2.0-0.05mm) – 22%;

silt (0.05-0.002 mm) – 73%; clay (<0.002 mm) – 5%. The pH value of the soil in KCl solution was about 4.8. The contents of macronutrients available for plants in the soil were determined according to Polish standards (Lityński & Jurkowska 1982, Ostrowska et al. 1991). It was characterized by common (Mg), low (K, S), very low (P) or insufficient (N, Ca) contents of nutrients in terms of plants requirements – Table 1.

Table 1. Contents of nutrients in soil
Tabela 1. Zawartość makroskładników w glebie

$N\text{-}NH_4$	$N\text{-}NO_3$	P_2O_5	K_2O	Mg	$S\text{-}SO_4$	Ca
[mg per kg]		[mg per 100g]				[mg per dm^3]
2.98	22.26	3.40	10.21	5.97	0.67	318.8

Drilling cuttings were obtained from the facility of mining waste utilization located in Luchów near Biłgoraj (Eastern Poland). Its granulometric composition was as follows: sand (2.0-0.05mm) – 75%; silt (0.05-0.002 mm) – 18%; clay (<0.002 mm) – 7%. The pH value of waste in KCl solution was about 9. The content of carbonates in waste equalled to 36.2% and the organic matter content was 8.5%. The metal contents in a solution obtained after waste mineralization with aqua regia (0.1 g of waste+7 ml of the acid) was determined by ICP-OES JY 238 Ultrace (Table 2). Waste only contained high concentration of barium which was above the acceptable levels for agricultural and industrial lands, according to Polish regulations (Journal of Laws of the Republic of Poland No 165/2002 item 1359, Journal of Laws of the Republic of Poland No 175/2011, item 1048). However, barium was present in the cuttings in the form of sulphates insoluble in water (barite). Therefore, it would determine very low threat to the environment. The ion exchange substrate Biona-312 was prepared at the Institute of Physical Organic Chemistry of BNAS in Minsk. It was a mixture of 56% (mass) of ion exchange substrate Biona-112 and 44% of clinoptilolite. The Biona-312 substrate contained the following amounts of nutrients ($g \cdot kg^{-1}$): N – 11.21, P – 3.41, K – 17.60, Mg – 4.38, Ca – 22.24, S – 6.09, Mn – 0,22, Cu – 0,06, Zn – 0,06, Co – 0.02, Mo – 0.04, B – 0.11, Fe – 2.23, Na – 1.38, Cl – 3.9. The studies were performed using orchard grass (*Dactylis glomerata* L. cv. Amera) as the test species. For the purpose of the pot experiment, six series of media were prepared including: soil with 2% (v/v) addition of Biona-312 substrate (the control series), four soil series

with 2% addition of Biona-312 substrate and increasing drilling waste doses and soil alone (Table 3).

Table 2. Content of metals in drilling waste. Permissible content B – permissible content for agricultural lands (group B), permissible content C – permissible content for industrial lands (group C) according to Journal of Laws of the Republic of Poland 165/2002 item 1359
Tabela 2. Zawartość metali w odpadach wiertniczych. Dopuszczalna zawartość B – dopuszczalna zawartość dla użytków rolnych (grupa B), dopuszczalna zawartość C – dopuszczalna zawartość dla terenów przemysłowych (grupa C) zgodnie z Dziennikiem Ustaw nr 165/2002 poz. 1359

Metal	Content [ppm]	Group B	Group C
Mg	19407	-	-
Ca	76219	-	-
K	284443	-	-
Na	4811	-	-
Cu	99	150	600
Mn	469	-	-
Fe	14370	-	-
Co	0,08	20	200
Cr	63	50	500
Cd	0	4	1
Pb	21	100	600
Ni	40	100	300
Ba	1820	200	1000

Table 3. Composition and characteristics of media series in the pot experiment
Tabela 3. Skład i charakterystyka podłoży w doświadczeniu wazonowym

Media series	Soil	Biona-312	Drilling waste	pH	Pot number
	[ml per pot]				
S	300	-	-	4.77	5
S+2% B	294	6	-	5.70	5
S+2%B+2%DW	288	6	6	6.48	5
S+2%B+5%DW	279	6	15	7.07	5
S+2%B+10%DW	264	6	30	7.21	5
S+2%B+15%DW	249	6	45	7.47	5

S – soil; B – Biona-312; DW – drilling waste

Biona-312 substrate was used to supplement soil with macronutrients since it was characterized by poor richness in these elements. The drilling waste doses were established as: 2%, 5%, 10% and 15% (v/v) taking into account pH measurements of the composed media (Table 3).

The experiment started on 15 May 2015. In each pot (of 360 cm^3 volume) 51 orchard grass seeds were sown. The experiment was carried out in a phytotron with a 13/11 light/dark regime. The daytime (7am-8pm) air temperature was 25°C while the night-time (8pm-7am) air temperature was 16°C. During the experiment the plants were watered with distilled water. The amount of water depended on the current needs of the plants. The experiment was terminated after 42 days from the time of seed sowing. The plant stems were cut down and roots were separated. The wet and dry (105°C) biomass of stems and dry (105°C) root biomass were weighed. The total dry biomass of plants was calculated as a sum of dry stem and root biomass. The results obtained were used for the calculation of mean values characterizing the experimental series (arithmetical mean values). The statistical significance of differences between mean values was assessed using Student's t-test at the confidence coefficient p=0.95 (Czermiński et al. 1992, Zgirski & Gondko 1998).

3. Results and discussion

The study results are presented in Figures 1-4. It can be seen that the 2% addition of Biona-312 substrate to soil increased wet stem biomass, dry root biomass and total dry biomass of orchard grass by 7-24%. However, the differences in all vegetative parameters (including dry stem biomass) between soil alone and soil supplemented with Biona addition (the control series) were not statistically significant. Thus, it could be said that Biona addition to acidic soil did not affect the plant growth to a significant degree, which is inconsistent with the study results obtained by Wasąg et al. (2000), Chomczyńska and Pawłowski (2003), Zdeb et al. (2008). The above-mentioned authors found that the addition of Biona-type substrates to sandy soil or sand significantly elevated dry stem and root biomass of plants by 100-1300% and 30-600%, respectively. The lack of an effect of Biona addition on grass growth in the present study probably is connected with pH of medium. The value of pH for the soil-2% Biona mixture was 5.70 which is below

the range of 6-7 (6.3-6.7 for medium-heavy soils) reported as the optimal one for cultivation of most plants (Lityński & Jurkowska 1982).

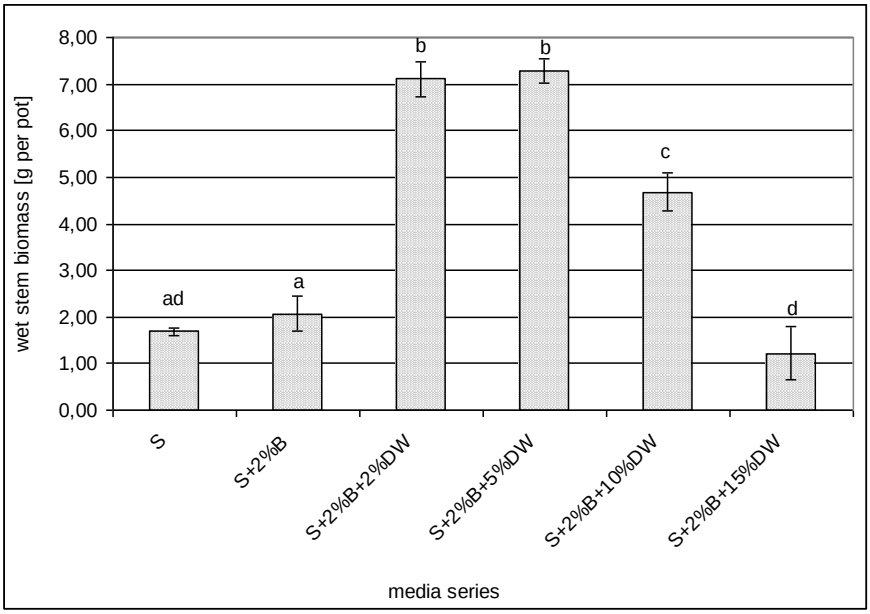


Fig. 1. Mean wet stem biomass of orchard grass in media series. S – soil; B – Biona-312; DW – drilling waste; different letters above bars indicate significant differences between mean values; I – standard deviation

Rys. 1. Średnia świeża biomasa pędów kupkówki pospolitej w seriach doświadczenia wazonowego. S – gleba; B – Biona-312; DW – odpad wiertniczy; różne litery nad słupkami wskazują istotne różnice między wartościami średnimi; I – odchylenie standardowe

The addition of drilling waste in the range of 2-10% (v/v) to soil influences growth of the test species advantageously, significantly increasing nearly all values of vegetative parameters. The wet stem biomass of plants growing in series with 2 or 5% waste addition was over four times higher than that obtained on the studied soil (Fig. 1). The dry stem biomass obtained in series S+2%B+2%DW and S+2%B+5%DW was almost three times grater than the one for plants growing on soil alone (Fig. 2). The dry root biomass of orchard grass on soil enriched with 2 or 5% waste addition exceeded that found for series S by 126-141% (Fig. 3). The total dry biomass obtained in series

S+2%B+2%DW and S+2%B+5%DW was over 2.5 times higher than the one of plants growing on soil alone (Fig. 4). It should be noticed here that there were no statistically significant differences in values of vegetative parameters between media series S+2%B+2%DW and S+2%B+5%DW.

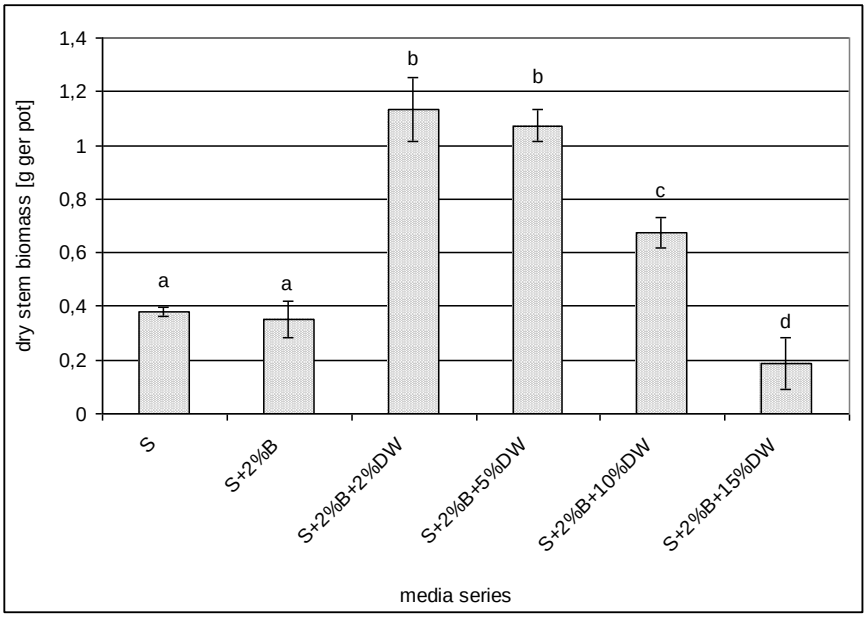


Fig. 2. Mean dry stem biomass of orchard grass in media series. S – soil; B – Biona-312; DW – drilling waste; different letters above bars indicate significant differences between mean values; I – standard deviation
Rys. 2. Średnia sucha biomasa pędów kupkówki pospolitej w seriach doświadczenia wazonowego. S – gleba; B – Biona-312; DW – odpad wiertniczy; różne litery nad słupkami wskazują istotne różnice między wartościami średnimi; I – odchylenie standardowe

As mentioned above, 10% waste addition to soil also positively affected grass growth, although the increase in values of vegetative parameters attributable to this addition was not as high as the one observed for 2 or 5% doses of drilling waste. Namely, wet and dry stem biomass, dry root biomass and total dry biomass of plants growing on soil supplemented with 10% waste addition were higher than those obtained on soil alone by 177%, 76%, 9% and 44%, respectively. At the same time all

vegetative parameters for test species growing in series S+2%B+10%DW were significantly lower than those determined for media series supplemented with 2% Biona addition and 2 or 5% waste dose (Figs 1-4).

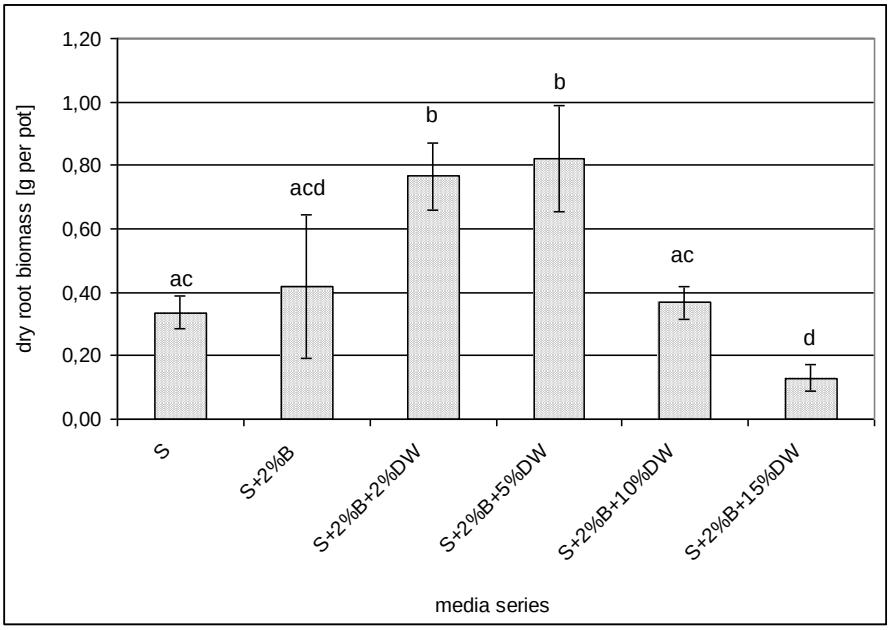


Fig. 3. Mean dry root biomass of orchard grass in media series. S – soil; B – Biona-312; DW – drilling waste; different letters above bars indicate significant differences between mean values; I – standard deviation

Rys. 3. Średnia sucha biomasa korzeni kupkówki pospolitej w seriach doświadczenia wazonowego. S – gleba; B – Biona-312; DW – odpad wiertniczy; różne litery nad słupkami wskazują istotne różnice między wartościami średnimi; I – odchylenie standardowe

The tendencies of increase in vegetative parameter values observed for media series enriched with 2% Biona addition and with 2, 5 or 10% waste dose as compared to soil alone were similar to those as compared to soil plus 2% Biona addition. Specifically, wet stem biomass of plants in series with 2, 5 or 10% waste addition was 2-3.5 times higher than that obtained in the control series (Fig. 1). The dry stem biomass obtained in series S+2%B+2%DW, S+2%B+5%DW and S+2%B+ 10%DW was 2-3 times grater than the one for plants growing on soil plus 2% Biona addition (Fig. 2). The total biomass of orchard grass on soil

enriched with 2, 5 or 10% waste addition exceeded that found for the soil only supplemented with Biona substrate by 35-147% (Fig. 4). The dry root biomass obtained in series S+2%B+2%DW or S+2%B+5%DW was almost two times higher than the one of plants growing in series S+2%B (Fig. 3). Conversely, the root biomass of plants growing on soil with 10% waste addition was lower than the one obtained in the control series; however, the difference in value of this parameter was not statistically significant between the compared media series (Fig. 3).

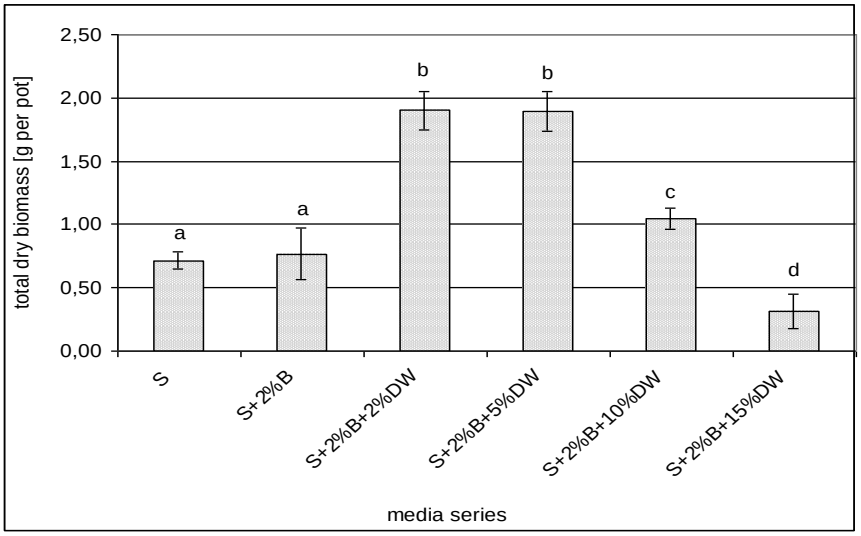


Fig. 4. Mean total dry biomass of orchard grass in media series. S – soil; B – Biona-312; DW – drilling waste; different letters above bars indicate significant differences between mean values; I – standard deviation

Rys. 4. Średnia całkowita sucha biomasa kupkówki pospolitej w seriach doświadczenia wazonowego. S – gleba; B – Biona-312; DW – odpad wiertniczy; różne litery nad słupkami wskazują istotne różnice między wartościami średnimi; I – odchylenie standardowe

Contrary to waste doses in the range of 2-10%, 15% addition introduced into 2% Biona-soil mixture negatively influenced a vegetation of orchard grass, significantly reducing most of values of growth variables. Wet stem biomass of plants in series S+2%B+15%DW was lower than that obtained in series S and S+2%B by 28% and 41%, respectively (Fig. 1). Dry stem biomass of orchard grass on soil supplemented with 15% waste

addition was about 2 times lower than the one on soil alone and soil only enriched with Biona substrate (Fig. 2). Dry root biomass found in series S+2%B+15%DW was reduced as compared to that obtained in series S and S+2%B by 62% and 69%, respectively (Fig. 3). Total dry biomass of plants growing on soil with added 15% waste was over 2 times lower than the one found in series S and S+2%B (Fig. 4). The drop in total plant yield at 15% waste dose observed in our studies, was higher than that observed for *Festuca rubra* L. by Czekaj et al. (2006). In that case, the total dry biomass of *F. rubra* growing on soil supplemented with 10-25% waste addition was 29% lower as compared to the one on soil alone.

It seems that the influence of waste additions on plant growth and hence, on soil productivity, was connected with media pH. The soil used in the present study was characterized by pH value equal to 4.77, which was below the range of 5.6-7.8 described as the one at which most of crop plants grow (Lityński & Jurkowska 1982). Parallel additions of Biona substrate and drilling cuttings to soil in 2 or 5% doses (accompanied by the highest plant yield) increased pH media to the level 6.5-7.0 – as mentioned above – the optimal one for cultivation of most plants (Lityński & Jurkowska 1982). The application of 10% waste dose increased pH medium to the level of 7.2, which could be a reason for lower increase in plant yield in series S+2%B+10%DW, as compared to the increases obtained in media series with 2 or 5% waste additions. However, despite the afore-mentioned lower increase in plant biomass, it seems that 10% waste dose is acceptable as well for supplementation of acidic soils. At the 15% waste dose, a sharp decrease in biomass of orchard grass was observed and the pH value for soil-2% Biona-15% waste mixture was 7.47, which was above the optimal pH range.

It should be noticed that an inhibition of seed germination was observed in the S+2%B+10%DW and S+2%B+15%DW series. The mean number of germinated seeds on soil supplemented with 10% and 15% waste addition was respectively 2 times and 4-5 times lower than that on soil alone, soil-2%Biona mixture, soil-2%Biona-2%waste mixture and soil-2%Biona-5%waste mixture. Kisic et al. (2009) also observed the negative influence of drilling waste addition to soil on the growth of *Triticum aestivum* L. and *Glycine hyspida* L. in the germination/emergence stage resulting in lower number of mature plants. These authors reported that *T. aestivum* and *G. hyspida*

density in media series with waste additions was lower by 2-41% and 36-64%, respectively, in comparison to that on the control soil.

4. Conclusions

The analysis of the study results allows for formulating the following conclusions:

1. The media consisting of acidic soil mixed with drill cuttings and ion-exchange substrate were characterized with varied productivity, depending on the amount of drill cuttings introduced.
2. From the point of view of media productivity, 10% v/v drill cuttings addition was the maximum amount which resulted in about 50% productivity increase, in relation to the media without drilling waste addition.
3. The addition of drilling waste to soil in the amount of 5% (v/v) influences the growth of the test species advantageously, significantly increasing the values of all vegetative parameters.
4. The performed studies pointed that drill cuttings, coupled with the addition of ion-exchange substrates, could be applied for the reclamation of acidic soils.
5. The practical application of drilling waste should be preceded by a comprehensive evaluation of their impact on the changes of reclaimed soils properties.

References

1. Abbe, E.O., Grimes, M.S, Fowler, D.G., Boccaccini, R.A. (2009). Novel Sintered Glass-Ceramics from Vertified Oil Well Drill Cuttings. *Journal of Material Science, 44 (16),* 4296-4302.
2. Babko, R., Jaromin-Gleń, K., Łagód, G., Pawłowska, M., Pawłowski, A. (2016). Effect of Drilling Mud Addition on Activated Sludge and Processes in Sequencing Batch Reactors. *Desalination and Water Treatment, 57,* 1490-1498.
3. Ball, S.A., Stewart, R.J., Schlieohake K.A. (2012). Review of Current Options for the Treatment and Safe Disposal of Drill Cuttuings. *Waste Management & Research, 30 (5),* 457-473.
4. Baran, S., Turski, R. (1996). *Degradation, protection, and land reclamation of soils*. Lublin: Publishing House of the Agricultural University in Lublin. (In Polish)

5. Baran, S., Łabętowicz, S., Krzywy, E. (2011). *Environmental waste management.* Warszawa: PWRiL.
6. Bielińska J.E., Futa B., Baran S., Pawłowski L. (2014). Eco-energy Anthropopressure in the Agriculture Landscape. *Problems of Sustainable Development, 9* (2), 99-111.
7. Bielińska J.E., Futa B., Baran S., Żukowska G., Pawłowska M., Cel W., Zhang T. (2014). Integrating Role of Sustainable Development in Shaping the Human-Landscape Relation. *Problems of Sustainable Development, 10* (2), 159-168.
8. Burri P. 2016. Unconventionals in Europe: Best Practice vs. Worst Case – the Conflict between Facts and Public Perception. *Ecological Chemistry and Engineering, 23(3)*. Doi 10.1515/eses2016-0026.
9. Chomczyńska, M., Pawłowski, L. (2003). Utilisation of Spent Ion-Exchange Resins for Soil Reclamation. *Environmental Engineering Science, 20,* 301-306.
10. Czermiński, J.B., Iwaszewicz, A., Paszek, Z., Sikorski, A. (1992). *Statistical methods for chemists*. Warsaw: PWN. (In Polish)
11. Dobrzańska, B., Dobrzański, G., Kiełczowski, D. (2008). *Natural environment protection*. Warsaw: PWN. (In Polish)
12. Litynski, T. & Jurkowska, H. (1982). *Soil fertility and plant nutrition*. Warsaw: PWN. (In Polish)
13. Czekaj, L., Fijał J., Gonet, A., Grzynowicz, I., Knez, D., Rzyczniak, M., Stryczek, S., Żurek, R. (2006). *Elaboration of a method of organic-mineral drilling waste processing in the aspect of its management*. Cracow: Faculty of Drilling, Oil and Gas, AGH, UST. (In Polish)
14. Karczewska, A. (2008). *Soil protection and restoration of degraded land*. Wroclaw: Wroclaw University of Environmental. (In Polish)
15. Kisic, I., Mesic, S., Basic, F., Brkic V., Mesic, M., Durn, G., Zgorelec Z., Bertovic L. (2009). The Effect of Drilling Fluids and Crude Oil on Some Chemical Characteristics of Soil and Crops. *Geoderma, 149,* 209-2016.
16. Kronenberg J. (2014). Shale Gas Extraction in Poland in the Context of Sustainable Development. *Problems of Sustainable Development, 9* (2), 113-120.
17. Lindzen S.R., Sloan L.A. (2016). Global Warming and the Irrelevance of Science. *Problems of Sustainable Development, 11* (2), 119-125.
18. Macuda, J. (2010). Environmental aspects of unconventional gas production. *Geological Review, 58 (3),* 266-270. (In Polish)
19. Ostrowska, A., Gawliński, S., Szczubiałka, Z. 1991. *Methods of analysis and evaluation of properties of soils and plants*. Warsaw: Institute of Environmental Protection. (In Polish)

20. Pawłowski A., Pawłowski L., Baran S., Pawłowska M. 2016. Technical and Environmental Aspects of Shale Gas Exploration and Exploitation. *Ecological chemistry and engineering, 23* (3). Doi 10.1515/eses2016-0025.
21. Pawłowski A., Pawłowski L., Gromiec M., Baran S. 2015. Gaz łupkowy: wpływ wierceń na środowisko. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 7*. Doi 10.15199/17.2015.7.1.
22. Regulation of the Polish Minister of Environment on soil quality standards, Dz. U. No. 165/2002, item 1359, with further changes (In Polish)
23. Regulation of the Minister of Environment on the definition of the criteria the classification of waste from extractive industries as inert waste), Dz. U. No. 175/2011, item 104 (In Polish)
24. Reichetseder P. (2016). The Concept of Well Integrity in Gas Production Activities. *Ecological Chemistry and Engineering*. *23* (3). Doi 10.1515/eses2016-0027
25. Siemek, J., Nagy, S., Siemek, P. (2013). Challenges for Sustainable Development: The Case of Shale Gas Exploitation in Poland. *Problems of Sustainable Development, 8 (1),* 91-104.
26. Technical Report (2011). *Land farming of drilling wastes impacts on soil biota within sandy soils in Taranaki (Year 1 of 3)*. Stratford: Taranaki Regional Council.
27. Wasąg, H., Pawłowski, L., Soldatov, V.S., Szymańska, M., Chomczyńska, M., Kołodyńska, M., Ostrowski, J., Rut, B., Skwarek, A., Młodawska, G. (2000). *Restoration of degrades soil using ion exchange resins.* Research project KBN No T09 C 105 14. Lublin: Lublin University of Technology. (In Polish)
28. Yucheng C., Cel W. (2015) Sustainable Mitigation of Methane Emission by Natural Processes. *Problems of Sustainable Development, 10* (1), 117-221.
29. Zdeb, M., Chomczyńska, M., Soldatov, V.S., Pawłowski, L. (2008). The Application of Spent Ion Exchangers as K-carriers in Restoration of Degraded Soils – Model Studies. *Archives of Environmental Protection, 34 (3),* 201-209.
30. Zgirski, A. & Gondko, R. (1998). *Biochemical calculation*. Warsaw: PWN. (In Polish)
31. Żukowska, G., Myszora, M., Baran, S., Wesołowska, S., Pawłowska, M., Dobrowolski, Ł. (2016). Agriculture vs. Alleviating the Climate Change. *Problems of Sustainable Development, 11* (2), 67-74.

Zastosowanie odpadów wiertniczych do rekultywacji gleb kwaśnych

Streszczenie

Praca dotyczy nowej metody zagospodarowanie odpadów wiertniczych powstających w procesach poszukiwania gazu z formacji łupkowych. Stosowane metody zagospodarowania tego rodzaju odpadów ograniczają się w praktyce do ich deponowania na składowiskach odpadów niebezpiecznych. Z punktu widzenia ochrony środowiska rozwiązanie takie jest niepożądane i uzasadnia potrzebę poszukiwania nowych metod utylizacji. Odpady wiertnicze to głównie zwierciny, czyli urobek skalny wydostający się na powierzchnię wraz z płuczką wiertniczą. Właściwości fizyczne i chemiczne odpadów wskazują, że mogą być one wykorzystane przyrodniczo do rekultywacji gleb. Biorąc pod uwagę alkaliczny odczyn zwiercin ich dodatek powinien przyczynić się do poprawy właściwości gleb kwaśnych.

Celem prezentowanych badań było określenie wielkości maksymalnej dawki zwiercin z uwagi na zmiany produktywności rekultywowanej gleby. W przeprowadzonych badaniach użyto gleby średnio kwaśnej, a dopuszczalną ilość dodawanych zwiercin ustalono na poziomie 15% obj. w oparciu o pomiary pH komponowanych podłoży. Wyniki analiz zasobności gleby wskazały na potrzebę wzbogacenia badanych podłoży w makroskładniki, co osiągnięto przez zastosowanie 2% dodatku substratu jonitowego.

Przeprowadzony eksperyment wegetacyjny wykazał, że podłoża przygotowane na bazie zakwaszonej gleby z dodatkami zwierciny i substratu jonitowego charakteryzowały się różną produktywnością zależną od ilości wprowadzonych odpadów wiertniczych. Najkorzystniejszym dla rozwoju rośliny testowej (kupkówka pospolita, *Dactylis glomerata* L.) okazał się dodatek zwierciny w ilości około 5% obj. Zaobserwowano wówczas ponad 2,5-krotny wzrost produktywności mierzony całkowitą suchą biomasą roślin. Maksymalnym dodatkiem zwierciny z punktu widzenia produktywności podłoża był dodatek wynoszący około 10% obj., przy którym obserwowany wzrost produktywności w odniesieniu do podłoży bez dodatku zwiercin wynosił około 50%. Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość wykorzystania odpadów wiertniczych w rekultywacji gleb kwaśnych w połączeniu z dodatkiem substratów przygotowanych na bazie żywic jonowymiennych. Rozwiązanie takie stwarza dodatkowo przesłanki do kompleksowego zagospodarowania zużytych lub poeksploatacyjnych wymieniaczy jonowych.

Słowa kluczowe: odpady wiertnicze, gleby kwaśne, substraty jonitowe, rekultywacja gleb
Keywords: drilling waste, acidic soils, ion exchange substrate, soil reclamation

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 389–403

Evaluation of selected toxicity endpoints in ovary cells exposed to nanoceria

Lidia Zapór
Central Institute for Labour Protection
– National Research Institute

1. Introduction

Cerium dioxide nanoparticles (nanoceria, CeO_2NPs) due extensive commercial use are included on the priority list of nanomaterials requiring evaluation in term their toxicity by the Organization for Economic Cooperation and Development (OECD 2011). CeO_2NPs are used as: catalyst for automobile emission control; polishing agent; buffer layer for superconductors; ultraviolet absorbent; heat resistant alloy coatings, and many others (NIA 2010).

The consequence of widespread usage of nanomaterials could be their unintentional or accidental release into workplaces or ecosystems, thus increasing cerium concentration in these environments. A significant fraction of nanoceria released from consumer products and industrial processes can be expected to reach industrial and municipal wastewaters treatment plants and consequently biosolids, which can lead to adverse effects (NIA 2010). A large part of production of CeO_2NPs is used as a catalyst support in diesel engine to reduce fuel consumption, particulate matter and greenhouse gas emissions (NIA 2010). Such usage of nanoceria is extremely advantageous to the consumer and environment, but it can be expected, that a large number of CeO_2NPs will be emitted to the ambient air and finally to the watercourses and soil.

Although the production of CeO_2NPs is currently in high tonnage, the existing toxicological data were considered insufficient to assess the risks which it may pose to humans and the environment, especially that

the differences in the toxicity of nano and micro cerium dioxide are reported (NIA 2010, Arnold et al. 2013).

Several publications have demonstrated harmful effects of CeO_2NPs on aquatic or soil organisms, for instance algae (Rodea-Palomares et al. 2011, Rogers et al. 2010, Van Hoecke et al. 2009) or nematode (Zhang et al. 2011, Arnold et al. 2013). For human, the toxicological studies carried out in the last years give inconsistent picture of toxicity of nanoceria, especially regarding the oxidant/antioxidant effect. Some *in vitro* and *in vivo* studies demonstrated that nanoceria possess antioxidant activity and therefore may be useful in biomedical applications for protecting cells against radiation damage, oxidative stress, or inflammation (NIA 2010, Hirst et al. 2009, 2013). On the other hand, several publications have demonstrated harmful, cytotoxic and oxidative effects of CeO_2NPs on somatic cells (Park et al. 2008, Kim et al. 2010, Kroll et al. 2011).

In toxicity assessment of nanoceria it is also important to identify their potential long-term effects of exposure.The DeMarzi et al. (2013) demonstrated time-dependent differences in the cytotoxic activity of CeO_2-NPs. During 24h exposure of lung epithelial cells, intestinal epithelium and liver cells, they did not find any cytotoxic effect, but they observed the DNA damage in all cells. Until after 10 days exposure they observed a significant reduction in cell viability. The time-depended toxicity of CeO_2NPs was also observed in aquatic organisms (Van Hoecke et al. 2011). The above-mentioned results demonstrate that the evaluation of nanoceria toxicity is an open problem requiring basic researches.

The purpose of this study was to assess the cytotoxic effects of CeO_2NPs on reproductive system cells (CHO-9) in short, and long-time of exposure. It was also relevant to identify the ability of CeO_2NPs to induce DNA damage in the cells.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals and reagents

CeO_2NPs with nominal particle size below 25 nm were purchased from Sigma-Aldrich (Cat. No.: 544841). The media for cell cultures were provided by Gibco BRL (Life Technologies Ltd. Paisley, UK). Other reagents were supplied by Sigma Chemical Co. (St Louis, MO, USA), if not indicated otherwise.

2.2. Preparation and characterization of cerium dioxide nanoparticles

The morphology of CeO_2NPs was characterized using scanning electron microscopy (SEM, Zeiss Ultra Plus). The particle size distribution of CeO_2NPs was carried out using the Nanoparticle Tracking Analysis (NTA) (NS500, Nanosight Ltd., UK). Specific surface area was measured by means of the Brunauer, Emmett and Teller (BET) technique (Gemini 2360, Micromeritics). All these measurements were carried out at the Institute of High Pressure Physics of the Polish Academy of Sciences (Warsaw).

Before each experiment, the "stock" solution of CeO_2NPs (1 mg/ml) was prepared by suspending the powder in cold phosphate-buffered saline (PBS), and sonicated on ice at high energy level of 420 J/cm^3 (30 sec. with amplitude 90%) (Sonica Q 700, Qsonica LLC, USA). Then, the particular concentrations of nanoceria were prepared immediately before the toxicity tests in a serum-free culture medium.

2.3. Cell culture and treatment

The Chinese hamster ovary cells (CHO-9 were cultured as a monolayer in a F-10 medium supplemented with 10% FBS and with 1% antibiotic-antimycotic, and incubated in a 5% CO_2 atmosphere at 37 °C.

2.4. Cell cytotoxicity assays

CHO-9 cells were exposed to different concentrations of CeO_2NPs for 24 or 72 hrs. The viability of the cells was assessed with three cytotoxicity assays: MTT and WST-1 tetrazolium salts reduction assays and neutral red uptake test (NRU). The assays were conducted according to INVITTOX Protocols No. 17 (for MTT) and No. 64 (for NRU), and according to the ROCHE manufacturer's instructions (for WST-1) using a Synergy 2 microplate reader (BioTek, USA). Based on the absorbance measurement values obtained in the tests, the viability ratio of cells exposed to CeO_2NPs, i.e. the percentage of viable cells compared to control (cells without CeO_2NPs), was calculated.

2.5. Clonogenic assay (Colony Forming Efficiency Assay, CFEA)

The clonogenic assay was conducted according the procedure described by Franken et al. (2006). The cells were seeded in Petri dish 60 x 15 mm (21 cm^2) at a density 500 cells/dish, together with different concentrations of CeO_2NPs for 7 days (the time required to form colonies). After this time the colonies were counted and plating efficiency ratio (PE) and surviving fraction ratio (SF) were calculated in the following way:

PE = no. of colonies formed / no. of cells seeded

SF = no. of colonies formed after treatment / no. of cells seeded x PE

2.6. Alkaline comet assay

The alkaline comet assay (Single Cell Gel Electrophoresis, SCGE) was performed as described in Wojewodzka et al. (1998). The measurements were carried out at Institute of Nuclear Chemistry and Technology in Warsaw. The cells were exposed to different concentrations of CeO_2NPs for 24 h. After electrophoresis the preparations were subjected to computerized image analysis using the software Comet Assay IV Image Analysis System from Perceptive Instruments Ltd. For the assessment of the level of DNA damage, the percentage of DNA in the comet's tail was applied.

2.7. Data analysis

Cytotoxicity tests were performed in at least three independent experiments with at least three replications for each treatment. Based on the analysis of a series of dose–response curves, the IC_{50} values (the concentrations of nanoceria that reduced cell viability by 50% compared to control) were evaluated using non-linear regression analysis at 95 % confidence interval. The CFEA test was carried out in the three separated experiments with three replications for each concentration of nanoceria. The results were presented as surviving fraction ratio (SF) ± standard deviation (SD). SF=1 was set for the control. CFEA data were analyzed by Student's test for comparison between two groups. Results of comet assay are presented as mean values obtained from five experiments, ± (SD). The significance of differences between the mean values was assessed using the paired Student's *t*-test. The software employed for statistical analysis was Statistica, version 7.1.

3. Results

3.1. Characterization of cerium dioxide nanoparticles

The hydrodynamic diameters of CeO_2NPs assessed by NTA method were slightly larger than the nominal particle sizes (< 25 nm). A major part of particles were 53 nm (Mode = 53; Mean 108 nm ± 43) (data not shown). This suggests that CeO_2NPs did not exist as single particles, but tended to form aggregates/agglomerates. The results obtained with NTA analysis were confirmed by SEM pictures, where aggregates of particles were found (Fig. 1). The specific surface area in BET analysis measured as BET= 33,3199 m^2/g, indicate the presence of small particles.

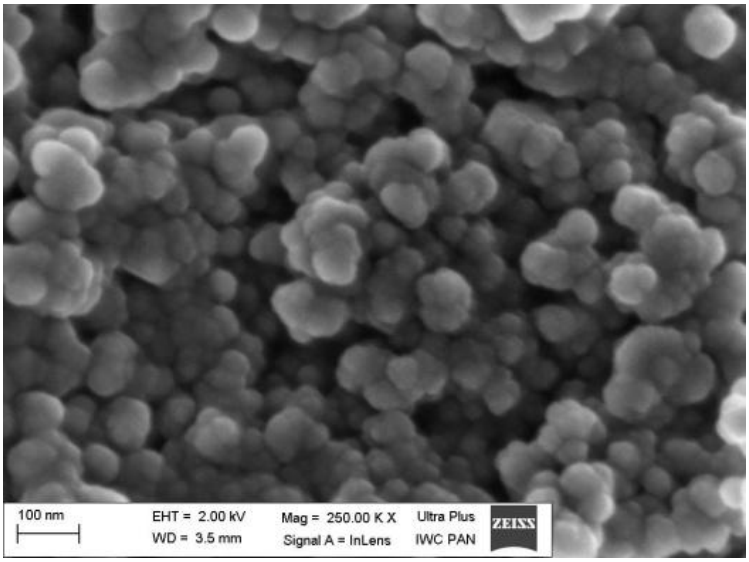


Fig. 1. SEM image of CeO_2NPs (< 25 nm)
Rys. 1. Obraz CeO_2NPs (< 25 nm) ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM)

3.2. Cell cytotoxicity assays

In order to assess the cytotoxicity of CeO_2NPs, three assays were conducted: MTT and WST-1 tetrasolium salt reduction assays, which assess the metabolic activities of cells, and NRU assay which measures cells membrane permeability. The results of the MTT and NRU viability assays showed that CeO_2NPs were cytotoxic toward CHO-9 cells exposed for

both 24 h and 72 h. Cytotoxicity doses were at 100-400 µg/ml depending on cytotoxicity endpoint. An increase of the toxicity of CeO_2NPs along with the time of exposure of the cells was observed. In contrast, when WST-1 test was applied, the reduction in metabolic activation was observed only after 72 h of CHO-9 cells exposure. After 24 h of exposure of the cells to CeO_2NPs only a slight decrease in cell viability was observed, with the highest concentrations used, so it was impossible to achieve a 50% decrease in viability of the culture. Therefore, in this case the IC_{50} values are theoretical values, determined by extrapolation (Fig. 2).

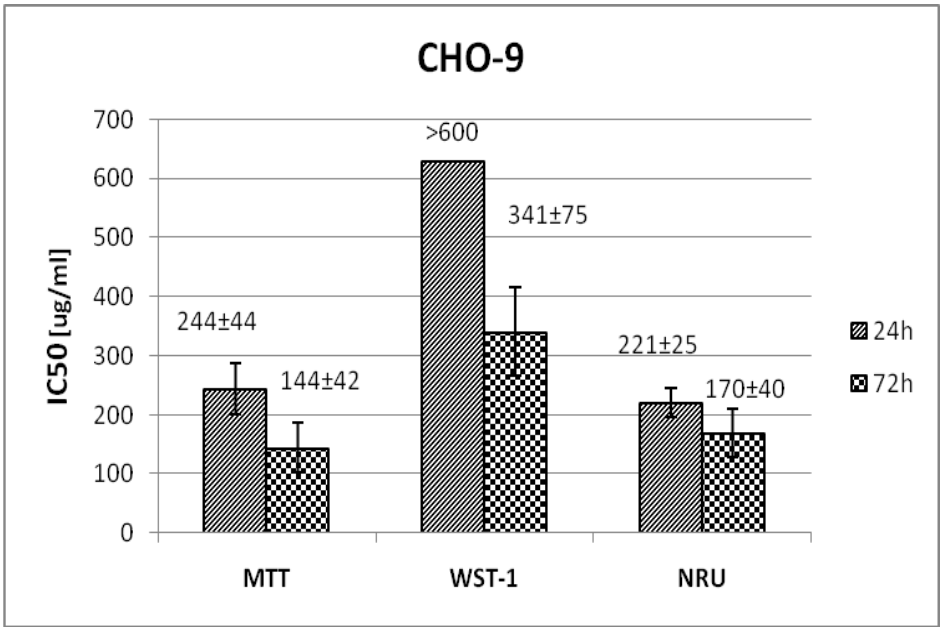


Fig. 2. The cytotoxicity of CeO_2NPs (< 25 nm) on CHO-9 cells after 24 h and 72 h exposure. Each bar represents an average value of IC_{50} doses ± SD (n≥9)
Rys. 2. Porównanie cytotoksycznego działania CeO_2NPs (< 25 nm) na komórki CHO-9 po 24 h i 72 h czasie narażania. Każdy słupek reprezentuje wartość średnią dawek IC_{50} ± odchylenie standardowe (SD) (n≥9)

3.3. Clonogenic assay (CFE assay)

As shown in Fig. 3, CeO_2NPs were able to significantly decrease the clonogenic survival and cell proliferation in dose of about 50 µg/ml. The 50% reduction of the clonogenic potential (SF=0.5) was observed for

about 100 µg/ml. At the concentrations of about 400 µg/ml, only 10-25% of the cells had the ability to form colonies (SF=0.1).

3.4. Alkaline comet assay

The extent of DNA damage in cells treated for 24h with CeO_2NPs is shown in Figure 4. The applied concentrations corresponded to cytotoxic doses (values close to IC_{50} and lower) as determined in MTT and NRU assays. Exposure of CHO-9 cells to nanoceria caused a statistically significant increase in the level of DNA breakage (Single Strand Breaks, SSB) as compared to the control, at concentrations 10 µg/ml and above. The FPG-sensitive sites (SSB-FPG) significantly differed from the control at the concentrations about 100 µg/ml.

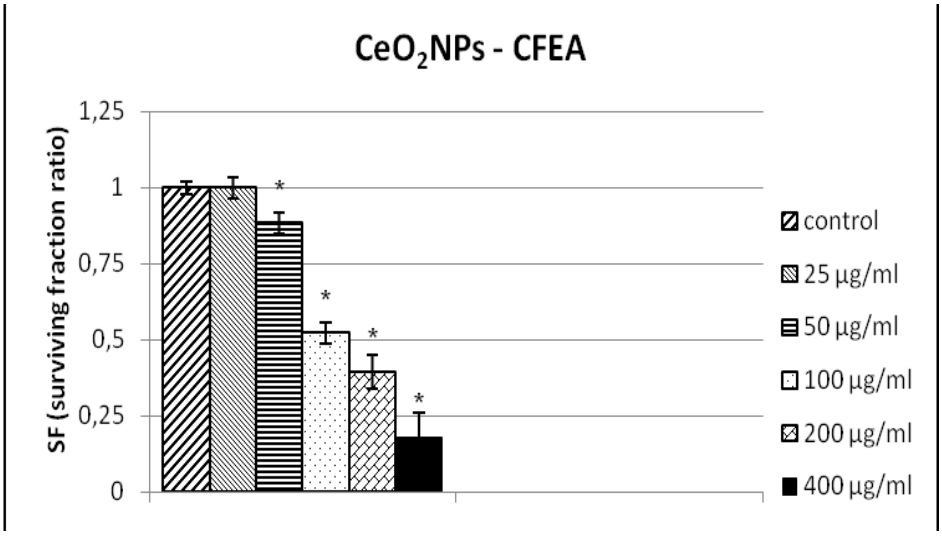


Fig. 3. Colony forming ability of CHO-9 cells treated with different concentrations of CeO_2NPs. Each bar represents the mean ± SD. * $p < 0.05$ vs. control
Rys. 3. Ocena zdolności komórek CHO-9 do tworzenia kolonii po narażeniu na różne stężenia CeO_2NPs. Każdy słupek reprezentuje wartość średnią ± SD. * $p < 0.05$ w stosunku do kontroli

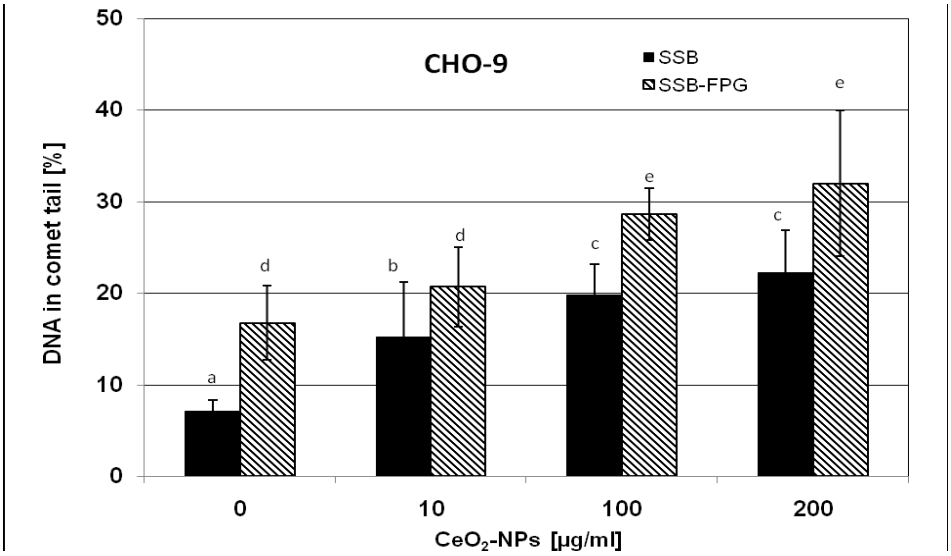


Fig. 4. Single strand breaks (SSB) and base damage recognized by formamido-pyrimidine glycosylase (SSB-FPG) measured as percentage of DNA in the comet's tail in CHO-9 cells treated with CeO_2NPs for 24h at the concentrations indicated. The different letters over bars indicate statistically significant differences (Student's t-test, $p < 0.05$, n=5)

Rys. 4. Wpływ CeO_2NPs na powstawanie jednoniciowych pęknięć DNA (SSB) oraz uszkodzeń oksydacyjnych DNA (SSB-FPG) po 24 h narażaniu komórek CHO-9. Różne litery nad słupkami oznaczają różnice istotne statystycznie (test t-Studenta, $p < 0.05$; n=5)

4. Discussion

Characterization of nanomaterials, in particular, changes in particle size and particle size distribution, and formation of aggregates and agglomerates, have a crucial role in the interpretation of results being obtained in toxicological studies (OECD 2011). In this study, the CeO_2NPs existed in the form of single particles, as well as agglomerates, which were about 2-4 times larger than the nominal particle size. It has to be taken into consideration that aggregation is a natural process of nanoparticles, and in most studies on nanomaterials published, it was not possible to completely eliminate aggregates.

Cytotoxicity assessment of nanomaterials is a basic step in determining their potential effects on the cellular level. Cell viability assays

provide information not only on the cells survival, but also indicate the direction of toxic effects of nanoparticles. However, the results of the cytotoxicity assessment (the values of cytotoxic doses) depend on the cellular model and methods used for research. In this study we have used the CHO-9 which are a proven line with high sensitivity to xenobiotics, including metals (Zapór 2014).

The results indicate that CeO_2NPs caused a disturbance in metabolic activity of the cells and cells membrane permeability, in dose and time dependent manner. The toxic doses were dependent on the kind of method used. Both MTT and NRU tests gave repetitive IC_{50} values. There were any interference between the nanoparticles and testing reagents, as was noted by other researchers (Herzog et al. 2007, Kroll et al. 2012). On the other hand, in the case of the WST-1 assay, the IC_{50} values were much higher than those calculated in MTT or NRU tests. After 24-h time of exposure, they were extrapolated because the range of concentrations used was exceeded. The use of higher concentrations disturbed the colorimetric measurements. The IC_{50} values obtained in 24-h experiment should be considered as high, which indicates weak cytotoxicity of nanoceria; however it is worth noting that they decreased with the time of exposure.

Most of *in vitro* assays determine toxic effects of xenobiotics in the short time (24 – 72 h). In order to study possible long-term toxic effects of nanoceria the clonogenic assay was used, which is performed within 7 days. This test is used to detect cells that retained the capacity for producing a large number of progeny after treatments that can cause reproductive death as a result of damage to chromosomes, apoptosis, etc. (Herzog et al. 2007). Recently, the clonogenic assay has been considered a promising test to study toxicity of nanomaterials, as it makes use of no cellular dyes, which have been found to be a possible reason for invalid results due to their biochemical interaction with the nanomaterials tested (Herzog et al. 2007, Ponti et al. 2010). CeO_2NPs were able to significantly decrease cell proliferation in the doses over 50 μg/ml, which suggest potential chronic toxicity of CeO_2NPs.

In the literature data, there are significant discrepancies in respect to the level of cytotoxic potency of nanoceria. Generally, these results are agree – in terms of the level of cytotoxic doses – with the data obtained by others authors in studies on the human cells such as: hepatoma (Cheng

et al. 2013), bronchial epithelial cells (Park et al. 2008), dermal fibroblast (Auffan et al. 2009), endothelial cells (Strobel et al. 2014).

The doses used in this study may be considered high, but are likely to be reached following long time of exposure, or after acute accidental exposure in occupational conditions. Also, it has to be taken into consideration that nanoceria is biopersistent and can accumulate in many tissues of a body. It has been shown that CeO_2NPs can be primarily retained in the lungs, spleen, liver, bone marrow, and also brain (Geraets et al. 2012, Yokel et al. 2012). There is some evidence that nanoceria released from industrial processes undergo bioaccumulation and biomagnification in the terrestrial food chain (Majumdar et al. 2015).

The recent ecotoxicity studies also indicate that nanoceria in low doses can exhibit toxic effects on water organism. For instance, an effective concentration of CeO_2NPs that inhibits the cellular function of interest by 50% (EC_{50}) for microalgae reached values below 10.0 mg/l (Rogers et al. 2010, Manier et al. 2013) or 2.4-29.6 mg/l range (Rodea-Palomares et al. 2011).

It has been reported that nanoparticles attack mitochondria, which are redox active organelles, and induce reactive oxygen species (ROS) formation (OECD 2011). In a cell, ROS may damage proteins, lipids which are components of cell membranes, and the genetic material (DNA). One of the sensitive and widely employed in nanotoxicology research methods for assessment the extent of DNA damage is the comet assay (Karlsson 2010). In order to analyse DNA damage caused by ROS, the comet assay is performed using specific endonucleases e.g. formamido-pyrimidine glycosylase (FPG) applied for the detection of oxidative damage to purine bases of DNA, including 8-oxoguanine.

The results obtained from comet assay demonstrated that CeO_2NPs caused a statistically significant increase in the level of DNA damage at concentrations lower than cytotoxic doses. Likewise the FPG-sensitive sites were significantly different from the control at the same concentrations, which indicates the oxidative reason of DNA damages.

Available information on the genotoxicity of CeO_2NPs is inconsistent, and the results of researches are largely dependent on the cellular system tested. For example, nanoceria induced strong DNA lesions at low concentrations i.e. 0.05-20 μg/ml in human dermal fibroblasts (Auffan et al. 2009). In the follicular cells and mouse oocytes, a signifi-

cant DNA damage was observed in the concentration range of 2-100 μg/ml **(**Courbiere et al. 2013), whereas in the case of A549, CaCo2 and HepG2 cells – in the concentration range of 0.5-500 μg/ml (DeMarzi et al. 2013). In turn, 48 hour-long exposure to concentrations of up to 100 μg/ml did not cause any measurable genotoxic effects in human lens epithelial cells (Pierscionek et al. 2012).

5. Conclusion

The reported studies demonstrated that CeO_2NPs caused cytotoxic effects in the cells which increases with the time of exposure of the cells. Prolonged exposure (7 days) caused the cell proliferation disorder, which suggest potential chronic toxicity of CeO_2NPs. Considering the results of comet assay, it cannot be ruled out that nanoceria may cause long-term harmful effects related with the DNA damages and oxidative base of these lesions.

Funding

This paper has been based on the results of a research task carried out within the scope of the third stage of the National Programme "Improvement of safety and working conditions" partly supported in 2014–2016 — within the scope of research and development — by the Ministry of Science and Higher Education/National Centre for Research and Development. The Central Institute for Labour Protection – National Research Institute is the Programme's main co-ordinator.

References

1. Arnold, M.C., Badireddy, A.R., Wiesner, M.R., Di Giulio, R.T., Meyer, J.N. (2013). Cerium oxide nanoparticles are more toxic than equimolar bulk cerium oxide in Caenorhabditis elegans. *Archives of Environ Contamination and Toxicology, 65(2),* 224-33.
2. Auffan, M., Rose, J., Orsiere, T., De Meo, M., Thill, A., Zeyons, O., Proux, O., Masion, A., Chaurand, P., Spalla, O., Botta, A., Wiesner, M.R. and Bottero, J.-Y. (2009). CeO2 nanoparticles induce DNA damage towards human dermal fibroblasts in vitro. *Nanotoxicology, 3,* 161-171.
3. Courbiere, B., Auffan, M., Rollais, R., Tassistro, V., Bonnefoy, A., Botta, A., Rose, J., Orsière, T., Perrin, J. (2013). Ultrastructural Interactions and

Genotoxicity Assay of Cerium Dioxide Nanoparticles on Mouse Oocytes. *International Journal of Molecular Sciences, 14,* 21613-21628.

4. De Marzi, L., Monaco, A., De Lapuente, J., Ramos, D., Borras, M., Di Gioacchino, M., Santucci, S., Poma, A. (2013). Cytotoxicity and Genotoxicity of Ceria Nanoparticles on Different Cell Lines in Vitro. *International Journal of Molecular Sciences, 14,* 3065-3077.
5. Franken, N., Rodermond, H.M., Stap, J., Haverman, J., van Bree, Ch. (2006). Clonogenic assay of cells in vitro. *Nature Protocols, 1 (5),* 2315-2319.
6. Geraets, L., Oomen, A.G., Schroeter, J.D., Coleman, V.A., Cassee, F.R. (2012). Tissue Distribution of Inhaled Micro- and Nano-sized Cerium Oxide Particles in Rats: Results From a 28-Day Exposure Study. *Toxicological Sciences,* 127 (2), 463-473.
7. Herzog, E., Casey, A., Lyng, F.M., Chambers, G., Byrne, H.J., Davoren, M. (2007). A new approach to the toxicity testing of carbon-based nanomaterials - The clonogenic assay. *Toxicology Letters, 174,* 49-60.
8. Hirst, S.M., Karakoti, A., Singh, S., Self, W., Tyler, R., Seal, S., Reilly, C.M. (2013). Bio-distribution and in vivo antioxidant effects of cerium oxide nanoparticles in mice. *Environmental Toxicology, 28(2),* 107-118.
9. Hirst, S.M., Karakoti, A.S., Tyler, R.D., Sriranganathan, N., Seal, S., Reilly, C.M. (2009). Anti-inflammatory properties of cerium oxide nanoparticles. *Small, 5(24),* 2848-56.
10. INVITTOX Protocol No 17: MTT Assay. (1990). The ERGATT/FRAME Data Bank of *In Vitro* Techniques in Toxicology, Nottingham.
11. INVITTOX Protocol No 64: The Neutral Red Cytotoxicity Assay. (1992). The ERGATT/FRAME Data Bank of *In Vitro* Techniques in Toxicology, Nottingham.
12. Karlsson, H.L. (2010). The comet assay in nanotoxicology research. *Anaytical and Bioanalytical Chemistry, 398(2),* 651-666.
13. Kim, I.S., Baek, M., Choi, S.J. (2010). Comparative cytotoxicity of Al2O3, CeO2, TiO2 and ZnO nanoparticles to human lung cells. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 10,* 3453-3458.
14. Kroll, A., Dierker, C., Rommel, C., Hahn, D., Wohlleben, W., Schulze-Isfort, C., Göbbert, C., Voetz, M., Hardinghaus, F., Schnekenburger, J. (2011). Cytotoxicity screening of 23 engineered nanomaterials using a test matrix of ten cell lines and three different assays. *Particle and Fibre Toxicology, 8*: 9.
15. Kroll, A., Pillukat, M.H., Hahn, D., Schnekenburger, J. (2012). Interference of engineered nanoparticles with in vitro toxicity assays. *Archives of Toxicology, 86(7),* 1123-1136.

16. Majumdar, S, Trujillo-Reyes, J., Hernandez-Viezcas, J.A., White, J.C., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L. (2015). Cerium Biomagnification in a Terrestrial Food Chain: Influence of Particle Size and Growth Stage. *Environmental Science and Technology,* Article ASAP, DOI: 10.1021/acs.est.5b04784 (abstract only).
17. Manier, N., Bado-Nilles, A., Delalain, P., Aguerre-Chariol, O., Pandard, P. (2013). Ecotoxicity of non-aged and aged CeO2 nanomaterials towards freshwater microalgae. *Environmental Pollution, 180*, 63-70.
18. NIA (Nanotechnology Industries Association) (2010). *Toxicological review of nano cerium oxide. PROSPEcT: ecotoxicology test protocols for representative nanomaterials in support of the OECD sponsorship programme*. Nanotechnology Industries Assoc., London, UK. http://www.nanotechia.org/sites/default/files/files/PROSPECT_Nano-CeO2_Literature_Review.pdf
19. OECD Report (ENV/JM/MONO)12. (2011). *Current developments/activities on the safety of manufactured nanomaterials*. http://www.oecd.org/officialdocuments/displaydocumentpdf?cote=env/jm/mono%282011%2912&doclanguage=en.
20. Park, E.J., Choi, J., Park, Y.K., Park, K. (2008). Oxidative stress induced by cerium oxide nanoparticles in cultured BEAS-2B cells. *Toxicology, 245,* 90-100.
21. Pierscionek, B.K., Li, Y., Schachar, R.A., Chen, W. (2012). The effect of high concentration and exposure duration of nanoceria on human lens epithelial cells. *Nanomedicine, 8(3),* 383-90.
22. Ponti,. J., Colognato, R., Rauscher, H., Gioria, S., Broggi, F., Franchini, F., Pascual, C., Giudetti, G,, Rossi, F. (2010). Colony Forming Efficiency and microscopy analysis of multi-wall carbon nanotubes cell interaction. *Toxicology Letters, 197,* 29–37.
23. Rodea-Palomares, I., Boltes, K., Fernandez-Pinas, F., Leganes, F., Garcia-Calvo, E., Santiago, J., Rosal, R. (2011). Physicochemical characterization and ecotoxicological assessment of CeO2 nanoparticles using two aquatic microorganisms. *Toxicological Sciences, 119,* 135–145.
24. Rogers, N.J., Franklin, N.M., Apte, S.C., Batley, G.E., Angel, B.M., Lead, J.R., Belousha, M. (2010). Physico-chemical behaviour and algal toxicity of nanoparticulate CeO_2 in freshwater. *Environmental Chemistry, 7,* 50-60.
25. Strobel, C., Förster, M., Hilger, I. (2014). Biocompatibility of cerium dioxide and silicon dioxide nanoparticles with endothelial cells. *Beilstein Journal and Nanotechnology, 5,* 1795–1807.
26. Van Hoecke, K., Quik, J.T., Mankiewicz-Boczek, J., De Schamphelaere, K.A., Elsaesser, A., Van der Meeren, P., Barnes, C., McKerr, G., Howard,

C.V., Van de Meent, D., Rydzyński, K., Dawson, K.A., Salvati, A., Lesniak, A., Lynch, I., Silversmit, G., De Sambe, B., Vince, L., Janssen, C.R. (2009). Fate and effects of CeO2 nanoparticles in aquatic ecotoxicity tests. *Environmental Science and Technology, 43(12),* 4537-46.

27. Wojewodzka, M., Kruszewski, M., Iwanenko, T., Collins, A.R., Szumiel, I. (1998). Application of the comet assay for monitoring DNA damage in workers exposed to chronic low-dose irradiation. I. Strand breakage. *Mutation Research, 416,* 21-35.
28. Yokel, R.A., Au ,T.C, MacPhail, R., Hardas, S.S., Butterfield, D.A., Sultana, R., Goodman, M., Tseng, M.T., Dan, M., Haghnazar, H., Unrine, J.M., Graham, U.M., Wu, P., Grulke, E.A. (2012). Distribution, elimination, and biopersistence to 90 days of a systemically introduced 30 nm ceria-engineered nanomaterial in rats. *Toxicological Sciences 127(1),* 256–268.
29. Zapór L. (2014). Evaluation of the toxic potency of selected cadmium compounds on A549 and CHO-9 cells. *The International Journal of Occupational Safety and Ergonomics, 20(4),* 573-581.
30. Zhang, H., He, X., Zhang, Z., Zhang, P., Li, Y., Ma, Y., Kuang, Y., Zhao, Y., Chai, Z. (2011). Nano-CeO2 exhibits adverse effects at environmental relevant concentrations. *Environmental Science and Technology, 45(8),* 3725-30.

Ocena wybranych parametrów toksycznego działania nanocząstek ditlenku ceru na komórki CHO-9

Streszczenie

Nanometryczny tlenek ceru (CeO_2NM) ma szerokie zastosowanie w wielu sektorach przemysłu, co stwarza możliwość emisji do środowiska (zarówno środowiska naturalnego, jak i środowiska pracy). Stosowany jest przede wszystkim jako katalizator paliwa w silnikach Diesla, elektrolit w stało tlenkowych ogniwach paliwowych (SOFC, solid oxide fuel cells), materiał polerski, barwnik plastiku, warstwa buforowa dla nadprzewodników, powłoka dla filtrów podczerwieni, pochłaniacz UV oraz jako przeciwutleniacz w biomedycynie. Pomimo, że produkcja CeO_2NM jest wielkotonażowa, to istniejące dane toksykologiczne, z uwagi na niespójny obraz toksycznego działania, uznane zostały za niewystarczające do oceny zagrożeń, jakie może stwarzać dla ludzi i środowiska.

Celem badań była ocena toksycznego działania CeO_2NM o nominalnej wielkości cząstek: < 25 nm na komórki układu rozrodczego (CHO-9), po krótkotrwałym (24 lub 72 h) i długotrwałym (7 dni) narażeniu komórek. Badano wpływ CeO_2NM na integralność błon komórkowych (test NRU), aktywność

metaboliczną komórek (test MTT, test WST-1) oraz zdolność komórek do proliferacji (test wydajności tworzenia kolonii - CFEA). Oceniono również wpływ CeO_2NM na uszkodzenia DNA w komórkach poprzez oznaczenie metodą kometową (SCGE w warunkach zasadowych) jednoniciowych pęknięć DNA (SSB) oraz oksydacyjnych uszkodzeń zasad rozpoznawanych przez glikozylazę formamido-pirymidynową (SSB-FPG).

CeO_2NM powodował zależne od stężenia i czasu narażenia działanie cytotoksyczne. Kierunek zmian toksycznych obejmował zarówno zmiany w przepuszczalności błon komórkowych, jak i zaburzenia aktywności metabolicznej mitochondriów. Zakres stężeń cytotoksycznych wynosił 100-400 µg/ml zależnie od ocenianego skutku cytotoksycznego. Długotrwałe narażenie komórek na CeO_2NM powodowało utratę zdolności komórek do proliferacji w stężeniach ok. 50 µg/ml. CeO_2NM powodował zależny od stężenia istotny statystycznie wzrost poziomu jednoniciowych pęknięć DNA oraz oksydacyjnych uszkodzeń DNA rozpoznawanych przez FPG w narażanych komórkach już w najniższych ze stosowanych stężeń (10 – 100 µg/ml). Wyniki testu kometowego i klonogennego wskazują na potencjalną toksyczność przewlekłą CeO_2NM.

Słowa kluczowe:
nanocząstki ditlenku ceru, cytotoksyczność, genotoksyczność

Keywords:
cerium dioxide nanoparticles, nanoceria, cytotoxicity, genotoxicity

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18.	Rok 2016	ISSN 1506-218X	404–415

Wykorzystanie metod optycznych do klasyfikacji stanu procesu współspalania pyłu węglowego i biomasy

Daniel Sawicki[*], *Andrzej Kotyra*[*],
Ardak Akhmetova[**], *Imanbek Baglan*[***],
Alibek Suleymenov[***]
[*] *Politechnika Lubelska,*
[**] *Al-Farabi Kazakh National University,*
[***] *Kazakh National Research Technical University named after K.I.Satpayev*

1. Wstęp

Podstawowym surowcem energetycznym w polskiej energetyce zawodowej są paliwa kopalne. Według prognoz, do 2030 roku nadal będą miały one dominującą pozycję, wynoszącą ok. 60% udziału w Polsce i ok. 11% udziału w UE (Wilk 1999). Ciągle występującym problemem spalania paliw kopalnych jest emisja do atmosfery szkodliwych związków chemicznych, głównie: dwutlenku węgla, dwutlenku siarki, tlenków azotu oraz pyłów (Lorenz 2005). Obecna polityka Unii Europejskiej dąży do wdrożenia pakietu klimatyczno-energetycznego. Polega on na redukcji gazów cieplarnianych i zmniejszeniu zużycia energii elektrycznej o 20%, oraz zwiększenia udziału w produkcji energii ze źródeł odnawialnych (OZE) do 20%. Zobowiązania podjęte przez Polskę w sprawie odnawialnych źródeł energii przyjmują udział 15% energii odnawialnej w zużyciu energii ogółem w kraju w 2020 roku. Najszybszym sposobem spełnienia wymagań UE jest współspalanie węgla i biomasy z wykorzystaniem istniejących instalacji energetyki zawodowej (Golec 2004).

Do badań wykorzystano rozdrobnioną słomę stanowiącą 10% i 20% paliwa spalanego w warunkach laboratoryjnych przy różnych wydatkach powietrza i paliwa. Z pomocą wiedzy eksperckiej określono dwa stany procesu spalania: „stabilny" i „niestabilny". Badania przeprowadzono za pomocą optycznego systemu monitorowania procesu spalania. Sygnał pochodzący z tego systemu, zawiera bardzo szeroką informacje o procesie spalania, stąd jego analiza może przebiegać na wiele różnych metod, np. analiza czasowo-częstotliwościowa (Cięszczyk i in. 2013, Lu i in. 2006), analiza rozkładu temperatury (Lu & Yan 2006), analiza obrazu (González-Cencerrado i in. 2012, Sawicki & Kotyra 2013), analiza wymiaru fraktalnego (Omiotek 2012) oraz analiza z wykorzystaniem o wyodrębnionych cech geometrycznych obrazu (Ballester & García-Armingol 2010) która to metoda została przyjęta w niniejszej pracy. Do analizy wybrano 19 cech geometrycznych obrazu i dokonano klasyfikacji stanu procesu współspalania pyłu węglowego i biomasy dla obrazów zarejestrowanych w czasie testów spalania. Porównano metody klasyfikacji: metodę wektorów nośnych oraz sztuczne sieci neuronowe typu MLP. Przetestowano szereg parametrów klasyfikatorów w celu uzyskania najlepszego modelu klasyfikującego.

2. Monitorowanie stanu procesu współspalania pyłu węglowego i biomasy

Węgiel spalany na cele energetyczne jest dobrze rozpoznanym paliwem, o ugruntowanej technologii jego wykorzystania. Ciągle podejmowane są próby unowocześnienia pracujących systemów i istniejących technologii (Wójcik 2005). Związane to jest z wprowadzaniem coraz bardziej restrykcyjnych norm i obostrzeń dotyczących ochrony środowiska (Williams i in. 2012). Próba dalszej redukcji ilości emisji związków szkodliwych do atmosfery wpływa na prowadzenie procesu spalania. Przy możliwie najmniejszej emisji, instalacje i układy regulacji powinny zapewnić jak najlepszą sprawność. W takiej sytuacji konieczne wydaje się monitorowanie i diagnostyka stanu procesu spalania wszystkich paliw kopalnych (Wójcik i in. 2011).

Stosowanie biomasy jako paliwa energetycznego znacznie ogranicza emisję szkodliwych związków chemicznych. W zależności od rodzaju spalanej biomasy stwierdzono nawet 10-krotną redukcję emisji tlenków siarki oraz około 3-krotną redukcję tlenków azotu. Natomiast w przypadku

dwutlenku węgla przyjmuje się tzw. bilans zerowy. Oznacza to, że ilość wydzielonego na skutek spalania biomasy dwutlenku węgla jest równa ilości, która została pobrana w procesie fotosyntezy. Współspalanie biomasy z węglem niesie ze sobą także szereg problemów logistycznych i ekonomicznych. Wyższa zawartość wilgoci, wpływa negatywnie na efektywność procesu spalania. Wyższa zawartość części lotnych zmienia warunki zapłonu i spalania. Współspalanie rodzi także problemy natury ekonomicznej, ponieważ zwiększenie o 1% zawartości biomasy o wilgotności 40-60% w strumieniu paliwa podawanego do kotła w celu jej współspalania z węglem powoduje 0,5-1% spadek sprawności kotła. Podczas współspalania występują także problemy natury technicznej. Osadzanie materiałów sypkich na powierzchniach ogrzewalnych wymienników ciepła, korozję nisko- i wysokotemperaturową oraz emisję niepożądanych produktów ubocznych w spalinach i popiele, związaną głównie z częstą zmianą składu paliwa i jego fluktuacjami (Głodek 2010).

W energetyce zawodowej najczęściej stosowane jest spalanie niskoemisyjne oraz jednoczesne wykorzystywanie biomasy. Niesie to jednak ze sobą szereg problemów, w głównej mierze związanych ze niestabilnością procesu spalania. Niestabilność procesu spalania definiowana jest na wiele sposobów. Jednym z nich jest podatność na małe zaburzenia procesu spalania objawiające się szybkimi zmianami kształtu płomienia po ustąpieniu których, samoistnie wraca do pierwotnego stanu (Smolarz 2013). Takie chwilowe zaburzenia pojawiają się dość często w warunkach przemysłowych i zwykle nie wymagają one reakcji ze strony operatora kotła, ale mają konsekwencje ekonomiczne. Kolejnym aspektem charakteryzującym niestabilność procesu spalania jest pojawienie się warunków których przekroczenie powoduje jego zanik (Chen i in. 2012). Jest to sytuacja szczególnie groźna ponieważ paliwo ciągle jest doprowadzane do komory spalania. Pod wpływem panującej tam, wysokiej temperatury może dojść do zapłonu części lotnych a nawet wybuchu. Dla zapewnienie stabilności procesu spalania wymagana jest odpowiednia temperatura w komorze spalania, co jest ściśle związane z temperaturą płomienia. Zbyt niska temperatura doprowadza do niecałkowitego spalania, czego konsekwencją są zwiększone ilości CO oraz zwiększone straty niedopału (Su i in. 2001).

W związku z powyższym monitorowanie stanu procesu spalania jest konieczne do efektywnego prowadzenia procesu współspalania pyłu węglowego i biomasy.

3. Przygotowanie materiału badawczego

Potrzeba uzyskania szybkiej informacji o procesie spalania doprowadziła do znacznego wzrostu zainteresowań badaniami dotyczącymi samego płomienia (Ballester & García-Armingol 2010). Uzyskana w taki sposób informacja jest praktycznie nieopóźniona i co więcej – selektywna przestrzennie. Wykorzystywanie szeroko pojętych metod optycznych doprowadziło do powstania wielu bezinwazyjnych układów monitorowania stanu procesu spalania (Tillman i in. 2012) Badania procesu współspalania pyłu węglowego i rozdrobnionej biomasy przeprowadzono na laboratoryjnym stanowisku pomiarowym o mocy 0,5 MW_{th}. Głównym elementem tego stanowiska jest cylindryczna komora spalania wraz z zainstalowanym modelem palnika pyłowego wykonanego w skali 1:10, w stosunku do palników przemysłowych. Paliwo w postaci pyłu węglowego lub mieszaniny pyłu węglowego i biomasy dostarczane jest do palnika za pomocą pyłoprzewodu. W badaniach wykorzystano kamerę cyfrową z matrycą z pełnym przenoszeniem ramki. Przymocowanie kamery do boroskopu wysokotemperaturowego, zainstalowanego we wzierniku komory spalania pod kątem ok. 45° do osi palnika. Ze względu na ograniczenia sprzętowe, w trakcie przeprowadzonych badań ograniczono szybkość rejestracji sekwencji obrazów do 150 klatek/s.

Testy obejmowały spalanie mieszaniny węgla i 10% oraz 20% udziału wagowego rozdrobnionej biomasy (słomy). Przeprowadzono dziewięć wariantów spalania, dla trzech różnych poziomów mocy (250kW_{th}, 300kW_{th}, 400kW_{th}) oraz trzech różnych wartości współczynnika nadmiaru powietrza (0,65, 0,75, 0,85). Wartość $\lambda \approx 0{,}75$ odzwierciedlała warunki panujące w niskoemisyjnym palniku wirowym. Po ustaleniu się równowagi termicznej, w komorze spalania dokonywano rejestracji procesu przez ok. 5 min. Podczas rejestracji parametry procesu spalania (wydatki paliwa i powietrza oraz temperatura) były utrzymywane na stałym poziomie.

Pełny zbiór danych wykorzystany w badaniach zawierał dziewięć tysięcy przypadków dla każdego wariantu badań. Natomiast proporcja przypadków stanu procesu: „stabilny" i „niestabilny" była różna dla każdego wariantu i dla procentowego udziału biomasy (10% i 20%).

Na drodze losowania, dokonano podziału tego zbioru na zbiory: treningowy, walidacyjny i testowy, przy czym każdy z nich liczył po trzy tysiące przypadków. Zbiory danych podzielono w równych proporcjach, aby zbyt duża liczebność zbioru uczącego nie wpłynęła na obniżenie

liczby obserwacji zbiorów użytych do oceny dokładności klasyfikatorów. W każdym z tych trzech zbiorów zachowano tę samą proporcję pomiędzy liczbą przypadków stanu procesu: „stabilny” i „niestabilny”, co w pełnym zbiorze danych. W efekcie, każdy zbiór składał się z różnych ilości przypadków klasy „stabilny” i „niestabilny”.

W celu klasyfikacji stanu procesu konieczne jest określenie cech będących wyróżnikami między obrazami danych grup. Deskryptory powinny zostać zdefiniowane jako wartości liczbowe opisujące obraz w sposób ilościowy.

4. Nadzorowana klasyfikacja stanu procesu współspalania

Istnieje wiele algorytmów klasyfikacji, które zalicza się najczęściej do metod rozpoznawania wzorców. W niniejszej pracy wykorzystano klasyfikatory jednomodelowe: sieci neuronowe MLP (ang. Multilayer Perceptron) oraz maszyny wektorów wspierających SVM (ang. Suppport Vector Machine). W czasie testowania klasyfikatorów wykorzystano zbiór treningowy i walidacyjny, natomiast do oceny ich jakości zastosowano niezależny zbiór testowy. Przeprowadzone eksperymenty miały na celu dokonanie wyboru klasyfikatorów, które dobrze sprawdzają się przy monitorowaniu stanu procesu współspalania węgla i biomasy dla różnego udziału procentowego słomy (odpowiednio 10% i 20%).

W celu oceny jakości klasyfikacji konieczne jest zastosowanie odpowiednich miar. W niniejszej pracy wykorzystano najczęściej stosowane miary w zadaniach klasyfikacji. Dokładność klasyfikacji (ang. *Classification Accuracy*) jest to prawdopodobieństwo prawidłowej klasyfikacji należącej do obu klas. Wrażliwość (ang. True Positive Rate) odzwierciedla prawdopodobieństwo poprawnej klasyfikacji przypadku procesu „niestabilny” po warunkiem że należy on do klasy procesu „niestabilny”. Specyficzność (ang. True Negative Rate) odzwierciedla prawdopodobieństwo poprawnej klasyfikacji przypadku procesu „stabilny” pod warunkiem, że należy on do klasy procesu „stabilny”.

4.1 Klasyfikacja stanu procesu współspalania z wykorzystaniem sztucznych sieci neuronowych typu MLP

Bardzo często do klasyfikacji, stosuje się sztuczne sieci neuronowe (ang. *Artificial Neural Networks* - ANN), Neurony są układami o wielu wej-

ściach pobudzanych sygnałami x_i pochodzącymi z zewnątrz sieci lub z wyjść innych neuronów i jednym wyjściu y_i. Wejściom neuronu przypisane są współczynniki wagowe w_i, wskazując siłę powiązania pomiędzy elementami. Poziom aktywności neuronu jest wyznaczany przez nieliniowe przekształcenie $f(u_i)$, zwane funkcją aktywacji ważonej sumy sygnałów wejściowych u_i.

Do budowy klasyfikatorów opartych na sztucznych sieciach neuronowych zastosowano najprostszą sieć typu MLP z jedną warstwą ukrytą. Po wykonaniu szeregu testów, jako najlepszy, wybrano model ANN-5. Model ten charakteryzują następujące parametry: funkcja aktywacji *softmax*, pięć neuronów w warstwie ukrytej. Przyjęto także możliwość bezpośredniego połączenia warstwy wejściowej z wyjściową oraz maksymalną liczbę iteracji równą tysiąc. Wyznaczono wrażliwość, specyficzność oraz dokładność klasyfikacji dla modelu ANN-5. W tabelach 1, 2 przedstawiono dokładność klasyfikacji dla 10% i 20% udziału wagowego biomasy w stosunku do węgla dla poszczególnych wariantów. Natomiast na rysunkach 1, 2 przedstawiano wrażliwość i specyficzność dla różnych modeli przy różnych procentowych udziałach wagowych biomasy w stosunku do węgla.

Tabela 1. Dokładność modelu ANN-5 dla udziału biomasy 10%
Table 1. ANN-5 model classifying accuracy for 10% biomass share

Model	Numer wariantu								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ANN-5	0,8375	0,8457	0,8479	0,8704	0,8888	0,8768	0,8649	0,8754	0,8699

Tabela 2. Dokładność modelu ANN-5 dla udziału biomasy 20%
Table 2. ANN-5 model classifying accuracy for 20% biomass share

Model	Numer wariantu								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ANN-5	0,7881	0,7926	0,7812	0,7977	0,7979	0,7968	0,7994	0,7936	0,7977

4.2. Klasyfikacja stanu procesu współspalania z wykorzystaniem maszyny wektorów wspierających (SVM)

Często wykorzystywanym rozwiązaniem jest metoda klasyfikacji SVM (ang. *Support Vector Machine*), nazywana maszyną wektorów wspierających. Klasyfikacja metodą SVM polega na separacji wielowymiarowego zbioru danych różnych klas za pomocą pewnej hiperpłaszczyzny. Możliwa jest zarówno liniowa jaki i nieliniowa separacja danych. Przyjmując, że (x_i,z_i) jest zbiorem par uczących, dla $i=1,2...,n$ pod-

dawanym klasyfikacji, gdzie x_i jest wektorem wejściowym, a z_i - to wartość klasy równa 0 lub 1. Jeżeli obie klasy są liniowo separowane to równanie hiperpłaszczyzny separującej można zapisać w postaci:

$$\mathbf{w}^{\mathbf{T}}\mathbf{z} + b = 0, \tag{1}$$

gdzie: $\mathbf{w} = [w_1, w_2, ..., w_k]^T$, $\mathbf{z} = [z_1, z_2, ..., z_k]^T$.

Natomiast równania określające przynależność do odpowiednich klas są następujące:

$$\begin{cases} \mathbf{w}^{\mathbf{T}}\mathbf{z}_i + b \geq 1, & y_i = 1 \\ \mathbf{w}^{\mathbf{T}}\mathbf{z}_{\mathbf{i}} + b \leq -1, & y_i = 0 \end{cases}. \tag{2}$$

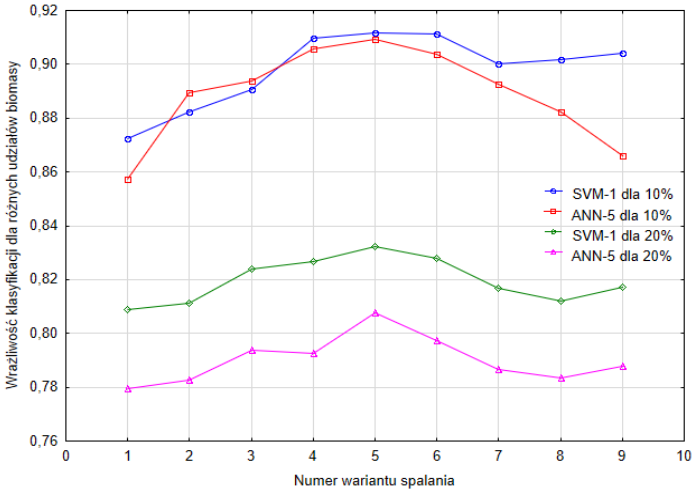
W przypadku danych procesu współspalania węgla i biomasy wskazane jest stosować separację klas w sposób nieliniowy. Klasyfikator SVM, większą skuteczność klasyfikacji zawdzięcza zastosowaniu funkcji jądrowych (ang. *kernel function*) $K(\mathbf{x_i}, \mathbf{x_j}) = \Phi^T(\mathbf{x_i})\Phi(\mathbf{x_j})$. Ich działanie opiera się na wyznaczaniu iloczynów skalarnych przekształconych próbek i $\Phi(\mathbf{x})$. Najczęściej stosowane są funkcje: liniowa, wielomianowa, radialna lub sigmoidalna (Sawicki & Kotyra 2013). Po wykonaniu szeregu testów, jako najlepszy, wybrano model SVM-1. Model ten charakteryzują następujące wartości: parametr γ=2, wielomianowa funkcję jądrowa, stopień wielomianu D=1, wyraz wolny δ=10. Wyznaczono wrażliwość, specyficzność oraz dokładność klasyfikacji dla modelu SVM-1. W tabelach 3-4 przedstawiono dokładność klasyfikacji dla 10% i 20% udziału wagowego biomasy dla poszczególnych wariantów.

Tabela 3. Dokładność modelu SVM-1 dla udziału biomasy 10%
Table 3. SVM-1 model classifying accuracy for 10% biomass share

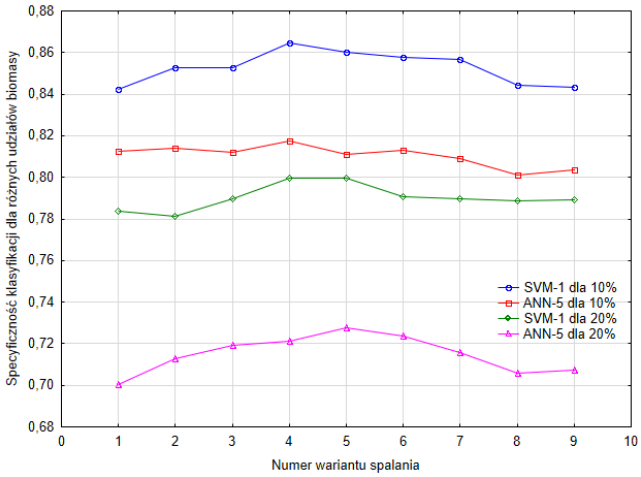
Model	Numer wariantu								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SVM-1	0,8468	0,8576	0,8618	0,8765	0,8885	0,8781	0,8716	0,876	0,8744

Tabela 4. Dokładność modelu SVM-1 dla udziału biomasy 20%
Table 4. SVM-1 model classifying accuracy for 20% biomass share

Model	Numer wariantu								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SVM-1	0,7824	0,7944	0,7982	0,7902	0,8022	0,8002	0,7984	0,8014	0,8069



Rys. 1. Wrażliwość klasyfikacji dla różnych modeli
Fig. 1. Sensitivity classification for the various models



Rys. 2. Specyficzność klasyfikacji dla różnych modeli
Fig. 2. The specifity classification for the various models

Tabela 5. Wyniki testowania modeli klasyfikatorów uwzględniające wrażliwość specyficzność i dokładność klasyfikacji
Table 5. Sensivity, specifity and accuracy for tested classifier models

Model	Udział biomasy	Wrażliwość	Specyficz-ność	Dokładność
SVM-1	10%	0,8983	0,8527	0,8704
SVM-1	20%	0,8198	0,7931	0,7971
ANN-5	10%	0,8889	0,8104	0,8641
ANN-5	20%	0,7902	0,7149	0,7939

W tabeli 5 zestawiono średnie wartości wrażliwości, specyficzności i błędu klasyfikacji dla wszystkich wariantów procesu spalania przy 10% i 20% udziale wagowym. Największą wrażliwość uzyskano dla klasyfikatora SVM-1 wynoszącą 0,8983 przy wysokiej specyficzności 0,8527 dla 10% udziału wagowego biomasy. Wraz ze zwiększeniem udziału wagowego biomasy pogorszeniu o 9,2% dla modelu SVM-1 i o 8,8% dla modelu ANN-5 uległa dokładność. Wrażliwość, czyli klasyfikacja stanu „niestabilny" do klasy „niestabilny" uległa pogorszeniu o 9,6% dla modelu SVM-1 i o 12,5% dla modelu ANN-5. W przypadku specyficzności otrzymano gorsze prawdopodobieństwo klasyfikacji stanu „stabilnego" dla klasy „stabilny" o 7,5% i 13,4% odpowiednio dla modeli SVM-1 i ANN-5.

5. Podsumowanie

Ciągłe próby zwiększania niezawodności pracy kotłów energetycznych oraz coraz większe restrykcje dotyczące ich pracy w kontekście ekonomicznym i ekologicznym wymagają stosowania najnowszych dostępnych metod diagnozowania i oceny stanu procesu spalania. Obecnie elektrownie zawodowe dodają tylko około 10% biomasy do węgla w ujęciu wagowym, ponieważ występują trudności z rozdrobnieniem mieszanki w młynach węglowych. Powyższe badania prezentują możliwość zwiększenia udziału wagowego biomasy do 20%. Konsekwencją, oczywiście będzie pogorszenie stabilności procesu spalania. Z punktu widzenia prowadzenia procesu przez operatora kotła najistotniejszym parametrem jest wrażliwość klasyfikacji, która bezpośrednio określa

prawdopodobieństwo wykrycia stanu niestabilnego. W prezentowanych badaniach wykrycie stanu niestabilnego zmalało o 9,6% dla najlepszego modelu klasyfikującego SVM-1. Przedstawiona metoda oceny jakości procesu spalania poprzez wykrycie stanu niestabilnego może być wykorzystana do sterowania procesem.

Literatura

1. Ballester J, García-Armingol T. (2010). Diagnostic techniques for the monitoring and control of practical flames. *Prog. Energy Combustion, vol. 36,* 375–411.
2. Chen R., Fan W., Bian J., Meng F. (2012). *Research on Stability Criterion of Furnace Flame Combustion Based on Image Processing*, International Conference on Control Engineering and Communication Technology,. 569–572.
3. Cięszczyk, S., Ławicki T., Miaskowski, A. (2013). The Curvelet Transform Application to the Analysis of Data Received from GPR Technique. *Elektronika Ir Elektrotechnika, Vol. 19, Issue: 6,* pp. 99–102.
4. Golec T. (2004). Współspalanie biomasy w kotłach energetycznych. *Energetyka i Ekologia*, 437–444.
5. González-Cencerrado A., Peña B., Gil A. (2012). Coal flame characterization by means of digital image processing in a semi-industrial scale PF swirl burner. *Applied Energy, 94*. 375–384.
6. Głodek E. (2010). *Spalanie i Współspalanie Biomasy – Przewodnik,* Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska, Opole.
7. Lorenz U. (2005). *Skutki spalania węgla kamiennego dla środowiska przyrodniczego i możliwości ich ograniczania*. Kraków: Instytut GSMiE PAN. 97–112.
8. Lu G, Yan Y, Colechin M, Hill R. (2006). Monitoring of oscillatory characteristics of pulverized coal flames through image processing and spectral analysis. *IEEE Trans Instrum Meas; Vol. 55,* 226–231.
9. Lu G, Yan Y. (2006). Temperature profiling of pulverized coal flames using multicolour pyrometric and digital imaging techniques, *IEEE, 55,* 1303–1308.
10. Omiotek Z. (2012). The use of the fractal dimension for analysis of the contour of objects. *Informatyka, Automatyka, Pomiary w Gospodarce i Ochronie Środowiska, Vol. 2*.
11. Sawicki D., Kotyra A. (2013). *Comparision of selected flame area detection methods in vision diagnostic system,* Vol. 4, pp. 14–17.

12. Smolarz A. (2013). *Diagnostyka procesów spalania paliw gazowych, pyłu węglowego oraz mieszaniny pyłu węglowego i biomasy z wykorzystaniem metod optycznych*. Lublin: Politechnika Lubelska.
13. Su S., Pohl J.H., Holcombe D., Hart J.A. (2001). Techniques to determine ignition, flame stability and burnout of blended coals in p.f. power station boilers. *Progress in Energy and Combustion Science, no. 27,* 79–98.
14. Tillman D. et al. (2012). *Solid Fuel Blending. Principles, Practices, and Problems.* Oxford: Butterworth Heinemann.
15. Wilk R. (1999). *Energetyka a ochrona środowiska, Materiały konferencyjne "Spalanie węgla '99"*, Wrocław.
16. Williams A., Jones J.M., Ma L., Pourkashanian M. (2012). Pollutants from the combustion of solid biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science, 2,*113 – 137.
17. Wójcik W. (2005). *Nowe kierunki wytwarzania i wykorzystania energii - Zrównoważone systemy energetyczn*e Lublin: Wydawnictwo Lubelskiego Towarzystwa Naukowego.
18. Wójcik W., Kotyra A., Smolarz A., Gromaszek K. (2011). Nowoczesne metody monitoringu i sterowania procesem spalania paliw stałych w celu zmniejszenia jego oddziaływania na środowisko naturalne. *Rocznik Ochrona Środowiska,* t. 13, pp. 1559–1576.

Using optical methods for process state classification of co-firing of coal and biomass

Abstract

Fossil fuels constitute the primary energy source in the Polish power industry. According to the forecasts, by 2030, they will continue to be in the major position of approx. 60% share in Poland and approx. 11% share in the EU. The current policy of the European Union aims at the implementation of the climate and energy package. It is based on the reduction of greenhouse gas emissions and electricity consumption by 20% and increasing the share of energy production from renewable energy sources (RES) to 20%. The commitments made by Poland on renewable energy sources involve achieving a 15% share of renewable energy in total energy consumption in the country in 2020.

The quickest way to fulfill the EU requirements is the coal and biomass co-firing in the existing power plants. There are problems with the preparation of material for combustion, because biomass has different physicochemical properties than coal. For this reason, the share of biomass co-firing process stability deteriorates and reduces the capacity and efficiency of the boiler.

Combustion tests were carried out on the test bench at the Institute of Energy. Measurements were made at the position of the camera perpendicular to the axis of the flame for different variants of power. After the initial analysis of the images of the co-pulverized coal and biomass, the images sequences corresponding to stable and unstable combustion were determined. Image classification method was used to determine the state of the process. The article compared two methods for image classification with SSN and support vector machine with varying participation of biomass.

This study presents the possibility of increasing the weight fraction of the biomass to 20%. The consequence, of course, is the deterioration of the stability of the combustion process. However, from the point of view of the boiler operator, the most important parameter is the sensitivity of the classification, which directly determines the probability of detecting an unstable state.

Słowa kluczowe: combustion, biomass, process stability

Keywords: Spalanie, biomasa, stabilności procesu

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 416–427

Numerical investigations of water outflow after the water pipe breakage

Paweł Suchorab, Beata Kowalska & Dariusz Kowalski
Lublin University of Technology
Faculty of Environamental Engineering

1. Introduction

Breakages and failures accompany water network maintenance all over the world (Puust et al. 2010, Kutyłowska & Hotloś 2014, Kwietniewski & Rak 2010). Water supply pipes failures generate economic costs due to water losses (Żaba & Langer 2012) and the necessity of repairing pipes (Hotloś 2009). Therefore, the minimization of the water lost through leakage from water systems has become an accord priority for corporations managing water distribution systems in recent years. Different methods of detecting leakages from damaged water pipes have been developed lately.

Generally, there are two basic approaches to minimize water leakages: active inspections (Farley & Trow 2003, Romano & Kapelan 2013) and passive observations (Piechurski 2013). However, many of these methods are unavailable for corporations with a limited budget. The observation of the water outflow on the soil surface on the water supply pathway is still among the simplest and the cheapest methods. Except financial costs, water pipes failures can also generate social consequences threatening people's health or even lives. The most onerous of them are: surface subsidence, foundations washes out, water entering into buildings – all caused by washing out fine particles from soil matrix – called suffusion effects (Iwanek et al. 2016).

The character of a water flow in soil is a complex issue and depends on many different external and internal factors (e.g. soil parame-

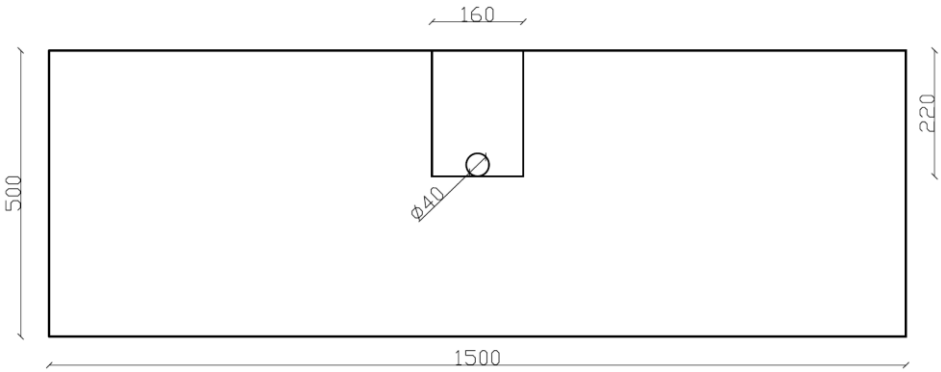
ters, pressure head in pipe) (Iwanek et al. 2015). The water outflow on a soil surface after the breakage of a buried water pipe can occur just after a pipe breakage or a long time later. It is also possible that water will never flow out on the soil surface. It is mainly caused by soil parameters variation. The complexity and variability of water transport in soil make the experimental observations of this phenomenon difficult, and conclusions based on these observations may not have a general character. That is why each experimental investigation should also be accompanied by numerical simulations (Iwanek et al. 2015). Usually it is said that numerical calculations should be empirically verified (Krukowski et al. 2010) – in case in question the verification process is duplex and combined.

In the range of the presented article, the numerical simulation analysis of a water pipe failure was conducted using FEFLOW v. 5.3 software, for different variants of leak size and leak location against the pipe axis. The obtained results were empirically verified on the basis of measurements of time between an occurrence of a water leakage from a damaged pipe and the moment of a water outflow on the soil surface during laboratory test.

2. Material and methods

Numerical investigations of a water pipe failure were conducted using FEFLOW v. 5.3 software (WASY Institute for Water Resources Planning System Research Ltd., Germany), widely applied to simulate water and pollutants transport in porous media, both in saturated and unsaturated conditions (e.g. Diersch & Kolditz 2002, Krukowski et al. 2010, Trefry & Muffels 2007, Widomski et al. 2013). Simulation variants corresponded with parallel conducted laboratory tests of a failure of a buried water pipe (diameter: DN40, pressure head: 4 m H_2O).

The cross section of soil profile with water pipe: the 2-dimentional rectangular numerical model (dimensions: 1.5 m × 0.5 m) (Fig.1) reflected the cross-section of a cuboid laboratory setup filled by sand (dimensions: 1.5 m × 1.5 m × 0.5 m). The detailed description of laboratory setup, soils parameters and experiment methodology are given in the article of (Iwanek et al. 2016).



Rys. 1. Przekrój poprzeczny profilu gruntu z przewodem wodociągowym w wykopie
Fig.1. Cross section of soil profile with water pipe in excavation

In order to characterize soils unsaturated properties, the van Genuchten (1980) relationship (given by formula 1) was selected, considering its common using (e.g. Dettmann et al. 2014, Iwanek et al. 2010, Oh et al. 2015, White et al. 2015, Widomski et al 2015). Hydraulic parameters (such as θ – actual water content, K_s – saturated hydraulic conductivity coefficient, P – porosity, α and n – fitting parameters of water retention curve according to van Genuchten formula) of soils tested in laboratory investigations used as input data to the model are given in Tab. 1. Mean value of volumetric moisture content measured just before the each repetition of an experiment was assumed as an initial condition.

$$K = K_s S^l \left[1 - \left(1 - S^{\frac{1}{m}}\right)^m\right]^2 \tag{1}$$

where:
K – hydraulic conductivity, m/s
K_s – saturated hydraulic conductivity coefficient, m/s
S – degree of saturation given by formula (2), -
l – fitting parameter (Mualem 1976, Diersch 2005, Widomski et al. 2013a)
m – fitting parameter given by formula (3).

$$S = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} = \frac{1}{[1 + (\alpha h)^n]^m} \tag{2}$$

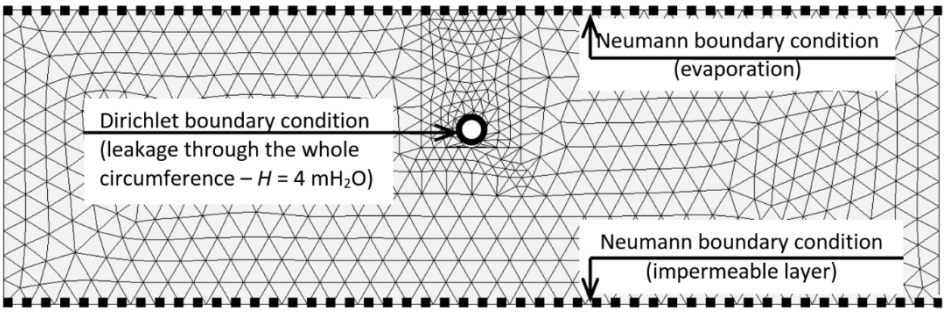
$$m = 1 - \frac{1}{n} \tag{3}$$

where:
θ – volumetric water content, m^3/m^3
θ_r – residual volumetric water content, m^3/m^3
θ_s – saturated volumetric water content, m^3/m^3
α, n – fitting parameters, 1/m, -
h – pressure head, m

Tabela 1. Parametry hydrauliczne gruntu wykorzystanego do badań
Table 1. Hydraulic parameters of soils used in investigations

Soil	θ	K_s	P	α	n
	% (vol.)	$\cdot 10^{-4}$ m/s	% (vol.)	1/m	-
around the excavation	6.09	1.4	26.56	0.4545	1.4638
in the excavation	6.09	33.0	28.29	6.7620	1.2311

Two types of boundary conditions were used in the model: the first-type (Dirichlet) – a boundary condition on the leaking part of the pipe (4 m H_2O), and the second-type (Neumann) as a top boundary condition covering evaporation, as a bottom boundary condition and as a boundary condition on the tight part of the pipe (flow through the wall equals 0 m/d). A scheme of the soil profile model with finite element mesh and boundary conditions is given in Fig. 2.



Rys. 2. Profil analizowanego gruntu wraz z siatką elementów skończonych i warunkami brzegowymi
Fig. 2. Analyzed soil profile with finite element mesh and boundary conditions

Numerical simulations of a buried water pipe breakage were conducted for 10 combinations of leak size (whole, half, or quarter of a pipe circumference, or a point outflow) and leak location in a pipe cross section (top, side or bottom). Characteristics of variants are shown in Tab. 2. Variant I reflected the laboratory conditions of the experiment and was used to verify simulations effects on the basis of measurement of time of water outflow on the soil surface after a failure of a buried water pipe in laboratory investigations. For this purpose a relative error δ was calculated according to the formula (4):

$$\delta = \frac{|t_m - t_s|}{t_m} \cdot 100\% \tag{4}$$

where:
t_m, t_s – time between an occurrence of a water leakage from a damaged pipe and the moment of a water outflow on the soil surface in laboratory tests and in numerical simulation, respectively.

Tabela 2. Charakterystyka wariantów symulacji numerycznej
Table 2. Characteristics of numerical simulation variants

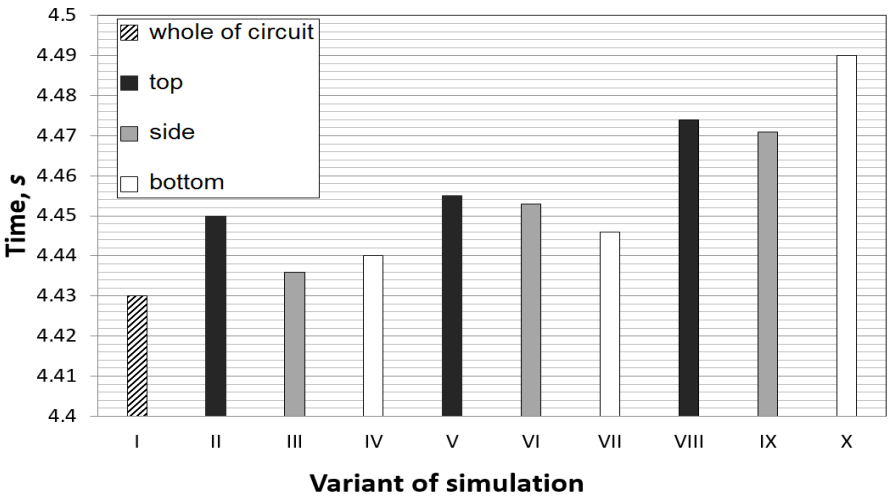
Number of variant and location and size of leak (bold)									
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X

3. Results and discussion

Time between an occurrence of a water leakage from a damaged pipe and the moment of a water outflow on the soil surface during numerical simulations is given in Fig. 3. As it was expected, smaller size of leak resulted in higher value of the time. The influence of leak location on the time was not observed during simulations. However, it should be emphasized that differences between time values in particular variants are very small – only 0.06 s between external values.

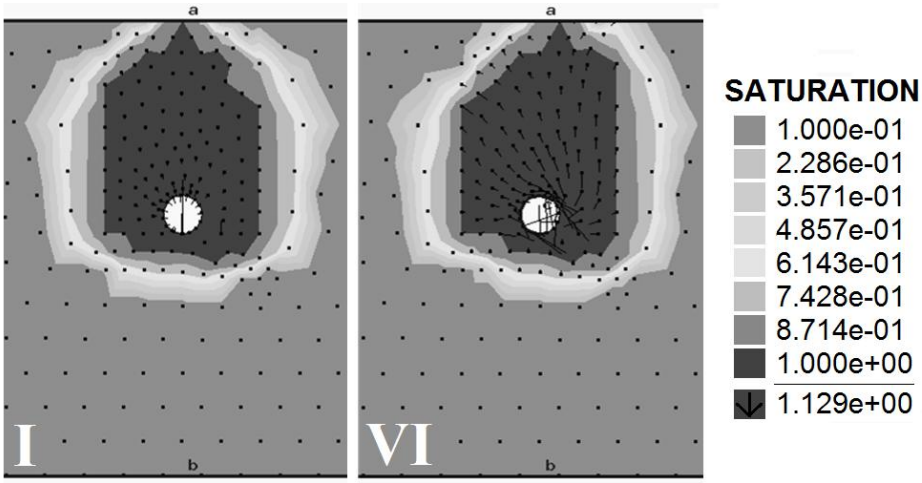
Saturation of soil profile for selected variants is presented in Fig. 4 and Fig. 5 as an example. For variants I-II, IV-V, VII-VIII and X, outflow on the soil surface occurred exactly over a pipe axis. For variants III, VI and IX, a slight shift of the outflow to the side of leakage from

a pipe (no more than 2 cm) was observed (Fig. 4). Comparing two cases (variants VIII and X) of opposing leakage point (Fig. 5), it is visible that in variant X the most saturated soil occurs around the whole pipe, while in variant VIII soil around the bottom of a pipe is less saturated (on average the saturation was smaller by approx. 0.13).

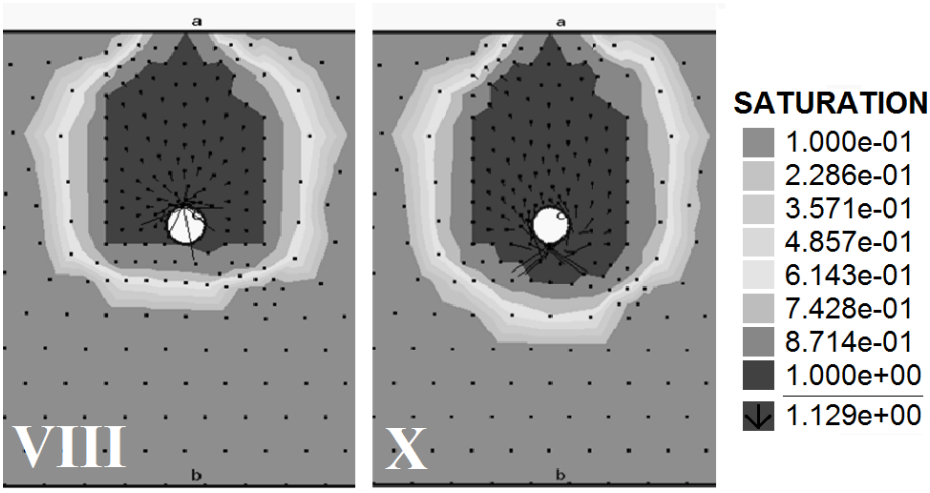


Rys. 3. Wyniki symulacji numerycznej czasu wypływu wody na powierzchnię gruntu po awarii przewodu wodociągowego
Fig. 3. Results of numerical simulations of time of water outflow on the soil surface after a pipe failure

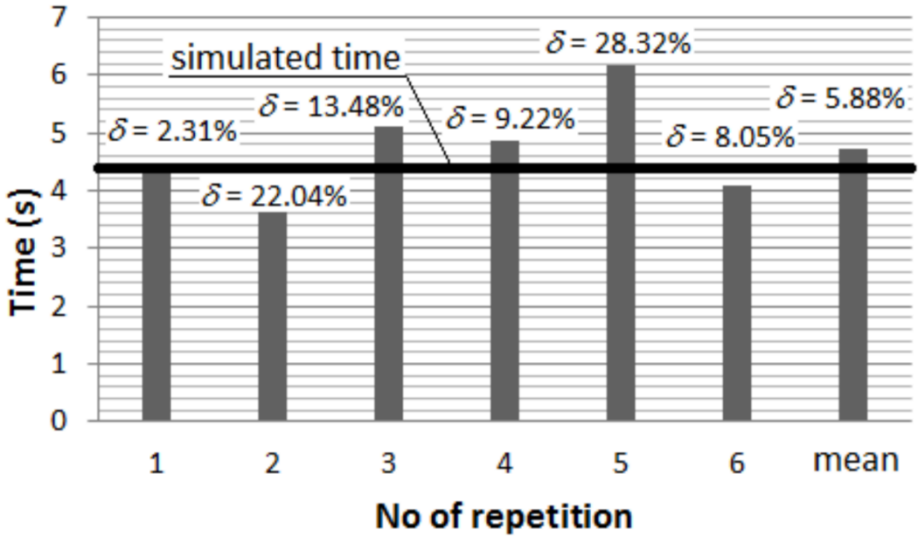
Results of empirical verification of numerical simulations on the basis of measurement of time of water outflow on the soil surface after a pipe failure in laboratory conditions, considering dimensional analysis (Iwanek & Malesińska 2015) are presented in Fig. 6. The most convergent results of simulated and measured time occurred for the first repetition of the experiment ($\delta = 2.31\%$). The highest difference was observed for the fifth repetition and it was one of two cases with a relative difference exceeding 20%. For other repetitions a relative difference was lower than 15%. The discrepancy can be caused by simplifications necessary in numerical investigations, as well as some deviations from heterogeneity of soil in the laboratory setup connected with difficulties in compaction process.



Rys. 4. Nasycenie profilu glebowego w momencie wypływu wody na powierzchnię – warianty I oraz VI
Fig. 4. Saturation of soil profile in the moment of water outflow on the surface – variants I & VI



Rys. 5. Nasycenie profilu glebowego w momencie wypływu wody na powierzchnię – warianty VIII oraz X
Fig. 5. Saturation of soil profile in the moment of water outflow on the surface – variants VIII & X



Rys. 6. Porównanie czasu wypływu wody na powierzchnię gruntu po awarii przewodu wodociągowego – wartości modelowe oraz zmierzone
Fig. 6. Comparison of time of water outflow on the soil surface after a pipe failure – simulated and measured

4. Conclusion

Numerical simulations of water leakage from a damaged buried pipe provide an alternative of experimental investigations. The analysis conducted using the FEFLOW v. 5.3 software for ten different variants indicated that neither leak size nor leak location in a pipe cross section influence time of water outflow on the soil surface significantly. There is no visible trend and dependence between the leak size and location on the water time outflow. However, higher values of the time were observed for smaller size of leak, but differences between the cases occurred of only a few thousandths of a second.

The empirical verification of numerical simulations results indicated almost exact coincidence of the measured and calculated values of time for the first repetition of the experiment only. It should be emphasized that neither the numerical model nor the laboratory setup reflect the actual conditions accurately, because of simplifications necessary to conduct a numerical or a physical simulation. Thus, further verification of

the numerical investigation results is still needed, based on the effects of in-situ tests in actual conditions. However, the obtained results certainly justify further work on water network failures. Next phases of the water network failures will include more advanced laboratory investigations (including other parameters influencing the process) and also investigations of a water pipe failure in natural conditions.

Acknowledgement

This paper was financed by statutory activity of the Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology. Authors of this paper would like to thank Ph.D., Eng. M. Iwanek for disclosure of laboratory measured results data set used during the verification process of simulated results.

References

1. Dettmann, U., Bechtold, M., Frahm, E., & Tiemeyer, B. (2014). On the applicability of unimodal and bimodal van Genuchten–Mualem based models to peat and other organic soils under evaporation conditions. *Journal of Hydrology, 515,* 103-115.
2. Diersch, H.J.G. & Kolditz, O. (2002). Variable-density flow and transport in porous media: approaches and challenges. *Advances in Water Resources, 25, 8-12*, 899-944.
3. Diersch, J.J.G. (2005). FEFLOW 5.2 *Finite Element Subsurface Flow and Transport Simulation System*, Reference Manual. WASY Ltd., Berlin.
4. Farley, M. & Trow, S. (2003). *Losses in water distribution networks: A Practitioner's Guide to Assessment, Monitoring and Control*. London: IWA Publishing.
5. Hotloś, H. (2009). Analiza uszkodzeń i kosztów naprawy przewodów wodociągowych w okresie zimowym. *Ochrona Środowiska, 31(2):* 41-48 (in Polish, with English abstract).
6. Iwanek M., Krukowski I., Widomski M. & Olszta W. (2010). *Effect of van Genuchten model tortuosity parameter on hydraulic conductivity calculations*. Environmental Engineering III, eds. Pawłowski, L., Dudzińska, M. & Pawłowski, A., London: Taylor & Francis, 447-454.
7. Iwanek, M. & Malesińska, A. (2015). Zastosowanie teorii podobieństwa w modelowaniu awarii sieci wodociągowych. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 3,* s. 82-86 (in Polish, with English abstract).

8. Iwanek, M., Kowalska, B., Hawryluk, E. & Kondraciuk, K. (2016). Distance and time of water effluence on soil surface after failure of buried water pipe. Laboratory investigations and statistical analysis. *Eksploatacja I Niezawodnosc – Maintenance and Reliability, 18 (2),* 278-284, http://dx/doi.org/10.17531/ein.2016.2.16.
9. Iwanek, M., Kowalski, D. & Kwietniewski, M. (2015). Badania modelowe wypływu wody z podziemnego rurociągu podczas awarii. *Ochrona Środowiska, 37(4),* 13-17 (in Polish with English abstract).
10. Krukowski, I., Widomski, M., Iwanek, M. & Łagód, G. (2010). Proces eksfiltracji przewodów kanalizacyjnych a rozprzestrzenianie się wybranych zanieczyszczeń – badania modelowe. *Proceedings of ECOpole, 4(2),* 425-431 (in Polish, with English abstract).
11. Kutyłowska, M. & Hotloś, H. (2014). Failure analysis of water supply system in the Polish city of Głogów. *Engineering Failure, 41,* 23-29.
12. Kwietniewski, M. & Rak, J. (2010). *Reliability of water supply and wastewater infrastructure in Poland*. Warsaw: Polish Academy of Science (in Polish with English summary).
13. Mualem, Y. (1976). A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resources Research, 12(3),* 513-522.
14. Oh, S., Kim, Y.K. & Kim, J.W. (2015). A Modified van Genuchten-Mualem Model of Hydraulic Conductivity in Korean Residual Soils. *Water, 7(10),* 5487-5502.
15. Piechurski, F.G. (2013). Wykorzystanie monitoring sieci wodociągowej do obniżenia poziomu strat wody. *Napędy i Sterowanie, 15(2),* 66-71 (in Polish).
16. Puust, R., Kapelan, Z., Savic, D.A. & Koppel, T. (2010). A review of methods for leakage management in pipe networks. *Urban Water Journal, 7(1),* 25-45.
17. Romano, M. & Kapelan, Z. (2013). Geostatistical techniques for approximate location of pipe burst events in water distribution systems. *Journal of Hydroinformatics, 15(3),* 634-635.
18. Trefry, M.G. & Muffels, C. (2007). FEFLOW: A finite-element ground water flow and transport modeling tool. *Ground Water, 45,* 525–528.
19. Van Genuchten, M.Th. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44, 892–898.
20. White, J., Zardava, K., Nayagum, D. & Powrie, W. (2015). Functional relationships for the estimation of van Genuchten parameter values in landfill processes models. *Waste Management, 38,* 222-231.
21. Widomski, M.K., Broichsitter, S.B., Zink, A., Fleige, H., Horn, R. & Stępniewski, W. (2015). Numerical modeling of water balance for tem-

porary landfill cover in North Germany. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 3(178),* 401-412.
22. Widomski, M.K., Iwanek, M. & Stępniewski, W. (2013). Implementing anisotropy ratio to modeling of water flow in layered soil. *Soil Science Society of America Journal, 77(1),* 8–18.
23. Widomski, M.K., Kowalski, D., Iwanek, M., Łagód, G. (2013a). *Modeling of Water Flow and Pollutants Transport in Porous Media With Exemplary Calculations in FEFLOW*. Lublin: Lublin University of Technology.
24. Żaba, T. & Langer, A. (2012). Monitoring strat wody elementem ograniczenia kosztów działalności przedsiębiorstwa. *Napędy i sterowanie, 4*, 100-103 (in Polish).

Analiza numeryczna wypływu wody po awarii przewodu wodociągowego

Streszczenie

W skali światowej, uszkodzenia i awarie nieodłącznie towarzyszą procesowi eksploatacji sieci wodociągowej. W ostatnich latach, minimalizacja strat wody, spowodowanych przeciekami z przewodów, stała się priorytetowym celem przedsiębiorstw zarządzającym systemami dystrybucyjnymi. Stąd też, metody i sposoby wykrywania przecieków przewodów wodociągowych uległy znacznemu rozwojowi. Jednakże, wiele z obecnie proponowanych metod jest niedostępnych dla przedsiębiorstw wodociągowych o ograniczonym budżecie. Obserwacja wypływu wody na powierzchnię terenu wzdłuż trasy wodociągu jest wciąż jedną z najprostszych i najtańszych wykorzystywanych metod. Wypływ wody na powierzchnię może nastąpić bezpośrednio po awarii lub w dużym odstępie czasu. Zdarza się również, że wypływ wody na powierzchnię nie wystąpi nigdy. Poza kosztami finansowymi, awarie przewodów wodociągowych powodują również konsekwencje społeczne, które mogą zagrażać zdrowiu, a nawet życiu, ludzi.

Charakterystyka przepływu wody w gruncie jest zagadnieniem złożonym i zależy od wielu, zarówno zewnętrznych jak i wewnętrznych, czynników. Złożoność i różnorodność transportu wody w gruncie czyni obserwacje doświadczalne tego zjawiska trudnymi, zaś wnioski wyciągane na podstawie obserwacji mogą nie mieć charakteru uniwersalnego i ogólnego. Zakres prezentowanego artykułu obejmował analizę numeryczną wypływu wody po awarii przewodu wodociągowego przeprowadzoną w programie FEFLOW v 5.3. Analizę przeprowadzono dla różnych wariantów, różnicując zarówno powierzchnię

otworu, jak i jego lokalizację względem osi przewodu wodociągowego. Uzyskane wyniki zostały poddane empirycznej weryfikacji w oparciu o pomiary laboratoryjne czasu pomiędzy awarią przewodu wodociągowego, a momentem wypływu wody na powierzchnię.

Wyniki przeprowadzonej analizy sugerują, że zarówno rozmiar otworu jak i jego lokalizacja względem osi przewodu, nie wpływają znacząco na czas wypływu wody na powierzchnię. Jednakże, większe wartości czasu były obserwowane dla mniejszych wielkości otworów. Po przeprowadzeniu empirycznej weryfikacji wyników symulacyjnych, zauważono, że bezpośredni związek pomiędzy zmierzonymi i obliczonymi wartościami czasu był odnotowany jedynie dla pierwszego powtórzenia eksperymentu. Należy podkreślić, że zarówno model numeryczny jak i stanowisko laboratoryjne nie odzwierciedlały rzeczywistych warunków w sposób dokładny, ze względu na niezbędne uproszczenia jakie należało przyjąć celem symulacji komputerowej lub fizycznej doświadczenia.

Słowa kluczowe:
awaria przewodu wodociągowego, czas wypływu wody, FEFLOW

Keywords:
water pipe failure, water outflow time, FEFLOW

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18.	Rok 2016	ISSN 1506-218X	428–438

Efekty realizacji programu małej retencji w lasach na przykładzie dwóch nadleśnictw obszarów nizinnych

Daniel Liberacki, Mariusz Korytowski. Paweł Kozaczyk, Piotr Stachowski, Rafał Stasik
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

1. Wstęp

W ostatnich latach obserwuje się znaczne ograniczenie i tak już ubogich zasobów wodnych Polski, a także niskie wskaźniki ich wykorzystania w stosunku do rozwiniętych państw Europy (Nyc i inni 2009). Istnieje więc pilna potrzeba stałej racjonalności zużycia wody i doskonalenia metod jej pozyskiwania (Mioduszewski i in. 2005). Zasoby wodne należą do głównych czynników decydujących o stabilnym rozwoju ekosystemów leśnych. Podstawowym źródłem zasilania w wodę są opady atmosferyczne, które charakteryzują się dużą zmiennością czasową, zarówno w ciągu roku, jak i w okresach wieloletnich. Zmiany warunków wodnych mogą występować cyklicznie i kierunkowo, prowadząc do np. przesuszania terenu lub jego zabagnienia (Pierzgalski 2007). Prognozy zmian klimatu, zawarte w Raportach IPCC z 2007 i 2013 roku, wskazują na niepokojącą tendencje wzrostu temperatury powietrza wraz z niekorzystnym rozkładem opadów atmosferycznych, stwarzającą zagrożenie dla ekosystemów leśnych.

Wzrost ten powoduje zwiększenie transpiracji roślin oraz parowania z powierzchni gleby i małych zbiorników wodnych. Zjawisko to jest odczuwalne szczególnie w okresie wegetacji, na co w istotnym stopniu wpływają cieplejsze zimy, podczas których następuje wcześniejsze topnienie śniegu, co zmniejsza zapasy wody już na początku sezonu wegetacyjnego (Tyszka 2007). Skutkiem tego jest np. obniżenie się poziomu wód grunto-

wych, zarastanie mokradeł roślinnością drzewiastą, ekspansja obcych gatunków roślin i zwierząt. Próbuje się temu zjawisku zaradzić, poprzez realizację różnych programów tzw. małej retencji wodnej, którą można określić jako wszelkie działania mające na celu wydłużenie drogi i czasu obiegu wody w zlewniach, zahamowanie spadku poziomu wód gruntowych, powiększenie zapasów wody dostępnej w ekosystemach. Skutkiem spowolnienia odpływu wód ze zlewni leśnych jest zachowanie cennych przyrodniczo siedlisk o charakterze bagiennym, wilgotnym lub łęgowym. Może to być również istotnym elementem strategii ochrony obszarów Natura 2000 ekosystemów leśnych (Miler 2015, Stachowski i inni 2015).

W wyniku zatrzymania wody w lesie poprawia się kondycja drzew rosnących w pobliżu zbiorników wodnych, szczególnie gatunków liściastych, które najbardziej dotyka problem zbyt małej ilości opadów (Banasik i in. 2013, Korytowski i Szafrański 2012, Stasik i in. 2008, 2011). Jak podkreśla Mioduszewski (2003), poprawa bilansu wodnego metodami małej retencji jest działaniem proekologicznym, niezagrażającym środowisku przyrodniczemu. Sprzyjają temu obecnie prowadzone działania z zakresu melioracji. Są one ukierunkowane na wykorzystywanie odwadniająco-nawadniających systemów dwustronnego działania, zachowanie istniejących torfowisk i naturalnych oczek wodnych, ochrona oraz renaturyzacja niewielkich cieków wodnych (Mrozik i Przybyła 2007, Liberacki i Stachowski 2008, Stachowski i in. 2015). Zasadność realizacji obiektów i urządzeń małej retencji wodnej wiąże się także ze stosunkowo niewielkimi kosztami. Koszt magazynowania 1 m^3 wody w obiektach małej retencji waha się od 2 do 5 zł, podczas gdy w wielkich zbiornikach retencyjnych kształtuje się na poziomie od 15 do 40 zł.

Wzrastająca rola lasów w ochronie biotycznych i abiotycznych elementów środowiska zmusza administrację leśną do podejmowania działań mających na celu odpowiednie kształtowanie i ochronę zasobów glebowych i wodnych, a także przedsięwzięć o charakterze edukacji przyrodniczo-leśnej (Pierzgalski 2009).

W 1997 roku na zlecenie Dyrekcji Generalnej Lasów Państwowych zostały opracowane Zasady planowania i realizacji małej retencji w Lasach Państwowych. Dla zachowania trwałości lasów i wzmagania ich funkcji wodochronnych w połowie lat 90, w ramach programu małej retencji, rozpoczęto w Lasach Państwowych budowę nowych oraz odtwarzanie starych

zbiorników wodnych. W wyniku jego realizacji w Lasach Państwowych w latach 1998–2005 wybudowano 2216 budowli piętrzących i retencjonujących wodę w tym 1124 zbiorniki. Obecnie zakończyły się prace zaplanowane w ramach dwóch kompleksowych projektów dofinansowanych w ramach unijnego Programu Operacyjnego „Infrastruktura i Środowisko" dotyczących małej retencji w lasach: „Zwiększanie możliwości retencyjnych oraz przeciwdziałanie powodzi i suszy w ekosystemach leśnych na terenach nizinnych" „Przeciwdziałanie erozji wodnej na terenach górskich i utrzymanie potoków górskich w dobrym stanie" Uczestniczy w tych projektach ponad połowa nadleśnictw w Polsce (CKPŚ 2009).

Także w aktualnie obowiązujących instrukcjach - Zasadach hodowli lasu (2012) wskazuje się na możliwość zwiększenia retencji w lasach między innymi poprzez poprawę funkcjonalności, odtworzenie lub budowę nowych urządzeń melioracyjnych służących utrzymaniu optymalnego poziomu wody lub spowolnieniu jej spływu oraz budowę obiektów tak zwanej małej retencji, wskazując równocześnie, że niektóre z nich mogą wymagać sporządzenia raportu oddziaływania na środowisko.

2. Materiały i metody

Celem pracy była ocena wpływu wykonanych obiektów małej retencji na ciekach leśnych na ilość wody retencjonowanej w przyległych siedliskach. Badania prowadzono na terenie leśnictwa Osięciny wchodzącego w skład Nadleśnictwa Włocławek oraz na obszarze Nadleśnictwa Dąbrowa. Analizowane zlewnie o powierzchni 6,2 km^2 i 7,2 km^2 położone są w centralnej części Niżu Polskiego, w południowej i północno-wschodniej części województwa kujawsko-pomorskiego, na obszarach szczególnie deficytowych w wodę. Według regionalizacji przyrodniczo-leśnej (Zielony i Kliczkowska 2012) lasy omawianych Nadleśnictw należą do III Krainy Wielkopolsko-Pomorskiej i dwóch dzielnic: Borów Tucholskich i Pojezierza Chełmińsko-Dobrzyńskiego.

Podstawowe badania i obserwacje terenowe obejmowały: pomiary stanów wody w ciekach w charakterystycznych przekrojach badawczych omawianych zlewni oraz pomiary stanów wód gruntowych, w studzienkach zlokalizowanych w miejscach reprezentatywnych dla poszczególnych typów siedliskowych lasu. Ponadto wykonano odkrywki glebowe i pobrano próbki do analiz laboratoryjnych, celem obliczenia uwilgotnienia wierzchnich

warstw gleb. Określenia objętości retencjonowanej wody dokonano na podstawie wzorów zawartych w: „*Podręczniku Wdrążenia Projektu, wytycznych do realizacji obiektów małej retencji, zwiększenie możliwości retencyjnych oraz przeciwdziałanie powodzi i suszy w ekosystemach leśnych na terenach nizinnych* (2011), stanowiącego załącznik do Zarządzenia nr 85 Dyrektora Generalnego Lasów Państwowych (2009).

Wielkość przepływów charakterystycznych obliczono na podstawie wzorów empirycznych Iszkowskiego zmodyfikowanych przez Byczkowskiego (Gutry-Korycka i in. 2004). Retencję powierzchniową (powierzchnie zalewu), obliczono posługując się krzywymi powierzchni zalewu według Dziewońskiego (1973). Krzywe skonstruowano wyznaczając warstwice (izobaty) o odstępie 1m. Na mapę sytuacyjno-wysokościową w skali 1:2000, naniesiono warstwicę o rzędnej odpowiadającej poziomowi piętrzenia wody. Przy zastosowaniu metody graficznej i programu AUTOCAD, obliczono powierzchnię zalewu, a przekroje poprzeczne i podłużne wyznaczone w charakterystycznych miejscach na mapie pozwoliły na obliczenie objętości retencjonowanej wody. Średnią głębokość obliczono dzieląc objętość retencyjną przez powierzchnię zalewową, odpowiadającą poszczególnym wysokościom piętrzenia. Powierzchnie zalewowe zostały przedstawione w formie graficznej. Dodatkowo w pracy wykorzystano udostępnione przez nadleśnictwa operaty wodno-prawne. Na podstawie powyższych dokumentów scharakteryzowano obiekty małej retencji, przedstawiono koszty wykonania powstałych zbiorników wodnych, a także całkowitą projektowaną wielkość retencjonowanej wody oraz oszacowano jednostkowy koszt retencjonowania 1 m^3 wody. Do analizy hydrologicznej omawianych terenów, wykorzystano obserwacje meteorologiczne tj. pomiary sum opadów atmosferycznych i temperatur powietrza z wielolecia 1990-2009 r. ze stacji opadowej IMGW Toruń (www.tutiempo.net/en/).

3. Wyniki i dyskusja

Średnia roczna suma opadów atmosferycznych z wielolecia 1990-2009 wyniosła dla badanego obszaru 549 mm. W półroczu zimowym średnia z wielolecia suma opadów wyniosła 212 mm, zaś w letnim 352 mm, co stanowi 63% rocznej sumy opadu. Pod względem termicznym analizowany obszar należy do jednych z najcieplejszych w kraju. Średnia roczna temperatura powietrza z wielolecia wynosi +9,1°C. Średnia temperatura w półroczu zimowym wyniosła +2,7°C, natomiast w półroczu letnim 15,4°C. Lokalizacja analizowanych obiektów w strefie najniższych w Polsce sum opadów atmosferycznych i jednocześnie wysokie temperatury powietrza wskazują na występowanie okresowych niedoborów wody i niekorzystnie wpływają na zasoby wodne Nadleśnictw Dąbrowa i Włocławek. Potwierdzeniem tego może być fakt, że teren ten położony znajduje się na obszarze charakteryzującym się jednym z najniższych odpływów jednostkowych (Atlas… 1987). W tym kontekście realizacja projektów małej retencji na tym obszarze jest zadaniem celowym. Stąd też podjęto próbę odtworzenia starych i budowę nowych zbiorników wodnych.

Obiekty małej retencji w Nadleśnictwie Dąbrowa wykonano na rzece Krępa w listopadzie 2006 r. Inwestycja powstała na mocno zdegradowanych łąkach o niskiej klasie. Powstały cztery zastawki typu kaskadowego ze stałym przelewem, a także cztery zbiorniki wodne. Zastawki o konstrukcji drewnianej w układzie kaskadowym ze stałym piętrzeniem wykonano z dodatkowym umocnieniem całej budowli kamieniem i faszyną. Zastosowanie miejscowych, naturalnych materiałów (drewno, kamień faszyna, piasek) wpłynęło w istotny sposób na zmniejszenie kosztów inwestycji, a także ograniczenie do minimum negatywnego wpływu prowadzonych robót na środowisko leśne. Wysokość piętrzenia ustalono na 0,80-0,90 m, co pozwoliło uniknąć dodatkowej wycinki drzew. Największą pojemność retencyjną uzyskano przy zastawce Z-1 na zbiorniku 1. Przy piętrzeniu 0,9 m powierzchnia zalewowa wyniosła 3,29 ha, a powstały zbiornik pomieścił 18095 m^3 wody (tab. 1).

Tabela 1. Podstawowe charakterystyki zbiorników oraz uzyskana ilość zretencjonowanej wody
Table 1. The basic water reservoir characteristics, as well as obtained water retention capacity

Zbiornik Reservoir	Wysokość piętrzenia Height of damming h_p	Rzędna piętrzenia Damming altitude p	Światło przelewu Notch width b	Powierzchnia zalewowa Flowed surface F_{zal}	Średnia głębokość Average depth t	Wielkość retencji Retention capacity V_{zb}
	m	**m n.p.m.**	**m**	**ha**	**m**	**m^3**
Z - 1	0,90	120,20	1,40	3,29	0,57	18095
Z - 2	0,98	119,20	1,40	0,81	0,55	4466
Z - 3	0,46	117,45	1,40	0,18	0,50	2610
Z - 4	0,80	116,00	1,40	1,44	0,78	11232
						Σ: 36403

Najmniejszą powierzchnię zalewową wynoszącą 0,18 ha uzyskano na zastawce Z-3, przy wysokości piętrzenie 0,46 m. Powstały w ten sposób zbiornik ziemny magazynuje 2610 m^3 wody. Łącznie ilość retencjonowanej wody wszystkich powstałych zbiorników wodnych na cieku Krępa wyniosła 36403 m^3.

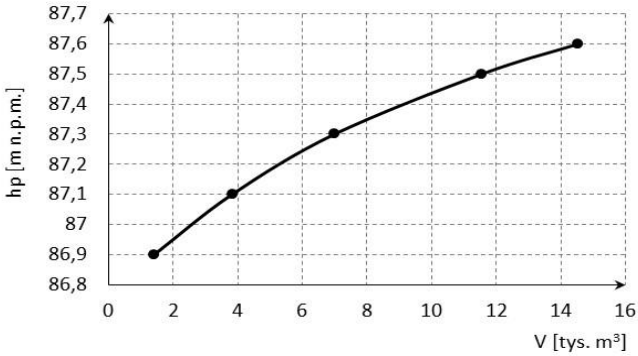
Całkowity koszt wykonania zadania pt. „Mała retencja wodna na rzece Krępie" wyniósł 347208 zł. Obliczony na podstawie kosztorysu inwestorskiego średni koszt zretencjonowania jednego metra sześciennego wody wyniósł 9,54 zł/m^3.

Wartość ta na poszczególnych zbiornikach była różna i zmieniała się od 6,72 zł/m^3 (dla zbiorników 1 i 2), 8,98zł/m^3 (dla zbiornika 4) do 36,30 zł/m^3 (dla zbiornika 3). Wysoki koszt 1m^3 retencjonowanej wody w zbiorniku nr 3, w porównaniu do pozostałych był związany z dużą ilością wykonywanych prac ziemnych na tym zbiorniku. Wykonanie obiektów małej retencji w Nadleśnictwie Włocławek, na obszarze leśnictwa Osięciny obejmowało wybudowanie na rowie melioracyjnym zastawki z zamknięciem szandorowym o regulowanej wysokości piętrzenia. W zależności od wysokości piętrzenia od 0,14 do 0,46m, uzyskano zwiększenie retencji powierzchniowej w ilości od 1,4 do 14,5 tys. m^3, przy wzroście powierzchni zalewowej od 10,3 do 31,7 tys. m^2 (tab. 2).

Tabela 2. Uzyskane powierzchnie zalewu w Leśnictwie Osięciny w zależności od wysokości piętrzenia
Table 2. Flooded area obtained in Osięciny Forest District depending on damming altitude

Rzędna piętrzenia Damming altitude (m n.p.m)	Średnia głębokość Average depth [m]	Powierzchnia zalewowa Flood area [m^2]
87,60	0,46	31 317
87,50	0,42	27 344
87,30	0,38	18 251
87,10	0,28	13 652
86,90	0,14	10 359

Zwiększając piętrzenie na zastawce o 0,28 m w stosunku do minimalnej rzędnej piętrzenia (86,90 m n.p.m), uzyskano zwiększenie o 33% powierzchni zalewowej oraz 2,5-krotny wzrost objętości magazynowanej wody. Zwiększając piętrzenie na zastawce do 0,38 m uzyskano wzrost powierzchni zalewowej o 66% przy 5-krotnym wzroście objętości retencjonowanej wody. Przy maksymalnym piętrzeniu 0,46 m powierzchnia zalewowa wzrasta 3-krotnie do poziomu 31 317 m^2 (rys. 3), natomiast ilość zmagazynowanej wody wzrasta 10-krotnie i wynosi 14518 m^3 (rys. 1.)



Rys. 1. Objętość retencjonowanej wody (V) w zależności od wysokości piętrzenia (hp)
Fig. 1. Volume of water retention (V) against the height of water damming (hp)

Ponadto piętrzenie wód wpłynęło na spowolnienie odpływu. Takie działania zapobiegają nadmiernemu przesuszeniu i sprzyjają utrzymaniu wysokich stanów wód gruntowych. Według Grzelaka (2011) ich obniżanie się na siedliskach łęgowych prowadzi do grądowienia tych siedlisk, co wymaga wprowadzenia czynnych sposobów ich ochrony.

4. Podsumowanie

Tezy zawarte w raportach IPCC z 2007 i 2013 roku, wskazujące na niekorzystne zmiany klimatyczne są m.in. podstawą do traktowania obiektów małej retencji w polskich lasach jako zadania priorytetowego. Realizacja przedsięwzięć w postaci budowy obiektów małej retencji w Nadleśnictwach Dąbrowa i Włocławek, spowodowała powstanie sztucznych zalewów, retencjonujących znaczną ilość wody, która dotychczas swobodnie odpływała z badanych siedlisk leśnych. W analizowanych obiektach w Leśnictwie Osięciny w Nadleśnictwie Włocławek, uzyskano przyrost retencji wodnej, powierzchniowej i gruntowej w ilości od 1,4 do 14,5 tys. m^3 przy wzroście powierzchni zalewowej od 10,3 do 31,7 tys. m^2. W drugim analizowanym nadleśnictwie – Dąbrowa, powstała powierzchnia zalewowa o wielkości od 1800 m^2 do 32900 m^2, a powstałe zbiorniki retencyjne magazynują wodę w ilości od 2610 m^3 do 18095 m^3. Regulacja poziomu piętrzenia w okresach roztopów i wezbrań pozwoli na efektywne przetrzymanie wody, a w okresach często występujących deficytów wodnych odpowiednie jej wykorzystanie.

Badania wykazały, że wybudowanie urządzeń piętrzących bliskich naturze, wykonanych z materiałów naturalnych, może być tanią alternatywą retencjonowania wody, w porównaniu z budową zbiorników retencyjnych, które wymagają także znacznych kosztów eksploatacyjnych (Idczak i Mrozik 2014).

Przedstawione w pracy obiekty małej retencji świadczą, że ich wykonanie z zachowaniem wymogów ochrony środowiska i prowadzenie na nich racjonalnej gospodarki wodnej, może przyczynić się do wzrostu retencji wodnej i ochrony siedlisk leśnych szczególnie wrażliwych na niedobory wody. Ponadto działania z zakresu małej retencji mogą wpływać pozytywnie na zwiększenie bioróżnorodności.

Literatura

1. Atlas Hydrologiczny Polski (1987). pod red. Stachy J. IMGW Warszawa: Wydawnictwa Geologiczne, 79 ss.
2. Banasik K., Hejduk L., Hejduk A., Kaznowska E., Banasik J., Byczkowski A. (2013). Wieloletnia zmienność odpływu z małej zlewni rzecznej w rejonie Puszczy Kozienickiej. *Sylwan 157 (8),* 578-586.
3. CKPŚ (2009): *Zwiększanie możliwości retencyjnych oraz przeciwdziałanie powodzi i suszy w ekosystemach leśnych na terenach nizinnych* (projekt programu), Warszawa.
4. Dziewoński Z. (1973). *Rolnicze zbiorniki retencyjne*. Wydawnictwo Naukowe Warszawa.
5. Grzelak, A. (2011). Przekształcenia roślinności łęgowej w rezerwatach przyrody Polski Środkowej. *Przegląd Przyrodniczy, 22(3),* 21-37.
6. Gutry-Korycka M., Sadurski A., Kundzewicz Z. (2004). Zasoby wodne a ich wykorzystanie. *Nauka1/2014, s.* 77-98.
7. Idczak, P., Mrozik, K. (2014). Ocena efektywności kosztowej rozwiązań kształtujących retencję zlewni rzecznej jako sposobu ograniczania zagrożenia powodziowego. *Prace Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego we Wroclawiu, (367)* 102-111.
8. Korytowski M., Szafrański Cz. (2012) Zmiany stanów i zapasów wody w lesie mieszanym świeżym na obszarze Leśnego Kompleksu Promocyjnego Lasy Rychtalskie. *Annual Set the Environment Protection, tom 14,* 673-682.
9. Liberacki D., Stachowski P. (2008). Ocena małej retencji wodnej w Puszczy Zielonce i jej otulinie. *Annual Set the Environment Protection, tom 10,* 657-678.
10. Miler A. T. (2014) *Ocena stanu małej retencji wodnej oraz perspektywy jej rozbudowy na wybranych terenach leśnych w Wielkopolsce, w monografii „Problemy gospodarowania wodą na terenach leśnych, zurbanizowanych i niezurbanizowanych”.* Poznań: Wydawnictwo Naukowe Bogucki 31-40.
11. Mioduszewski, W. (2003). *Mała retencja: Ochrona zasobów wodnych i środowiska naturalnego.* Wydawnictwo IMUZ, Falenty, 49 ss.
12. Mioduszewski W., Nyc K., Żelazo J.,(2005). *Zasoby wodne w obszarach wiejskich.* Postępy Nauk Rolniczych PAN, nr 3, 3-19.
13. Mrozik K., Przybyła Cz. (2007). Przestrzenne zróżnicowanie inwestycji małej retencji wodnej w Polsce w latach 1998-2005. *Wiadomości Melioracyjne i Łąkarskie nr 4,* 34-36.
14. Nyc K., Pokładek R.(2009). *Eksploatacja systemów melioracyjnych podstawą racjonalnej gospodarki wodnej w środowisku przyrodniczo-*

rolniczym. Monografia seria: Współczesne Problemy Inżynierii Środowiska. 87 ss.
15. Pierzgalski E. (2007) Specyfika obiektów małej retencji w lasach. *Wiadomości Melioracyjne i Łąkarskie, 3,* s 120-124.
16. Pierzgalski E. (2009). Wielofunkcyjna gospodarka leśna a zasoby wodne. *Wiadomości Melioracyjne i Łąkarskie, 3,* s 118-123.
17. Stachowski P., Liberacki D., Fiedler M. (2015). Ocena zwiększenia retencji siedlisk leśnych objętych programem Natura 2000. *Nauka Przyroda Technologie, Tom 9, Zeszyt 2*, 30, 2015.
18. Stasik R., Szafrański Cz., Korytowski M., Liberacki D. (2008). Próba oceny możliwości zwiększenia retencji wody w glebach wybranych siedlisk leśnych. *ZPPNR, 528,* 251-257,.
19. Stasik R., Szafrański Cz., Korytowski M., Liberacki D. (2011). Kształtowanie się zasobów wodnych w małych zlewniach leśnych na obszarze Wielkopolski. *Rocznik Ochrona Środowiska, T 13, Annual Set of Environment Protection, volume 13,* 1679-1696
20. Tyszka J. (2007) Zasoby wodne w lasach w zmieniających się warunkach klimatycznych. *Bibl. Leśniczego, z 262*, ss. 14.
21. Wytyczne do realizacji obiektów małej retencji w nadleśnictwach – część techniczna. Zwiększanie możliwości retencyjnych oraz przeciwdziałanie powodzi i suszy w ekosystemach leśnych na terenach nizinnych. (2008). *Warszawa: Centrum Koordynacji Projektów Środowiskowych.*
22. Zasady Hodowli Lasu (2012). Warszawa: Centrum Informacji Lasów Państwowych, 72 ss.
23. Zielony R., Kliczkowska A. (2012). *Regionalizacja przyrodniczo-leśna Polski 2010.* Warszawa: Centrum Informacyjne Lasów Państwowych, 356.

Effects of implementation of small retention programme on the example of two forest districts of lowland area

Abstract

Evaluation of the effects of small retention programme implementation was an aim of the paper. The research was carried out in two forest districts located in lowland area: Włocławek and Dąbrowa Forest District. They are located in the central part of the Polish Lowland in the southern and north-eastern part of Kujawy-Pomerania Province. Location of these objects in the zone of the lowest precipitation and also in the high air temperature have negative impact on the water resources. All of the activities which can protect the water resources as well as can increase the water retention should be priority.

Realization of the investment of small retention objects in recent years caused creation of artificial reservoirs collecting significant amount of water, which flowed away until now. Realization of small retention object at Osięciny Forestry of Włocławek Forest District included building weir with regulated flashboard gate in the ditch. Meanwhile in the Dąbrowa Forest District at Krępa watercourse at degraded grasslands of low class in November 2006. Four cascading weir with constant overflow as well as four reservoirs were built. An increase of surface and subsurface retention capacity in Włocławek Forest Districts was from 14 to 14.5 th. m^3, with an increase of flowed area from 10.3 th. m^2 to 31.7 th. m^2. Flowed area created in second analysed forest district – Dąbrowa, was from 1.8 th. m^2 to 32.9 th. m^2, and built reservoirs stored water of amount from 2.6 th. m^3 to 18.1 th. m^2.

The building devices of small retention caused the water retention increase of about 36.4 th. m^3 in total. Improvement of habitat conditions which are in particular sensitive to water shortage, which can appear frequently, was an additional profit of small retention programme implementation, besides the increase of water storage amount. The researches indicated that nature-friendly small water damming devices, constructed from natural materials can also be an cheap alternative for water storage in comparison to constructing bigger water reservoirs, which also demanding high exploitation costs.

Small retention water devices presented in the paper allow to carrying out a rational water management with maintain of environmental needs. They also indicate possibility of water retention increase and protection of forest habitats which are particularly sensitive to water shortage. The more so all of the small retention activities can positively affect biodiversity of forest habitats.

Słowa kluczowe:zlewnie leśne, zbiorniki wodne, mała retencja
Keywords: forest catchment, water reservoir, small retention

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 439–454

Sustainability of compacted clays as materials for municipal waste landfill liner

Marcin K. Widomski, Witold Stępniewski*, Rainer Horn***
**Lublin University of Technology*
Faculty of Environmental Engineering
**Institute for Plant Nutrition and Soil Science*

1. Introduction

Sustainability of waste management systems is crucial to allow ecological, economic and social sustainable development of not only the urbanized, municipal areas but also the rural ones (e.g. Udo & Pawłowski 2010, Guerrero et al. 2013, Pawłowski 2013, Bielińska et al. 2015, Leźnicki & Lewandowska 2016, Savić et al. 2016). Landfilling of wastes is the final stage of sustainable municipal waste management systems, no matter how developed it is (Allen 2000, Wagner 2011). Even in the developed countries of high economic incomes some small part of wastes, which cannot be processed by any other measures, is being landfilled (e.g. Pires et al. 2011, Shekdar 2013). Sustainable landfilling, according to Allen (2000) should allow safe disposal of waste inside a landfill, subsequent degradation of wastes, by the most financially efficient method available and with the minimal damage to the environment. The environmental impacts of landfills may cover contamination of surface water and groundwater by leachate, pollution of soil by direct contact with wastes or leachate percolation, air pollution by products of waste burning, spreading of diseases and bad odors in landfill area, as well as uncontrolled release of methane by anaerobic decomposition of deposited wastes (e.g. Ngoc & Schintzer 2009). Water inflows and outflows should be permanently prevented by the top and bottom landfill sealing liners, commonly constructed of natural materials of appropriate permeability

and often additionally supported by plastic or geosynthetic membranes (Bagchi 1990, Simon & Müller 2004, Laner et al. 2012). Although geosyntetic clay liners, geomembranes, geonets, and geotextiles, often used for the construction of liners in developed countries, they may not guarantee a long-term impermeability, and may be more expensive. (e.g. Zhang et al. 2010, Pires et al. 2011, Guerrero et al. 2013). Thus, compacted clay liners are still a worthy option. However, sustainability of clay liners may be significantly affected by their long-term sealing capabilities, resulting from the hydraulic conductivity after compaction, swell-shrinkage characteristics, resistance to cyclic drying and rewetting and desiccation cracking (e.g. Allen 2000). There are still unanswered questions regarding the influence of most important hydraulic and geotechnical properties of clayey soils and sustainability of compacted clay liners.

The performed studies concerning properties of clays influencing the sustainability of compacted clay liner covered measurements of saturated hydraulic conductivity and swell-shrink characteristics, and geotechnical properties of two selected clay materials.

2. Materials and methods

The tested substrates were sampled in Łążek Ordynacki and Gawłówka, both Lublin Voivodeship, Poland. The studied clay materials were compacted at various water contents, both wet and dry of optimum, from the range of 0.14-0.25 kg kg^{-1} and 0.08-0.20 kg kg^{-1} for Łążek Ordynacki and Gawłówka substrates, respectively.

The determination of basic and geotechnical characteristics of the tested clay materials was performed during the NN 523 755040 project. The particle size distribution of the tested substrates was determined with the standard sedimentation method (PN-B-04481:1988). Solid particle density was determined in le Chatelier flask and air pycnometer according to Langer, Eijkelkamp, the Netherlands. The gravimetric water content was obtained with the standard weight method (ASTM C566-13). Qualitative mineralogical composition of tested materials was determined by x-ray diffraction (XRD) method using Panalytical X'Pert APDm, the Netherlands. Semi-quantitative compositions of the raw samples and the clay fraction were determined with differential thermal analysis (DTA)

method using TG-DTA/DSC Setsys 16/18 thermobalance, produced by Setaram, France. The Atterberg limits, of the studied clay substrates were determined during No. NN 523 755040 project with the standardized procedures (PKN-CEN ISO/TS 17892-12).

Shrinkage limit was calculated according to formula presented by Wysokiński (2007):

$$SL = 0.34 \cdot PL \cdot (1 + clay) \tag{1}$$

where:
SL – shrinkage limit, %, PL –plastic limit, %; clay – clay content, %.

The potential swell S, in %, based on Atterberg limits was calculated as follows (Seed et al. 1962):

$$S = 216 \cdot 10^{-5} \cdot PI^{2.44} \tag{2}$$

where: PI – plasticity index, %.

The in situ saturated hydraulic conductivity (K_s) of the tested clay substrates was measured by the falling head field permeameter for fine grained soils GeoN by Geo Nordic, Sweden (BAT 2006). Measurements were repeated in three points for each testing location. Saturated hydraulic conductivity before compaction of the two tested clay substrates was determined under laboratory conditions in the falling head permeameter for 100 cm^3 samples in standard steel cylinders (Iwanek et al. 2010). The laboratory measurements of saturated hydraulic conductivity of the studied clay materials compacted by standard Proctor method (PN-B-04481:1988 and ASTM D698-12) at various water contents were performed in H-4145 falling head permeameters for compacted soils by Humboldt Mfg. Co, USA, according to ASTM D5856-95. Swelling characteristics were measured for saturated samples after the K_s tests, directly in the applied molds of permeameter for compacted specimens. The height of the samples was measured using vernier caliper at 10 regularly distributed locations for each sample. Calculations of swelling index, SI (%) were based on the following equation:

$$SI = \frac{h_s - h_i}{h_i} \cdot 100\% \tag{3}$$

where:
h_s – height of swollen sample, m; h_i – initial height of substrate specimen, after molding, before full saturation, m.

Shrinkage of compacted clay specimens was measured in the standard 100 cm^3 steel cylinders sampled directly from the compaction molds, according to the methodology similar to that one presented by Peng et al. (2007), Dörner et al. (2009) and Gerbhardt et al. (2012). Volume change of the cylindrical samples was measured by a vernier caliper with an accuracy of 0.05 mm in 10 selected locations, both for the diameter and the height. Afterwards, two dimensionless shrinkage indicators, r_s and COLE (Grossman et al. 1968, Bronswijk 1990) were calculated, according to:

$$r_s = \frac{\ln\frac{V_d}{V_s}}{\ln\frac{z_d}{z_s}} \tag{4}$$

where:
r_s – dimensionless geometry factor; V_d, z_d – volume, m^3 and height, m, of dry specimen; V_s, z_s – saturated volume, m^3 and height, m;

$$COLE = \left(\frac{V_s}{V_d}\right)^{\frac{1}{3}} - 1 \tag{5}$$

where:
COLE – dimensionless coefficient of linear extensibility; V_d – dry volume, m^3; V_s – saturated volume, m^3.

Dimensionless geometry factor r_s is used to determine the type of deformation during shrinkage: for r_s=1.0 deformation is vertical, for 1.0-3.0 predominant vertical, r_s=3.0 deformation is isotropic, for r_s>3.0 deformation is predominantly horizontal. Values of COLE are used to determine shrinkage potential, i.e. COLE<0.03 means low shrinkage potential, 0.03-0.06 moderate, 0.06-0.09 high and COLE>0.09 indicates a very high shrinkage potential (Gebhardt et al. 2012).

Shrinkage and swelling potentials for all the applied values of molding water contents were calculated as the differences between dry bulk density after compaction and dry bulk density after swelling and shrinkage (e.g. Bauer et al. 2001, Horn & Stępniewski 2004).

Finally, in order to assess the sustainability of the tested clay materials, the compacted and saturated materials were sampled in standard 100 cm^3 steel cylinders, one cylinder from one mold. All the samples were air dried at room temperature – approx. 20 ^oC – and rewetted through capillary saturation (Suchorab et al. 2010). Then, saturated hydraulic conductivity measurements were performed with constant and

falling head method (depending on the value of the measured parameter, above $1 \cdot 10^{-5}$ m s^{-1} the constant head method was used) in a laboratory permeameter, produced by the former IMUZ, Poland (Iwanek at al. 2010). Three cycles of drying and rewetting were performed to obtain the maximum possible increase of hydraulic conductivity (e.g. Basma et al. 1996, Dörner et al. 2009, Fernandes et al. 2015, Widomski et al. 2015).

3. Results and discussion

The general characteristics of tested substrates are presented in Table 1. Both clay materials differed in particle size composition. Substrate sampled in Łążek Ordynacki consisted of more clay and silt particles, while the sand content dominated the Gawłówka substrate. Thus, Łążek Ordynacki substrate, according to USDA texture classification, was recognized as silty clay, while Gawłówka material as sandy clay loam. Gawłówka substrate presented also greater content of quartz and feldspars and higher dry bulk density. Table 1 also presents mineralogical characteristics of both studied substrates. The substrate sampled in Łążek Ordynacki presented greater content of swelling minerals (illites and smectites) and smaller content of non-swelling clay minerals (kaolinites and chlorites).

Taking the above and lower ratio of non-swelling vs. swelling clay minerals into consideration, significant swelling and shrinkage properties of material sampled in Łążek Ordynacki may be expected.

The Atterberg limits: liquid limit, plastic limit and plasticity index were, more or less, higher for Łążek Ordynacki substrate. Additionally, the calculated shrinkage limit and potential swell were also significantly higher for Łążek Ordynacki clay material (Tab. 2). Łążek Ordynacki substrate was recognized as highly plasticity clay (CH) of high swelling and moderate shrinkage potential and Gawłówka material as low plasticity clay (CL) of low swelling and low shrinkage potential (ASTM D2487-11, Chen 1988).

Results of in situ measurements of hydraulic conductivity, under natural conditions, by BAT GeoN permeameter and in laboratory by permeameter for 100 cm^3 undisturbed samples, are presented in Table 3. Both tested substrates presented in situ saturated hydraulic conductivity lower than commonly required (e.g. Dz.U. 2013 item 523, EPA 1993, EU

1999) K_s=1.0·10^{-9} m s^{-1}. The clay material from Gawłówka presented value of K_s measured in laboratory conditions greater than 1.0·10^{-9} m s^{-1}. However, there are known literature reports presenting the typical phenomenon, when results of K_s measurements in laboratory conditions are different, even by one order of magnitude than results obtained by field methods in situ (e.g. Shackelford & Javed 1991, Allen 2000).

Table 1. General characteristics of tested substrates (I – illites, S – smectite, K – kaolinite, Ch – chlorite), modified after Stępniewski et al. (2015)
Tabela 1. Podstawowe właściwości badanych gruntów (I – illity, S – smektyty, K – kaolinity, Ch – chloryty), zmodyfikowano za Stępniewskim i in. (2015)

Characteristic	Unit	Specimen	
		Łążek Ordynacki	Gawłówka
Clay content	%	44.5	31
Silt content	%	51	3
Sand content	%	4.5	66
Fines content	%	95.5	34
Particle density	Mg m^{-3}	2.68	2.86
Bulk density	Mg m^{-3}	1.70	1.95
Total porosity	m^3 m^{-3}	0.37	0.32
Water content	kg kg^{-1}	0.21	0.18
Clay minerals content	%	60	50
Swelling minerals content (I+S)	%	54	30
Non-swelling minerals content (K+Ch)	%	6	20
(K+Ch)/(I+S) ratio	-	0.11	0.66
Quartz and feldspars content	%	25	50

Table 2. Atterberg limits of tested substrates, partially modified after Stępniewski et al. (2015)
Tabela 2. Granice konsystencji oraz stanów badanych gruntów, częściowo zmodyfikowano za Stępniewskim i in. (2015)

Substrate	Liquid limit %	Plastic limit %	Plasticity index %	Shrinkage limit %	Potential swell %
Łążek Ordynacki	59	25	34	12	20
Gawłówka	27	15	12	7	2

Table. 3. In situ saturated hydraulic conductivity of tested substrates, partially modified after Stępniewski et al. (2015)
Tabela 3. In situ nasycone przewodnictwo wodne badanych gruntów, częściowo modyfikowane za Stępniewskim i in. (2015)

Substrate	In situ measurements		Laboratory measurements	
	K_s m s^{-1}	SD	K_s m s^{-1}	SD
Łążek Ordynacki	$1.37 \cdot 10^{-10}$	$3.54 \cdot 10^{-12}$	$4.30 \cdot 10^{-10}$	$4.24 \cdot 10^{-10}$
Gawłówka	$4.73 \cdot 10^{-10}$	$1.50 \cdot 10^{-10}$	$2.25 \cdot 10^{-9}$	$4.89 \cdot 10^{-10}$

Figure 1 shows compaction effects for both tested substrates, including Proctor curves, dry bulk density after swelling and shrinkage as well as K_s to applied molding water contents. The tested materials showed different characteristics of Proctor curve. Maximum density for Łążek Ordynacki, was lower and was obtained for greater water content than in the case of Gawłówka substrate. Different swell and shrinkage characteristics for both tested substrates are also visible. The initial saturation affects the resultant value of K_s, increase of molding water content generally decreases the value of saturated hydraulic conductivity. Both substrates managed to reach a very low hydraulic conductivity, lower than required (e.g. EU 1993, Wysokiński 2007, Dz.U. 2013 item 523) $1.00 \cdot 10^{-9}$ m s^{-1}, for the optimal water content w_{opt}. Substrate sampled in Łążek Ordynacki reached the level of $2.09 \cdot 10^{-11}$ m s^{-1} for w_{opt} while material from Gawłówka – $4.42 \cdot 10^{-10}$ m s^{-1}.

Figure 1 also shows that in case of Łążek Ordynacki silty clay the low applied values of molding water content, i.e. w_f=0.14 kg kg^{-1}, resulted in K_s greater ($3.9 \cdot 10^{-9}$ m s^{-1}) than the required threshold. Conversely, compaction of Gawłówka sandy clay loam in the full range of applied water contents allowed to achieve K_s lower than required $1.00 \cdot 10^{-9}$ m s^{-1}.

Despite the different measured values, the studied clays compacted wet and dry of optimum for ranges of forming moisture $w_{opt} \leq w_f \leq 1.2 w_{opt}$ and $w_f < w_{opt}$ and resultant 95% of maximum Proctor density allowed saturated hydraulic conductivity lower than the threshold value and ranged between 10^{-10} - 10^{-11} m s^{-1}. It is also visible that compaction at wet of optimum allowed lower value of K_s. However, during

the forming of high plasticity clay wet of optimum, sticky and cohesive clogs were observed at high water contents.

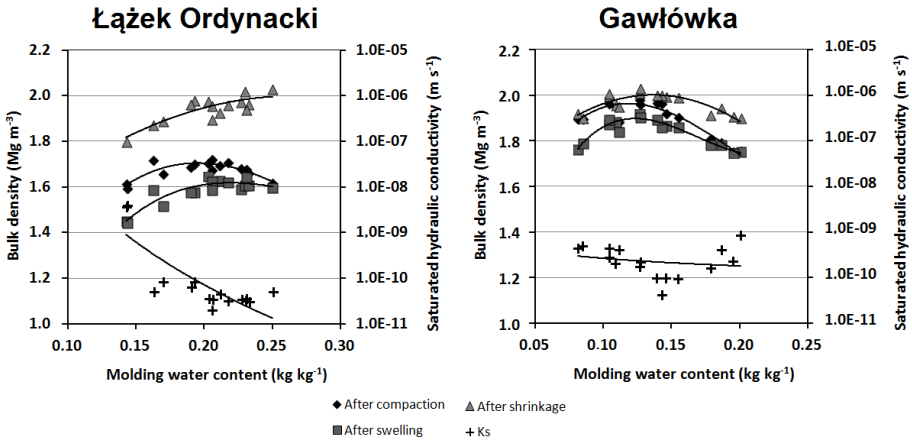


Fig. 1. Compaction effects for both tested substrates
Rys. 1. Wyniki zagęszczenia badanych gruntów

Figure 2 presents swelling and shrinkage potentials, determined after Horn & Stępniewski (2004) for both tested substrates in relation to the applied value of molding water content. There are several interesting issues visible. First, the clear relation between swell and shrink characteristics and applied molding water content was noted. The calculated swell potential decreased due to increase of molding water content, while shrinkage potential increased along with the increasing water content. Secondly, both substrates differed significantly in reached values of swell and shrink potential but the more clayey substrate from Łążek Ordynacki showed definitely higher swell-shrink values. The maximal reached swelling potential for Łążek Ordynacki was greater by approx. 60% then observed for Gawłówka. The observed difference for shrinkage potentials between high plasticity clay sampled in Łążek Ordynacki and low plasticity clay from Gawłówka was even greater, reaching approx. 173%.

Table 4 presents the results of observations of volumetric shrinkage for both substrates compacted wet and dry of optimum (Parker et al. 1977, Bronswijk 1990). Generally, Łążek Ordynacki substrate presented values of COLE setting its shrinkage potential as high for both sides of

Proctor curve and r_s value identifying predominant horizontal deformation related directly to risk of desiccation cracking. Conversely, COLE shrinkage indicator obtained for Gawłówka allowed to assess its shrinkage potential as low for compaction wet and dry of optimum. The calculated r_s values for Gawłówka allowed to determine deformation type as predominant vertical, safer for compacted clay liner.

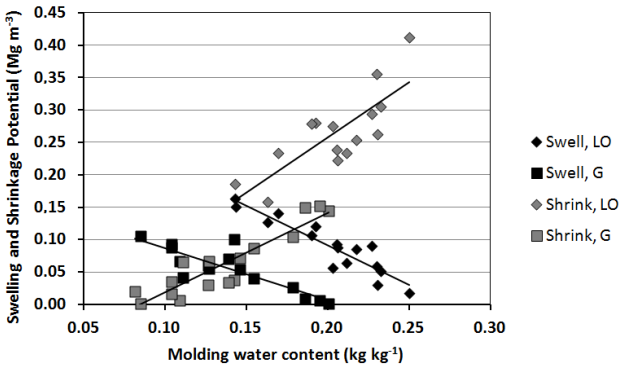


Fig. 2. Swelling and shrinkage potentials of tested substrates related to molding water content, LO – Łążek Ordynacki, G – Gawłówka
Rys. 2. Potencjały pęcznienia i skurczu badanych gruntów w funkcji wilgotności zagęszczania, LO – Łążek Ordynacki, G – Gawłówka

Table 4. Volumetric shrinkage tests for studied substrates
Tabela 4. Wyniki badań skurczu objętościowego badanych gruntów

Substrate	$w_{opt} \leq w_f \leq 1.2 w_{opt}$			$w_f < w_{opt}$		
	w_f kg kg^{-1}	COLE	r_s	w_f kg kg^{-1}	COLE	r_s
Łążek Ordynacki	0.25	0.080	3.3	0.19	0.062	3.5
Gawłówka	0.15	0.025	2.2	0.08	0.018	2.4

Results of the final tests allowing to assess the sustainability of tested clay material, covering measurements of saturated hydraulic conductivity for all applied molding water contents after three cycles of shrinkage and swelling caused by cyclic air drying and rewetting, are presented in Figure 3.

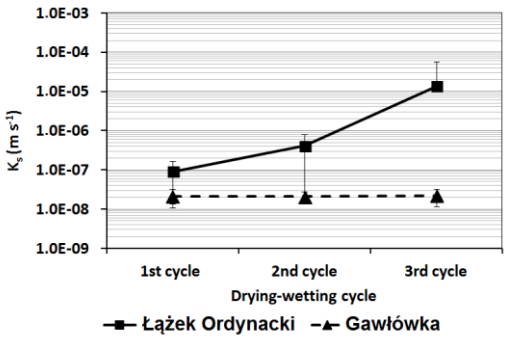


Fig. 3. Mean saturated hydraulic conductivity of tested substrates after cyclic drying and rewetting
Rys. 3. Średni współczynnik filtracji dla badanych gruntów po cyklicznym osuszaniu i nawadnianiu

None of the tested clay materials was able to sustain its saturated hydraulic conductivity obtained after compaction. However, the difference in behavior of high and low plasticity clays during cyclic drying and rewetting showed a significant increase of mean value of K_s after each applied cycle of shrinkage and swelling for the Łążek Ordynacki and finally reached similar values like sandy soils. The behavior of low plasticity sandy clay loam sampled in Gawłówka remained nearly constant even after the third, final applied cycle. Thus, despite the discussed increase of K_s after the first shrinkage and rewetting, sealing properties of Gawłówka specimen remained constant, representing hydraulic conductivity even lower than, e.g. required by EPA's standards for earthen liner of landfill top cover (EPA 1993).

4. Conclusions

The performed studies covered analysis of selected geotechnical and hydraulic parameters of two clay materials affecting sustainability of compacted clay liners commonly used in landfilling. Sustainability of clay materials was considered in relation to their hydraulic conductivity after compaction, swell and shrinkage properties and hydraulic conductivity after three cycles of air drying and rewetting. Our tests were focused on two different materials, recognized as high and low plasticity clays. Both tested materials compacted wet and dry of optimum at 95%

of maximum Proctor density, allowed very low values of saturated hydraulic conductivity, below the commonly required $1.0 \cdot 10^{-9}$ m s^{-1}. However, silty clay from Łążek Ordynacki presented higher plasticity index and significantly greater swelling and shrinkage potentials. Volumetric shrinkage of both tested substrates indicated that high plasticity clay, presented high shrinkage potential and predominantly horizontal deformation during shrinkage, which may result in significant cracking decreasing sealing capabilities of compacted clay liner. Test of cyclic drying and rewetting showed that high plasticity clay was unable to sustain its sealing capabilities because its hydraulic conductivity was increased to the level typical for sandy soils. Conversely, the tested low plasticity sandy clay loam displayed different behavior after swelling and shrinkage, K_s – after an initial increase – remained constant during following processes of shrinkage and swelling. Hence, the tested low plasticity clay allowed at least partial sealing properties, at the level required by EPA's standards.

Our research showed that if the sustainability of compacted clay liner is considered, high plasticity clays, of significant content of clay and fine (clay+silt) particles, clay minerals and swelling clay minerals (illites and smectites), as well as the low content of coarse fraction should be avoided. Taking into account the fact that both tested materials allowed comparable saturated hydraulic conductivity after compaction, in our opinion, low plasticity clays, containing significant amount of sand fraction and non-swelling clay minerals, resulting in low swelling and shrinkage potentials, significant resistance to cycling drying and rewetting and limited or even zero cracking, should be favored as materials for sustainable compacted clay liner construction.

The planned further continuation of the studies presented in this paper assume introduction of landfill leachate as permeating liquid in measurements of hydraulic conductivity of the compacted clay substrates. Thus, the comparative analyses of effects of permeating liquid on sustainability of compacted clay liners, especially used as bottom sealing, should be possible.

5. Acknowledgements

This paper was partially sponsored by the Polish Ministry of Science and Higher Education project No. NN 523 755040

References

1. Allen, A. (2000). Containment landfills: the myth of sustainability. *Engineering Geology, 60,* 3-19.
2. ASTM C566 – 13, (2013). *Standard Test Method for Total Evaporable Moisture Content of Aggregate by Drying.* West Conshohocken: ASTM International.
3. ASTM D2487-11, (2011). *Standard practice for classification of soils for engineering purposes (Unified Soil Classification System).* West Conshohocken: ASTM International.
4. ASTM D698 - 12e1, (2012). *Standard Test Methods for Laboratory Compaction Characteristics of Soil Using Standard Effort (12 400 ft-lbf/ft^3 (600 kN-m/m^3)).* West Conshohocken: ASTM International.
5. Bagchi., A. (1990). *Design, construction and monitoring of sanitary landfill.* New York: John Wiley & Sons.
6. Basma, A.A., Al-Homoud, A.S., Malkawi, A.I.H. & Al-Bashebsheh, M.A. (1996). Swelling-shrinkage behavior of natural expansive clays. *Applied Clay Science, 11,* 211-227.
7. BAT, (2006). *In situ permeability measurement with the BAT Permeameter*. Vallentuna: BAT Geosystems AB.
8. Bauer, B., Taubner, H. & Tippkötter, R. (2001). The measurement of mechanical and hydraulic consolidation of clayey substrates using an improved Proctor method (in German). *Wasser und Boden, 53,* 27-29.
9. Bielińska E.J., Futa, B., Baran, S., Żukowska, G., Pawłowska, M., Cel, W. & Zhang T. (2015), Integrating role of sustainable development paradigm in shaping the human-landscape relation. *Problems of Sustainable Development, 10(2),* 159-168.
10. Bronswijk, J.J.B. (1990). Shrinkage geometry of a heavy clay soil at various stresses. *Soil Science Society of America Journal, 54 (5),* 1500-1502.
11. Chen, F.D. (1988). *Foundations of Expansive Soils*. Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo: Elsevier Science Company Inc.
12. Dörner, J., Dec, D., Peng, X. & Horn, R. (2009). Change of shrinkage behavior of an Andisol in southern Chile: Effects of landuse and wetting/drying cycles. *Soil & Tillage Research, 106(1),* 45-53.

13. Dz.U. 2013 item 523, (2013). *Regulation of the Minister of Environment of 30 April 2013 about landfilling of wastes* (in Polish). Warsaw: Sejm of the Republic of Poland.
14. EPA, (1993). *Solid waste disposal facility criteria*. Technical manual 530-R-93-017. US Environmental Protection Agency.
15. EU, (1999). *Council Directive 99/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste*, Brussels: Council of the European Union
16. Fernandes, M., Denis, A., Fabre, R., Lataste, J.F. & Chretien, M. (2015). In situ study of the shrinkage of a clay soil cover over several cycles of drought-rewetting. *Engineering Geology, 192*, 63-75.
17. Gebhardt, S., Fleige, H. & Horn R. (2012). Anisotropic shrinkage of mineral and organic soils and its impact on soil hydraulic properties. *Soil & Tillage Research, 125*, 96-104.
18. Grossman, R.H., Brasher, B.R., Franzmeier, D.P. & Walker, J.L. (1968). Linear extensibility as calculated from natural-clod bulk density measurements. *Soil Sci. Soc. Am. Proc., 32*, 570–573.
19. Guerrero, L.A., Maas, G. & Hogland, W. (2013). Solid waste management challenges for cities in developing countries. *Waste Management, 33*, 220-232.
20. Horn, R. & Stępniewski, W. (2004). Modification of mineral liner to improve its long-term stability. *Int. Agrophysics, 18*, 317-323.
21. Iwanek, M., Krukowski, I., Widomski, M.K. & Olszta, W. (2010). *Effect of van Genuchten model tortuosity parameter on hydraulic conductivity calculations*. In Pawłowski, L., Dudzińska, M. & Pawłowski, A. (eds), Environmental Engineering III, 447 – 454, London: Taylor & Francis.
22. Laner, D., Crest, M., Schraff, H., Morris, J. W. F. & Barlaz, M. A. (2012). A review of approaches for the long-term management of municipal solid waste landfills. *Waste Management, 32*, 498–512.
23. Leźnicki, M. & Lewandowska, A. (2016). Contemporary concepts of a city in the context of sustainable development: perspective of humanities and natural sciences. *Problems of Sustainable Development,11(2)*, 45-54.
24. Ngoc, U.N. & Schnitzer, H. (2009). Sustainable solutions for solid waste management in Southeast Asian countries. *Waste Management, 29*, 1982-1995.
25. Pawłowski, A. (2013). Sustainable development and globalization. *Problems of Sustainable Development, 8(2)*, 5-16.
26. Peng, X., Horn, R. & Smucker, A. (2007). Pore shrinkage dependency of inorganic and organic soils on wetting and drying cycles. *Soil Sci. Soc. Am. J., 71 (4)*, 1095-1104.

27. Pires, A., Martinho, G. & Chang, N.-B. (2011). Solid waste management in European countries: A review of system analysis techniques. *Journal of Environmental Management, 92,* 1033-1050.
28. PKN-CEN ISO/TS 17892-12. (2009). *Geotechnical investigation and testing. Laboratory testing of soil. Part 12: Determination of Atterberg limits* (in Polish). Warsaw: Polish Committee for Standardization.
29. PN-B-04481:1988. *Soils. Researches of soil samples* (in Polish). Warsaw: Polish Committee for Standardization.
30. Savić, D., Jeremić, V. & Petrović N. (2016). Rebuilding the pillars of Sustainable Society Index: a multivariate post ad hoc I-distance Approach. *Problems of Sustainable Development, 12(1),* 125-134.
31. Seed, H.B., Woodward, R.J. & Lundgren, R. (1962). Prediction of swelling potential for compacted clays. *Journal of Soil Mech. Found. Div. Am. Soc. Civil Eng., 88,* 53-87.
32. Shackelford, C.D. & Javed, F. (1991). Large-scale laboratory permeability testing of a compacted clay soil. *Geotechnical Testing Journal, 14(2),*171-179.
33. Shekdar, A.V. (2009*).* Sustainable solid waste management: an integrated approach for Asian countries. *Journal of Waste Management, 29,* 1438-1448.
34. Simon, F.G. & Müller, W.W. (2004). Standard and alternative landfill capping design in Germany. *Environmental Science & Policy, 7,* 277–290.
35. Stępniewski, W., Pawłowska, M., Gazda, L., Widomski, M.K., Franus, M. & Depta, M. (2015). *Cohesive soils of Lublin region suitable for mineral sealing lines and other engineering applications* (in Polish), Lublin: Wyd. Politechniki Lubelskiej.
36. Suchorab, Z., Widomski, M.K., Łagód, G., Sobczuk, H. (2010). Capillary rise phenomenon in aerated concrete. Monitoring and simulations. *Proceedings of ECOpole, 4(2),* 285-290.
37. Udo, V. & Pawłowski, A. (2010). Human progress towards equitable sustainable development: a philosophical exploration. *Problems of Sustainable Development, 5(1),* 23-24.
38. Wagner, J. (2011*).* Incentivizing sustainable waste management. *Ecological Economics, 70,* 585-594.
39. Widomski, M.K., Stępniewski, W., Horn, R., Bieganowski, A., Gazda, L., Franus, M. & Pawlowska, M. (2015). Shrink-swell potential, hydraulic conductivity and geotechnical properties of two clay materials for landfill liner construction. *Int. Agrophys., 29,* 365-375.
40. Wysokiński, L. (ed.), (2007). *Principles of assessing the suitability of cohesive soils of Poland for the construction of mineral insulating barriers* (in Polish). Warsaw: ITB, Ministry of Environment.

41. Yang, N., Damgaard, A., Lu, F., Shao, L.M., Brogaard, L.K.S. & He, P.J. (2014). Environmental impact assessment on the construction and operation of municipal solid waste sanitary landfills in developing countries: China case study. *Waste Management, 34*, 929-937.
42. Zhang, D.Q., Tan, S.K. & Gersberg, R.M. (2010). Municipal solid waste management in China: Status, problems and challenges. *Journal of Environmental Management, 91,* 1623-1633.

Zrównoważoność zagęszczonych iłów jako materiałów na przesłony mineralne składowisk odpadów komunalnych

Streszczenie

Poniższa praca przedstawia badania właściwości hydraulicznych gruntów wpływających na zrównoważoność i trwałość warstw izolacyjnych składowisk odpadów wykonanych z zagęszczonych gruntów ilastych. Badaniom poddano dwa rodzaje gruntów ilastych, o niskiej i wysokiej plastyczności, zagęszczane przy różnych wilgotnościach wg PN-B-04481:1988. Materiały ilaste do badań zostały pobrane w Łążku Ordynackim i Gawłówce, województwo lubelskie. Podstawowe właściwości gruntów tj. skład granulometryczny, mineraologię oraz granice stanów i konsystencji określono za pomocą standardowych metod. Badania polowe współczynnika filtracji wykonano za pomocą przepuszczalnościomierza do gruntów drobnoziarnistych GeoN, Geo Nordic, Szwecja. Badania przewodnictwa badanych gruntów po zagęszczeniu zrealizowano za pomocą przepuszczalnościomierzy H-4145, Humboldt Mfg. Co, USA spełniających wymagania ASTM D5856-95.

Potencjał i charakterystyka skurczu, oraz możliwe spękanie, zostały opisane za pomocą dwóch bezwymiarowych wskaźników skurczu, r_s i COLE. Następnie, za pomocą przepuszczalnościomierza laboratoryjnego IMUZ, Polska zbadano przewodnictwo wodne badanych gruntów po trzech kolejnych cyklach osuszania i nawilżania. Wg klasyfikacji USDA grunt pobrany w Łążku Ordynackim zakwalifikowano jako ił pylasty a materiał z Gawłówki jako glinę piaszczysto-ilastą. W nawiązaniu do wyznaczonych granic stanów i konsystencji oraz klasyfikacji USCS (Unified Soil Classification System) grunt z Łążka Ordynackiego zidentyfikowano jako ił o wysokiej plastyczności, wysokim potencjale pęcznienia i średnim potencjale skurczu, zaś materiał pobrany w Gawłówce rozpoznano jako ił o niskiej plastyczności oraz niskich potencjałach pęcznienia i skurczu. Obydwa badane grunty charakteryzowały się współczyn-

nikiem filtracji w warunkach naturalnych niższym niż powszechnie wymagana wartość K_s=1.0·10^{-9} m s^{-1}.

Badane materiały charakteryzowały się różnymi właściwościami po zagęszczeniu. W obydwu przypadkach po zagęszczeniu udało się osiągnąć przewodnictwo wodne znacznie niższe niż wymagana wartość ale zaobserwowano różnice w pęcznieniu i skurczu. Zawierający więcej frakcji ilastej materiał z Łążka wykazał zdecydowanie wyższe charakterystyki pęcznienia i skurczu niż grunt z Gawłówki. Badana glina piaszczysto-pylasta wykazała także bezpieczniejsze dla zagęszczonej warstwy izolacyjnej, zmniejszające ryzyko spękania, pionowe odkształcenie w czasie wysychania. Żaden z badanych gruntów nie był w stanie utrzymać niskiego przewodnictwa hydraulicznego po trzech cyklach osuszania i nawilżania ale grunt pobrany w Gawłówce zapewnił chociaż częściowe właściwości izolacyjne, na poziomie 10^{-8} - 10^{-7} m s^{-1}. Zatem, badany ił o niskiej plastyczności, w przeciwieństwie do materiału wysokoplastycznego, wykazujący niskie pęcznienie i skurcz oraz znaczną odporność na następujące po sobie, cykliczne, osuszanie i odwadnianie został uznany jako bardziej odpowiedni do konstrukcji zrównoważonej zagęszczonej przesłony mineralnej składowiska odpadów komunalnych.

Słowa kluczowe: zrównoważony rozwój, zagęszczone przesłony ilaste, składowiska odpadów, przewodnictwo hydrauliczne, właściwości pęcznienia i skurczu

Keywords: sustainable development, compacted clay liner, landfilling, hydraulic conductivity, swell and shrink properties

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 455–467

Wpływ skuteczności usuwania materii organicznej w procesie koagulacji na stężenie THM w chlorowanej wodzie

Lidia Dąbrowska, Agata Ogrodnik, Agata Rosińska
Politechnika Częstochowska

1. Wstęp

Stosowanie do dezynfekcji wody silnych utleniaczy, takich jak: chlor, tlenek chloru(IV) czy ozon może prowadzić do powstawania związków, zwanych ubocznymi produktami dezynfekcji. Dotychczas najlepiej poznaną grupą ubocznych produktów chlorowania są trihalometany THM, do których należą: trichlorometan ($CHCl_3$), tribromometan ($CHBr_3$), bromodichlorometan ($CHCl_2Br$), dibromochlorometan ($CHClBr_2$). Spośród tych czterech związków w największych stężeniach występuje trichlorometan (chloroform) [Zbieć i in., 2002]. Trihalometany mogą wywoływać negatywne efekty zdrowotne. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem IARC zakwalifikowała trichlorometan i bromodichlorometan do grupy czynników, które są potencjalnie kancerogenne dla człowieka (Wytyczne WHO, 1998). Dopuszczalne stężenie sumy zawartości czterech trihalometanów w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi określone w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z 2015 roku wynosi 100 $\mu g/dm^3$ (Rozporządzenie, 2015). Badania wód pobranych zarówno w różnych stacjach uzdatniania wody, jak i w systemach dystrybucji potwierdzają możliwość obecności THM w wodzie poddawanej chlorowaniu. Przykładowe wyniki można znaleźć w pracach (Chang i in., 2010; Pardakhti i in., 2011; Ristoiu i in., 2009; Włodyka-Bergier i Bergier, 2015). Również ich obecność stwierdza się w wodzie basenowej poddawanej chlorowaniu (Lee i in., 2009).

Stężenie trihalometanów w wodzie zależy od wielu czynników, głównie: pH, temperatury, dawki chloru, czasu kontaktu, rodzaju i zawartości substancji organicznych. W celu obniżenia ich ilości w chlorowanej wodzie stosowane są różne podejścia technologiczne: usuwanie powstałych THM, usuwanie prekursorów THM, stosowanie środków dezynfekcyjnych innych niż chlor (Nawrocki, 2010).

Jedną z metod obniżania zawartości substancji organicznej w wodzie jest stosowanie procesu koagulacji. Do koagulacji stosuje się głównie sole glinu i żelaza. Stosowane koagulanty glinowe to siarczan(VI) glinu $Al_2(SO_4)_3$, chlorek glinu $AlCl_3$, glinian sodu $Na_2Al_2O_4$. W ostatnich latach coraz popularniejsze jest użycie wstępnie zhydrolizowanych koagulantów np. zasadowych chlorków poliglinu. Istotnym aspektem wpływającym na efektywność koagulacji jest rodzaj i forma zanieczyszczeń organicznych występujących w wodzie. Stopień usuwania substancji organicznych wzrasta wraz z ich zawartością w oczyszczanej wodzie, ich masą cząsteczkową oraz stopniem aromatyczności (Świderska-Bróż i Wolska, 2011). O większej skuteczności koagulantów wstępnie zhydrolizowanych, w porównaniu do siarczanu glinu, decyduje zarówno obecność polikationów $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_3(OH)_4^{5+}$ i $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ (Yan i in., 2008), jak również różnica w strukturze strącanych kłaczków wodorotlenku glinu powstającego podczas hydrolizy tych koagulantów (Lin i in., 2009a, 2009b). Badania oczyszczania wód o różnych składach potwierdzają efektywność koagulacji w usuwaniu materii organicznej (Hussain i in., 2013, Szlachta i Adamski, 2008; Świderska-Bróż i in., 2008; Świderska-Bróż i Wolska, 2011; Wang i in., 2013).

Celem badań była ocena efektywności procesu koagulacji z wykorzystaniem zarówno soli niezhydrolizowanych ($Al_2(SO_4)_3$ i $AlCl_3$), jak i wstępnie zhydrolizowanych chlorków poliglinu w obniżeniu poziomu zanieczyszczenia wody powierzchniowej substancjami organicznymi. Oprócz typowych wskaźników stosowanych do oceny zawartości związków organicznych (utlenialność, OWO, UV_{254}) oznaczono również potencjał tworzenia trihalometanów THM-PT. Potencjał THM-PT odzwierciedla ilość prekursorów obecnych w wodzie zdolnych do generowania THM.

2. Materiał badawczy

Do badań wykorzystano wodę z rzeki Pilicy, pobraną w marcu 2016 roku w miejscowości Sulejów (województwo łódzkie, powiat piotrkowski). Jako koagulanty zastosowano $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ i $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ produkowane przez Przedsiębiorstwo Handlowe POLSKIE ODCZYNNIKI CHEMICZNE w Gliwicach oraz sole zhydrolizowane, chlorki poliglinu o nazwie handlowej PAX-XL19F i PAX-XL1910S produkowane przez firmę KEMIPOL w Policach. Handlowe roztwory chlorków poliglinu charakteryzowały się zasadowością równą 85±5% (koagulanty wysoko zasadowe). O zasadowości decyduje iloraz liczby moli OH^- do Al^{3+} w koagulancie określany jako współczynnik $r = [OH^-] / [Al^{3+}]$. Zależność między wartością r i zasadowością koagulantu jest następująca: zasadowość (%) = r/0,03 (Kowal i Świderska-Bróż, 2009). Wyższa zasadowość koagulantu oznacza zazwyczaj jego większą skuteczność. Polikationowe produkty wstępnej kontrolowanej hydrolizy glinu w większym zakresie pH oczyszczanej wody są bardziej stabilne niż hydroksokompleksy glinu obecnego w roztworze siarczanu glinu (Świderska-Bróż i in., 2008).

Roztwór handlowy PAX-XL19F zawierał 16,0% Al_2O_3, a PAX-XL1910S - 19,8% Al_2O_3. Do badań przygotowano roztwory koagulantów rozcieńczając produkty handlowe tak, aby zawierały 1,0 gAl/dm^3.

3. Przebieg badań i stosowane metody analityczne

Proces koagulacji przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych. W pierwszym etapie koagulacji do zlewek szklanych o pojemności 2 dm^3 odmierzono po 1,5 dm^3 badanej wody. Wprowadzono odpowiednie ilości roztworów koagulantów, odpowiadające dawkom 1,5; 2,5; 3,5 $mgAl/dm^3$. Przy użyciu mieszadła mechanicznego przeprowadzono szybkie mieszanie przez 2 min (stosując 250 obrotów/min), a następnie przez 10 min wolne mieszanie (25 obrotów/min). Po tym czasie próbki poddano 60 min sedymentacji. Następnie zdekantowano 400 cm^3 wody i przeprowadzono analizę, która obejmowała oznaczenie: pH, mętności, barwy, utlenialności, ogólnego węgla organicznego (OWO).

W drugim etapie powtórzono przeprowadzenie procesu koagulacji stosując dawkę koagulantów równą 3 $mgAl/dm^3$. Zakres analizy wody po

koagulacji obejmował: pH, mętność, barwę, utlenialność, OWO, rozpuszczony węgiel organiczny (RWO), absorbancję w nadfiolecie, stężenie glinu.

Wskaźniki jakości wody powierzchniowej i po procesie koagulacji, oznaczono metodami: pH – potencjometryczną, mętność – nefelometryczną (mętnościomierz TN-100, Eutech Instruments), barwę – porównując z wzorcami w skali platynowo-kobaltowej, glin – kolorymetrycznego pomiaru zabarwienia laku tworzonego przez Chromazurol S i jony glinu w roztworze buforu octanowego (test Aquaquant 14413), absorbancję w nadfiolecie UV przy długości fali 254 nm (spektrofotometr M501 firmy Camspec), utlenialność - nadmanganianową, OWO oraz RWO (po przesączeniu wody przez sączek membranowy 0,45 μm) – metodą spektrofotometrii w podczerwieni (analizator węgla Multi N/C firmy Analytik Jena). Obliczono wskaźnik $SUVA_{254}$ jako stosunek wartości absorbancji w UV_{254} do zawartości RWO. Połączenie wartości absorbancji i RWO w jeden wskaźnik $SUVA_{254}$ umożliwia określenie właściwości rozpuszczonych substancji organicznych w wodzie i podatności na ich usuwanie w procesie koagulacji.

W celu oznaczenia potencjału tworzenia trihalometanów THM-PT odmierzone do ciemnych butelek próbki wody powierzchniowej i wody po koagulacji z etapu drugiego, chlorowano przy użyciu wody chlorowej przygotowanej z podchlorynu sodu. Zastosowano taką dawkę, aby uzyskać po czasie 24 godz. w temp. 25^0C stężenie pozostałego chloru wolnego w zakresie od 1 do 2 $mgCl_2/dm^3$. Stężenie chloru w wodzie chlorowej oznaczono metodą jodometryczną, a chloru pozostałego po 24 godz. W próbkach wody metodą spektrofotometryczną z wykorzystaniem ortotolidyny jako czynnika reakcji barwnej. W celu oznaczenia THM w próbkach wody przed i po procesie chlorowania pobrano do probówek 10 cm^3 wody, dodano 1 cm^3 n-pentanu i intensywnie wytrząsano przez 2 minuty. Po rozdzieleniu się warstw pobrano mikrostrzykawką 2 μl ekstraktu i wprowadzono do kolumny chromatograficznej. Jako gazu nośnego użyto azotu. Rozdziału związków dokonano na kolumnie kapilarnej DB-5 (30m×0,25mm×0,25μm) i zanalizowano metodą chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów (chromatograf Agilent 6890N). Jako wzorca użyto roztwór firmy CPAchem Ltd, zawierający cztery THM: $CHCl_3$, $CHBr_3$, $CHCl_2Br$, $CHClBr_2$ o stężeniu 100 ng/μl każdy.

Potencjał tworzenia trihalometanów obliczono odejmując od stężenia THM oznaczonego po 2 oraz 24 godzinach kontaktu wody z chlorem, stężenie tych związków wodzie nie poddawanej chlorowaniu.

4. Omówienie i dyskusja wyników

Woda powierzchniowa, zwana dalej wodą surową, charakteryzowała się mętnością wynoszącą 5,65 NTU oraz barwą równą 40 $mgPt/dm^3$. Zawartość OWO i RWO wynosiła odpowiednio 15,5 i 13,3 mgC/dm^3, utlenialność 8,1 mgO_2/dm^3, a absorbancja w UV_{254} – 27,5 m^{-1}. Odczyn wody był lekko kwaśny (pH=6,9).

Efekty obniżenia mętności i barwy wody, zawartości związków organicznych oznaczanych jako OWO i utlenialność w zależności od rodzaju zastosowanego koagulantu i jego dawki, uzyskane w pierwszym etapie badań przedstawiono w tabeli 1.

Najbardziej skuteczny do usunięcia mętności z wody był wstępnie zhydrolizowany chlorek poliglinu PAX-XL1910S, przy użyciu którego w dawce 3,5 $mgAl/dm^3$ zmniejszono mętność z 5,65 do 0,43 NTU. Również efektywny okazał się PAX-XL19F, którego zastosowanie spowodowało zmniejszenie mętności do wartości 0,52 NTU. Stosując chlorek glinu uzyskano mętność wody po koagulacji równą 2,44 NTU. Przy wykorzystaniu siarczanu(VI) glinu mętność wyniosła 10,5 NTU. Było to spowodowane utrzymywaniem się części kłaczków na powierzchni wody.

Największe obniżenie barwy z 40 do 5 $mgPt/dm^3$ otrzymano przy wykorzystaniu do koagulacji PAX-XL1910S oraz PAX-XL19F. Przy użyciu chlorku glinu barwa zmniejszyła się do 20 $mgPt/dm^3$, a przy zastosowaniu siarczanu(VI) glinu do 25 $mgPt/dm^3$. Lepsza skuteczność koagulantów PAX mogła wynikać z faktu, iż w roztworach tych reagentów obecne są spolimeryzowane produkty wstępnej hydrolizy o dużym ładunku dodatnim (Yan i in., 2008), co stwarza dobre warunki do destabilizacji ujemnie naładowanych zanieczyszczeń powodujących mętność i barwę wody.

Efektywność usuwania związków organicznych zależała zarówno od rodzaju koagulantu, jak i jego dawki. Najlepsze efekty uzyskano dla dawki koagulantów równej 3,5 $mgAl/dm^3$. Zawartość związków organicznych po procesie koagulacji prowadzonej przy wykorzystaniu PAX-XL1910S, oznaczona jako utlenialność i OWO, uległa obniżeniu odpowiednio z 8,1 mgO_2/dm^3 i 15,5 mgC/dm^3 do 4,1 mgO_2/dm^3 i 7,4 mgC/dm^3. Przy zastosowaniu PAX-XL19F utlenialność zmniejszyła się do 4,2 mgO_2/dm^3, natomiast OWO do 7,6 mgC/dm^3.

Tabela 1. Wartości analizowanych wskaźników wody, przed i po procesie koagulacji
Table 1. The values of analyzed indicators, before and after coagulation process

Koagulant	Dawka mgAl/dm^3	pH -	Mętność NTU	Barwa mgPt/dm^3	Utlenialn. mgO$_2$/dm^3	OWO mgC/dm^3
Woda sur.	-	6,94	5,65	40	8,1	15,5
$Al_2(SO_4)_3$	1,5	6,90	6,64	30	7,5	12,4
	2,5	6,82	8,61	30	7,3	9,8
	3,5	6,68	10,50	25	7,2	9,6
$AlCl_3$	1,5	6,83	4,58	40	7,9	12,1
	2,5	6,77	3,54	30	6,4	9,2
	3,5	6,67	2,44	20	6,1	8,9
PAX-XL19F	1,5	6,94	1,13	20	5,2	8,4
	2,5	6,95	0,98	15	4,4	7,9
	3,5	6,91	0,52	5	4,2	7,6
PAX-XL1910S	1,5	6,94	1,05	20	5,0	8,1
	2,5	6,94	0,77	10	4,3	7,7
	3,5	6,92	0,43	5	4,1	7,4

Przy zastosowaniu $Al_2(SO_4)_3$ i $AlCl_3$ uzyskano obniżenie zawartości OWO odpowiednio do 9,6 i 8,9 mgC/dm^3, a utlenialności do 7,2 i 6,1 mgO$_2$/dm^3. Tym samym lepsze efekty usuwania związków organicznych otrzymano przy wykorzystaniu soli wstępnie zhydrolizowanych. Efektywność usuwania OWO wyniosła przy zastosowaniu PAX-XL19F i PAX-XL1910S odpowiednio 51 i 52%.

Efekty obniżenia mętności i barwy wody, zawartości związków organicznych oznaczanych jako OWO, RWO, utlenialność i UV$_{254}$, stężenie glinu pozostałego uzyskane podczas drugiego etapu badań przy dawce koagulantów wynoszącej 3 mgAl/dm^3 przedstawiono w tabeli 2.

Wyniki badań dla dawki koagulantów równej 3 mgAl/dm^3 potwierdziły uzyskiwanie lepszej skuteczności w usuwaniu mętności, barwy i związków organicznych przy zastosowaniu wstępnie zhydrolizowanych chlorków poliglinu PAX-XL19F i PAX-XL1910S. Otrzymano 84 i 88% usunięcie mętności, 63 i 75% obniżenie barwy oraz 49 i 52% obniżenie zawartości OWO. Usunięcie związków organicznych oznaczonych jako utlenialność wyniosło 46 i 49%.

Tabela 2. Wartości analizowanych wskaźników wody, przed i po procesie koagulacji (dawka koagulantów 3 mgAl/dm^3)
Table 2. The values of analyzed indicators, before and after coagulation process (dose of coagulants 3 mgAl/dm^3)

Wskaźnik	Jedn.	Woda surowa	Woda po koagulacji			
			$Al_2(SO_4)_3$	$AlCl_3$	PAX-XL19F	PAX-XL1910S
pH	-	6,94	6,76	6,70	6,92	6,92
Mętność	NTU	5,65	9,20	3,23	0,92	0,70
Barwa	mgPt/dm^3	40	30	25	15	10
Utlenialność	mgO$_2$/dm^3	8,1	7,2	5,9	4,4	4,1
OWO	mgC/dm^3	15,5	9,5	8,9	7,9	7,5
RWO	mgC/dm^3	13,3	9,1	8,7	7,7	7,2
UV_{254}	1/m	27,5	17,5	16,8	13,9	10,2
SUVA	m^2/gC	2,08	1,92	1,93	1,81	1,53
Glin	mgAl/dm^3	0	0,80	0,65	0,12	0,07

Wartość $SUVA_{254}$ dla wody surowej była równa 2,1 m^2/gC. Jak podaje literatura w przypadku wód o wartości tego wskaźnika <3 m^2/gC stopień usuwania RWO przeważnie nie przekracza 30% ponieważ w składzie wód występują głównie małocząsteczkowe hydrofilowe substancje organiczne niepodatne na usuwanie metodą koagulacji (Mołczan i in., 2006; Szlachta i Adamski, 2008).

W przeprowadzonych badaniach uzyskano jednak ponad 30% skuteczność usuwania materii organicznej. Obniżenie zawartości RWO w wodzie po koagulacji w zależności od rodzaju koagulantu wyniosło 32-46%, a absorbancji UV_{254} w zakresie 36-63% – tabela 2. Były to wartości wyższe w porównaniu z wcześniej uzyskanymi wynikami w badaniach z użyciem tych koagulantów do oczyszczania wody z rzeki Warta (Dąbrowska i Sperczyńska, 2016).

Uważa się, że istotnie obniżenie wartości absorbancji podczas koagulacji otrzymuje się poprzez usunięcie hydrofobowej, a pozostanie hydrofilowej frakcji RWO (Mołczan i in. 2006). Wartość SUVA dla wody po koagulacji wynosiła 1,9-1,5 m^2/gC. Potwierdza to, że w wodzie po koagulacji pozostają substancji organiczne niepodatne na usuwanie tym procesem. Jak wykazały badania koagulacja jest najbardziej skuteczna w usuwaniu związków o masach cząsteczkowych 2,2-5,3 kDa, których zawartość w wodzie została zmniejszona o około 62%. Natomiast dla substancji organicznych o mniejszych masach cząsteczkowych 1,5-2,2 kDa i 1,0-1,6 kDa wyniosła odpowiednio 25 i 11% (Szlachta i Adamski, 2008).

Najniższe stężenie glinu pozostałego występowało w wodzie po koagulacji, gdy zastosowano PAX-y. Wynosiło 0,07 i 0,12 mgAl/dm^3 i było niższe od wartości dopuszczalnej dla wody do spożycia wynoszącej 0,2 mgAl/dm^3 (Rozporządzenie, 2015). Przy zastosowaniu $Al_2(SO_4)_3$ i $AlCl_3$ stężenie glinu pozostałego było wyższe od dopuszczalnego i wynosiło odpowiednio 0,8 oraz 0,65 mgAl/dm^3.

W pobranej wodzie powierzchniowej, jak i w wodzie po procesie koagulacji nie stwierdzono obecności trihalometanów. Natomiast ich obecność wykazano w tych wodach po procesie chlorowania. Stężenia THM w wodzie powierzchniowej i w wodzie oczyszczonej w procesie koagulacji, po czasie kontaktu z chlorem równym 2 oraz 24 godziny, przedstawiono w tabelach 3 i 4. Potencjał tworzenia THM-PT podano w przeliczeniu na μg$CHCl_3$/dm^3.

W wodzie powierzchniowej (surowej) poddanej chlorowaniu stwierdzono obecność $CHCl_3$ i $CHCl_2Br$, nie wykryto $CHBr_3$ i $CHClBr_2$. Stężenia oznaczonych THM zależały od czasu kontaktu. Stężenie $CHCl_3$ i $CHCl_2Br$ po 2-godzinnym kontakcie tej wody z chlorem było równe odpowiednio 59,0 i 3,1 μg/dm^3, a po 24-godzinnym 73,8 i 3,5 μg/dm^3.

Tabela 3. Stężenia THM w wodzie powierzchniowej i w wodzie oczyszczonej w procesie koagulacji, po czasie kontaktu z chlorem równym 2 godziny
Table 3. THM concentration in surface water and in water purified in the coagulation process, after 2 hour period of contact with chlorine

Koagulant	THM [μg/dm^3]				THM-PT μg/dm^3 $CHCl_3$
	$CHCl_3$	$CHCl_2Br$	$CHClBr_2$	$CHBr_3$	
Woda surowa	59,0	3,1	nw	nw	61,3
$Al_2(SO_4)_3$	56,4	6,1	nw	nw	60,8
$AlCl_3$	50,2	5,8	nw	nw	54,4
PAX-XL19F	41,5	3,2	nw	nw	43,8
PAX-XL1910S	38,7	5,6	nw	nw	42,8

nw- poniżej granicy wykrywalności

Table 4. Stężenia THM w wodzie powierzchniowej i w wodzie oczyszczonej w procesie koagulacji, po czasie kontaktu z chlorem równym 24 godziny
Table 4. THM concentration in surface water and in water purified in the coagulation process, after 24 hour period of contact with chlorine

Koagulant	THM [μg/dm^3]				THM-PT μg/dm^3 $CHCl_3$
	$CHCl_3$	$CHCl_2Br$	$CHClBr_2$	$CHBr_3$	
Woda surowa	73,8	3,5	nw	nw	76,4
$Al_2(SO_4)_3$	72,4	5,6	nw	nw	76,5
$AlCl_3$	64,5	5,4	nw	nw	68,4
PAX-XL19F	48,9	4,6	nw	nw	52,3
PAX-XL1910S	50,7	5,3	nw	nw	54,6

nw- poniżej granicy wykrywalności

W wodzie oczyszczonej w procesie koagulacji poddanej chlorowaniu przez 2 godziny stężenie $CHCl_3$ wynosiło od 56,4 do 38,7 μg/dm^3, a stężenie $CHCl_2Br$ od 6,1 do 3,2 μg/dm^3. Wyższe stężenia otrzymano w wodzie oczyszczanej z zastosowaniem $Al_2(SO_4)_3$ i $AlCl_3$. Potencjał tworzenia trihalometanów THM-PT w wodzie oczyszczonej przy użyciu

tych soli wynosił 60,8 i 54,4 μg$CHCl_3$/dm^3.W przypadku zastosowania PAX-XL19F i PAX-XL1910S do procesu koagulacji THM-PT dla wody chlorowanej nie różnił się w sposób istotny i wynosił 42,8 i 43,8 μgCH-Cl_3/dm^3. Był on o 30 i 29% niższy niż w wodzie surowej.

W wodzie po koagulacji poddanej chlorowaniu przez 24 godziny stężenie $CHCl_3$ wynosiło od 72,4 do 48,9 μg/dm^3, a stężenie $CHCl_2Br$ od 5,6 do 4,6 μg/dm^3. Najniższe stężenie tych związków otrzymano w wodzie poddawanej chlorowaniu po wcześniejszym jej oczyszczeniu z zastosowaniem PAX-ów. Było to związane z lepszą efektywnością usuwania związków organicznych. Potencjał tworzenia THM w wodzie chlorowanej wynosił 76,5; 68,4; 52,3; 54,6 μg$CHCl_3$/dm^3 jeśli do koagulacji był stosowany odpowiednio $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, PAX-XL19F, PAX-XL1910S. Był on w przypadku użycia PAX-ów niższy o 32 i 29% niż w wodzie surowej poddawanej chlorowaniu. Chociaż podczas procesu koagulacji usuwana była znacząca część materii organicznej, jednak pozostała część nadal charakteryzowała się wysokim potencjałem tworzenia THM. Zawartość węgla organicznego jest tylko jednym z czynników warunkujących powstawanie THM. Inne czynniki wpływające na mechanizm powstawania THM to przede wszystkim pH, czas, temperatura i obecność bromków (Hong i in., 2007; Platikanov i in., 2012). Dlatego badania będą kontynuowane.

5. Podsumowanie

Stwierdzono wpływ rodzaju koagulantu na efektywność usuwania związków organicznych oznaczanych jako ogólny węgiel organiczny OWO, utlenialność, absorbancja UV_{254}. W warunkach prowadzenia koagulacji najlepsze wyniki uzyskano przy użyciu koagulantów wstępnie zhydrolizowanych PAX-XL1910S i PAX-XL19F. Obniżenie zawartości OWO i utlenialności wyniosło 48-52%, a wartości UV_{254} 49-63%. Przy użyciu $Al_2(SO_4)_3$ i $AlCl_3$ otrzymano 38-43% usunięcie OWO, 36-39% obniżenie wartości UV_{254}. Ze względu na stężenie glinu pozostałego po procesie koagulacji korzystniejsze również było użycie koagulantów wstępnie zhydrolizowanych. W zależności od użytego koagulantu do oczyszczania wody, potencjał tworzenia trihalometanów THM-PT oznaczony po 24-godzinnym kontakcie wody z chlorem wynosił 76-52 μg$CHCl_3$/dm^3. Najniższe wartości otrzymano w wodzie poddawanej

chlorowaniu po wcześniejszym jej oczyszczeniu z zastosowaniem PAX-ów. THM-PT w wodzie oczyszczonej w procesie koagulacji przy użyciu PAX-XL1910S i PAX-XL19F był o 29 i 32% niższy niż w nieczyszczonej wodzie powierzchniowej poddawanej chlorowaniu.

Badania wykonano w ramach realizacji pracy BS-PB-402-301/2011

Literatura

1. Chang H.H., Tung H.H., Chao C.C., Wang G.S. (2010). Occurrence of haloacetic acids (HAAs) and trihalomethanes (THMs) in drinking water of Taiwan. *Environmental Monitoring and Assessment, 162,* 237-250.
2. Dąbrowska L., Sperczyńska E. (2016). Wpływ pH wody na skuteczność procesu koagulacji z zastosowaniem koagulantów wstępnie zhydrolizowanych. *Przemysł Chemiczny, 95 (2),* 286-289.
3. Hong H.C., Liang Y., Han B.P., Mazumder A., Wong M.H. (2007). Modeling of trihalomethane (THM) formation via chlorination of the water from Dongjiang River (source water for Hong Kong's drinking water). *Science of the Total Environment, 385,* 48-54.
4. Hussain S., van Leeuwen J., Chow Ch., Beecham S., Kamruzzaman M., Wang D., Drikas M., Aryal R. (2013). Removal of organic contaminants from river and reservoir waters by three different aluminum-based metal salts: Coagulation adsorption and kinetics studies. *Chemical Engineering Journal, 225,* 394-405.
5. Kowal L.A., Świderska-Bróż M. (2009). *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia.* Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
6. Lee J., Ha K-T., Zoh K-D. (2009). Characteristics of trihalomethane (THM) production and associated health risk assessment in swimming pool waters treated with different disinfection methods. *Science of the Total Environment, 407,* 1990-1997.
7. Lin Jr-L., Huang Ch., Chin Ch-J., Pan J.R. (2009a). The origin of $Al(OH)_3$-rich and Al_{13}-aggregate flocs composition in powdered activated carbon coagulation. *Water Research, 43,* 4285-4295.
8. Lin Jr-L., Huang Ch., Dempsey B., Hu J-Y. (2009b). Fate of hydrolyzed Al species in humic acid coagulation. *Water Research, 56,* 314-324.
9. Mołczan M., Szlachta M., Karpińska A., Biłyk A. (2006). Zastosowanie absorbancji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody. *Ochrona Środowiska, 28 (4),* 11-16.

10. Nawrocki J. (red.) (2010). *Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne, część 1*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
11. Pardakhti A.R., Bidhendi G.R.N., Torabian A., Karbassi A., Yunesian M. (2011). Comparative cancer risk assessment of THMs in drinking water from well water sources and surface water sources. *Environmental Monitoring and Assessment, 179,* 499-507.
12. Platikanov S., Martín J., Tauler R. (2012). Linear and non-linear chemometric modeling of THM formation in Barcelona's water treatment plant. *Science of the Total Environment, 432*, 365– 374.
13. Ristoiu D., von Gunten U., Mocan A., Chira R., Siegfried B., Haydee Kovacs M., Vancea S. (2009). Trihalomethane formation during water disinfection in four water supplies in the Somes river basin in Romania. *Environ. Sci. Pollut. Res, 16,* S55-S65.
14. Rozporządzenie Ministra Zdrowia *z dnia 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, poz. 1989.*
15. Szlachta M., Adamski W. (2008). Ocena skuteczności usuwania naturalnych związków organicznych w wody w procesie koagulacji objętościowej. *Ochrona Środowiska, 30 (3),* 9-13.
16. Świderska–Bróż M., Rak M., Mołczan M., Biłyk A. (2008). Wpływ zasadowości koagulantów glinowych i pH wody na usuwanie zanieczyszczeń organicznych. *Ochrona Środowiska, 30 (4),* 29-33.
17. Świderska–Bróż M., Wolska M. (2011). Usuwanie frakcji ogólnego węgla organicznego z wody powierzchniowej w procesie koagulacji. *Ochrona Środowiska, 33 (1),* 9-12.
18. Wang D., Zhao Y., Xie J., Chow Ch.W.K., van Leeuwen J. (2013). Characterizing DOM and removal by enhanced coagulation: A survey with typical Chinese source waters. *Separation and Purification Technology, 110,* 188-195.
19. Włodyga-Bergier A., Bergier T. (2015). Wpływ zmiany sposobu dezynfekcji wody na zawartość produktów ubocznych w systemie dystrybucji „Raba" w Krakowie. *Ochrona Środowiska, 37 (3),* 19-23.
20. *Wytyczne WHO dotyczące jakości wody do picia. Zalecenia*. (1998) Warszawa: Zarząd Główny PZIiTS.
21. Yan M., Wang D., Ni J.,Qu J., Chow Ch.W.K., Liu H. (2008). Mechanism of natural organic matter removal by polyaluminum chloride: Effect of coagulant particle size and hydrolysis kinetics. *Water Research, 42,* 3361-3370.
22. Zbieć E., Dojlido J., Biziuk M. (2002). Trihalometany (THM), w: Uboczne produkty dezynfekcji. *Wodociągi i Kanalizacja, 9,* 19-22.

Effect of the efficiency of organic matter removal by coagulation on THM concentration in chlorinated water

Abstract

The aim of this study was to evaluate the effectiveness of the coagulation process using pre-hydrolyzed salts in reducing the level of pollution of surface water with organic substances. Apart from the typical indicators used to evaluate the content of organic compounds (total and dissolved carbon, ultraviolet absorbance at 254 nm), the potential for trihalomethanes formation was also determined. The THM formation potential reflects the amount of precursors present in water, capable of generating THMs. The coagulants used in the study were $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ and pre-hydrolyzed polyaluminium chlorides (commercial agents PAX-XL19F and PAX-XL1910S). Surface water was collected in March 2016, from the Pilica River (Poland).

Lowering the DOC content in water after the coagulation was in the range of 32-45%, and the UV_{254} absorbance in the range of 36-63%, depending on the used coagulant. The largest reduction in values of those indicators were stated using pre-hydrolyzed polyaluminium chlorides.

In the chlorinated surface water, presence of $CHCl_3$ and $CHCl_2Br$ was demonstrated, $CHBr_3$ and $CHClBr_2$ were not detected. $CHCl_3$ and $CHCl_2Br$ concentration was equal to 73.8 and 3.5 μg/dm^3, respectively. In the chlorinated water after the coagulation process, $CHCl_3$ concentration ranged from 72.4 to 48.9 μg/dm^3, while $CHCl_2Br$ from 5.6 to 4.6 μg/dm^3. The lowest concentration of these compounds were obtained in the water subjected to chlorination after previous treatment using PAX-XL19F and PAX-XL1910S. THM formation potential in purified water was by 32 and 29% lower than in surface water.

Słowa kluczowe:
koagulacja, materia organiczna, trihalometany, woda

Key words:
coagulation, organic matter, trihalomethanes, water

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 468–479

Hydrologiczne i hydrauliczne uwarunkowania budowy zbiornika wstępnego w cofce zbiornika Słup

Mirosław Wiatkowski,Czesława Rosik-Dulewska***
**Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, **Uniwersytet Opolski*

1. Wprowadzenie

Zbiorniki zaporowe są ekosystemami, które stanowią obszar akumulacji substancji biogennych a także różnych zanieczyszczeń (Bayram i in. 2014, Fučík i in. 2008, Orzepowski i in. 2014, Wiatkowski & Paul 2009). Obecnie polskie zbiorniki zaporowe zlokalizowane w dorzeczu Odry cechuje bardzo wysoki stopień trofii, gdyż są narażone na sedymentację niesionej przez rzekę materii organicznej, mineralnej i różnorodnych zanieczyszczeń (Czamara i in. 2008, Wiatkowski i in. 2015). Te zagadnienia dotyczące jakości wody są ważne zarówno w przypadku zbiorników planowanych do realizacji, jak i już budowanych (Kanownik i in. 2013, Wiatkowski i in. 2013).

Od wielu lat czynione są starania, żeby na dopływie do zbiorników zatrzymać substancje użyźniające. Do tego celu stosuje się dwie metody (Czamara i in. 2008, Wiatkowski 2011b): uporządkowanie gospodarki wodno-ściekowej w zlewni (budowa oczyszczalni ścieków, odpowiednie nawożenie, zabiegi przeciwerozyjne, itp.) oraz budowę zbiorników wstępnych (tańszych i szybkich do realizacji).

Najlepsze rezultaty otrzymuje się przy zastosowaniu kompleksu zabiegów podanych w pierwszej z podanych metod. Jednak jest to działalność niezmiernie kosztowna, wymagająca dużego nakładu pracy i o długim czasie realizacji. Podstawowe zadania stawiane zbiornikom wstępnym obejmują m.in. zatrzymywanie substancji biogennych, wleczyn, unosin oraz zabezpieczenie zbiornika głównego przed awaryjnymi zrzutami ścieków i innych substancji; utworzenie dodatkowego magazy-

nu wody w zbiorniku wstępnym (Benndorf & Pütz 1987a, 1987b, Czamara i in. 2008, DWA 2005, Paul & Pütz 2008, Pütz & Benndorf 1981, 1998, Wiatkowski 2011b).

Celem pracy jest analiza warunków hydrologicznych i jakości wody rzeki Nysy Szalonej pod kątem określenia możliwości jej retencjonowania w planowanym zbiorniku wstępnym. W pracy przedstawiono ocenę jakości wody dopływającej do zbiornika. Na podstawie wyników badań zaproponowano budowę zbiornika wstępnego w cofce zbiornika Słup. Podano kryteria hydrologiczne i hydrauliczne wymiarowania takich obiektów.

2. Materiał i metody

Zbiornik Słup powstał w latach 1975 – 1978 poprzez przegrodzenie doliny rzeki Nysy Szalonej w km 8+200 jej biegu (dopływ Kaczawy). Zlewnia zbiornika wynosi 382 km^2. Główne funkcje zbiornika to wyrównanie odpływów w Nysie Szalonej i Kaczawie w celu zagwarantowania wody m.in. dla miasta Legnica na ujęciu z rzeki Kaczawy w Przybkowie oraz ochrona przeciwpowodziowa doliny rzeki Nysy Szalonej i rzeki Kaczawy. Administratorem zbiornika Słup jest RZGW we Wrocławiu. Zbiornik położony jest we wsi Słup, gmina Męcinka, w woj. dolnośląskim (rys. 1). Parametry zbiornika: normalny poziom piętrzenia NPP – 174,00 m n.p.m. (24,31 mln m^3, 318 ha), Max PP – 177,60 m n.p.m. (38,69 mln m^3, 486 ha). Podstawowe dane hydrologiczne rzeki Nysy Szalonej w przekroju zbiornika wynoszą: SNQ = 0,42 m^3·s^{-1}, SSQ = 2,13 m^3·s^{-1}, $Q_{50\%}$ = 33 m^3·s^{-1} (Wiatkowski 2011a).

Przeprowadzone, w okresie czterech lat (2005-2008), badania obejmowały analizę wielkości przepływów wody w rzece Nysie Szalonej powyżej zbiornika Słup (wartości średnie dobowe przepływów uzyskano z Regionalnego Zarządu Gospodarki Wodnej we Wrocławiu). Ponadto przeprowadzono badania jakości wody rzeki Nysy Szalonej dopływającej do zbiornika Słup w km 14,1 jej biegu (rys.1). Badania jakości wody w okresie 2005-2007 były wykonywane przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Legnicy. Na stanowisku tym pobrano 23 próbki wody (WIOŚ 2007). Dodatkowo w okresie od czerwca 2007 do listopada 2008 roku przeprowadzono własne badania jakości wody. Na dopływie do zbiornika pobrano 11 próbek wody i wykonano badania jej jakości

(Wiatkowski 2011a). Ocenę jakości wody wykonano analizując takie wskaźniki jak: NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+, PO_4^3, BZT_5, tlen rozpuszczony, temperatura, przewodność elektrolityczna, odczyn i zawiesina ogólna.

Rys. 1. Lokalizacja zbiornika wstępnego w cofce zbiornika Słup na rzece Nysa Szalona wraz z jazem, punktem poboru próbek wody do badań fizyko-chemicznych, placem do składowania osadów dennych i kanałem obiegowym
Fig . 1. Locations of: the pre-dam reservoir in the Słup reservoir backwater on the Nysa Szalona River, the weir, water sampling point for chemical and physical analyses, bottom sediments storage site and the bypass channel

Jakość wody rzeki Nysy Szalonej oceniono zgodnie z obowiązującym Rozporządzeniem w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych (Rozporządzenie 2014). W pracy przedstawiono ocenę eutrofizacji analizowanych wód, oceniono czy są one wrażliwe na zanieczyszczenie związkami azotu ze źródeł rolniczych na podstawie Rozporządzenia MŚ z 2002 r. (Rozporządzenie 2002). Ponadto na podstawie kryterium Vollenweidera (Vollenweider 1976) w modyfikacji Benndorfa (Benndorf 1979) oceniono w jakim stopniu zbiornik Słup jest zagrożony eutrofizacją. Na podstawie uzyskanych wyników badań zaproponowano budowę zbiornika wstępnego w cofce

zbiornika Słup. Podano kryteria hydrologiczne i hydrauliczne istotne dla wymiarowania takich obiektów.

3. Wyniki badań

Jakość wody rzeki Nysy Szalonej dopływającej do zbiornika Słup, w okresie 2005-2008, zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Jakość wody rzeki Nysy Szalonej, w km 14,1, dopływającej do zbiornika Słup, w okresie 2005–2008 r.
Table 1. The quality of water from the Nysa Szalona river flowing into the Słup reservoir, measured at km 14.1 in the years 2005–2008.

Wskaźnik Indicator	Min. Min.	Średnia Average	Maks. Max.	Odch. standardowe Standard deviation
Azotany Nitrates ($mg\ NO_3^- \cdot dm^{-3}$)	4.90	22.52	43.00	8.94
Azotyny Nitrites ($mg\ NO_2^- \cdot dm^{-3}$)	0.02	0.09	0.26	0.06
Amoniak Ammonia ($mg\ NH_4^+ \cdot dm^{-3}$)	0.03	0.13	0.40	0.10
Fosforany Phosphates ($mg\ PO_4^{3-} \cdot dm^{-3}$)	0.13	0.43	1.70	0.29
BZT_5 BOD_5 ($mg\ O_2 \cdot dm^{-3}$)	1.0	3.65	13.00	2.82
Tlen rozpuszczony Dissolved Oxygen ($mg\ O_2 \cdot dm^{-3}$)	8.33	11.42	14.00	1.83
Temperatura wody Water temperature (^oC)	0.0	9.41	25.9	6.55
Przewodność elektrolityczna Electrolytic conductivity ($\mu S \cdot cm^{-1}$)	310	503	641	76,81
Odczyn Reaction pH	6.0	7.93	8.90	0.46
Zawiesina ogólna Total Suspension Solid ($mg \cdot dm^{-3}$)	5.0	12.43	40.00	11.02

Spośród 10 przebadanych wskaźników jakości wody rzeki Nysa Szalona (tab. 1), 9 (oprócz azotynów) jest uwzględnianych przy klasyfikacji stanu jakości wody (Rozporządzenie 2014). Wody te ze względu na

stężenia fosforanów, BZT_5 przekroczyły wartości graniczne wskaźników jakości wód odnoszące się do jednolitych części wód powierzchniowych w ciekach naturalnych takich jak rzeka właściwe dla klasy II. Natomiast stężenia azotanów, odczynu i zawiesiny ogólnej zakwalifikowały wody do II klasy jakości wód. Ponadto wartości amoniaku, temperatury wody, tlenu rozpuszczonego i przewodności elektrolitycznej nie przekroczyły wartości granicznej właściwej dla klasy I jakości wód (Rozporządzenie 2014). Stwierdzono, że wody rzeki Nysy Szalonej nie są wrażliwe na zanieczyszczenie związkami azotu ze źródeł rolniczych (Rozporządzenie 2002). Z przeprowadzonej analizy danych wynika, że zbiornik Słup znajduje się pod wpływem niesionych rzeką Nysą Szaloną dużych ilości zanieczyszczeń biogennych. Potwierdzają to wyniki badań jakości wód zbiornika Słup przeprowadzone przez WIOŚ we Wrocławiu. Wynika z nich to, że stan chemiczny wód zbiornika oceniono poniżej dobrego, a ogólny stan jako zły (WIOŚ 2010).

W celu sprawdzenia, w jakim stopniu zbiornik Słup jest zagrożony eutrofizacją wykonano obliczenia dla okresu 2005-2008. Na podstawie kryterium opracowanego przez Vollenweidera, w modyfikacji Benndorfa, przy założeniu, że stężenie fosforanów w przekroju przyszłego zbiornika wynosi 0,43 mg $PO_4^{3-} \cdot dm^{-3}$ (tab. 1), stwierdzono, że ilość fosforu przypadająca na 1 m^2 zbiornika Słup wynosi 3,81 g $P\text{-}PO_4 \cdot m^{-2} \cdot rok^{-1}$ przy stosunku głębokości średniej zbiornika – 7,6 m do czasu retencji – 0,276 rok. Ładunek azotu nieorganicznego dopływający do zbiornika wynosi 384,3 t $N \cdot rok^{-1}$ (Wiatkowski 2011a), co skutkuje zaliczeniem go do zbiorników politroficznych. Przy czym obliczenia te dotyczyły tylko fosforu i azotu dostarczanego dopływami, bez uwzględnienia zlewni bezpośredniej, ani ładunku wewnętrznego z osadów.

4. Dobór parametrów zbiornika wstępnego w cofce zbiornika Słup

Kryteria wymiarowania zbiorników wstępnych uwzględniają warunki hydrologiczne rzeki w przekroju cieku. Dotyczą one przepływów średnich i wysokich.

Pojemność zbiornika powinna zapewnić czas przetrzymywania wody w zbiorniku wstępnym. Z informacji przedstawionych przez Benndorfa i innych (Benndorf 1979, Benndorf & Pütz 1987a, 1987b), Czama-

rę i innych (Czamara i in. 2008), Wiatkowskiego (Wiatkowski 2011a, 2011b), największą skuteczność można uzyskać posiadając czas retencji od 5 do 15 dni. Taki okres zatrzymania wody wynika z możliwości eliminacji rozpuszczalnego ortofosforanu doprowadzanego przez rzekę. Przyjmując SSQ dla cieku zasilającego zbiornik wstępny i czas przetrzymywania wody w zbiorniku Δt = 5 dni i 15 dni możemy obliczyć potrzebną pojemność zbiornika wstępnego:

$$V_{zb.\ wst.\ 5,15} = 86400 * \Delta t * SSQ \qquad (1)$$

gdzie:
$V_{zb.\ wst.\ 5,15}$ – pojemność zbiornika wstępnego obliczana dla okresu 5 i 15 dni [mln m^3],
Δt – czas przetrzymywania wody w zbiorniku (czas retencji wody) [d],
SSQ – średni roczny przepływ wody w przekroju dopływu do zbiornika wstępnego [$m^3 \cdot s^{-1}$].

Rzeka Nysa Szalona prowadzi średnio SQ = 2,265 $m^3 \cdot s^{-1}$ (z okresu 2005-2008), a po przyjęciu czasu retencji wody w zbiorniku Δt = 5 dni, obliczona, wg wzoru 1, potrzebna pojemność zbiornika wstępnego wyniesie 0,978480 mln m^3. Natomiast przyjmując czas retencji wody w zbiorniku Δt = 15 dni pojemność ta wyniesie 2,935440 mln m^3.

Drugie kryterium, które określa pojemność użyteczną zbiornika wstępnego, dotyczy przepływów wezbraniowych. W zbiorniku powinno się zatrzymać dwuletni przepływ wysoki $Q_{50\%}$ (bez objętości założonego rumowiska) przez pół doby. Pojemność zbiornika wstępnego powinna wynosić:

$$V_{zb.\ wst.} = Q_{50\%} * 0,5 * 86400 + V_s \qquad (2)$$

gdzie:
$V_{zb.\ wst.}$ – pojemność zbiornika wstępnego [mln m^3],
przepływ wezbraniowy $Q_{50\%}$ [$m^3 \cdot s^{-1}$],
V_s – objętość odkładanych osadów $V_s = 0,01 * V$ [mln m^3],
V – objętość pojemności zbiornika głównego V = [mln m^3].

Do parametrów hydraulicznych zbiornika wstępnego należy zaliczyć: prędkość przepływu wody, głębokość, warunki zrzutu wody do zbiornika głównego. Średnia głębokość zbiornika wstępnego powinna

wynosić ok. 3 m. Na skuteczność działania zbiornika istotny wpływ ma możliwie równomierne rozłożenie w nim przepływającej wody.

Drugie kryterium obliczono wg wzoru (2), przy założeniu:

- pojemności zbiornika głównego V_{res}= 24,31 [mln m^3],
- przepływu wezbraniowego $Q_{50\%}$ = 33,0 $m^3 \cdot s^{-1}$,
- objętości odkładanych osadów V_s = 0,01 * $V_{zb.\ gł.}$ = 0,2431 [mln m^3].

Wówczas pojemność zbiornika wstępnego wyniesie 1,425600 mln m^3.

Pojemność zbiornika wstępnego, obliczona wg powyższych wzorów, powinna wynieść od 0,978 do 2,935440 mln m^3. Należy stwierdzić, że warunki występujące na terenie istniejącego zbiornika Słup pozwalają na przyjęcie pojemności zbiornika do 4 mln m^3. Jednak ze względu na koszty i powierzchnię terenu, którą należy nabyć zaproponowano pojemność zbiornika wstępnego V = 2 mln m^3. Przy zalecanej dla zbiorników wstępnych głębokości 3m jego powierzchnia wyniesie ok. 70 ha. Średni czas retencji wody w zbiorniku wstępnym Słup w analizowanym okresie wyniósłby 18,4 dni.

5. Użytkowanie czaszy zbiornika wstępnego i jego optymalizacja

Obecnie na terenie projektowanego zbiornika wstępnego występują łąki i nieużytki (rys. 2). Teren ten jest okresowo podlewany, gdy na zbiorniku Słup piętrzenie wzrasta od rzędnej 174,00 m n.p.m. Proponuje się więc oddzielenie części głównej zbiornika Słup od części wstępnej zaporą z jazem klapowym (piętrząco-napowietrzającym). Podobne rozwiązanie zaproponowano w pracy (Czamara i in. 1999). Jaz umożliwi napowietrzanie wody odpływającej ze zbiornika wstępnego. W celu bezpiecznego przeprowadzenia wód powodziowych, często zanieczyszczonych, przez zbiornik wstępny należy wybudować kanał obiegowy. Ponadto w celu zwiększenia skuteczności zatrzymywania zanieczyszczeń w zbiorniku wstępnym na jego dopływie proponuje się wykonanie filtru biologicznego. Polegać to by miało na ukształtowaniu czaszy zbiornika wstępnego, które zapewni dogodny rozwój roślinności wodnej. Głębokość wody powinna wynosić od ok. 0,5 do 3 m, a średnia prędkość przepływu 0,05–0,3 m/s. Największe zastosowanie mogą mieć rośliny częściowo wynurzone: trzcina pospolita, pałka wąskolistna, sitowie jeziorowe, strzałka wodna, jeżogłówka żabieniec, babka wodna

oraz zanurzone: moczarka kanadyjska i rzęśl (Czamara i in. 2008). Podczas użytkowania zbiornika wstępnego Słup należy przewidzieć okresowe zabiegi konserwacyjne polegające na usuwaniu sedymentów i formowaniu filtra biologicznego.

Rys. 2. Rzeka Nysa Szalona na dopływie do zbiornika Słup (km 14,1) i czasza projektowanego zbiornika wstępnego (fot. M. Wiatkowski)
Fig. 2. Inflow of the Nysa Szalona river to the Słup reservoir (km 14,1) and the bowl of the designed pre-dam reservoir (fot. M. Wiatkowski)

Przy tak dobranych parametrach zbiornika wstępnego można podać wstępną eliminację azotu nieorganicznego w zbiorniku wstępnym. Biorąc pod uwagę dane pochodzące ze zbiornika Słup, stosunek nieorganicznego azotu do fosforanów N : P = 12 : 1 oraz czas retencji t = 18,4 d (przy pojemności 2,0 mln m^3), w zbiorniku wstępnym powinno wystąpić obniżenie ilości azotu nieorganicznego o ok. 40 %. Potencjalne obniżenie fosforanów w zbiorniku wstępnym określimy przyjmując wartość przepływu średniego rocznego z wielolecia w wodzie rzeki Nysy Szalonej dopływającej do zbiornika Słup i średniego rocznego czasu retencji w zbiorniku wstępnym (DWA 2005). Korzystając z powyższego potencjalne obniżenie ilości fosforanów w zbiorniku wstępnym w cofce zbiornika Słup może wynieść ok. 50%.

Wyniki badań, podawane w literaturze, dotyczące skuteczności działania zbiorników wstępnych wskazują, że posiadają one bardzo duży stopień skuteczności działania (Benndorf 1979, Benndorf & Pütz 1987a, 1987b, Czamara i in. 2008, Paul 2003, Wiatkowski 2011b). Z literatury wynika, że dodatkowo umieszczone przegrody biologiczne i filtr roślinny

mogą przyczynić się do zwiększenia skuteczności działania zbiornika wstępnego. Z pracy (Czamara i in. 2008, Wiatkowski 2011b) wynika, że w wodzie przepływającej przez zbiornik wstępny, zbudowany z osadnika i filtra roślinnego, miało miejsce obniżanie się azotanów i fosforanów. Podobne wyniki przedstawiono w pracy (Skonieczek & Koc 2008). Stwierdzono w niej, że staw zlokalizowany na cieku obniżał stężenia i ładunki związków fosforu w wodzie przepływającej przez niego. W pracy (Skonieczek & Koc 2013) określono pozytywną rolę zbiornika retencyjnego jako bariery przechwytującej zanieczyszczenia pochodzenia antropogennego (sucha masa, substancje mineralne, ChZTCr). Natomiast w pracy (Wiatkowski & Paul 2009) wykazano dla budowanego zbiornika Włodzienin na rzece Troi, że zastosowanie zbiornika wstępnego pozwoli na zmniejszenie wielkości fosforu o 40%.

6. Wnioski

- Analiza wyników jakości wody rzeki Nysy Szalonej zasilającej zbiornik Słup wykazała, że z punktu widzenia procesu eutrofizacji uwarunkowania hydrochemiczne występujące w zlewni zbiornika Słup są dla niego niekorzystne. Główną przyczyną tego stanu są wysokie stężenia biogenów, zwłaszcza fosforu.
- W celu ochrony zbiornika Słup przed zanieczyszczeniami dopływającymi ze zlewni rzeki Nysy Szalonej zaproponowano budowę zbiornika wstępnego w cofce zbiornika Słup, według kryterium hydrologicznego i hydraulicznego.
- Pojemność zbiornika wstępnego, obliczona wg powyższych kryteriów powinna wynieść od 0,978 do 2,935 mln m^3. Zaproponowano pojemność zbiornika wstępnego wynoszącą 2 mln m^3. Jest ona mniejsza od możliwej (4 mln m^3) (pozwalają na to warunki występujące na terenie istniejącego zbiornika Słup).
- Biorąc pod uwagę dane pochodzące ze zbiornika Słup w zbiorniku wstępnym może wystąpić obniżenie ilości azotu nieorganicznego o ok. 40 % a fosforanów o ok. 50%.
- W celu zwiększenia skuteczności zatrzymywania zanieczyszczeń w zbiorniku wstępnym na jego dopływie należy wykonać filtr biologiczny z nasadzeniami roślin makrofitowych.
- Wyniki badań wskazują, że przedstawione kryteria hydrologiczne

i hydrauliczne mogą być wykorzystane do wymiarowania zbiorników wstępnych.

- Zaproponowane kryteria wymiarowania zbiorników wstępnych wymagają uściślenia na podstawie badań terenowych.

Literatura

1. Bayram A., Önsoy H., Kömürcü M.I., Tüfekçi M. (2014). Reciprocal influence of Kürtün Dam and wastewaters from the settlements on water quality in the stream Harşit, NE Turkey. *Environmental Earth Sciences*, 10.1007/s12665-014-3190-0.
2. Benndorf J. (1979). *A* contribution to the phosphorus loading concept. *Int. Revue ges. Hydrobiol. 64,* 177–188.
3. Benndorf J., Pütz K. (1987a). Control of eutrophication of lakes and reservoirs by means of pre-dams – I. Mode of operation and calculation of the nutrient elimination capacity. *Wat. Res. 21,* 829–838.
4. Benndorf J., Pütz K. (1987b). Control of eutrophication of lakes and reservoirs by means of pre-dams – II. Validation of the phosphate removal model and size optimization. *Wat. Res. 21,* 839–842.
5. Czamara W., Wojarnik K., Wiatkowski M., Tokarczyk T. (1999). Możliwości poprawy jakości wody retencjonowanej w zbiornikach zaporowych górnej i środkowej Odry. *Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu. XXI, Nr 339,* 61–68.
6. Czamara W., Czamara A., Wiatkowski M. (2008). The Use of Pre-dams with Plant Filters to Improve Water Quality in Storage Reservoirs. *Archives of Environmental Protection, vol. 34,* SI, 79–89.
7. DWA Regelwerk (2005). *Merkblatt, Wirkung, Bemessung und Betrieb von Vorspereen zur Verminderung von Stoffeintraegen in Talsperren*. Hennef.
8. Fučík P., Kvítek T., Lexa M., Novák P., Bílková A. (2008). Assessing the Stream Water Quality Dynamics in Connection with Land Use in Agricultural Catchments of Different Scales. *Soil&Water Res.3,(3*), 98–112.
9. Kanownik W., Kowalik T., Bogdał A., Ostrowski K. (2013). Quality Categories of Stream Waters Included in a Small Retention Program. *Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 22, No.1,* 159–165.
10. WIOŚ. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska we Wrocławiu (2007). *Ocena jakości rzek województwa dolnośląskiego w 2007 roku*.
11. WIOŚ. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska we Wrocławiu (2010). *Ocena jakości rzek województwa dolnośląskiego w 2009 roku*.
12. Orzepowski W., Paruch A., Pulikowski K., Kowalczyk T., Pokładek R. (2014). Quantitative and qualitative assessment of agricultural water re-

sources under variable climatic conditions of Silesian Lowlands (Southwest Poland). *Agricultural Water Management. Vol. 138,* 45–54.
13. Paul L. (2003). Nutrient elimination in pre-dams – results of long-term studies. *Hydrobiologia, 504,* 289–295.
14. Paul L., Pütz K. (2008). Suspended matter elimination in a pre-dam with discharge dependent storage level regulation. *Limnologica, 38,* 388-399.
15. Pütz, K., Benndorf J. (1981). Die zielgerichtete Wassergütebewirtschaftung von Talsperren und Speichern – Information zum Fachbereichsstandard TGL 27 885/03. *Acta hydrochim. et hydrobiol, 9,* 25–36.
16. Pütz K., Benndorf J. (1998). The importance of pre-reservoirs for the control of eutrophication of reservoirs. *Wat. Sci. Tech., 37, No.2,* 317–324.
17. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 23.12. 2002 r. Dz.U. poz. 2093.
18. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 22.10.2014 r. Dz. U. poz. 1482.
19. Skonieczek P., Koc J. (2008). Role of preliminary reservoirs in reducing phosphorus inflow from agricultural and afforested catchment areas to the lake. *Ecological Chemistry and Engineering, 15(12),* 1347–1357.
20. Skonieczek P., Koc J., Duda M. (2013). Wpływ zbiorników retencyjnych w ochronie jezior przed zanieczyszczeniami spływającymi z obszarów wiejskich. *Proceedings of ECOpole* DOI: 10.2429/proc.2013.7(1)033.
21. Wiatkowski M., Paul L. (2009). Surface water quality assessment in the Troja river catchment in the context of Włodzienin reservoir construction. *Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 18, No.5,* 923–929.
22. Wiatkowski M. (2011a). Influence of Słup dam reservoir on flow and quality of water in the Nysa Szalona river. *Polish Journal of Environmental Studies. Vol. 20, No. 2,* 467–476.
23. Wiatkowski M. (2011b). Influence of Mściwojów pre-dam reservoir on quality of water in the Wierzbiak river. *Ecological Chemistry and Engineering A, Vol. 18(2),* 289–300.
24. Wiatkowski M., Rosik-Dulewska Cz., Kuczewski K., Kasperek K. (2013). Ocena jakości wody zbiornika Włodzienin w pierwszym roku funkcjonowania. Water Quality Assessment of Włodzienin Reservoir in the First Year of Its Operation. *Annual Set The Environment Protection/Rocznik Ochrona Środowiska, Volume/Tom 15,* 2666–2682.
25. Wiatkowski M., Rosik-Dulewska Cz., Kasperek R. (2015). Inflow of Pollutants to the Bukówka Drinking Water Reservoir from the Transboundary Bóbr River Basin. *Annual Set The Environment Protection/Rocznik Ochrona Środowiska, Volume/Tom 17,* 316–336.
26. Vollenweider R. A. (1976). Advances in defining critical loading levels for phosphorus in lake eutrophication. *Mem. Ist. ital. Idrobiol. 33,* 53–83.

Hydrological and hydraulic conditions for a construction of a pre-dam reservoir in the Słup reservoir backwater

Abstract

The study presents the research results of the water quality and flows of the Nysa Szalona river which supplies the Słup drinking water dam reservoir. The research was carried out in the years 2005-2008 with the purpose to determine the potential for construction of a pre-dam reservoir in the backwater of the existing Słup reservoir. Maintenance of good water quality in this reservoir is of high importance due to the purposes it serves. It balances the outflow from the Nysa Szalona River basin to ensure appropriate volume of water at the intake on the Kaczawa River situated in Przybków.

The data collected during the studies demonstrated poor quality of water. The analysis of the Nysa Szalona River water supplying the reservoir showed that from the eutrophication viewpoint, the hydrochemical conditions existing in the basin of the Słup reservoir were unfavourable, mainly due to high concentrations of biogenic substances, especially phosphorus.

Analysis of the data on water quality inflowing to the Słup reservoir demonstrated that due to high concentrations of phosphorus the BOD_5 values exceeded the water quality limits set up for surface water bodies in natural river courses applying to class II. At the same time the concentration of nitrates, pH and total suspension were within the limits of class II water quality. To protect the Słup reservoir against pollutants transferred from the basin of the Nysa Szalona River, construction of a pre-dam reservoir in the backwater of the Słup reservoir was investigated taking into account the existing hydrological and hydraulic conditions. A capacity of 2 mln m^3 was proposed for the pre-dam reservoir. Construction of a pre-dam reservoir would contribute to the improvement of the quality of water supplying the main reservoir reducing thus the content of inorganic nitrogen by ca 40% and phosphates by ca 50% in the Słup reservoir. The study also showed that a construction of a biological filter with macrophyte plants on the inflow to the pre-dam reservoir would effectively increase its performance. The presented results also confirmed the potential of using the hydrological and hydraulic criteria for the dimensioning of the pre-dam reservoirs.

Słowa kluczowe:
zbiornik wstępny, zbiornik wodny, hydrologia i hydraulika, ochrona wód
Keywords:
pre-dam, water reservoir, hydrology and hydraulic, water protection

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 480–491

Ocena wpływu parametrów operacyjnych i występowania bakterii nitkowatych na objętościowy indeks osadu czynnego – studium przypadku

Elżbieta Bezak-Mazur, Renata Stoińska, Bartosz Szeląg
Politechnika Świętokrzyska, Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Katedra Technologii Wody i Ścieków

1.Wstęp

Podstawową jednostką strukturalną osadu czynnego jest kłaczek, składający się przede wszystkim z materii organicznej, heterotroficznych bakterii oraz z cząstek nieorganicznych (np. piasek). Na jego powierzchni adsorbują się związki organiczne, które zostają przekształcone do CO_2, H_2O i NH_3 z wykorzystaniem aerobów, czyli mikroorganizmów wykorzystujących tlen w postaci cząsteczkowej.. „Szkieletem" kłaczków osadu ściekowego są mikroorganizmy nitkowate pełniące rolę „rusztowania" dla materii organicznej, jednakże ich nadmierny rozrost może być przyczyną pęcznienia nitkowatego osadu czynnego (Fiałkowka i in. 2010, Bezak-Mazur i in. 2015). Zjawisko to opisane jako pęcznienie osadu czynnego, powoduje jego słabą sedymentacje a nawet flotacje. W praktyce stanowi to poważny problem dla eksploatatora oczyszczalni ścieków, a zwłaszcza flotacja oraz osadu i przedostanie się znacznej ilości potencjalnie skażonej materii w osadniku wtórnym do ścieków oczyszczonych. Dlatego też, systematycznie prowadzona analiza osadu czynnego może pomóc w ustaleniu przyczyny występowania piany w komorach napowietrzania czy też występowania kożucha na powierzchni osadnika wtórnego. Podstawowymi parametrami, które technolog w większości

oczyszczalni ścieków może na bieżąco kontrolować są: stężenie, temperatura, indeks osadu czynnego i obecność w nim bakterii nitkowatych. Wg Kocwy-Haluch i Woźniakiewicz (Kocwa-Haluch i.in. 2011) najczęstszymi spotykanymi mikroorganizmami nitkowatymi w osadzie czynnym są: Nocardio-podobne promieniowce, *Beggiatoa spp., Haliscomenobacter hydrossis, Leucothrix sp., Microthrix parvicella, Nostocoida limicola, Sphaerotilus sp., Thiothrix sp.* oraz nieokreślone do tej pory typy morfologiczne bakterii oznaczone numerami: *Typ 0041, Typ 0092, Typ 021N, Typ 0581, Typ 0675, Typ 0803, Typ 0961, Typ 1701, Typ 1851, Typ 1863.* Identyfikacja tych bakterii metodą klasyczną nie jest trudna i wymaga jedynie od osoby analizującej dogłębnej analizy klucza wg Eikelboom'a.

Z przeglądu literatury (Traczewska 1997, Bayo i in. 2006) wynika, że na zdolności sedymentacyjne osadu czynnego ma wpływ temperatura powietrza, jakość ścieków dopływających, parametry technologiczne reaktora biologicznego stosowanie koagulantów chemicznych do strącania fosforu jak i obecność bakterii nitkowatych. Ze względu, na ilość zmiennych objaśniających, występujące między nimi interakcje i silnie nieliniowe zależności, wykonanie modelu deterministycznego o zadawalających zdolnościach predykcyjnych jest bardzo skomplikowane, a nawet mało realne. Mając na względzie powyższe uwagi, do prognozy opadalności osadu stosowano wielokrotnie metody czarnej skrzynki (Lou i in. 2012). Jednakże, wada tych modeli polega na tym, że nie można jednoznacznie ustalić wpływu poszczególnych zmiennych objaśniających na rozpatrywaną zmienną zależną, a także wymagają one implementacji złożonych algorytmów numerycznych co stanowi istotne ograniczenia na etapie eksploatacji oczyszczalni.

Mając na względzie powyższe uwagi, celowe jest opracowanie deterministycznego modelu matematycznego do kontroli procesu sedymentacji osadu. W niniejszej publikacji przedstawiono możliwość wykorzystania modelu regresji logistycznej do oceny jego opadalności w oparciu o wyniki składu mikrobiologicznego (bakterii nitkowatych) i parametrów komór osadu czynnego.

2. Obiekt i materiał badań

Obiektem prowadzonych analiz jest oczyszczalnia ścieków mechaniczno– biologiczno-chemiczna zlokalizowana na terenie gminy Sitkówka – Nowiny, do której doprowadzane są ścieki komunalne i przemysłowe z rozdzielczego sytemu kanalizacji miasta Kielce, gminy Sitkówka – Nowiny i części gminy Masłów. Nominalna przepustowość oczyszczalni wynosi 72000 m^3/d przy obciążeniu 275 000 RLM. Ścieki dopływające do oczyszczalni są podczyszczane mechanicznie na kratach schodkowych i piaskownikach napowietrzanych z wydzielonym usuwaniem tłuszczów. W następnej kolejności ścieki tłoczone są do czterech osadników wstępnych, z których osad wstępny trafia do pompowni osadu wtórnego. Po części mechanicznej oczyszczalni ścieki przepływają do części biologicznej. W komorach denitryfikacji wstępnej zachodzi częściowe usuwanie związków azotu ze ścieków. Następnie ścieki kierowane są do komór defosfatacji, gdzie ma miejsce usuwanie związków fosforu metodami chemicznymi i biologicznymi. Ścieki wraz z osadem czynnym przepływają do czterech osadników wtórnych, skąd po sklarowaniu odpływają do odbiornika – rzeki Bobrzy.

W ramach monitoringu ciągłego prowadzonego przez przedsiębiorstwo *Wodociągi Kieleckie Sp. z o.o.* na terenie oczyszczalni ścieków *Sitkówka - Nowiny* prowadzone są od 2012 roku dobowe pomiary parametrów osadu czynnego (stężenie tlenu rozpuszczonego, temperatura, pH i stężenie osadu). Ponadto, od 2012 roku badana jest również biocenoza osadu czynnego obejmująca m.in. identyfikację organizmów nitkowatych.

3.Metodyka

Do oceny wpływu parametrów technologicznych osadu w KOC i bakterii nitkowatych na zdolności sedymentacyjne osadu zastosowano model regresji logistycznej. Model ten (McFadden1973) jest najczęściej stosowaną metodą przy analizie danych binarnych, bowiem może opisywać wartości prawdopodobieństwa wystąpienia bądź niewystąpienia zdarzenia i przyjmuje wartości w zakresie 0 ÷ 1. Model logitowy jest powszechnie wykorzystywany w naukach ekonomicznych, społecznych i medycznych oraz znajduje zastosowanie w inżynierii rzecznej, geo-

technice, geomorfologii i mikrobiologii (Pradhan 2009, Ingelmo i in., Ayalew i in. 2005, Łomotowski i in. 2010).

Model regresji logistycznej jest szczególnym przypadkiem uogólnionego modelu liniowego, który można zapisać równaniem postaci:

$$p = P(Y|X_1 = x_1, X_2 = x_2, ...X_j = x_j) = \frac{\exp\left(\beta_0 + \sum_{i=1}^{j} \beta_i \cdot x_i\right)}{1 + \exp\left(\beta_0 + \sum_{i=1}^{j} \beta_i \cdot x_i\right)} \quad (1)$$

gdzie:
β_0 – wyraz wolny, β_1, β_2,… β_j – współczynniki regresji,
x_j - zmienne zależne, do których należy: temperatura, pH stężenie osadu czynnego, stężenie tlenu w komorze nitryfikacji oraz obecność zidentyfikowanych organizmów nitkowatych (*Microthrix parvicella, Thiothrix sp., Beggiatoa sp., Sphaerotilus natans i Nostocoida sp.).*

Zaletą regresji logistycznej jest możliwość interpretacji parametrów exp(β_i) i do tego celu wykorzystuje się pojęcie tzw. szansy, która jest definiowana jako iloraz prawdopodobieństwa wystąpienia zdarzenia (p) i prawdopodobieństwa jego nie pojawienia się (1 – p). Z kolei wpływ przyrostu zmiennych niezależnych o wartość Δx_i (i = 1, 2, …, j) na szansę wystąpienia zjawiska można obliczyć wyznaczając tzw. iloraz szans (OR), opisany zależnością:

$$OR = \exp\left(\sum_{i=1}^{m} \beta_i \cdot \Delta x_i\right) \quad (2)$$

Jeżeli x_i (i = 1, 2, ...,k) jest zmienną zero-jedynkową, to exp(β_i) jest równy ilorazowi szans (OR) dla grupy, gdzie x_i = 1 oraz grupy, w której x_i = 0, przy pozostałych zmiennych jednakowych.

Jakość modelu, tj. dopasowanie wyników pomiarów do obliczeń w modelu regresji logistycznej określono przy wykorzystaniu współczynników: R^2 McFaddena, R^2 Cox – Snell, R^2 Nagelkerke (Harrell 2001). Poza powyższym dopasowaniem na podstawie czułości (SENS), swoistości (SPEC) i błędu zliczeniowego (R_z^2) oceniono zdolność predykcyjną modelu logitowego (trafność prognoz).

W powyższych analizach kryterium oceny wpływu bakterii nitkowatych oraz parametrów działania reaktora biologicznego stanowiła wartość objętościowego indeksu osadu (IO) równa IO_{gr} = 150 ml/g (Bayo i in.

2006, Martinez i in. 2006). Gdy pomierzona wartość IO była większa od IO_g to przypisywano jej wartość równą 1, w przeciwnym wypadku 0.

W celu identyfikacji bakterii nitkowatych zastosowano metodę zaproponowaną przez Eikelboom'a (Fiałkowka i in. 2010), która opiera się na możliwych do zaobserwowania cechach morfologicznych oraz interpretacji wyników barwienia tych bakterii metodą Gramma i Neissera. Zgodnie z klasyfikacją Eikelboom'a bakterie te można podzielić na dominujące i podporządkowane. Obecnie są dostępne metody molekularne pozwalające na ilościową i jakościową identyfikację bakterii nitkowatych, jednakże koszt ich wykonania jest bardzo wysoki. Ponadto, ilościowa ocena zagęszczenia poszczególnych bakterii nitkowatych metodą klasyczną jest trudnym zadaniem, ponieważ w osadzie może występować kilka typów bakterii w porównywalnych ilościach, szczególnie w osadach do których dopływają ścieki przemysłowe. Wówczas w tych osadach występuje kilka typów mikroorganizmów nitkowatych, które można uznać za dominujące (Fiałkowka i in. 2010). W związku z powyższym, wybór bakterii dominujących jest często subiektywną oceną badacza, dlatego też w omawianym modelu do oceny zdolności sedymentacyjnych osadu nie wyróżniano bakterii pod względem dominacji i wszystkie zidentyfikowane bakterie zostały uwzględnione. Uwzględnienie wszystkich scharakteryzowanych bakterii poprzez możliwie dokładne przeprowadzenie obserwacji mikroskopowych dostarcza ważnych danych o zmianach w populacji mikroorganizmów w przypadku zmieniających się warunków w komorze osadu czynnego.

4.Wyniki i dyskusja

Na podstawie wykonanych analiz można stwierdzić, że w rozpatrywanym okresie objętościowy indeks osadu zmieniał się w zakresie 120 ÷ 250 ml/g, a średnia wartość IO była równa 186 ml/g. W związku z powyższym można zaobserwować, że w rozważanym okresie miało miejsce pogorszenie zdolności sedymentacyjnych osadu w komorach (KOC) co może wskazywać również na zjawisko puchnięcia osadu.

Analiza wyników pomiarów wykazała, że w około 50% przypadków wartość IO nie przekraczała IO = 150 ml/g. Ponadto, z wykonanych pomiarów wartości parametrów technologicznych wynika, że temperatu-

ra, pH i stężenie osadu czynnego oraz zawartość tlenu w komorze nitryfikacji zmieniały się w zakresach oraz 11,0 ÷ 23,9ºC; 7,0 ÷ 7,8 oraz 1,19 ÷ 5,89 kg/m^3 i 1,16 ÷ 5,12 mg/dm^3.

Z przeprowadzonych badań mikrobiologicznych pobranych próbek z KOC ustalono, że w analizowanym okresie zidentyfikowano 5 organizmów nitkowatych tj. *Microthrix parvicella, Thiothrix sp., Beggiatoa sp., Sphaerotilus natans i Nostocoida sp.*. Nie stwierdzono także równoczesnego występowania wszystkich rozpatrywanych bakterii nitkowatych. Wykonane analizy mikroskopowe prób wykazały natomiast równoczesną obecność bakterii *Thiothrix sp., Sphaerotilus natans i Microthrix parvicella i Beggiatoa sp.* Czynnikiem sprzyjającym rozwojowi tych czterech bakterii jest osad zagniwający o niskim stężeniu tlenu. Z analizy badań wynika również iż organizmy *Nostocoida sp.* i *Microthrix parvicella* pojawiały się równocześnie oraz samodzielnie z bakteriami *Thiothrix sp.* i *Sphaerotilus natans.* Może się to wiązać z różnymi niszami ekologicznymi tych bakterii. *Nostocoida sp.* i *Microthrix parvicella* mogą charakteryzować się szerszym zakresem tolerancji ekologicznej na oddziałujące czynniki w komorze osadu czynnego. Ponadto, na podstawie wyników pomiarów ustalono, że w rozpatrywanym okresie najczęściej w osadzie czynnym znajdowały się bakterie *Microthrix parvicella* i *Thiotrix sp.,* a znacznie rzadziej pojawiały się bakterie *Sphaerotilus natans* i *Nostocoida sp.* Zaledwie w 25% badanych próbek zauważono obecność bakterii *Beggiatoa sp.*

W oparciu o powyższe wyniki badań opracowano następujący model regresji logistycznej do oceny wpływu poszczególnych grup bakterii nitkowatych i parametrów działania komór osadu czynnego na objętościowy indeks osadu:

$$p = \frac{\exp\left(1{,}48 \cdot N_{Th} + 5{,}28 \cdot N_{Sph} + 2{,}55 \cdot N_{Begg} + 3{,}49 \cdot N_{Nost} + 0{,}30 \cdot N_{Micr} - 0{,}66 \cdot T_{os} - 4{,}28 \cdot s_{os} + 22{,}94\right)}{1 + \exp\left(1{,}48 \cdot N_{Th} + 5{,}28 \cdot N_{Sph} + 2{,}55 \cdot N_{Begg} + 3{,}49 \cdot N_{Nost} + 0{,}30 \cdot N_{Micr} - 0{,}66 \cdot T_{os} - 4{,}28 \cdot s_{os} + 22{,}94\right)} \quad (3)$$

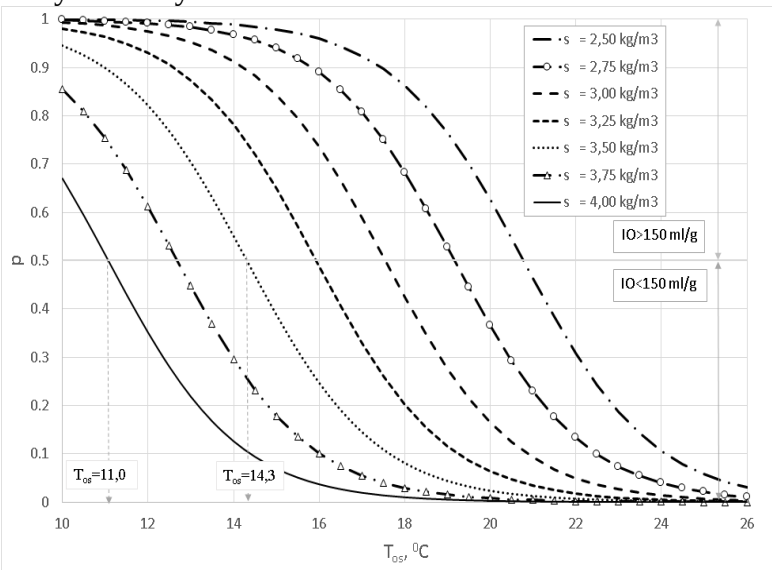
gdzie:

N_{Th}, N_{Sph}, N_{Begg}, N_{Nost}, N_{Micr} – zmienne o charakterze binarnym oznaczające obecność/brak gatunków bakterii nitkowatych *Thiothrix sp., Sphaerotilus natans, Beggiatoa sp., Nostocoida sp., Microthrix parvicella* w osadzie czynnym,

T_{os} – temperatura osadu

s_{os} –stężenie osadu

Na podstawie wykonanych obliczeń stwierdzono, że na 39 przypadków gdy IO < 150 ml/g model poprawnie zakwalifikował 38 co wskazuje wyznaczona wartość SENS = 0,968; natomiast na 41 zdarzeń gdy IO > IO_g model regresji logistycznej właściwie zakwalifikował 35 zdarzenia o czym świadczy wartość SPEC = 0,842. Ponadto, w oparciu o wartość błędu zliczeniowego (R_z^2) można stwierdzić, że na rozpatrywane 73 przypadków model poprawnie przyporządkował 80 zdarzeń. Przedstawiony wzór (3) stanowi przykład prostej zależności regresyjnej umożliwiającej identyfikację wartości IO jak i sporządzenie różnorodnych krzywych logistycznych przydatnych do oceny sedymentacji osadu (puchnięcie osadu czynnego spowodowane rozwojem mikroorganizmów nitkowatych). Przykładem wykorzystania wzoru 3 są opracowane krzywe zamieszczone na rys. 1 i 2 opisujące zmienność $p = f(x_i)$ w zależności od temperatury, stężenia osadu czynnego i obecności organizmów nitkowatych zidentyfikowanych w KOC.



Rys. 1. Prawdopodobieństwo (p) przewyższenia IO_g w zależności od temperatury (T_{os}) i stężenia osadu (s_{os}) w przypadku gdy w osadzie czynnym zidentyfikowano bakterie *Thiothrix sp.*

Fig. 1. Probability of exceeding the SVI_g depending on the temperature (T_{os}) and the sludge concentration (s_{os}) in the case where the sludge has been identfied in bacteria *Thiotrix sp.*

Przykładowo (rys. 1), jeśli w komorze osadu czynnego stężenie i temperatura osadu spełniają następujące warunki: s_{os} = 3,50 kg/m^3 i T_{os} <14,3^{0}C oraz zidentyfikowano bakterie *Thiotrix sp.* to prawdopodobieństwo (p) przewyższenia wartości granicznej IO_{gr} jest większe od 0,5; w praktyce oznacza, to że prawdopodobna wartość objętościowego indeksu osadu przekroczy 150 ml/g.

Na podstawie wyznaczonej krzywej (rys. 1) ustalono, że zmiana stężenia osadu ma istotny wpływ na wartość p określoną równaniem (3). Przy wyższym stężeniu osadu (s_{os} = 4,00 kg/m^3) objętościowy indeks osadu przekroczy wartość graniczną gdy temperatura osadu będzie niższa od 11,0 ^{0}C (rys. 1).

W celu ustalenia, który z gatunków bakterii nitkowatych ma największe znaczenie na pogorszenie zdolności sedymentacyjnych osadu czynnego wyznaczono ilorazy szans (tab. 1) ze wzoru (2).

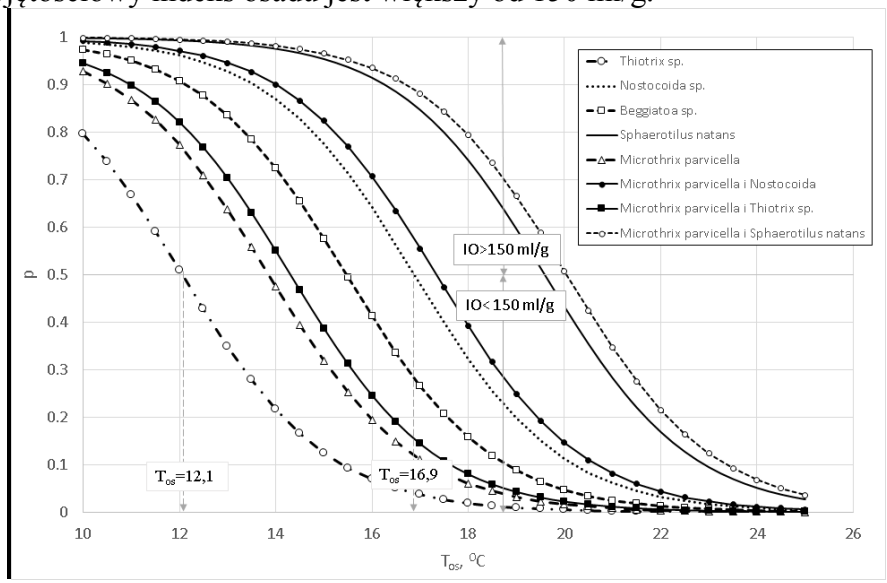
Tab. 1. Wartości ilorazów szans (OR) dla poszczególnych gatunków bakterii nitkowatych
Tab. 1. The values of odds ratios (OR) for individual species of filamentous bacteria

Gatunek bakterii nitkowatych	OR
Microthrix parvicella	1,35
Thiothrix sp.	4,42
Beggiatoa sp.	12,81
Nostocoida sp.	32,69
Sphaerotilus natans	195,78

W oparciu o dane zamieszczone w tab. 1 ustalono, że decydujący wpływ na przekroczenie wartości IO_{gr} ma gatunek *Sphaerotilus natans* o czym świadczy wartość OR = 195,78. Mniejszą rolę odgrywają bakterie *Nostocoida sp*., dla których OR = 32,69. Z kolei, najmniejsze znacznie mają bakterie *Microthrix parvicella* (OR = 1,35).

W celu wizualizacji wyników obliczeń zamieszczonych w tab. 1., na rys. 2 przedstawiono przykładowe krzywe logistyczne sporządzone dla średniej wartości stężenia (s_{os} = 3,57 kg/m^3) i temperatury osadu czynnego (T_{os} = 10,0 ÷ 25,0ºC) obrazujące wpływ pojedynczych i równocześnie kilku gatunków bakterii nitkowatych na prawdopodobieństwo przewyższenia objętościowego indeksu osadu IO = 150 ml/g.

W przypadku gdy w osadzie czynnym o stężeniu s_{os} = 3,57 kg/m^3 i temperaturze $T_{os} \geq 16{,}9^0$C (rys. 2) zidentyfikowano jedynie bakterie *Microthrix parvicella* to prawdopodobieństwo (p) przewyższenia granicznej wartości IO_g jest niższe niż 0,5 co oznacza, że IO < 150 ml/g. Gdy w tych samych warunkach temperatury i stężenia osadu stwierdzono obecność zarówno bakterii *Microthrix parvicella* jak i *Nostocoida sp.* to objętościowy indeks osadu jest większy od 150 ml/g.



Rys. 2. Prawdopodobieństwo przewyższenia IO_g w zależności od temperatury osadu czynnego i różnych gatunków bakterii nitkowatych dla stężenia osadu 3,57 kg/m^3

Fig. 2. The probability of excess sludge volume index depending on the temperature sludge, and various species of filamentous bacteria sludge concentration to 3.57 kg /m^3

Na podstawie niniejszych analiz można stwierdzić, że model regresji logistycznej można zastosować do oceny wpływu zarówno parametrów technologicznych osadu czynnego jak i bakterii nitkowatych na zdolności sedymentacyjne osadu. Model ten stanowi proste narzędzie dlatego też celowe są dalsze analizy mające na celu jego weryfikację w innych oczyszczalniach ścieków.

5. Podsumowanie

Trudności wynikające ze złej sedymentacji osadu stanowią istotny problem ponad 90% oczyszczalni pracujących w technologii osadu czynnego. Z wykonanych badań wynika, że występowanie tego zjawiska może wynikać z nie odpowiedniej eksploatacji obiektów, niepoprawnego ich wykonania lub nadmiernego rozwoju bakterii nitkowatych. Jednakże, ze względu na złożony charakter tych zjawisk dotychczas nie opracowano deterministycznego modelu matematycznego umożliwiającego opisanie wpływu ujętych wyżej czynników na zdolności sedymentacyjne osadu czynnego.

Wykonane analizy wykazały, że do oceny wpływu występowania poszczególnych bakterii nitkowatych i parametrów technologicznych osadu czynnego (temperatura i stężenie) na jego opadalność można zastosować model regresji logistycznej. Uzyskana w pracy zależność regrsyjna stanowi użyteczne narzędzie do oceny i diagnozowania zdolności sedymentacyjnych osadu czynnego. Zastosowanie tego modelu daje tym samym możliwość ograniczenia rozwoju mikroorganizmów nitkowatych poprzez sterowanie parametrami działania komór osadu czynnego, które mają istotny wpływ na przebieg procesu oczyszczania ścieków. Ponadto, należy podkreślić, że przedstawiony w publikacji model logitowy nie wymaga implementacji złożonych algorytmów numerycznych na etapie jego stosowania przez co może być stosowany przez technologa podczas eksploatacji oczyszczalni ścieków.

Wykonane analizy wykazały, że wzrost stężenia i temperatury osadu czynnego prowadzi do zwiększenia się objętościowego indeksu osadu. Ponadto, z przeprowadzonych obliczeń w oparciu o uzyskany model logitowy można stwierdzić, że największy wpływ na wzrost objętościowego indeksu osadu ma bakteria *Sphaerotilus natans* na co wskazuje określony iloraz szans równy OR = 195,78. Najmniejszy wpływ na prawdopodobieństwo przewyższenia objętościowego indeksu osadu IO = 150 mg/dm^3 ma natomiast bakteria *Microthrix parvicella* (w tym przypadku iloraz szans wynosi zaledwie OR = 1,35).

Spis literatury

1. Bezak-Mazur, E., Stoińska, R.(2015). Ocena jakości procesu defosfatacji ścieków na podstawie analizy specjacyjnej fosforu oraz identyfikacji bakterii nitkowatych. *Technologia Wody, Nr.6(44),* str.100-103.

2. Fiałkowska, E., Fyda, J.,Pajdak-Stós, A., Wiąckowski K., (2010*) Osad czynny. Biologia i analiza mikroskopowa*. Wyd. Seidel- Przywecki.
3. Ingelmo, F., Molina, M.J., de Paz, J.M., and Visconti, F., (2011). Soil saturated hydraulic conductivity assessment from expert evaluation of field characteristics using an ordered logistic regression model. *Soil & Tillage Research, Vol. 115–116*, pp. 27–38.
4. Kocwa-Haluch, R., Woźniakiewicz, T.(2011) Analiza mikroskopowa osadu czynnego i jej rola w kontroli procesu technologicznego oczyszczania ścieków, *Czasopismo Techniczne:Środowisko,* Wyd. Politechnika Krakowska, 6(108),141-162.
5. Lou I., Zhao, Y. (2012). Sludge Bulking Prediction Using Principle Component Regression and Artificial Neural Network. *Mathematical Problems in Engineering*. *Vol. 2012*, pp. 1 – 17.
6. Łomotowski, J., Dańczuk, M. (2010). Application of the microwave energy to the hygienization of sewage sludge. *EPE Journal, Vol. 36*, pp. 77-85.
7. McFadden, D. (1973) Conditional logit analysis of qualitative choice behavior. In: Frontiers in Econometrics (Edited by P. Zarembka). *New York: Academic Press,Vol. 4*, pp. 105-142.
8. Pradhan, B. (2009). Flood susceptible mapping and risk area delineation using logistic regression, GIS and remote sensing. *Journal of Spatial Hydrology, Vol. 9*, pp. 1 -18.
9. Traczewska, T. (1997). Biotyczne i abiotyczne uwarunkowania pęcznienia osadu czynnego, *Ochrona środowiska*,2, ss. 29 – 32.

Evaluation of the impact of operational parameters and particular filamentous bacteria on activated sludge volume index – a case study

Abstract

Sludge sedimentation depends on various factors like: air temperature, quality of wastewater (BOD), characteristics of a bioreactor (sludge age, oxygen concentration in nitrification chamber, recirculation rate, concentration of sludge in a bioreactor), dosage of coagulants for phosphorus removal and a presence of filamentous bacteria. However, still there is a lack of a mathematical model that would established the dependency between all these inputs, because of their number, and sludge sedimentation. In the presented study, such model is proposed, moreover its structure allows for a direct interpretation of its parameters, making it especially useful for operators of treatment plants.

The article presents the application of the logistic regression for the estimation of sludge sedimentation potential, using the characteristic of the sludge (concentration and temperature) in a respect of the presence of filamentous bacteria. The sludge deterioration was measured using a threshold a value of the Sludge Volume Index (SVI = 150 mg/dm^3). Results suggests that *Sphaerotilus natans* and *Nostocoida sp*. bacteria are the most noticeable factor for the sludge deterioration and the sediment potential.

Słowa kluczowe: bakterie nitkowate, objętościowy indeks osadu, regresja logistyczna
Keywords: filamentous bacteria, sludge volume index, logistic regression

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 492–505

Czynniki mikrobiologiczne na pokładzie lekkich samolotów pasażerskich

Agata Stobnicka, Rafał Górny, Małgorzata Gołofit-Szymczak, Marcin Cyprowski, Anna Ławniczek-Wałczyk
Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy

1. Wprowadzenie

Transport lotniczy, w tym podróże lekkimi samolotami pasażerskimi, coraz bardziej zyskuje na popularności. Wygoda, szybkość oraz bezpieczeństwo sprawiają, że podróżni chętnie przemieszczają się tym środkiem transportu także na mniejsze odległości. Z uwagi na fakt, że człowiek może przebywać, bez wyraźnych, negatywnych skutków dla stanu psychofizycznego na wysokościach do 4000 – 4500m, w lekkich samolotach, zwanych także „powietrznymi taksówkami", o pułapie nie większym niż 4,5km stosowane są tzw. kabiny otwarte, czyli takie, w których następuje swobodna wymiana powietrza z otoczeniem.

Powietrze atmosferyczne do wysokości 1500m charakteryzuje znaczna ilość materiału biologicznego w postaci bioaerozoli zawierających zarodniki grzybów, pyłki roślin, bakterie, fragmenty owadów, roślin oraz cząstki gleby. Ocenia się, że na większych wysokościach stężenie bioaerozoli ulega redukcji z uwagi na działanie promieniowania UV, niskiej temperatury i niższej wilgotności (Commitee on Air Quality in Passenger Cabins of Commercial Aircraft, 2002). W piśmiennictwie przedmiotu brak jest danych dotyczących charakterystyki czynników mikrobiologicznych występujących na pokładzie lekkich samolotów pasażerskich, stąd też celem pracy była ilościowa i jakościowa ocena zanieczyszczenia mikrobiologicznego powietrza w lekkich samolotach pasażerskich wyposażonych w kabiny typu otwartego oraz w śmigłowcach.

2. Metodyka badań

2.1. Pobieranie próbek bioaerozoli

Badania zostały przeprowadzone w okresie wiosennym (marzec – kwiecień) w kabinach 10 statków powietrznych: 8 dwusilnikowych lekkich samolotów pasażerskich (Beechcraft Duke, Beechcraft Baron, Cesna 177, Beechcraft Muskateer, Beechcraft C90A, Aviat A1 Husky, Piper 44 Seminal, Socata TB9 Tampico) i 2 śmigłowców (Robinson R44: Raven 2 I i Raven 2 II), w trakcie postoju na jednym z lotnisk krajowych. Samoloty były przeznaczone do przewozu ludzi na trasach krajowych i mieściły od 4 do 20 osób. Pomiary przeprowadzono w ciągu dwóch godzin od wylądowania. Równocześnie z próbkami aspirowanymi w kabinach, pobierano próbki powietrza zewnętrznego (tzw. tło zewnętrzne) w celu oceny stopnia migracji atmosferycznych zanieczyszczeń mikrobiologicznych do wnętrza badanych obiektów.

Pobieranie próbek powietrza przeprowadzone zostało stacjonarnie, metodą wolumetryczną zgodnie z normą PN-EN 13098 „Powietrze na stanowiskach pracy – Wytyczne dotyczące pomiaru mikroorganizmów i endotoksyn zawieszonych w powietrzu”. Próbki powietrza pobierano impaktorem MAS (model 100, Merck, Darmstadt, Niemcy). Każdorazowo przed pomiarem głowica impaktora poddawana była czyszczeniu i dezynfekcji polegającej na myciu alkoholem izopropylowym w myjce ultradźwiękowej (model Sonic 5, Polsonic, Warszawa). Każdorazowo impaktor ustawiano na badanym stanowisku pomiarowym na wysokości strefy oddechowej człowieka. Prędkość przepływu strugi powietrza podczas pobierania próbki wynosiła każdorazowo 100L/min. W badaniach aerozolu bakteryjnego i grzybowego zastosowano 1-minutowy czas aspiracji próbki. Powierzchnię wychwytu w impaktorze stanowiła standardowa szalka Petriego o średnicy 90mm wypełniona odpowiednim podłożem mikrobiologicznym: tj. agarem tryptozowo-sojowym (Trypcase Soy Agar - TSA, bioMérieux, Marcy l’Etoile, Francja) z 5% dodatkiem odwłóknionej krwi baraniej dla bakterii oraz agarem słodowym (Malt Extract Agar; Merck) dla grzybów. Warunki inkubacji pobranych próbek przedstawiały się następująco: dla bakterii - 1 dzień (37ºC) + 3 dni (22ºC) + 3 dni (4ºC), a dla grzybów - 4 dni (30ºC) + 4 dni (22ºC). Wszystkie próbki inkubowano w warunkach tlenowych. Przedłu-

żona inkubacja próbek w kierunku bakterii miała na celu umożliwienie wzrostu szczepom wolno rosnącym w niższym zakresie temperatur (Dutkiewicz 1978, Macher 1999, Jensen & Schafer 1998).

Po inkubacji, zliczeniu kolonii oraz uwzględnieniu objętości próbki wyznaczano stężenie mikroorganizmów w jednostkach tworzących kolonie w $1m^3$ powietrza [jtk/m^3].

2.2. Identyfikacja wyizolowanych mikroorganizmów

Po wyznaczeniu stężeń mikroorganizmów przeprowadzono ich jakościową identyfikację w oparciu o analizę makroskopową i mikroskopową cech morfologicznych kolonii, uzupełnioną w przypadku bakterii i drożdży o analizę ich cech biochemicznych (Holt i in. 1994). W analizie cech biochemicznych bakterii wykorzystano – połączone z komputerowym systemem analizy APIweb (bioMerieux SA)– szeregi biochemiczne API (analytical profile index) (Staph, Strep, Coryne, CHB+CH, E, NE, NH, A, Campy) pozwalające na ocenę zdolności bakterii do enzymatycznego rozkładu organicznych substratów. Wyniki reakcji biochemicznych testów API, skojarzone z wynikami analizy makro- i mikroskopowej oraz analizy cech fizjologicznych, posłużyły do ostatecznej identyfikacji badanych szczepów. Jakościową analizę grzybów przeprowadzono z wykorzystaniem kluczy do oznaczania grzybów pleśniowych i drożdży (Barnet & Payne 1986, Domsch i in. 1995, Fischer & Cook 1998, Pitt 2000, Klich 2002, Samson i in. 2004, Krzyściak i in. 2011, St-Germain & Summerbell 2011). Do identyfikacji cech biochemicznych drożdży wykorzystano test API C AUX (bioMerieux SA).

2.3. Pomiary wilgotności względnej i temperatury

Na każdym z wyznaczonych stanowisk pomiarowych wykonano pomiar wilgotności względnej i temperatury powietrza posługując się w tym celu termohigrometrem (model Omniport 20, prod. E+E Electronic GmbH, Austria).

2.4. Analiza statystyczna

Uzyskane dane pomiarowe opracowano statystycznie w oparciu o test Kruskala-Wallis'a oraz analizę korelacji Spearman'a z wykorzystaniem pakietu „STATISTICA data analysis software

system", wersja 7.1. (StatSoft, Inc., Tulsa, OK, 2006), przyjmując za znamienne statystycznie wartości $p<0,05$.

3. Wyniki i dyskusja

Średnie stężenia aerozoli bakteryjnego i grzybowego na pokładach badanych samolotów przedstawiono w tabeli 2. Najwyższe stężenie bakterii odnotowano w śmigłowcu Robinson R44 Raven 2 I (175 jtk/m^3), natomiast najwyższe stężenie grzybów w samolocie Socata TB9 Tampico (385 jtk/m^3). Test Kruskala-Wallis'a nie wykazał statystycznie istotnych różnic w poziomach stężeń mikroorganizmów w powietrzu pomiędzy badanymi statkami powietrznymi oraz pomiędzy nimi, a stężeniami drobnoustrojów w próbkach tła zewnętrznego ($p>0,05$).

Tabela 1. Stężenia bakterii i grzybów [jtk/m^3] (mediana i zakresy) w kabinach statków powietrznych i w tle zewnętrznym, zmierzone za pomocą impaktora MAS100.
Table 2. Bacteria and fungi concentration [CFU/m^3] (median value and range) in the studied aircrafts and in the background, measured using MAS100 impactor.

Badany obiekt	**Stężenie bakterii**		**Stężenie grzybów**	
	mediana	zakres	mediana	zakres
Beechcraft Duke	80	80-80	360	350-370
Beechcraft Baron	120	110-130	325	240-410
Cesna177	45	20-70	105	80-130
Beechcraft Muskateer	35	20-50	80	50-110
Beechcraft C90A	70	50-90	70	50-90
Aviat A1 Husky	155	60-250	70	50-90
Piper 44 Seminal	80	70-90	75	60-90
Socata TB9 Tampico	95	90-100	385	350-420
Robinson R44 Raven 2 I	175	170-180	95	90-100
Robinson R44 Raven 2 II	130	70-190	215	170-260
Tło	35	20-50	65	60-70

Interpretacja wyników badań ilościowych bioaerozoli na pokładach badanych samolotów jest utrudniona z uwagi na brak powszechnie uznanych wartości normatywnych lub referencyjnych. Oznaczenie stopnia mikrobiologicznego zanieczyszczenia powietrza wyrażonego liczbą jedno-

stek tworzących kolonie (jtk) w $1m^3$ powietrza, stosowane jest obecnie jako najlepsza i najczęściej używana miara określająca narażenie na szkodliwe czynniki biologiczne. W ocenie higienicznej badanych obiektów wykorzystano propozycje dopuszczalnych stężeń mikroorganizmów w powietrzu pomieszczeń mieszkalnych, tj. w środowisku, w którym człowiek spędza większość swego czasu w ciągu życia, zaproponowane przez Zespół Ekspertów ds. Czynników Biologicznych (ZECB) Międzyresortowej Komisji ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy. Propozycje te określają m.in. wartości dopuszczalne stężeń mikroorganizmów w powietrzu w oparciu o wyniki pomiarów wolumetrycznych bioaerozoli (Augustyńska & Pośniak 2014). W odniesieniu do powietrza zewnętrznego, w ocenie ilościowej czynników mikrobiologicznych w 2011 r. ZECB przyjął założenie, że stężenie poszczególnych składników bioaerozolu w powietrzu atmosferycznym nie powinno przekraczać wartości dopuszczalnych zaproponowanych dla powietrza w pomieszczeniach (Górny i in. 2011). Zgodnie z zalecanymi wartościami referencyjnymi na stanowiskach pomiarowych zarówno w badanych obiektach, jak i w tle nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych stężeń mikroorganizmów w powietrzu.

Wszystkie pobrane próbki powietrza poddano również analizie jakościowej. Biorąc pod uwagę zróżnicowanie mikrobiologiczne badanych bioaerozoli obliczono udziały procentowe poszczególnych grup mikroorganizmów w stosunku do całości wyizolowanej mikrobioty. Wyniki te przedstawiono na rysunku 1. W badanych bioaerozolach dominowały grzyby oraz ziarniaki Gram-dodatnie, które stanowiły odpowiednio 31,1-83% oraz 5,6-62,2% całości mikrobioty. Kolejnymi grupami mikroorganizmów pod względem częstości izolacji były: laseczki Gram-dodatnie wytwarzające przetrwalniki (do 16,9%) i pałeczki Gram-ujemne (do 15,9%). Mezofilne promieniowce stanowiły do 4,4% całości mikrobioty.

Wyniki analizy taksonomicznej mikroorganizmów wyizolowanych z powietrza na badanych stanowiskach pomiarowych przedstawiono w tabeli 3. W analizowanych próbkach zidentyfikowano 16 gatunków bakterii należących do 8 rodzajów oraz 14 gatunków grzybów należących do 13 rodzajów. Wśród zidentyfikowanych szczepów bakterii najczęściej izolowano ziarniaki Gram-dodatnie należące do rodzajów *Staphylococcus*, *Kocuria* i *Micrococcus*. Rodzaj *Staphylococcus* reprezen-

towany był przez 4 gatunki, natomiast *Kocuria* przez 2 gatunki. Szczepy należące do powyższych rodzajów wchodzą w skład naturalnej mikrobioty człowieka, jak również powszechnie występują w środowisku zewnętrznym. Zatem ich występowanie w badanym środowisku jest naturalne. Należy jednak pamiętać, że szczepy z rodzaju *Staphylococcus* mogą być niebezpieczne dla osób z obniżoną odpornością i powodować zakażenia (m.in. wsierdzia, układu moczowego, ran).

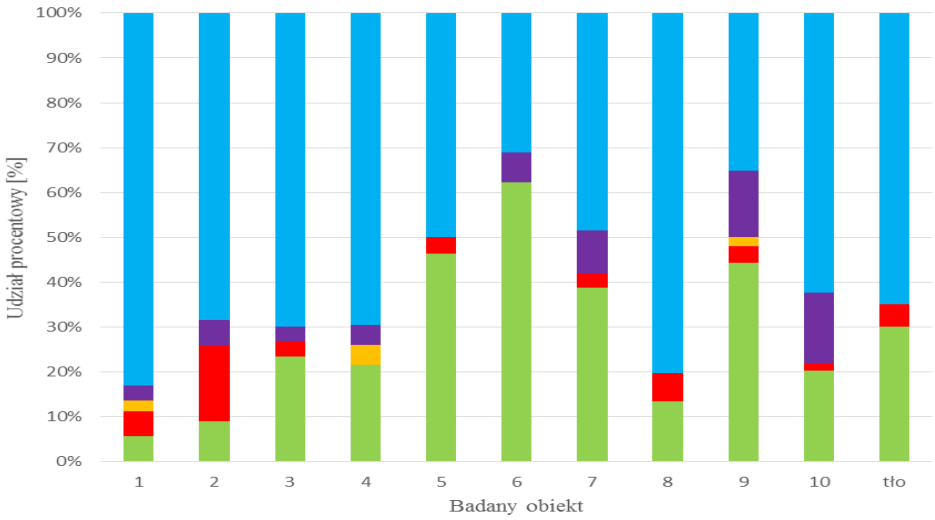
W badanych bioaerozolach stwierdzono również obecność laseczek Gram-dodatnich przetrwalnikujących reprezentowanych przez rodzaj *Bacillus*, w obrębie którego zidentyfikowano 6 gatunków, w tym *Bacillus subtilis* należący według rozporządzenia Ministra Zdrowia „w sprawie szkodliwych czynników biologicznych dla zdrowia w środowisku pracy oraz ochrony zdrowia pracowników zawodowo narażonych na te czynniki" do grupy 2. zagrożenia (tj. do czynników, które mogą wywoływać chorobę u narażonych pracowników). Enzymy proteolityczne (subtilizyna) wydzielane przez bakterie powyższego gatunku są odpowiedzialne m.in. za wywoływanie chorób o podłożu alergicznym, w tym alergicznego zapalenia pęcherzyków płucnych (AZPP). Na większości stanowisk pomiarowych stwierdzono również obecność pałeczek Gram-ujemnych z gatunku *Burkholderia cepacia*. Bakterie te występują w środowisku naturalnym w wodzie oraz glebie i wykazują długotrwałą przeżywalność w środowiskach wilgotnych. U osób z obniżoną odpornością mogą stać się przyczyną zakażeń np. układu moczowego czy wsierdzia. Na trzech stanowiskach pomiarowych (w samolotach Beechcraft: Duke, Muskateer i C90A) stwierdzono również obecność mezofilnych promieniowców z rodzaju *Streptomyces,* należącego do grupy 2. zagrożenia, który uznawany jest za jedną z głównych przyczyn AZPP oraz innych dolegliwości ze strony układu oddechowego. Bakterie te powszechnie występują w środowisku (głównie w glebie i na roślinach), więc ich obecność w badanym środowisku jest zjawiskiem naturalnym.

W samolocie Piper 44 Seminal obecne były również Gram-ujemne pałeczki *Brevundiomonas vesicularis.* Są one gatunkiem charakterystycznym dla środowiska zewnętrznego. Jednak u osób przewlekle chorych z osłabionym systemem odpornościowym mogą powodować zakażenia np. układu moczowego. Bakterie, które bytują w środowisku naturalnym mogą przedostawać się do wnętrza samolotu poprzez instala-

cję wentylacyjną, jak również mogą być przenoszone przez człowieka na powierzchni ubrań, obuwia czy bagażu.

Mikobiota na badanych stanowiskach została zdominowana przez grzyby pleśniowe. Wśród pleśni dominowały szczepy z rodzajów: *Penicillium, Phialemonium, Aureobasidium, Scopulariopsis* oraz *Aspergillus*. Zidentyfikowane rodzaje pleśni wchodzą w skład naturalnej mikobioty powietrza i w obserwowanych stężeniach nie stanowią zagrożenia dla osób z prawidłowo funkcjonującym układem odpornościowym. Niemniej jednak grzyby pleśniowe występując w powietrzu nawet w niewielkiej liczebności mogą stać się przyczyną wielu niekorzystnych skutków zdrowotnych, np. chorób o podłożu alergicznym, astmy oskrzelowej, AZPP, alergii skórnych czy podrażnień.

Obecność grzybów drożdżoidalnych stwierdzono tylko na dwóch stanowiskach pomiarowych: w samolotach: Beechcraft Baron i C90A. Wśród nich zidentyfikowano przedstawicieli 2 rodzajów: *Cryptococcus* i *Geotrichum*. Grzyby te bytują w środowisku naturalnym na roślinach i w glebie, a do wnętrza samolotu mogą zostać przeniesione na powierzchni bagażu i odzieży. W piśmiennictwie przedmiotu niewiele jest informacji dotyczących mikrobiologicznego zanieczyszczenia kabin samolotów pasażerskich. Dane, które są dostępne odnoszą się wyłącznie do powietrza w samolotach pasażerskich o pułapie powyżej 4,5km, a więc z hermetyzacją kabiny i odpowiednim dla wysokości przelotowej systemem wentylacyjno-klimatyzacyjnym. Według tychże badań stężenia aerozolu bakteryjnego w kabinie samolotu osiągały do 2290 jtk/m^3, przy czym najwyższe stężenia obserwuje w trakcie opuszczania pokładu przez pasażerów (Hocking i Hocking 2005). Wyniki otrzymane w ramach niniejszych badań dla samolotów o pułapie do 4,5 km były niższe, a wyniki pomiarów wynosiły 20-250 jtk/m^3.



Rys. 1. Udziały procentowe grup mikroorganizmów w stosunku do całości mikrobioty wyizolowanej z próbek powietrza pobranych na badanych stanowiskach pomiarowych. Kolory w kolumnach oznaczają odpowiednio: ziarniaki Gram-dodatnie, laseczki Gram-dodatnie wytwarzające przetrwalniki, mezofilne promieniowce, pałeczki Gram-ujemne, grzyby.
Fig. 1. Percentage contribution of microorganisms to the whole microbiota isolated from air samples: Gram-positive cocci, Gram-positive bacilli, mesophilic actinomycetes, Gram-negative rods, fungi.

Jak podaje McKernan i in. (2008) dominującą grupą bakterii w powietrzu na pokładzie samolotów były ziarniaki Gram-dodatnie z rodzajów *Micrococcus* (90-100% całości mikrobioty) i *Staphylococcus* (93-100%), jak również przetrwalnikujące laseczki Gram-dodatnie z rodzaju *Bacillus* (42-74%) oraz pałeczki Gram-ujemne (55-91%). Na pokładzie lekkich samolotów pasażerskich i śmigłowców dominowały grzyby (31,1-83,0%), a w następnej kolejności, podobnie jak w badaniach McKernan i in. (2008), ziarniaki Gram-dodatnie (5,6-62,2%) z rodzaju *Staphylococcus* i *Micrococcus*. Powszechność występowania bakterii z rodzaju *Staphylococcus* jako jednych z najczęściej izolowanych z powierzchni w samolotach pasażerskich, potwierdzają także badania McManus i Kelley (2005).

Tabela 3. Rodzaje i gatunki bakterii i grzybów wyizolowane z powietrza kabin samolotów.
Table 3. Bacterial and fungal genera and species isolated from the air of aircraft cabins.

Bakterie	**Badany obiekt**										
	Beechcraft Duke	Beechcraft Baron	Cesna 177	Beechcraft Muskateer	Beechcraft C90A	Aviat A1 Husky	Piper 44 Seminal	Socata TB9 Tampico	Robinson R44 Raven 2 I	Robinson R44 Raven 2 II	Tło
Ziarniaki Gram-dodatnie											
Micrococcus spp.	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
Staphylococcus spp.	×	×	×	×	×	×		×	×	×	×
Staphylococcus sciuri					×	×	×	×		×	
Staphylococcus xylosus		×	×								
Staphylococcus lentus							×			×	
Staphylococcus saprophyticus						×					
Kocuria kristinae	×	×			×	×	×		×	×	×
Kocuria rosea					×	×					×
Kocuria spp.					×						
Laseczki Gram-dodatnie											
Bacillus circulans								×			
Bacillus lentus		×	×								
Bacillus megaterium		×									
Bacillus mycoides		×							×		
Bacillus pumilus		×									
*Bacillus subtilis**					×	×	×				×
Brevibacillus spp.	×	×						×			
Paleczki Gram-ujemne											
Burkholderia cepacia		×	×	×	×	×	×			×	
Brevundiomonas vesicularis							×				
Mezofilne promieniowce											
Streptomyces spp.*	×			×	×						

Tabela 3. cd.
Table 3. cont.

Grzyby	**Badany obiekt**										
	Beechcraft Duke	Beechcraft Baron	Cesna 177	Beechcraft Muskateer	Beechcraft C90A	Aviat A1 Husky	Piper 44 Seminal	Socata TB9 Tampico	Robinson R44 Raven 2 I	Robinson R44 Raven 2 II	Tło
Grzyby pleśniowe											
Penicillium spp.	×		×	×	×	×	×	×	×	×	×
Penicicllium discolor		×									
Phialemonium spp.	×	×	×	×	×	×	×		×		
Aureobasidium spp.	×	×	×	×	×		×			×	×
Scopulariopsis spp.	×	×	×	×	×		×		×	×	
Aspergillus spp.	×	×	×		×	×	×	×	×	×	
Alternaria spp.		×				×				×	×
Botrytis cinerea						×		×			×
Acremonium strictum						×					
Acremonium spp.								×			
Aspergillus wentii				×							
Fusarium spp.	×										
Stachybotrys spp.					×						
Grzyby drożdżoidalne											
Cryptococcus albidus					×						
Geotrichum candidum		×									

*) mikroorganizmy zakwalifikowane do grupy 2. zagrożenia według rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 22.04.2005 r. (Dz. U. nr 81, poz. 716 ze zm.)

Wysokie stężenia grzybów w niniejszych badaniach były najprawdopodobniej rezultatem odmiennego typu kabiny pasażerskiej. W badaniach McKernan i in. (2008) przedmiotem badań były samoloty z hermetyzacją kabiny pasażerskiej, natomiast niniejsze badania obejmowały samoloty lekkie z kabiną otwartą, w której następuje swobodna wymiana powietrza z otoczeniem, stąd prawdopodobnie większa zawartość grzybów, które z kolei dominują w powietrzu atmosferycznym. Kolejnymi bakteriami pod względem częstości izolacji były, analogicznie jak w badanich McKernan i in. (2008), laseczki Gram-dodatnie wytwarzające przetrwalniki i pałeczki Gram-ujemne.

W przypadku grzybów na pokładzie badanych samolotów dominowały pleśnie z rodzajów *Penicillium, Aspergillus, Phialemonium, Aureobasidium* i *Scopulariopsis*. Badania McKernan i in. (2007) również potwierdzają przewagę pleśni z rodzajów *Penicillium* i *Aspergillus* w powietrzu w samolotach pasażerskich.

Na wyznaczonych stanowiskach pomiarowych mierzono temperaturę i wilgotność względną powietrza. Temperatura powietrza wahała się od 11,1°C do 15,7°C, natomiast wilgotność od 20% do 45%. Na podstawie wyników korelacji Spearman'a stwierdzono, że temperatura powietrza miała istotny wpływ na stężenie bakterii w powietrzu – wyższa temperatura determinowała większe stężenie bakterii ($r=0,5$; $p<0,05$), natomiast nie miała wpływu na stężenie grzybów ($p>0,05$). Wilgotność względna powietrza nie determinowała w sposób znaczący wielkości obserwowanych stężeń bioaerozoli ($p>0,05$). Analiza statystyczna nie wykazała istotnych różnic pomiędzy parametrami mikroklimatu w badanych samolotach i w próbce tła zewnętrznego ($p>0,05$), co jest prawdopodobnie wynikiem zastosowanego w badanych samolotach typu kabiny – tzw. kabiny otwartej.

4. Podsumowanie i wnioski

Otrzymane wyniki badań wskazują, że stężenia bakterii i grzybów w powietrzu na pokładzie samolotów były bardzo niskie. Niemniej jednak, nawet takie środowisko nie jest wolne od patogenów. Jak wskazują wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że bioaerozol w kabinach pasażerskich samolotów lekkich może zawierać potencjalnie chorobotwórcze bakterie i grzyby należące do grupy 2. zagrożenia. Bezpośredni

kontakt z tymi drobnoustrojami, szczególnie u osób z obniżoną odpornością organizmu może spowodować niekorzystne skutki zdrowotne, w postaci m.in. reakcji alergicznych. Należy jednocześnie podkreślić, iż grzyby pleśniowe występując w powietrzu nawet w niskich stężeniach mogą być przyczyną wielu niekorzystnych skutków zdrowotnych, w tym chorób o podłożu alergicznym, astmy oskrzelowej, alergicznego zapalenia pęcherzyków płucnych, alergii skórnych czy podrażnień.

Literatura

1. Augustyńska, D., Pośniak, M. (2014). *Międzyresortowa Komisja ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy - Czynniki szkodliwe w środowisku pracy - Wartości dopuszczalne*. Warszawa: CIOP PIB.
2. Barnett, J., Payne, R.W. (1986). *Yeast: Characteristic and identification.* Cambridge: Cambridge University Press.
3. Commitee on Air Qualty in Passenger Cabins of Commercial Aircraft. (2002). *The Airliner Cabin Environment and the Health of Passengers and Crew*. Washington: National Academy Press.
4. Domsch, K.H., Gams, W., Anderson, T.H. (1995) *Compendium of soil fungi*. London: Academic Press.
5. Dutkiewicz, J. (1978). Exposure to dust-borne bacteria in agriculture. I. Environmental studies. *Archives of Environmental Health*, 33, 250–259.
6. Fisher, F., Cook N.B. (1998). *Fundamentals of diagnostic mycology*. Philadelphia: WB Saunders Company.
7. Górny, R.L., Cyprowski, M., Ławniczek-Wałczyk, A., Gołofit-Szymczak, M., Zapór, L. *(2011). Biohazards In the indoor environment – a role for threshold values in exposure assessment,* Management of Indoor Air Quality – Dudzińska (ed).
8. Hocking, M.B., Hocking, D. (2005). *Air Quality in Airplane Cabins and Similar Enclosed Spaces*, Tom, Berlin: Springer-Verlag Heidelberg.
9. Holt, J.G., Krieg, N.R., Sneath, P.H.A., Stanley, J.T., Williams, S.T. (1994). *Bergey's manual of determinative bacteriology*. Baltimore: Williams and Wilkins.
10. Jensen, P.A., Schafer, M.P. (1998). *Sampling and characterization of bioaerosols. NIOSH manual of analytical methods.* Atlanta: National Institute for Occupational Safety and Health.
11. Klich, M.A. (2002). *Identification of common Aspergillus species.* Utrecht: Centraalbureau voor Schimmelcultures.

12. Krzyściak, P., Skora, M., Macura, A.B. (2011). *Atlas grzybów chorobotwórczych człowieka*. Wrocław: MedPharm.
13. Macher J. (1999). *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* [red.]: Bioaerosols: Assessment and control. ACGIH, Cincinnati.
14. McKernan, L.T., Wallingford, K.M., Hein, M.J., Burge, H., Rogers, C.A., Herrick, R. (2008). Monitoring Microbial Populations on Wide-Body Commercial Passenger Aircraft. *Annals of Occupational Hygiene, 52(2),* 139–149.
15. McKernan, L.T., Burge, H., Wallingford, K.M., Hein, M.J., Herrick, R. (2007). Evaluating fungal populations by genera/species on wide body commercial passenger aircraft and in airport terminals. *Annals of Occupational Hygiene, 51(3),* 281-291.
16. McManus, C.J., Kelley, S.T. (2005). Molecular survey of aeroplane bacterial contamination. *Journal of Applied Microbiology, 99,* 502–508.
17. Pitt, J.I. (2000). *A laboratory guide to common Penicillium species*. North Ryde: Food Science Australia.
18. Polska Norma PN-EN 13098 (2007). *Powietrze na stanowiskach pracy - Wytyczne dotyczące pomiaru zawieszonych w powietrzu mikroorganizmów i endotoksyn.* Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny.
19. Samson, R.A., Hoekstra, E.S., Frisvad, J.C. (2004). *Introduction to food- and airborne fungi*. Utrecht: Centraalbureau voor Schimmelcultures.
20. St-Germain G., Summerbell R. (2011). *Identifying filamentous fungi. A clinical laboratory handbook*. Belmont: Star.

Microbial agents on board of light passenger aircrafts

Abstract

Light passenger aircrafts, also known as „air taxis", are a fast and comfortable way of transport, which becomes more and more popular nowadays. However, there is a lack of publications regarding harmful biological agents in the cabin air of light passenger aircrafts. The aim of the study was a quantitative and qualitative evaluation of microbial contamination of cabin air in eight light passenger aircrafts with open cabin type and two helicopters.

The bioaerosol sampling was carried out with a stationary, volumetric method using MAS-100 NT impactor. The concentration of microorganisms was expressed as CFU/m^3.The highest concentration of bacteria was detected in the helicopter Robinson R44 Raven 2 I (175 CFU/m^3), while the highest concentration of fungi was detected in the plane model TB9 Socata Tampico (385 CFU/m^3). Kruskal – Wallis test did not show any statistically significant difference in the concentration of microorganisms in the air between the tested air-

crafts, and between them and the outside background.The predominant groups of microorganisms in bioaerosols were fungi and Gram-positive cocci, which constituted 31.1-83.0 % and 5.6-62.2 % of the total microbiota, respectively. Sixteen species of bacteria belonging to the 8 types and 14 species of fungi belonging to 13 genera were identified in the samples.The qualitative analysis showed the presence of bacterial and fungal saprophytic strains belonging to the 1. risk group, and species belonging to the 2. risk group (*Bacillus subtilis, Streptomyces* spp.).

Taking into account the influence of temperature and relative humidity on the concentration of bacteria and fungi in the air, it was observed that the higher temperature determined the higher concentration of bacteria, but there was no such relationship concerning fungi. Relative humidity did not significantly determine the concentration of bioaerosols.Our results indicate that the concentrations of bacteria and fungi in the cabin air were very low. However, even such an environment cannot be considered as free from pathogens. As shown by the results, the bioaerosols in the cabin air of light passenger aircrafts may contain potentially pathogenic bacteria and fungi belonging to the 2. risk group.

However, bioaerosols may contain potentially pathogenic bacteria and fungi belonging to the 2. risk group. Direct contact with the afore-mentioned microorganisms, especially in the case of people with weakened immunity systems, can cause adverse health effects, as well as allergic reactions.

Słowa kluczowe:
lekkie samoloty pasażerskie, zanieczyszczenie powietrza, bakterie, grzyby, bioaerozol

Keywords:
light passenger aircrafts, air contamination, bacteria, fungi, bioaerosol

Publikacja opracowana na podstawie wyników III etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy", finansowanego w latach 2014-2016 w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18.	Rok 2016	ISSN 1506-218X	506–517

Dynamika uwalniania azotu z nawozów o powolnym działaniu w eksperymencie laboratoryjnym

Tomasz Ciesielczuk [1], Czesława Rosik-Dulewska [2], Agnieszka Szewczyk [3], Joanna Poluszyńska [3]
[1] Uniwersytet Opolski
[2] Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN,
[3] Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych

1. Wstęp

W rolnictwie ekstensywnym, preferowane są nawozy organiczne, które działają wolno, a ponadto zwiększają pojemność wodną gleb i korzystnie wpływają na kompleks sorpcyjny. Substancja organiczna zawarta w odpadach przemysłu spożywczego może być wykorzystana jako źródło cennych biogenów w produkcji roślinnej. Selektywna zbiórka odpadów biodegradowalnych, pozwala na uzyskanie nawozu wysokiej jakości. Dotyczy to także odpadów poekstrakcyjnych (SCG) powstających po przygotowaniu napojów z ziaren kawy. Odpad SCG zawiera szeroką gamę cennych związków organicznych, w skład których wchodzą m.in. tanina, celuloza, hemiceluloza, polifenole oraz kwasy organiczne (Caetano i in. 2014, Pujol i in.2013). Tanim sposobem wykorzystania odpadów poekstrakcyjnych kawy (SCG) jest przetworzenie ich w nawóz, który mógłby znaleźć zastosowanie w uprawach organicznych regulowanych rozporządzeniem Komisji Europejskiej Nr. 354/2014 z dnia 8 kwietnia 2014 roku.

Celem badań przedstawionych w pracy było określenie tempa uwalniania jonów azotowych oraz azotu całkowitego z otoczkowanych nawozów tabletkowanych, wytworzonych w oparciu o odpady poekstrakcyjne kawy (SCG), modyfikowane dodatkiem popiołu z niskotemperaturowego termicznego przekształcania biomasy.

2. Materiał i metodyka

2.1. Materiał

Do testu wymywalności przygotowano 6 serii nawozu tabletkowanego wg metodyki dla nawozu K10 opisanej przez Ciesielczuka i in. (2015). Tabletki nawozu otoczkowano sześcioma membranami: kolagen rybi (z pęcherzy pławnych ryb) (KR), kolagen skórny (ze skóry trzody chlewnej) (KK), polialkohol winylu (PW), polioctan winylu (OW), szelak (SZ) oraz szkło wodne sodowe (SW).

4.2. Metodyka

Wszystkie badane tabletki pokryto 2 warstwami membrany mającej na celu spowalnianie wymywania składników z nawozu do roztworu glebowego. Próbę kontrolną stanowiły nawozy tabletkowane K10 bez membrany. W tak wykonanych nawozach oznaczono: zawartość substancji organicznej metodą wagową, po prażeniu w temperaturze 600°C przez 3 godziny. Wartość pH oznaczono w H_2O oraz 1M KCl dla tabletek rozdrobnionych w młynie bijakowym stosując roztwory 1:10 (v/v). Zawartość węgla organicznego, azotu Kiejdahla, wodoru i siarki oznaczono w podczerwieni za pomocą analizatora CHNS Vario Macro Cube firmy Elementar. Zawartość fosforu oznaczono metodą miareczkową.

W celu określenia stopnia uwalniania składników pokarmowych wykonano wyciągi wodne wg normy PN-EN-13266 Nawozy wolnodziałające -- Oznaczanie uwalniania składników odżywczych -- Metoda dla nawozów otoczkowanych. Wyciągi wodne analizowano po 24 godzinach, 3 dobach, 1 tygodniu eksperymentu, a następnie w odstępach tygodniowych i dwutygodniowych. Eksperyment zakończono po 118 dobach. W tak otrzymanych wyciągach oznaczano odczyn (pH), przewodność elektrolityczną właściwą (PE) metodami elektrometrycznymi, zawartość azotu całkowitego za pomocą detekcji bezdyspersyjnej absorpcji w podczerwieni (NDIR), po mineralizacji próbki w temperaturze 850°C. Zawartość jonów amonowych, azotynowych, azotanowych, oznaczono metodą chromatografii jonowej IC za pomocą wysokosprawnego chromatografu jonowego Metrohm 850 Professional IC AnCat – MCS.
Procedura prowadzenia testu była zgodna z normą PN-EN 13266: 2003.

3. Omówienie i dyskusja wyników

3.1. Charakterystyka nawozów tabletkowanych

Podstawową charakterystykę badanych tabletek nawozowych przedstawiono poniżej (Tabela 1).

Tabela 1. Charakterystyka badanych nawozów (n=3)
Table 1. Basic characteristics of the investigated fertilizers (n=3)

	K	KR	KK	PW	OW	SZ	SW
Odczyn (pH_{KCl})	7,32-7,58	7,42-7,50	7,06-7,14	7,96-7,98	7,08-7,09	7,52-7,58	10,31-10,35
Odczyn (pH_{H2O})	7,08-7,45	7,05-7,09	7,10-7,21	7,91-8,15	6,99-7,07	7,60-7,72	10,42-10,46
PE [uS/cm]	1158 (32)	1845 (28)	1213 (52)	1191 (56)	1520 (156)	1354 (57)	3690 (226)
Substancja organiczna [%]	98,5 (1,2)	92,6 (1,1)	92,5 (0,8)	92,2 (0,9)	95,5 (1,04)	91,6 (1,4)	77,5 (1,5)
$N_{Kiejd.}$ [%]	1,82	5,51	6,52	3,45	1,44	3,38	2,38
C/N	18,4	3,9	3,5	8,4	11,2	6,9	11,0
P_2O_5 [g/kg sm]	4,85 (0,12)	4,10 (0,24)	5,02 (0,31)	4,81 (0,80)	2,63 (0,32)	4,95 (0,07)	4,24 (0,46)
K_2O [g/kg sm]	15,6	11,7	9,30	14,9	8,94	14,0	13,0

Oprócz zasadniczego wypełnienia tabletki nawozowej, na charakterystykę badanego materiału wpływa także rodzaj zastosowanej membrany. W przypadku tabletek typu SW, membrana znacznie podwyższa wartość pH (do wartości powyżej 10). Pozostałe typy membran nie powodują zmiany odczynu, który jest zbliżony do obojętnego. Wartości przewodności elektrolitycznej nie były wysokie z wyjątkiem typu SW (prawie 3700uS/cm), co może mieć negatywny wpływ na wzrost roślin, a szczególnie siewek. Oznaczona w SW przewodność jest wyższa niż w nawozie tabletkowanym K12, zawierającym znaczne ilości siarczanu magnezu (Ciesielczuk i in. 2015). Przeprowadzone badania wskazują na relatywnie wysoką przewodność elektrolityczną badanych typów nawozów, należy jednak pamiętać iż membrana powinna w sposób znaczący spowalniać uwalnianie składników co pozytywnie wpłynie na wartość przewodności, a oznaczenie tego parametru przeprowadzane jest dla nawozu mielonego, co znacznie podwyższa rozpuszczalność składników mineralnych.

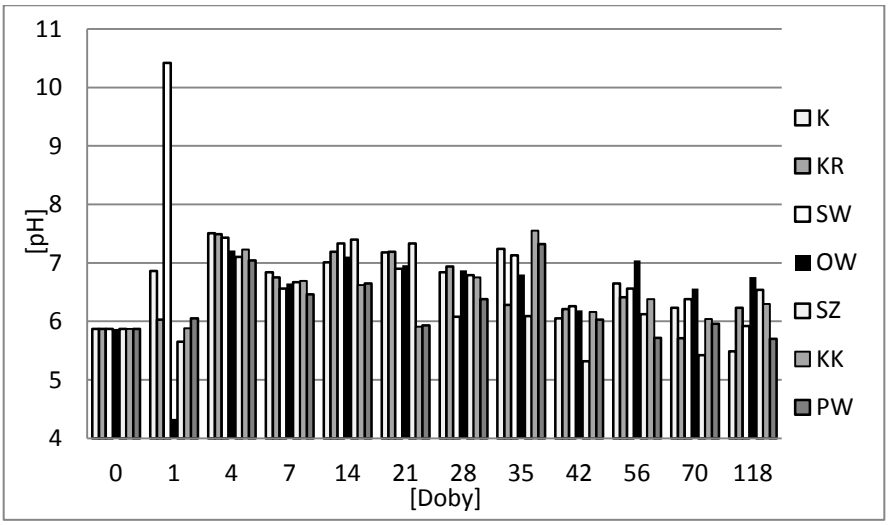
Zawartość azotu w badanych typach nawozów jest wysoka i przekracza nawet 6,5%. Wyjątek stanowi typ K i OW gdzie zawartość ta jest niska i wynosi odpowiednio 1,82 i 1,44%. Najwyższe ilości zanotowano w typach z membranami kolagenowymi, które z uwagi na swój skład podnoszą zawartość azotu. Stwierdzona zawartość jest porównywalna z jego ilością w gnojowicy, a wyższą od notowanych w kompostach z odpadów zmieszanych i oborniku oraz w próbkach SCG analizowanych przez innych autorów (Pujol i in. 2013). Ilość azotu jest porównywalna z danymi dla granulatów wykonanych z mieszanin osadów ściekowych oraz popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego oraz brunatnego, a także kompostach z odpadów biodegradowalnych (Meller i in. 2015). Zanotowane ilości azotu w badanych typach tabletek nawozowych (od 4,8 w przypadku typu OW do 21,7 dla typu KK), są wyższe od wymogów (Dz.U. 119 poz. 765) stawianych nawozom organicznym stałym (0,3%N). Należy jednak podkreślić, że azot w testowanych nawozach występuje w postaci organicznej, zatem jego dostępność i przejście do roztworu glebowego w postaci jonów będzie spowolnione, co minimalizuje zagrożenie wymywania go do wód gruntowych. Ponadto minimalizuje to straty azotu poprzez jego emisję do powietrza w postaci N_2O (Powlson i in. 2011). Stosując nawozy mineralne o spowolnionym działaniu należy ściśle przestrzegać dawki: 4g/dm^3 podłoża powodowało wzrost plonów, a już 6g/dm^3 – spadek (Kubiak 2008).

Zawartość azotu wskazuje na indywidualny charakter badanych nawozów, choć każdorazowo wykonywane są z identycznie preparowanych SCG pochodzących z tego samego gatunku kawy oraz tych samych dodatków. Kodeks dobrej praktyki rolniczej ograniczający roczną dawkę azotu do 170kg/ha pozwala na zastosowanie od 2,6 do 11,8Mg/ha odpowiednio typ KK i OW. Zastosowanie badanych typów nawozu w rolnictwie organicznym jest możliwe, jednak z uwagi na zawartość azotu, należy ograniczyć dawki do 2,3Mg/ha w przypadku typu KK oraz do 10,0Mg/ha w przypadku typu OW.

3.2. Wyciągi wodne z badanych nawozów tabletkowanych

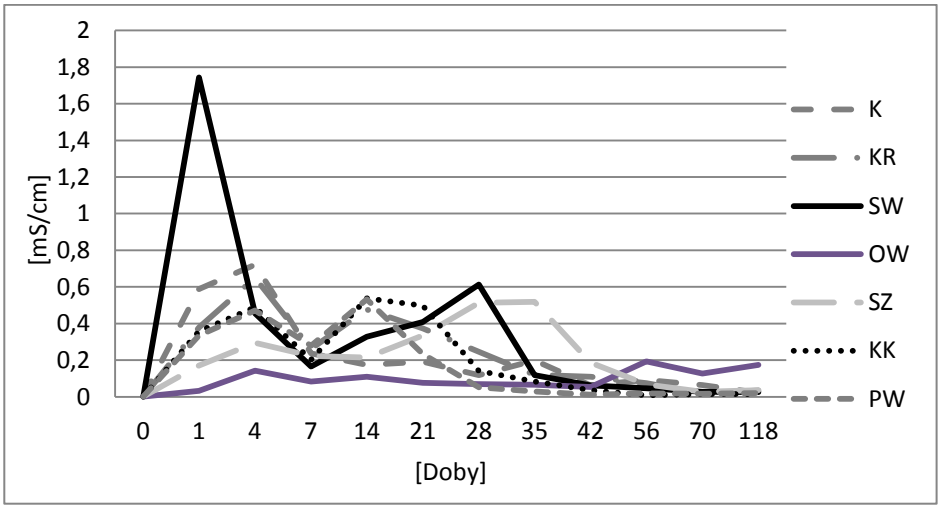
W nawozie OW już po 24 godzinach wytrząsania, odczyn wody zastosowanej do eksperymentu który wynosił 5,87 obniżył się do 4,33, prawdopodobnie z powodu uwalniania się kwasu octowego z otoczki tabletki (Rys.1). W przypadku nawozu SW zanotowano silny wzrost odczynu (do pH 10,42) jako efekt rozpuszczania się szkła wodnego, jednak

już po 4 dobach odczyn był zbliżony we wszystkich badanych nawozach. Wahania odczynu w późniejszym okresie były mniejsze i utrzymały się w zakresie 6-7,5, czyli właściwego dla wzrostu i rozwoju roślin. Wyjątkowo tylko notowano wartości poniżej pH 6 – w szczególności dla typu K, SZ oraz PW. Pomimo ekstremalnych wartości odczynu zaobserwowanych w przypadku typów SW i OW, wszystkie badane nawozy nadają się do zastosowania, gdyż zanim nasiona wykiełkują, odczyn podłoża jest już ustabilizowany w zakresie 5,5-7,5.



Rys.1. Odczyn wyciągów wodnych z badanych nawozów tabletkowanych
Fig.1. Reaction of water extract of the investigated fertilizers tablets

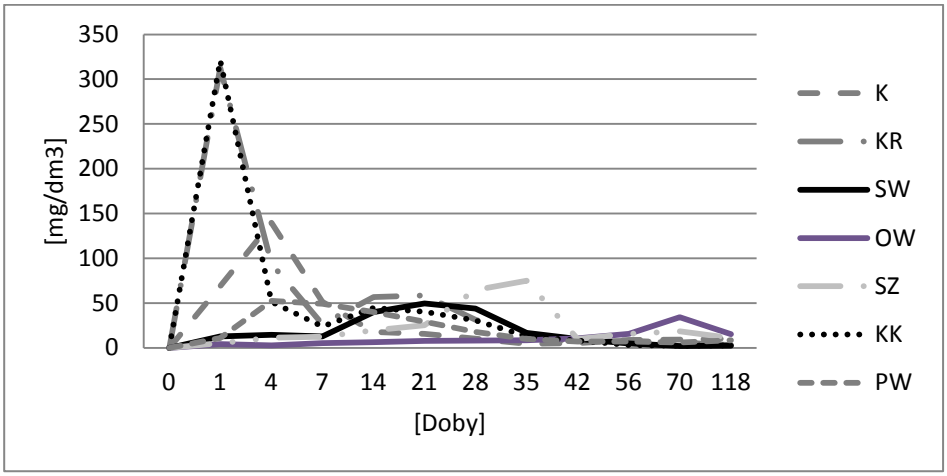
Szkło wodne (typ SW) spowodowało także silny wzrost zasolenia roztworu (1,743mS/cm po 24 h), jednak nie powinno ono wpływać negatywnie na rośliny, reagujące negatywnie na przewodność roztworu glebowego zwykle powyżej 4mS/cm (Rys.2) (Rosik-Dulewska i in. 2008). Najniższą przewodność zanotowano dla OW, który był najbardziej stabilny, a badane tabletki nie rozpadły się do końca trwania eksperymentu. Tabletki SZ rozpadały się między 14 i 28 dniem eksperymentu, co wpłynęło na wzrost generowanego zasolenia. Jakkolwiek wrażliwość roślin na zasolenie zależy od specyfiki gatunkowej, jednak badania wykonane dla ogórka wykazują toksyczne oddziaływanie dopiero przy przewodności na poziomie 6-8mS/cm (Mazur i in. 2013).



Rys.2. Zasolenie wyciągów wodnych z nawozów tabletkowanych
Fig.2. Salinity of water extract of the fertilizers tablets

Zawartość azotu całkowitego była najwyższa dla nawozów pokrywanych kolagenem skórnym i rybim (KK i KR) i po 24 godzinach przekraczała 300mg N/dm^3 (Rys.3). Tabletki grupy kontrolnej (K), pomimo najniższej stabilności w trakcie testu, maksimum azotu uwolniły w 4 dobie, jednak stężenie było ponad połowę niższe od uzyskanego dla nawozów KK i KR. Szczególnie ciekawa jest charakterystyka uwalniania azotu z nawozów SZ, której maksimum przypada na 35 dzień eksperymentu. Zbyt trwała była membrana nawozu OW, która do końca eksperymentu nie uległa rozpuszczeniu. Zastosowanie takiego nawozu do upraw trwałych, może powodować niewłaściwe przygotowanie roślin do zimy i straty w efekcie wymarzania.

Szczególnie ważne jest powstawanie poszczególnych form azotu mineralnego w roztworze glebowym. Jony amonowe (Tab.2) po pierwszej dobie dominowały w wyciągu z nawozu K, co było wynikiem braku membrany.



Rys.3. Zawartość azotu całkowitego w wyciągach z badanych nawozów tabletkowanych
Fig.3. Total nitrogen content in water extract of the investigated fertilizers tablets

Tabela 2. Zawartość jonów NH_4^+ [mg/dm^3] w wyciągach wodnych z badanych nawozów
Table 2. Content of NH_4^+ [mg/dm^3] ions in water extracts of the investigated fertilizers

	K	KR	KK	SZ	OW	PW	SW
0	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
1	1,011	0,731	0,335	<0,02	<0,02	0,012	7,09
4	10,27	7,187	2,313	<0,02	<0,02	2,66	0,08
7	2,055	1,58	1,466	0,051	<0,02	0,065	0,317
14	0,075	0,324	0,292	0,095	0,268	0,094	0,335
21	0,148	3,93	2,33	2,95	0,923	0,554	4,01
28	0,022	1,154	0,261	3,99	0,818	<0,02	2,775
35	0,045	0,07	0,018	2,847	0,865	<0,02	0,222
42	0,022	0,06	0,043	0,951	0,748	<0,02	0,09
56	0,05	0,091	0,05	0,05	1,498	0,091	<0,02
70	0,071	0,068	0,02	0,051	0,087	0,048	<0,02
118	<0,02	0,052	<0,02	<0,02	0,062	<0,02	<0,02

W 4 dobie azot amonowy dominował w wyciągu nawozu K, natomiast podwyższone stężenia notowano także w przypadku nawozów KR, KK oraz PW. W wyciągach otrzymanych w dalszej części eksperymentu, stężenie jonu amonowego nie przekraczało 4mg/dm^3 w żadnym nawozie. Wyższe ilości jonów amonowych przekraczające 230mg/dm^3, stwierdzono

w wyciągach wodnych uzyskanych z mieszanin osadu ściekowego i popiołu ze spalania węgla kamiennego, co może stanowić zagrożenie dla siewek roślin uprawnych (Rosik-Dulewska i in. 2006). Znacznie wyższe stężenia jonu amonowego zanotowano w przypadku nawozów otoczkowanych Osmocote Plus 10-11-18, o czasie działania 5-6 miesięcy. W pierwszych trzech miesiącach zanotowano stężenia 350-450mg/dm^3 podłoża, co przekraczało potrzeby pokarmowe uprawy (Golcz & Komosa 2006). Zawartość jonów azotynowych traktuje się jako przejściową na drodze utleniania do formy NO_3^- lub redukcji do NH_4^+. Stężenia jonu NO_2^- notowane w trakcie eksperymentu były niskie i nie przekraczały 2mg/dm^3.

Tabela 3. Zawartość jonów NO_3^- [mg/dm^3] w wyciągach wodnych z badanych nawozów
Table 3. Content of NO_3^- [mg/dm^3] ions in water extracts of the investigated fertilizers

	K	KR	KK	SZ	OW	PW	SW
0	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
1	3,915	0,979	4,982	0,783	0,431	6,203	2,661
4	1,824	0,343	1,301	1,557	<0,02	1,12	2,21
7	2,002	0,295	1,25	1,291	<0,02	2,268	1,517
14	0,843	0,431	1,291	1,27	<0,02	1,08	0,384
21	0,931	0,302	0,911	1,124	<0,02	1,2	0,976
28	1,383	0,316	6,025	1,354	<0,02	1,2	2,225
35	1,318	0,293	1,49	1,473	0,913	1,01	1,414
42	0,270	0,071	0,275	0,218	1,371	0,272	1,24
56	0,335	0,03	2,34	2,73	0,239	0,296	1,97
70	0,08	0,03	0,067	0,854	0,248	0,157	0,372
118	0,03	<0,02	0,03	0,295	0,281	0,052	0,114

Zawartość jonów azotanowych (Tab.3) jest istotna z nawozowego punktu widzenia. Ta forma azotu jest przyswajalna przez rośliny, ale jednocześnie ruchoma i łatwo ulega wymyciu. W roztworze kontrolnym (K) oraz nawozach KK i PW stwierdzono podwyższoną zawartość jonów azotanowych już w pierwszej dobie, co może być przyczyną strat azotu na drodze wymywania. W związku ze znaczną stabilnością nawozu OW, emisja azotu organicznego była znikoma i w związku z tym dopiero w 21 dobie zanotowano wzrost stężeń amonowej formy azotu, a formy azotanowej w 42 dobie. Relatywnie wysokie, ale równomierne ilości tego jonu aż do 118 dnia eksperymentu, notowano w wyciągach z nawozów PW,

SW oraz SZ. Pomimo wysokiej zawartości substancji organicznej w badanych nawozach, nie zanotowano znacznego nasilenia procesów redukcyjnych, co w efekcie zrównoważyło stężenia jonów NH_4^+ i NO_3^- w wyciągach wodnych. Znacznie wyższe stężenia jonu azotanowego w podłożu zanotowano przy zastosowaniu nawozów Osmocote Plus 10-11-18. W pierwszych trzech miesiącach stężenia wahały się w zakresie 590-710mg/dm^3, co nie tylko przekraczało potrzeby pokarmowe roślin, ale groziło także zasoleniem podłoża (Golcz & Komosa 2006).

Jakkolwiek przeprowadzony eksperyment laboratoryjny jest symulacją rzeczywistego działania, to Lityński i Mazur (1963) utrzymują iż jedynym obiektywnym narzędziem do oceny plonotwórczego działania testowanych nawozów otoczkowanych, są doświadczenia polowe prowadzone nie tylko w pierwszym roku, ale także w latach następnych.

4. Wnioski

Przeprowadzony test, wykazał znaczne zróżnicowanie stężeń uwalnianego azotu w zależności od zastosowanej membrany. W przypadku nawozów KK i KR, znaczne ilości azotu organicznego zanotowano w eluacie już po pierwszej dobie eksperymentu, jednak w kolejnych dniach emisja tej formy azotu spadła. Z nawozu SZ większe ilości azotu organicznego oznaczono w eluacie dopiero w 35 dobie eksperymentu, co było spowodowane rozpadem membrany szelakowej. Wyjątkowo powolnym uwalnianiem azotu charakteryzował się nawóz OW, a najwyższe stężenia jonów azotowych oznaczono w eluacie w 42 i 56 dobie.

Podsumowując, uzyskane wyniki wskazują na możliwość wykorzystania otoczkowanych mieszanek SCG i popiołu z biomasy jako tanich nawozów. Badane nawozy mogą mieć zastosowanie w uprawach organicznych, przyczyniając się nie tylko do wykorzystania związków organicznych zawartych w SCG, ale także związków mineralnych zawartych w popiele z biomasy nawet w okresie 3-4 miesięcy. Zastosowane membrany w wystarczający sposób spowalniały wymywanie azotu z tabletek. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż wytwarzanie nawozów tabletkowanych może być także przeprowadzone przez osoby hobbystycznie zajmujące się ogrodnictwem.

Literatura

1. Ballesteros L.F., Teixeira J.A., Mussatto S.I. (2014). Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. *Food Bioprocess Technol. 7,* 3493–3503 DOI 10.1007/s11947-014-1349-z
2. Caetano N.S., Silva V.M.F., Melo A.C., Martins A.A., Mata T.M. (2014). Spent coffee grounds for biodiesel production and other applications. *Clean Techn Environ Policy. 16,* 1423–1430 DOI 10.1007/s10098-014-0773-0
3. Cesaro A., Belgiorno V., Guida M. (2015). Compost from organic solid waste: Quality assessment and European regulations for its sustainable use. *Resources, Conservation and Recycling. 94,* 72–79 http://dx.doi.org/10.1016 /j.resconrec.2014.11.003
4. Chang K.H., Wu R.Y., Chuang K.Ch., Hsieh T.F., Chung R.S. (2010). Effects of chemical and organic fertilizers on the growth, flower quality and nutrient uptake of Anthurium andreanum, cultivated for cut flower production. *Scientia Horticulturae. 125* doi:10.1016/j.scienta.2010.04.011434–441
5. Ciesielczuk T., Rosik-Dulewska Cz., Kochanowska K. (2014). The influence of biomass ash on the migration of heavy metals in the flooded soil profile - model experiment. Archives of Environmental Protection. 40(4), 3-15 DOI: 10.2478/aep-2014-0034
6. Ciesielczuk T., Rosik-Dulewska Cz., Wiśniewska E. (2015). Possibilities of coffee spent ground use as a slow action organo-mineral fertilizer. Annual Set The Environment Protection. 17, 422-437
7. Demeyer A., Voundi-Nkana J.C., Verloo M.G. (2001).Characteristics of wood ash and infuence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Bioresource Technology 77,* 287-295
8. Golcz A. & Komosa A. (2006). Uwalnianie się azotu, fosforu i potasu z nawozu wolnodziałającego osmocote plus w uprawie papryki (Capsicum annuum L.). *Acta Agrophysica. 7(3),* 567-576
9. Goswami L., Patel A.K., Dutta G., Bhattacharyya P., Gogoi N., Bhattacharya S.S. (2013). Hazard remediation and recycling of tea industry and paper mill bottom ash through vermiconversion. *Chemosphere. 92,* 708–713 http://dx.doi.org/10.1016 /j.chemosphere.2013.04.066
10. Kubiak J. (2008). Analiza efektywności mikoryzacji i nawożenia w uprawie kontenerowej sosny - Pinus nigra nawozami o spowolnionym działaniu. *Inżynieria Rolnicza 1(99),* 217-222
11. Lityński T. & Mazur K. (1963). Preparaty formaldehydowo-mocznikowe jako wolno działające nawozy azotowe. *Roczniki Gleboznawcze . 13,* 277-280
12. Lopes C., Herva M., Franco-Uría A., Roca E. (2011). Inventory of heavy metal content in organic waste applied as fertilizer in agriculture: evaluat-

ing the risk of transfer into the food chain. *Environ Sci Pollut Res. 18,*918–939 DOI 10.1007/s11356-011-0444-1

13. Ludwig B., Geisseler D., Michel K., Joergensen R.G., Schulz E., Merbach I., Raupp J., Rauber R., Hu K., Niu L., Liu X. (2011). Effects of fertilization and soil management on crop yields and carbon stabilization in soils. A review. *Agron. Sustain. Dev. 31,* 361–372 DOI: 10.1051/agro/2010030
14. Mazur Z., Radziemska M., Tomaszewska Z., Świątkowski Ł. (2013). Effect of sodium chloride salinization on the seed germination of selected vegetable plants. *Scientific Review – Engineering and Environmental Sciences, 62,* 444–453
15. Meller E., Niedźwiecki E., Rogalska P., Jarnuszewski G., Wilczyński D. (2015). Fertiliser value and trace element content of composts produced from different wastes. *Journal of Ecological Engineering 16(4),* 154–160 DOI: 10.12911/22998993/59365
16. Mussatto S.I., Machado E.M.S., Martins S., Teixeira J.A. (2011*). Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. Food Bioprocess Technol.* 4,661–672 DOI 10.1007/s11947-011-0565-z
17. Poulsen P.H.B., Magid J., Luxhøi J., de Neergaard A. (2013). Effects of fertilization with urban and agricultural organic wastes in a field trial - Waste imprint on soil microbial activity. *Soil Biology & Biochemistry. 57,* 794-802 doi:10.1016 /j.soilbio.2012.02.031
18. Powlson D.S., Gregory P.J., Whalley W.R., Quinton J.N., Hopkins D.W., Whitmore A.P., Hirsch P.R., Goulding K.W.T. (2011). Soil management in relation to sustainable agriculture and ecosystem services. *Food Policy. 36,* 72–87 doi:10.1016/j.foodpol.2010.11.025
19. Pujol D., Liu C., Gominho J., Olivella M.À., Fiol N., Villaescusa I., Pereira H. (2013). The chemical composition of exhausted coffee waste. *Industrial Crops and Products.50,* 423– 429 http://dx.doi.org/10.1016 /j.indcrop. 2013.07.056
20. Rocznik Statystyczny Rolnictwa 2015
21. Rosik-Dulewska Cz., Glowala K., Karwaczyńska U., Robak J. (2008). Elution of heavy metals from granulates produced from minicipal sewage deposits and fly-ash of hard and Brown coal in the aspect of recycling for fertilization purposes. *Archives of Environmental Protection,34 (2),* 63-71
22. Rosik-Dulewska Cz., Głowala K., Karwaczyńska U., Szydło E. (2006). The Mobility of Chosen Pollutants from Ash-Sludge Mixtures. *Polish J. of Environ. Stud. 15(6),* 895-904
23. Rosik-Dulewska Cz., Robak J., Głowala K. (2007). Granulated organic and mineral fertilizers: Technology and utility properties. *Polish Journal of Chemical Technology. 9(4),* 36-39 doi: 10.2478/v10026-007-0085-9
24. Roy M., Karmakar S., Debsarcar A., Sen P.K., Mukherjee J. (2013). Application of rural slaughterhouse waste as an organic fertilizer for pot cultiva-

tion of solanaceous vegetables in India. *International Journal Of Recycling of Organic Waste in Agriculture 2-6.*
25. Sampaio A., Dragone G., Vilanova M., Oliveira J.M., Teixeira J.A., Mussatto S.I. (2013). Production, chemical characterization, and sensory profile of a novel spirit elaborated from spent coffee grodunds. *LWT - Food Science and Technology. 54:* 557-563 http://dx.doi.org/10.1016 /j.lwt.2013.05.042
26. www.eurostat.eu (access: 30.01.2016)
27. Xiao R., Chen X., Wang F., Yu G. (2011). The physicochemical properties of different biomass ashes at different ashing temperature. *Renewable Energy. 36,* 244-249

Dynamic of nitrogen leachate from slow-action fertilizers in a laboratory experiment

Abstract

Sustainable fertilization is one of the most important treatments of modern agriculture. Organic agriculture with new demands on agricultural practice, seeks to restrict the use of mineral fertilizers in favor of slow-action organic fertilizers. The fertilizers which are made on the farm are particularly valuable due to their quality and the absence of costs of purchase and transport. From this point of view, the new possibilities of using an organic matter which comes from waste of the food industry or biodegradable wastes from households proves to be interesting. Due to the absence of contamination with other types of waste, it can be used for the production of a fertilizer which could be used even in organic crop production. This paper presents the results of the release dynamics of nitrogen forms from the fertilizer tablets made by covering a mixture made of spent coffee grounds (SCG) with membrane, modified by ash from the low-temperature combustion of biomass. Collagen, polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol, shellac, and sodium water glass were used as the test membranes, in order to slowdown of elution of the components from fertilizer. Leaching tests were performed in accordance with PN-EN-13266 norm, for 118 days at 25°C. The obtained results indicate high differences in nitrogen and organic matter leaching speed from fertilizer tablets, depending from the used membrane. A strong inhibition of the emission of components through the membrane of shellac and polyvinyl acetate was observed. Other membranes do not inhibit the release of nutrients in a long time period, but they can be used in agricultural practice as well.

Słowa kluczowe: azot, nawozy, wymywanie, odpady poekstrakcyjne kawy, zrównoważone rolnictwo
Key words: nitrogen, fertilizers, leaching, spent coffee grounds, sustainable agriculture

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18.	Rok 2016	ISSN 1506-218X	518–529

Określenie potencjalnych możliwości usuwania związków organicznych w sieci kanalizacyjnej

Zbysław Dymaczewski[1], Małgorzata Komorowska-Kaufman[1], Piotr Krajewski[2], Michał Michałkiewicz[1], Joanna Jeż-Walkowiak[1]
[1]Politechnika Poznańska,[2] PWSZ w Gnieźnie

1. Wprowadzenie

W projektowaniu i eksploatacji sieci kanalizacyjnej bierze się pod uwagę jej główne zadanie jakim jest odbiór i transport wód zużytych zawierających zanieczyszczenia w postaci ciekłej i stałej do oczyszczalni ścieków. Jednakże już w latach 70. XX wieku zauważono, że w sieci kanalizacyjnej następuje zmniejszenie ilości związków organicznych wyrażanych jako BZT_5 i rozpoczęto badania w celu określenia procesów mających wpływ na to zjawisko (np. Koch i Zandi 1973, Green i in. 1985).

Badania naukowe związane z procesami biochemicznymi przebiegającymi w kanałach ściekowych podzielić można na dwa główne nurty. Pierwszy koncentruje się na beztlenowych procesach tworzenia siarkowodoru i metanu oraz rozkładu osadów (np.: Stuetz i Frechen 2001, Ashley i in. 2004) oraz porusza kwestie zapobiegania rozprzestrzenianiu się odorów i korozji siarczanowej betonu. Drugi nurt skupia się na badaniu stopnia rozkładu materii organicznej zawartej w ściekach płynących siecią kanalizacyjną, a co za tym idzie zmiany charakterystyki ścieków dopływających do oczyszczalni ścieków. W badaniach tych sieć kanalizacyjna traktowana jest jako specyficzny rodzaj reaktora biologicznego, w którym zachodzą procesy w warunkach aerobowych, anoksycznych i anaerobowych (Nielsen i in. 1992, Raunkjaer i in. 1995 i 1997, Aesoy i in. 1997, Bjerre i in. 1998, Hvitved-Jacobsen i in. 1998, Krajewski 1997 i 2001, Stelmach i in. 1993 i 1995, Myszograj 2006, Myszograj i in. 2012, Łagód

2007, Łagód i in. 2009a, 2009b i 2010, Brzezińska 2008, Zawilski i in. 2009 i 2011, Dymaczewski i Krajewski 2012, Dymaczewski i in. 2013).

Substancje organiczne występujące w ściekach tradycyjnie charakteryzuje się podając wskaźniki ogólne: ChZT i BZT_5, rzadziej OWO. Confer i Logan (1997) wykazali, że 50 – 60% materii organicznej w ściekach to makromolekuły, które bardzo trudno ulegają biodegradacji. Ich wstępna hydroliza w sieci kanalizacyjnej sprzyja zwiększeniu biodegradowalności ścieków. To hydroliza enzymatyczna stanowi etap, który limituje eliminowanie makromolekuł ze ścieków podczas biologicznego oczyszczania (Green i in. 1985). Jin i in. (2015) wykazali, że większość złożonych zanieczyszczeń w procesach hydrolizy i fermentacji zachodzących w sieci kanalizacyjnej przy odpowiednio długim czasie retencji zostaje przekształcona w związki małocząsteczkowe, głownie octany. Inne badania pokazują, że podczas przepływu ścieków kanalizacją mogą zachodzić znaczne zmiany ilościowe i jakościowe w materii organicznej, objawiające się niekiedy znacznym spadkiem BZT_5 i ChZT (np.: Vollertsen i Hvitved-Jacobsen, 1998, Hvitved-Jacobsen i in., 2013). Raunkjaer i in. (Warith i in. 1998) wykazali, że w zależności od temperatury ścieków szybkość usuwania ChZT całkowitego (ChZTc) wynosi 42,4±25,4 $mgO_2/(L\cdot h)$ w 15^oC i 8,7±0,5 $mgO_2/(L\cdot h)$ w 8^oC. Szybkości usuwania ChZT rozpuszczonych związków organicznych (ChZTr) wynosi w wyższej temperaturze 4,8±1,3 $mgO_2/(L\cdot h)$.

Biomasa aktywnych mikroorganizmów uczestnicząca w przemianach związków organicznych znajduje się zarówno w zawiesinie fazy ciekłej płynących ścieków, jak i w błonie biologicznej przylegającej do ścian kanału. Charakterystyczne jest, iż błona biologiczna wykazuje znacznie większą odporność na działanie czynników toksycznych, niż biomasa w zawiesinie fazy wodnej. Ilość bakterii i aktywność enzymów w biofilmie wskazuje, iż biocenoza ta ma ważne znaczenie w degradacji substancji organicznych (Lemer i in. 1994). Skład taksonomiczny biofilmu zmienia się na długości kanału, w zależności od stężenia i rodzaju związków dostępnych w ściekach (Jin i in. 2015).

Wykorzystanie sieci kanalizacyjnej jako reaktora wstępnego oczyszczania ścieków jest ciekawym rozwiązaniem, zważywszy na to, że na skutek tendencji do oszczędzania wody zmniejsza się ilość odprowadzanych ścieków, a tym samym wydłużają się czasy retencji w sieci. Częściowe usunięcie głównie związków organicznych oraz ich prze-

kształcenie do form łatwo przyswajalnych w kanalizacji będzie skutkowało zmniejszeniem wymaganej objętości oczyszczalni ścieków. Ze względu na złożoność systemów kanalizacyjnych, przede wszystkim ciągły dopływ świeżych ścieków, badania w skali technicznej są utrudnione. Z tego względu autorzy niniejszego artykułu wykonali badania w skali modelowej umożliwiające określenie zmian jakości w danej porcji ścieków w czasie długotrwałego przepływu w kolektorze.

2. Metodyka badań

Model kanału ściekowego zainstalowano na Stacji Pilotowej Politechniki Poznańskiej na terenie Centralnej Oczyszczalni Ścieków w Koziegłowach. Umożliwiło to zasilanie układu modelowego ściekami bezpośrednio z głównego kanału doprowadzającego surowe ścieki z miasta do oczyszczalni. Stanowisko badawcze składało się z pięciu zbiorników wykonanych z PMMA w kształcie walca z przykryciem od góry, ustawionych na drewnianym stelażu w celu wymuszenia przepływu grawitacyjnego. Odpływ z każdego zbiornika odbywał się rurką wykonaną z tego samego materiału, umieszczoną na wysokości zapewniającej wymaganą objętość czynną zbiornika równą 1,12 L. W celu ograniczenia dostępu światła każdy ze zbiorników oraz przewody owinięto folią aluminiową. Objętość każdego zbiornika mieszano z intensywnością 150 obr./min (gradient mieszania wynosił 160 s^{-1}) za pomocą mieszadła magnetycznego. Wewnątrz zbiorników nr 1, 3 i 5 zostały swobodnie zawieszone płytki z PMMA do badań rozwoju błony biologicznej. Czas przepływu przez układ, przy nominalnym natężeniu przepływu ścieków równym 0,5 L/h wynosił 11,3 h.

Badania podzielono na dwie serie, w przerwie pomiędzy nimi reaktory opróżniono i dokładnie umyto środkami bakteriobójczymi. Seria I trwała 17 dni w lipcu, a seria II rozpoczęła się w połowie stycznia kolejnego roku i trwała 33 dni.

Próby ścieków pobierane były z każdego z pięciu zbiorników instalacji badawczej oraz ze zbiornika dopływowego, w serii I codziennie z wyjątkiem sobót i niedziel, natomiast w serii II dwa razy w tygodniu (we wtorki oraz w piątki) o godzinie 8.00. Bezpośrednio w zbiornikach mierzono temperaturę, odczyn pH ścieków, potencjał redoks oraz stężenie tlenu, następnie po wymieszaniu zawartości zbiornika pobierano 300

mL ścieków. Część objętości próbki przeznaczano do oznaczeń ChZTc, ChZTr, a pozostałą pobierano do jałowych butelek i przewożono do laboratorium biologicznego.

Oznaczenia badanych parametrów wykonywano zgodnie z Polskimi Normami. Rozpuszczoną frakcję ChZT (ChZTr) oznaczano po przesączeniu przez sączek membranowy 0,45 μm. ChZT związków organicznych w zawiesinie (Xs) obliczano jako różnicę ChZTc i ChZTr.

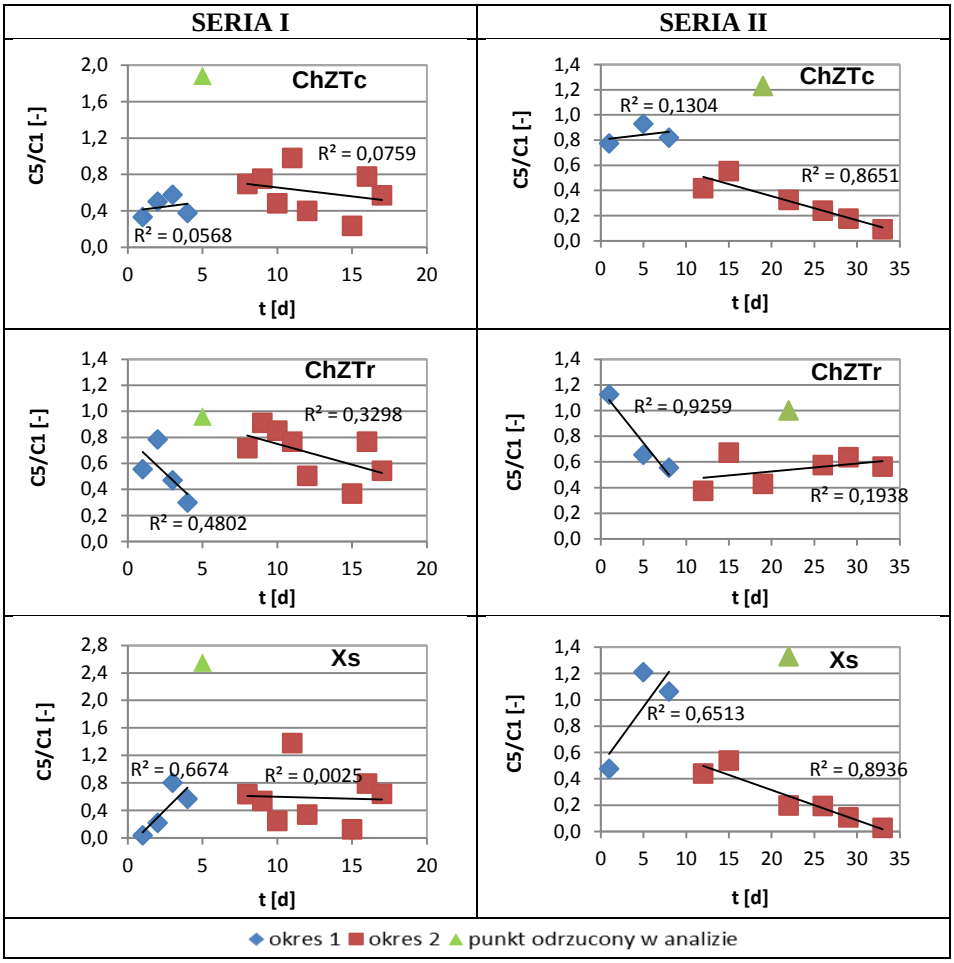
3. Wyniki badań

W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę ścieków dopływających do stanowiska badawczego w obu seriach badań. Podstawową różnicę stanowiła temperatura ścieków, co wynikało z pory roku, w której realizowany był eksperyment: w serii I średnio 20,8^{o}C, a w serii II tylko 14,0^{o}C. Stężenie tlenu mierzono systematycznie w serii II i stwierdzono, że było ono nieznaczne i wynosiło 0,00 – 0,16 mgO_2/L w zbiorniku 1, a następnie malało i w trzech ostatnich zbiornikach modelu z reguły panowały warunki beztlenowe. W serii I stężenie tlenu mierzono wyrywkowo, uzyskując wartości zbliżone do 0 mgO_2/L.

Tabela 1. Charakterystyka ścieków dopływających do stanowiska modelowego
Table 1. Characteristics of influent wastewater quality

Parametr	Jednostka	Seria I			Seria II		
		min – max	śr.	δ	min – max	śr.	δ
Temperatura	^{o}C	19,6 – 22,6	20,8	0,8	13,2 – 14,6	14,0	0,5
Odczyn pH	-	6,00 – 6,67	6,23	0,20	7,08 – 7,79	7,52	0,21
Tlen rozpuszczony	mg O_2/L	-	-	-	0,020 – 0,680	0,257	0,208
Potencjał redox	mV	-	-	-	-134 – -57	-97	30
ChZTc	mg O_2/L	323 – 817	610	139	461 – 711	584	88,2
ChZTr	mg O_2/L	148 – 677	444	145	183 – 558	362	133,2
Xs	mg O_2/L	73– 303	173	70	88 – 347	222	92,4
Liczebność bakterii psychrofilnych	JTK/mL	(0,88 – 7,94)E8	-	-	0,90E5 – 1,96E8	-	-
Liczebność bakterii mezofilnych	JTK/mL	(1,12 – 4,33)E8	-	-	(0,18 – 9,64)E6	-	-

W celu określenia wpływu czasu trwania eksperymentu na ilość i postać związków organicznych w ściekach, przeanalizowano jak zmieniał się stosunek ChZT w zbiorniku końcowym (C5) do ChZT w zbiorniku początkowym (C1) modelu kolektora kanalizacyjnego (Rys.1).



Rys.1. Zmiana wartości ChZTc, ChZTr i Xs w zbiorniku końcowym modelu (C5) w stosunku do wartości w zbiorniku początkowym (C1) w czasie trwania eksperymentu

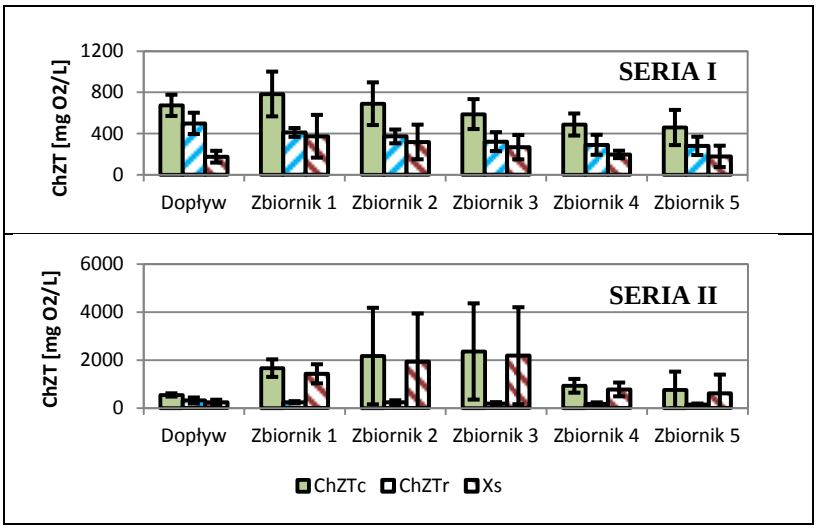
Fig.1. Changes of total COD, dissolved COD and Xs in the final tank (C5) vs the initial tank (C1) during the experiment

W obu seriach efekt usunięcia ChZTc utrzymywał się na podobnym poziomie w czasie pierwszych dni pracy układu. Odpowiednio w serii I i II ChZTc w zbiorniku końcowym stanowiło 40% i 80% wartości w zbiorniku początkowym. Duża efektywność usuwania ChZTc oraz krótszy czas trwania tego okresu w serii I wynikały głównie z wysokiej temperatury ścieków i o wiele wyższej liczebności bakterii w ściekach dopływających do modelu, niż w serii II. W kolejnych dniach prowadzenia eksperymentu zauważono stopniowy wzrost efektywności usuwania ChZTc, bardziej widoczny w dłużej trwającej serii II. Świadczy to o stopniowym uaktywnianiu się początkowo czystych (nie zasiedlonych mikroorganizmami) zbiorników. Na osiągany wówczas efekt mniejszy wpływ miała jakość dopływu niż mikroflora osadu zawieszonego i biofilmu porastającego ściany zbiorników. Średnia efektywność usuwania związków organicznych w okresie przepływu przez wpracowany model wynosiła 39% w serii I oraz 70% w serii II, przy czym efektywności powyżej wartości średniej osiągnięto po 25 dniu pracy. Na usuwanie ChZTc wpływ miała przede wszystkim zmiana stężenia związków organicznych występujących w postaci zawiesin (Xs). W obu seriach badawczych wartość Xs w zbiorniku 5 podczas przepływu przez model wzrastała w czasie pierwszych dni pracy, osiągając pod koniec okresu 1 wartości zbliżone do wartości w zbiorniku 1 (seria I) lub nawet je przekraczając (seria II). Dodatkowo w każdej serii jednorazowo stwierdzono zdecydowany wzrost Xs (pomiar ten odrzucono w dalszej analizie wyników). W serii II przy kolejnym pomiarze zaobserwowano wzrost ChZTr. W okresie 2 w serii I efektywność usuwania Xs w modelu ustabilizowała się na średnim poziomie 41%. W serii II w analogicznym okresie (< 20 dni) efektywność usuwania Xs wynosiła ok. 50%, następnie zaczęła wzrastać osiągając wartości ok. 97%. Średnia efektywność usuwania Xs w serii II w okresie 2 wynosiła 75%.

Ilość usuwanego w układzie ChZTr w pierwszym okresie obu badań wzrastała w czasie osiągając efektywność 70% w 4 dniu badań serii I i 48% w 8 dniu serii II. W serii I po gwałtownym wzroście Xs w 5 dniu ilość usuwanego w modelu ChZTr zmalała, ale następnie ponownie powoli wzrastała osiągając wartość 63%. Średnia efektywność usuwania ChZTr w okresie 2 serii I wynosiła 32%. W serii II od 10 dnia efektywność usuwania ChZTr oscylowała na poziomie 45%, z lekką tendencją

malejącą. Wzrost ilości rozpuszczonych związków organicznych w ściekach odpływających z modelu spowodowany był przez hydrolizę zgromadzonych w zbiornikach zawiesin.

W poszczególnych zbiornikach modelu wytworzyły się nieco odmienne warunki, gdyż pomimo mieszania zawartości zbiorników mieszadłem magnetycznym nie udało się zapobiec sedymentacji zawiesin w zbiornikach. Wartość ChZTc wzrastała w kolejnych zbiornikach do zbiornika 3 (co jest związane z ilością Xs), a następnie malała (Rys.2). Zauważono również, że duża ilość związków organicznych występująca w formie zawiesin, w czasie badań przemieszczała się pomiędzy poszczególnymi zbiornikami. Stężenie organicznych związków rozpuszczonych z reguły malało w kolejnych zbiornikach.



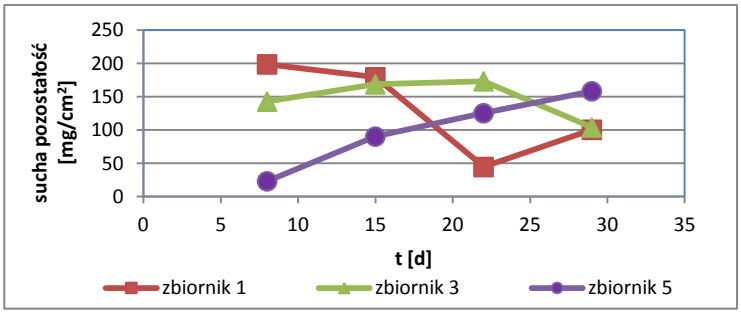
Rys.2. Średnie ChZTc, ChZTr i Xs w czasie przepływu przez model kanału w fazie 2 serii I i serii II wraz z odchyleniem standardowym.
Fig.2. Mean values of total COD, dissolved COD and Xs during flow through the experimental setup in the 2 period of series I and II (with standard deviation)

Zmieniała się także proporcja między ChZTc i ChZTr: w serii I mieściła się w przedziale 1,35–1,91, natomiast w serii II przedział był o wiele szerszy (1,75–13,24). W serii I najmniejszy udział ChZTr w ChZTc stwierdzono w zbiorniku 1, natomiast w serii II w zbiorniku 3,

co spowodowane jest przede wszystkim dłuższym czasem pracy modelu. Skutkowało to gromadzeniem się zawiesin w kolejnych zbiornikach.

Część autorów, w tym Raunkjaer i in. (1995) twierdzi, że przemiany zachodzące w sieci kanalizacyjnej można opisać równaniami pierwszego rzędu. Zgodnie z tym, obliczona szybkość usuwania ChZTc w układzie modelowym w 2 okresie serii I i II wynosiła odpowiednio 28,8±22,1 $mgO_2/(L{\cdot}h)$ i 80,3±59,8 $mgO_2/(L{\cdot}h)$, a ChZTr 11,5±6,4 $mgO_2/(L{\cdot}h)$ i 8,5±5,5 $mgO_2/(L{\cdot}h)$. Zgodnie z przypuszczeniami Raunkjaera i in. (1995) szybkość ta w serii I malała pomiędzy zbiornikami 4 i 5 na skutek wyczerpywania się składników pokarmowych. Uwzględniając tylko oczyszczanie w czterech pierwszych zbiornikach szybkości te wynosiły odpowiednio dla ChZTc i ChZTr 32,8±22,4 $mgO_2/(L{\cdot}h)$ i 13,3±9,0 $mgO_2/(L{\cdot}h)$. Wyższa szybkość usuwania ChZTr w serii I wynika prawdopodobnie z prowadzenia procesu w wyższej temperaturze. W serii II stwierdzono, że na wartość ChZTc ma wpływ ilość gromadzących się w zbiornikach zawiesin i opis równaniem pierwszego rzędu jest nieprawidłowy.

Wytworzenie biofilmu na ścianach zbiorników potwierdzają dane z serii II (Rys.3), z których wynika, że błona biologiczna rozwijała się stopniowo w czasie badań. Szczególnie widoczne jest to w zbiorniku 5, w którym gromadziło się mało zawiesin. W zbiorniku 1 powstawanie biofilmu było słabiej widoczne. Podkreślić należy, że udział biofilmu w całej masie osadu był stosunkowo niewielki, w zbiorniku 1 malał od 4,26% do 0,92% , natomiast w zbiorniku 5 wzrastał od 0,49% do 4,10%.



Rys.3. Zmiana ilości biofilmu w zbiornikach modelu w czasie badań w serii II
Fig.3. Changes of biofilm quantity in setup tanks during series II

4. Podsumowanie

Opisane w artykule badania przemian związków organicznych wyrażonych jako ChZT całkowite oraz ChZT związków rozpuszczonych w ściekach podczas przepływu przez laboratoryjny model kolektora grawitacyjnego wskazują na istotne zmiany składu ścieków. Oprócz ChZT w analizie uwzględniono również reaerację, odczyn pH i temperaturę ścieków oraz liczebność bakterii psychro i mezofilnych. W badaniach, podzielonych na dwie serie, wykazano, że podczas przepływu w kolektorze zachodzi szereg procesów, między innymi sedymentacja i wymywanie zanieczyszczeń stałych, usuwanie organicznych substancji rozpuszczonych oraz hydroliza enzymatyczna zawartych w ściekach zanieczyszczeń organicznych wolno rozkładalnych. Rozwój biomasy w objętości ścieków i na ściankach modelu potwierdził, że przebiegają w nim procesy biologiczne. Zaobserwowano, że udział biofilmu w całkowitej masie osadu był niewielki i nie przekraczał 5%. Szybkość usuwania ChZT całkowitego wahała się w szerokich granicach od 28,8 do 80,3 $mgO_2/(L \cdot h)$, a ChZT substancji rozpuszczonych od 8,5 do 11,5 $mgO_2/(L \cdot h)$. W końcowej części układu modelowego szybkość ubytku związków organicznych malała na skutek wyczerpywania się składników pokarmowych.

Bibliografia

1. Aesoy, A., Storfjell, M., Mellgren, L., Helness, H., Thorvaldsen, G., Odegaard, H., Bentzen, G. (1997). A comparison of biofilm growth and water quality changes in sewer with anoxic and anaerobic (septic) conditions. *Wat. Sci. Tech., 36 (1),* 303–310.
2. Ashley, R.M., Bertrand-Krajewski, J.L., Hvitved-Jacobsen, T., Verbanck, M. (2004). *Solids in Sewers – Characteristics, Effects and Control of Sewer Solids and Associated Polutants, Sci. Tech. Report No 14*. London: IWA Publishing.
3. Bjerre, H. L., Hvitved-Jacobsen, T., Schlegel, S., Tiechgräber B. (1998). Modelling of aerobic wastewater transformations under sewer conditions in the Emscher River, Germany. *Wat. Environ. Res., 70(6),* 1151-1160
4. Brzezińska, A. (2008). Analiza możliwości przyjmowania ścieków opadowych w biologicznych oczyszczalniach miejskich na przykładzie Grupowej Oczyszczalni Ścieków Łódzkiej Aglomeracji miejskiej. Cz.1. Charakterystyka ilości i jakości ścieków ogólnospławnych na przykładzie Łodzi. *GWiTS, 1,* 17–22.

5. Confer, D.R., Logan, B.E. (1997). Molecular weight distribution of hydrolysis products during biodegradation of model macromolecules in suspended and biofilm cultures. *Wat. Res., 31(9),* 2127–2136.
6. Dymaczewski, Z., Ginter-Kramarczyk, D., Komorowska-Kaufman, M., Kruszelnicka, I., Wyrwas, B. (2013). Zmiany stężenia substancji powierzchniowo-czynnych w systemie kanalizacyjnym. *Ekonomia i Środowisko, 47(4),* 118–126.
7. Dymaczewski, Z., Krajewski, P. (2012). *Wpływ wybranych enzymów i bakterii na efektywność podczyszczania ścieków w kanalizacji. Polska Inżynieria Środowiska, prace.* PAN Komitet Inżynierii Środowiska Monografia, nr 100, tom II, Lublin, 135–150.
8. Green, M., Shelef, G., Messing, A. (1985). Using the sewerage system main conduits for biological treatment. *Wat. Res.,19(8),* 1023–1028.
9. Hvitved-Jacobsen, T., Vollertsen, J., Nielsen, A.H. (2013). *Sewer Processes Microbial and Chemical Process Engineering of Sewer Networks,* CRC PRESS Taylor&Francis Group
10. Hvitved-Jacobsen, T., Vollertsen, J., Nielsen, P. (1998). A process and model concept for microbial wastewater transformations in gravity sewers. *Wat. Sci. Tech., 37(1),* 233–241.
11. Jin, P., Wang, B., Jiao, D., Sun, G., Wang, B., Wang, X.C. (2015). Characterization of microflora and transformation of organic matters in urban sewer system. *Wat. Res., 84,* 112–119
12. Koch, C.M. & Zandi, I. (1973). Use of pipelines as aerobic biological reactors. *J. Wat. Pol. Control Fed., 45(12),* 2537–2548.
13. Krajewski, P. (1997). Biopreparaty w podczyszczaniu ścieków w miejskiej sieci kanalizacyjnej. *Przegląd Komunalny, Nr 6.*
14. Krajewski, P. (2001). *Intensyfikacja rozkładu materii organicznej ścieków miejskich w kanalizacji grawitacyjnej przez szczepy bakteryjne i enzymy*. Rozprawa doktorska, Politechnika Poznańska, Poznań.
15. Łagód, G., Hanzel, J., Kopertowska, A., Jlilati, A., Pliżga, O., Jaromin, K. (2009b). *Kanalizacja grawitacyjna jako bioreaktor i układ dynamiczny. Polska Inżynieria Środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej*, PAN Komitet Inżynierii Środowiska Monografia, nr 59, tom II, Lublin, 91–97.
16. Łagód, G., Krukowski, I., Widomski, M., Suchorab, Z. (2010). Model biodegradacji zanieczyszczeń w kanalizacji grawitacyjnej uwzględniający wymianę biomasy pomiędzy błoną biologiczną a ściekami. *Proceedings of ECOpole Vol. 4(1),* 153–159.
17. Łagód, G., Sobczuk, H., Suchorab, Z. (2009a). Błona biologiczna w kanalizacji grawitacyjnej i jej wpływ na biodegradację ścieków. *Proceedings of EcOpole, Vol. 3(1),* 179–184.

18. Łagód, G. (2007). *Modelowanie procesów biodegradacji ścieków w kolektorach kanalizacji grawitacyjnej*. Rozprawa doktorska, Politechnika Lubelska, Lublin.
19. Lemmer, H., Roth, D., Schade, M. (1994). Population density and enzyme activities of heterotrofic bacteria in sewer biofilms and activated sludge. *Wat. Res.,28 (6),*1341–1346.
20. Myszograj, S., Sadecka, Z., Suchowska-Kisielewicz, M., Płuciennik-Koropczuk, E., Qteishat, O. (2012*).* Transformations of organic compounds in the open intercepting sewer. *Civil and Environmental Engineering Reports., 8,* 19–28.
21. Myszograj, S. (2006). Zmiany składu ścieków w czasie transportu siecią kanalizacyjną. *GWiTS, 7–8,* 10–14.
22. Nielsen, P., Raunkjær, K., Norsker, N.H., Jensen, N.A., Hvitved-Jacobsen, T. (1992). Transformation of wastewater in sewer systems – a review. *Wat. Sci. Tech., 25 (6),* 17–31.
23. Raunkjær K. Nielsen P., Hvitved-Jacobsen T. (1997). Acetate removal in sewer biofilms under aerobic conditions. *Wat. Res., 31,* 2727–2736.
24. Raunkjær K., Hvitved-Jacobsen T., Nielsen P.H. (1995). Transformation of organic matter in a gravity sewer. *Wat. Environ. Res., 67(2),* 181–188.
25. Stelmach, K., Malicki, J., Bonetyński, K. (1995). *Kolektory – rozcieńczanie czy redukcja BZT_5 i biogenów*. Materiały międzynarodowej konf. nauk.-tech. „Współczesne problemy gospodarki wodno-ściekowej”. Wyd. Uczelniane WSI Koszalin, Koszalin, Kołobrzeg, 429–434.
26. Stelmach, K., Pawłowski, L., Malicki, J., Wasąg, H., Kotowski, M., Montusiewicz, A., Siek, A., Kowalski, D. (1993). *Analiza i skutki fluktuacji w obciążeniach ładunkami zanieczyszczeń miejskiej oczyszczalni ścieków w Lublinie.* II ogólnopolska konferencja „Chemia w ochronie środowiska”, Wyd. Uczelniane Pol. Lubelskiej, Lublin, 173–177.
27. Stuets R. & Frechen F-B. (2001). *Odours in Wastewater Treatment: Measurement, Modelling and Control*. London: IWA Publishing.
28. Vollertsen, J. & Hvitved-Jacobsen, T. (1998). Aerobic microbial transformations of resuspended sediments in combined sewers: a conceptual model. *Wat. Sci. Tech., 37(1),* 69–76.
29. Warith, M.A., Kennedy, K., Reitsma, R. (1998). Use of sanitary sewers as wastewater pre-treatment systems. *Waste Management, 18,* 235–247.
30. Zawilski, M., Brzezińska, A., Bandzierz, D., Badowska, E. (2011). Dynamika zmian ilości i składu ścieków w kanalizacji na podstawie pomiarów on-line. *GWiTS, 11,* 433–437.
31. Zawilski, M. Brzezińska, A., Sakson, G. (2009). Storage of combined sewage in terms of their disposal. *Polish Journal of Environmental Studies, 1,* 82–87.

Determination of potential possibility of organic compounds removal in a sewer system

Abstract

The sewerage is an often skipped element of the wastewater treatment system. Because of its high retention capacity and relatively long flow time, it has to be considered that processes affecting wastewater composition and their vulnerability to biological treatment may occur in the sewerage. Changing hydraulic conditions in collectors and numerous side influents providing new portions of wastewater diversified in quantity and quality cause difficulties in a precise description of biochemical transformations occuring during wastewater flow in gravity sewers.

The authors conducted research on changes in organic compounds (expressed as total COD) and their dissolved form (soluble COD) in wastewater, during their flow through the laboratory model of a gravity collector. The model is constructed as a cascade of five basins made from acrylic glass, 1.12 L each. Wastewater flowed through the model continuously with the rate of 0.5 L/h. It allowed to achieve the flow time of 11 hours, which is 2-3 times longer than flow times occuring in a typical large sewer network and enabled to take samples in the collector profile. Reaeration process, pH and temperature, as well as the psychro and mezophilic bacteria were also taken into account in the analysis. The results of two research series were presented in the article, i.e. where wastewater flowed continuously through the model for 17 and 33 days, respectively. It was proven that during flow in a collector, a number of processes takes place, including sedimentation, washing out of solid contaminations, removal of dissolved organic compounds and enzymatic hydrolysis of slowly biodegradable organic matter. Biomass growth in bulk wastewater and on the model wall proved that biological processes occur there. There are significant differences between research series, mainly caused by the temperature. It was observed that the amount of biofilm was rather small and did not exceed 5% of total biomass. Removal of total COD was in the range of 28.8-80.3 $mgO_2/(L\cdot h)$ and soluble COD from 8.5 to 11.5 $mgO_2/(L\cdot h)$. In the last part of the model, the rate od COD removal decreased due to the lack of substrate, which is in accordance with data given by other researchers.

Słowa kluczowe: oczyszczanie ścieków, system kanalizacyjny, usuwanie związków organicznych
Keywords: wastewater treatment, sewage system, organic compounds removal

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 530–542

Ocena gospodarowania wodą na wybranych obszarach dolinowych Wielkopolski

Paweł Kozaczyk, Czesław Przybyła,
Jerzy Bykowski, Piotr Stachowski
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

1. Wstęp

Zasoby wodne Wielkopolski są stosunkowo niewielkie. Nawet w latach przeciętnych i mokrych w środkowej części dorzecza Warty, występują niedobory wody w okresie wegetacyjnym, w którym suma opadów waha się od 240 do 290 mm, a w latach suchych nie przekracza połowy tej wartości (Korytowski i Szafrański 2010, Przybyła i Kozaczyk 2001, Stachowski i Markiewicz 2011). Wielkopolska jest obszarem o największych deficytach wody w Polsce, które dodatkowo ulegają stopniowemu pogłębianiu, gdy średnie roczne opady atmosferyczne z wielolecia są niższe lub zbliżone do 500 mm.

Obszary dolinowe zlewni rzecznych zajmują ponad 60 % powierzchni Polski. Przeważają na nich gleby hydrogeniczne, mineralne, mineralno-organiczne i organiczne o gospodarce wodnej typu opadowo-gruntowego (Brandyk 2002, Kamińska i in 2006, Liberacki 2011). Na nich zlokalizowanych jest najwięcej technicznych urządzeń melioracyjnych przeważnie o dwustronnym działaniu odwadniająco-nawadniającym. Obszary te wymagają starannego zagospodarowania i ochrony, gdyż charakteryzują się szczególnymi walorami przyrodniczymi, z bogatą fauną i florą. (Korytowski i in. 2013). Zmienny przebiegu opadów miał istotny wpływ na różne zmiany zachodzące w gospodarce wodnej tych gleb (Przybyła i in. 2009, Przybyła i in. 2011). W uregulowaniu stosunków wodno-powietrznych ważne jest prawidłowe rozpoznanie i sparametryzowanie środowiska glebowego (Żelazo 2006, Paluch

1994). Ingerencja człowieka w procesy obiegu wody może przyczynić się do istotnych zmian o nieprzewidywalnych skutkach. Jeżeli chodzi o rolnicze wykorzystanie gleb okresowo za mokrych, jak i okresowo i trwale za suchych, konieczne jest uwzględnienie dużej względności sezonowych zasobów wodnych oraz zmienności pojawiające się w seriach lat mokrych i suchych. Z tego powodu bardzo istotne jest rozpoznanie i sterowanie gospodarką wodną gleb. Gleby organiczne silnie reagują na zmiany uwilgotnienia Występujące często niedobory opadów w okresach wegetacji, w warunkach odcięcia obszarów dolinowych od wpływu rzek, doprowadzić może do znacznych zniszczeń unikalnych zespołów roślinnych związanych z terenami aluwialnym np. łąk aluwialnych czy lasów grądowych. Znajomość tego problemu pozwala na określenie potrzeb stosowania nawodnienia lub odwodnienia danego obszaru (Kasperska-Wołowicz i Łabędzki 2004, Kowalczak i in. 2009)]. Dlatego też właściwie eksploatowane urządzenia i systemy melioracyjne, korzystnie wpływają na ochronę i kształtowanie środowiska przyrodniczego tych terenów.

2. Cel, zakres i metodyka pracy

Celem pracy była ocena zmian zasobów wodnych gleb na polderach Nielęgowo i Zagórów w okresach wegetacyjnych 2008 i 2012 roku suchych pod względem wysokości opadów. Analizie poddano poziom położenia zwierciadła wody gruntowej i zapas wody w glebie, które charakteryzowały stosunki wodne badanych obszarów dolinowych.

Dla realizacji wyżej wymienionego celu zakres pracy obejmował: analizę pomiarów opadów atmosferycznych i temperatur powietrza, ze stacji ATM zlokalizowanej na polderze Zagórów na tle danych z wielolecia (1981-2011) ze stacji IMGW w Słupcy, rozpoznanie warunków glebowych oraz ich właściwości fizycznych, chemicznych i wodnych, pomiary wilgotności gleby oraz pomiary stanów wód gruntowych w sieci studzienek pomiarowych.

Na polderze Nielęgowo w typowych dla badanego obiektu profilach glebowych prowadzono pomiary stanów wody gruntowej. Odbywało się to w studzienkach z PCV o średnicy 5 cm. Pomiary wilgotności gleby w profilach wykonywane były za pomocą sondy profilowej na głębokości 10, 20, 30, 40, 60 i 100 cm, co 2 tygodnie przez cały okres wegetacyjny (IV-IX). Parowanie terenowe dla okresu wegetacyjnego w latach hydrolo-

gicznych obliczone zostało metodą Penmana-Monteitha (Penman 1948). Do tego celu zastosowano model przeznaczony do oszacowania bilansu cieplnego, a na tej podstawie ewapotranspiracji rzeczywistej, który został opracowany w Katedrze Agrometeorologii Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu (Kędziora1995). Na polderze Zagórów pomiar stanu wody wykonywano za pomocą sondy hydrostatycznej umieszczonej w rurce piezometrycznej natomiast wilgotność gleby mierzono przy użyciu czujnika wilgotności objętościowej (VWC) określającej procentową zawartość wody w glebie. W celu oceny zmian położenia poziomu wód gruntowych w glebach polderu Nielęgowo wybrano do analizy 2 stanowiska pomiarowe (rys. 1.), Stanowisko nr 1 zlokalizowane było 20 m od Rowu Wyskoć, natomiast stanowisko nr 2 w odległości 35 metrów od Rowu Lubuskiego.

Rys.1. Lokalizacja stanowisk badawczych
Fig.1. Location of investigated sites

Typowym profilem na polderze Nielegowo była gleba murszasta gruntowo – glejowa o rzędnej terenu 70,03 m n.p.m. W profilu dominującym utworem jest piasek(p), przechodzący tylko na głebokości 42 cm w piasek gliniasty (pg) o miąższości warstwy 23 cm.

Drugim charakterystycznym profilem była gleba murszasta o rzędnej terenu 70,71 m n.p.m. Na stanowisku tym, również dominował piasek (p), przechodzący na głębokości 72 cm w piasek słabo gliniasty (ps), a na głębokości 116 cm w glinę lekką. Na polderze Zagórów w obrębie obniżeń terenowych wykształciły się mady oraz gleby murszowo-mineralne, zaliczone do kompleksu słabego i bardzo słabego nadmiernie uwilgotnionego użytkowane w sposób ekstensywny bez większych możliwości poprawy wartości produkcyjnej tych gleb.

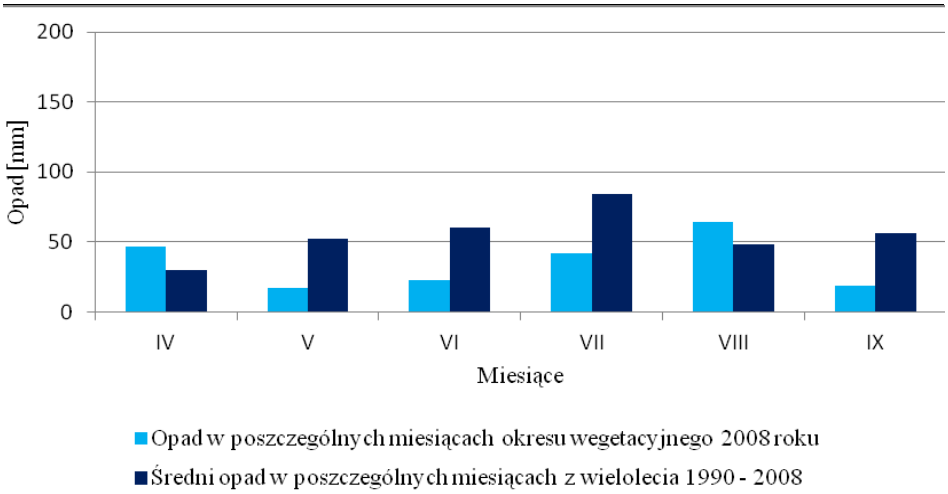
3. Wyniki badań

Szczegółową analizą objęto dwa obszary terenów dolinowych w Wielkopolsce. Pierwszym był obszar polderu Nielęgowo znajdujący się w dolinie Kościańskiego Kanału Obry, około 60 km od Poznania w kierunku południowo – zachodnim na 52° 02' długości i 16° 39' szerokości geograficznej w powiecie kościańskim (rys. 1). Drugim badanym obszarem był Polder Zagórów znajdujący się w środkowej części Doliny Konińsko-Pyzderskiej, między 370 a 380 km biegu rzeki Warty. Od strony zachodniej odgraniczony jest drogą powiatową Zagórów – Ląd, od północnej – rzeką Wartą, od wschodniej – przełożonym korytem rzeki Czarnej Strugi, a od południowej – stromym stokiem pomiędzy wsią Kopojno i miastem Zagórów. Analizowane obszary stanowią równinę z licznymi zagłębieniami i pozostałościami po starorzeczach.

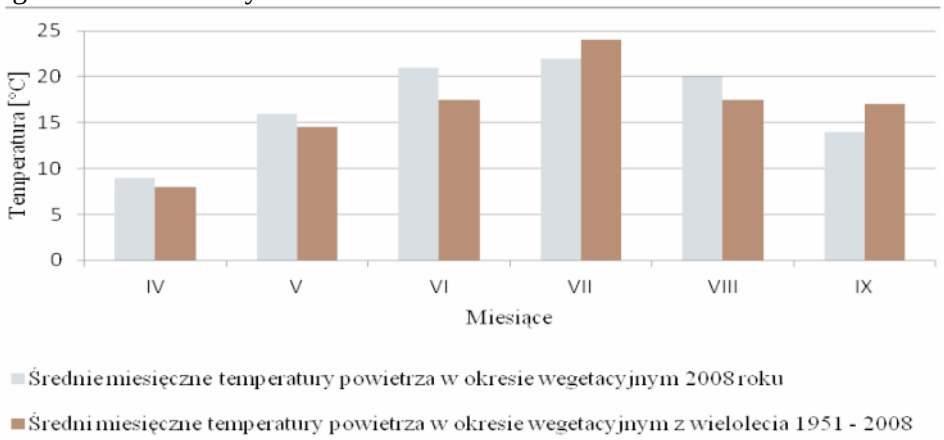
Suma opadów atmosferycznych w okresie wegetacyjnym 2008, roku hydrologicznego 2007/2008, zaliczonym do suchego (Kaczorowska 1962) wynosiła 212 mm i była niższa od średniej z wielolecia (1990-2008) o 118 mm Najniższe opady wystąpiły w maju i wynosiły 17 mm. W porównaniu do sumy opadów z wielolecia były niższe o 35 mm. Najwyższe opady wystąpiły w sierpniu w ilości 64 mm i były wyższe od średniej z wielolecia o 16 mm (rys. 2).

Średnia temperatura powietrza w okresie wegetacyjnym roku 2008 wynosiła 17 ^{o}C i była wyższa od średniej z wielolecia o 0,2 ^{o}C. Temperatury niższe od średnich z wielolecia odpowiednio o 2,4 ^{o}C i 2,2 ^{o}C zanotowano w lipcu i wrześniu. W kwietniu, maju, czerwcu oraz sierpniu zanotowano temperatury wyższe od średniej z wielolecia, odpowiednio o 0,7 ^{o}C; 0,8 ^{o}C; 1,6 ^{o}C; 2,5 ^{o}C (rys. 3.).

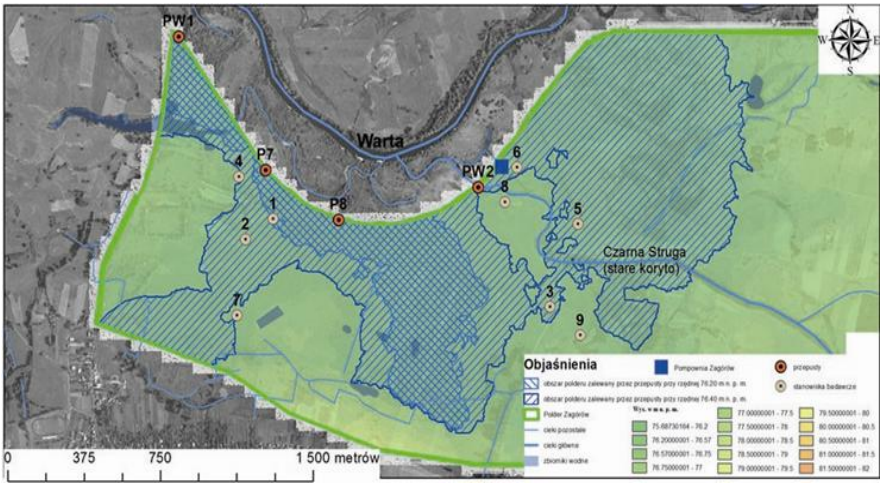
Zmiany stanów wód gruntowych oraz uwilgotnienia gleb polderu Zagórów w okresie wegetacyjnym 2012 roku, oceniono na tle wartości miesięcznych sum opadów oraz średnich miesięcznych temperatur powietrza z własnej stacji meteorologicznej zamontowanej na terenie objętym badaniami. Otrzymane wyniki zestawiono z danymi z wielolecia 1981–2011 ze stacji meteorologicznej Słupca (rys. 5).



Rys.2. Miesięczne sumy opadów w okresie wegetacyjnym 2008 roku na tle średnich opadów z wielolecia 1990 – 2008
Fig.2. Monthly precipitation sums in 2008 vegetation season against the average ones from multi-year 1990-2008.



Rys.3. Średnie miesięczne temperatury powietrza w okresie wegetacyjnym 2008 roku, na tle średnich temperatur z wielolecia 1990 – 2008
Fig.3. Average monthly air temperature in 2008 vegetation season against the average air temperature from multi-year 1990-2008.

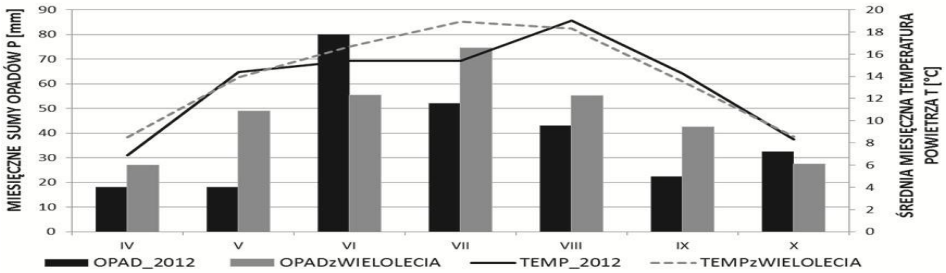


Rys. 4. Lokalizacja stanowisk badawczych na polderze Zagórów
Fig.4 Location of investigated sites in Zagorow polder

Analizowany okres wegetacyjny 2012 roku pod względem wielkości opadów według klasyfikacji Kaczorowskiej (1962) zaliczany został do suchego. Łączna suma opadów liczona w tym okresie wyniosła 267 mm. W porównaniu do średniej z wielolecia (1981–2011) była niższa o 64 mm. Tylko w czerwcu analizowanego okresu wegetacyjnego suma opadów przewyższyła wartość średnią miesięczną z wielolecia o 25 mm i wyniosła 80 mm. Warto dodać, że średnie miesięczne temperatury powietrza w analizowanym okresie wegetacyjnym były bardzo zbliżone do średnich miesięcznych z wielolecia. Tylko w lipcu badanego okresu średnia temperatura powietrza była wyższa od średniej z wielolecia aż o 3,5°C.

Na rysunku 6 przedstawiono zmiany zapasów wody w warstwie gleby od 0 do 50 cm oraz przebieg stanów wód gruntowych na tle codziennych opadów atmosferycznych w okresie wegetacyjnym 2008 roku w typowych profilach dla polderu Nielęgowo. W profilu nr 1 uwilgotnienie gleby było optymalne, a zapasy osiągnęły stan pomiędzy polową pojemnością wodną, a wilgotnością krytyczną. Jedynie w pierwszej dekadzie lipca zauważyć można niewielkie obniżenie zapasów wody w profilu glebowym do wilgotności krytycznej. W profilu nr 2 wilgotność gleby zawierała się pomiędzy polową pojemnością wodną, a wilgotnością trwałego więdnięcia. W pierwszej dekadzie czerwca uwilgotnienie gleby spadło poniżej poziomu wilgotności

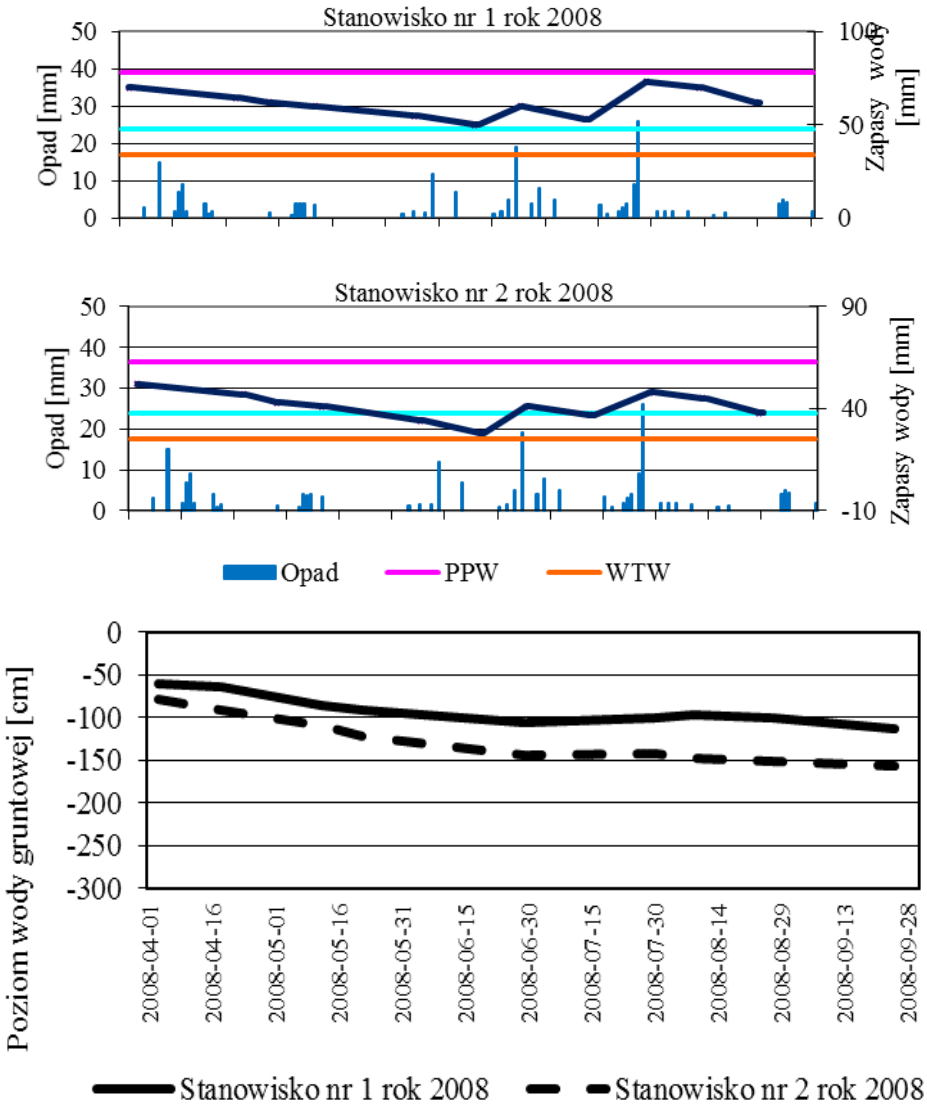
krytycznej i na początku lipca zbliżyło się do wilgotności trwałego więdnięcia. W pierwszej dekadzie sierpnia zapasy wody w glebie wzrosły i do końca okresu wegetacyjnego utrzymywały się pomiędzy polową pojemnością wodną, a wilgotnością krytyczną.



Rys. 5. Przebieg warunków meteorologicznych w okresie wegetacyjnym 2012 na tle danych z wielolecia 1981–2011
Fig. 5. Weather conditions changes during the vegetation season of 2012 in the background of years 1981–2011

Na początku okresu wegetacyjnego poziom zwierciadła wody gruntowej znajdował się 61 cm poniżej powierzchni terenu (profil nr 1). Natomiast w ostatniej dekadzie czerwca obniżył się do 106 cm. W sierpniu zaobserwowano niewielki wzrost poziomu zwierciadła wody gruntowej do 96 cm. Pod koniec okresu wegetacyjnego zwierciadło wody gruntowej obniżyło się do 113 cm poniżej powierzchni terenu.

W profilu nr 2 poziom zwierciadła wody gruntowej układał się na poziomie od 78 cm w kwietniu do 157 cm we wrześniu poniżej powierzchni terenu. Obserwowane obniżenie się poziomu wod gruntowych było związane z okresem wegetacyjnym, w którym pobór wody przez rośliny znacznie wzrasta. Cykliczność była związana głównie z relacją pomiędzy opadem a ewapotranspiracją, która w okresie wegetacji 2008 roku przy niedoborze opadów w stosunku do parowania terenowego prowadziła do spadku zapasów wody, przesychania gleb i obniżenia poziomu wód gruntowych.



Rys.6. Przebieg zapasów wody [mm] w warstwie 0 – 50 cm gleby oraz stanów wód gruntowych na tle opadów atmosferycznych w profilach 1 i 2 w okresie wegetacyjnym 2008 roku na polderze Nielęgowo

Fig.6. Water storage (mm) in 0-50 cm soil layer as well as groundwater level courses against precipitation at soil profile 1 and 2 in 2008 vegetation season in Nielegowo polder.

W tabeli 1 zestawiono głębokości położenia zwierciadła wód gruntowych oraz wielkości zapasów wody w wierzchniej (0-40) warstwie gleby na obszarze polderu Zagórów. Na wielkość zapasów wody oraz stany wód gruntowych w suchym okresie wegetacyjnym 2012 roku, miał wpływ przebieg i rozkład oraz wielkość opadów w półroczy zimowym roku hydrologicznego 2011/2012. Niższe sumy opadów od średnich z wielolecia w listopadzie i grudniu 2011 roku oraz w styczniu i marcu 2012 roku od średnich z wielolecia spowodowały, że na początku okresu wegetacyjnego wystąpił niedobór opadów, który przy wyższych temperaturach od średnich z wielolecia pogłębił deficyt wody.

Tabela 1. Zestawienie głębokości zwierciadła wody gruntowej oraz zapasów wody w badanych stanowiskach pomiarowych na polderze Zagórów
Table 1. Values of groundwater level and water reserves in measurement points in Zagorow polder

Stanowiska pomiarowe Measurement points	Amplitudy (m) wahań stanów wód gruntowych Groundwater level	Amplitudy zmian zapasów wody Water reserve (mm)
1	1,8	64
2	1,0	56
3	1,3	108
4	0,8	38
5	0,8	71
6	0,6	177
7	1,0	13
8	0,9	137
9	1,2	92

Na podstawie przeprowadzonej analizy statystycznej, której celem było określenie związku pomiędzy zapasami wody w wierzchniej warstwie gleby, a stanami wody gruntowej największą zależność stwierdzono na stanowiskach nr 1, 2 i 9. Wysoki współczynnik determinacji, opisujący otrzymane regresji wielomianowej między analizowanymi wielkościami pozwala stwierdzić, że ponad 90 % całkowitej zmienności

zapasów wody zależna jest od poziomu wahań zwierciadła wody gruntowej. Dla analizowanych wyżej stanowisk nr 6 i nr 8, o największych amplitudach zmian zapasów wody, współczynnik determinacji (R^2) wahał się od 81 do 84, co również świadczyło o silnej zależności zapasów wody od poziomu wahań zwierciadła wód gruntowych.

Wynikiem tego był spadek stanów wód gruntowych w badanych studzienkach oraz zmniejszenie uwilgotnienie wierzchniej warstwy gleby. W trakcie badanego okresu wegetacyjnego zaobserwowano największe amplitudy zmian zapasów wody w glebie na stanowiskach nr 6 i nr 8 i wyniosły od 177 mm (nr 6) do 137 mm (nr 8). Natomiast wahania zwierciadła wody gruntowej w obu stanowiskach nie były już tak znaczące (0,6 m i 0,9 m). Przypuszczalnie wpływ na taki stan mogło mieć bliskie sąsiedztwo dawnego koryta rzeki Czarnej Strugi, gdyż oba stanowiska badawcze oddalone są od osi cieku o 55 i 24 m.

Największą amplitudą wahań poziomów zwierciadła wody charakteryzowały się stanowiska położone w wyższych partiach polderu Zagórów (nr 1, 3 i 9). Natomiast w stanowiskach nr 2, 4, oraz nr 7 usytuowanych w najniżej położonych punktach pomiarowych amplituda wahań poziomu wody wyniosła średnio 0,9 m. Szczegółowa analiza stanów uwilgotnienia na polderze Zagórów, wykazała różnice w zapasach wody w wierzchnich warstwach gleb. Największe zapasy wody stwierdzono w najniżej położonych partiach polderu (stanowiskach nr 2 i nr 5), gdzie maksymalne zapasy wody wahały się od 305 mm do 364 mm. Natomiast najmniejsze amplitudy wahań zapasów wody zaobserwowano w analizowanym okresie wegetacyjnym na stanowiskach wyżej położonych na polderze.

4. Podsumowanie i wnioski

W pracy przedstawiono ocenę zmian zasobów wodnych na terenach dwóch polderów Nielęgowo i Zagórów, położonych na obszarze Wielkopolski. Zmiany stosunkow wodnych badanych terenów dolinowych, przeanalizowano w oparciu o przebieg położenia zwierciadła wody gruntowej oraz zapasów wody w wierzchniej warstwie gleb. Szczegółowa analiza wyników pomiarów przeprowadzonych w dwóch suchych, pod względem wysokości opadów okresów

wegetacyjnych 2008 i 2012 roku, wykazała różnicę stanów uwilgotnienia wierzchnich warstw gleb terenów dolinowych.

Zaobserwowane zmiany zapasow wody oraz poziomu wód gruntowych zwiazane były z przebiegiem i rozkładem opadów atmosferycznych w analizowanych okresach wegetacyjnych, a także wielkością opadów w półroczach zimowych, poprzedzających badane okresy wegetacyjne. Szczegółowa analiza wyników badań pozwoliła sformułować następujące wnioski:

1. W profilach typowych dla polderu Nielęgowo uwilgotnienie gleby w analizowanym okresie wegetacyjnym 2008 roku w warstwie 0 – 50 cm było optymalne. Poziom zwierciadła wody gruntowej na początku okresu wegetacyjnego znajdował się wysoko i wynosił od 61 cm do 78 cm poniżej powierzchni terenu. Amplituda wahań zwierciadła wód gruntowych wynosiła 54 cm.
2. Obserwowane obniżenie się poziomu wod gruntowych było związane z okresem wegetacyjnym, w którym pobór wody przez rośliny znacznie wzrasta. Cykliczność była związana głównie z relacją pomiędzy opadem a ewapotranspiracją, która w okresie wegetacji 2008 roku przy niedoborze opadów w stosunku do parowania terenowego prowadziła do spadku zapasów wody, przesychania gleb i obniżenia poziomu wód gruntowych.
3. Na obszarze polderu Zagórów na wielkość zapasów wody oraz stanu wód gruntowych oprócz przebiegu i rozkładu opadów atmosferycznych miała wpływ wysokość opadów w półroczu zimowym, poprzedzającym analizowany okres wegetacyjny 2012 roku.
4. Największą amplitudą wahań poziomów zwierciadła wody charakteryzowały się stanowiska położone w wyższych partiach polderu Zagórów (nr 1, 3 i 9). Natomiast w stanowiskach nr 2, 4, 7 usytuowanych w najniżej położonych punktach pomiarowych amplituda wahań poziomu wody wyniosła średnio 0,9 m. Szczegółowa analiza stanów uwilgotnienia na polderze Zagórów, wykazała różnice w zapasach wody w wierzchnich warstwach gleb. Największe zapasy wody stwierdzono w najniżej położonych partiach polderu (stanowiskach nr 2 i nr 5), gdzie maksymalne zapasy wody wahały się od 305 mm do 364 mm.
5. Na podstawie przeprowadzonej analizy statystycznej, stwierdzono zależność od 81% do 90 % zmienności zapasów wody od poziomu wahań zwierciadła wody gruntowej.

Spis literatury

1. Brandyk T. (2002). Stan retencji wodnej siedlisk hydrogenicznych i jego uwarunkowania. *Wiadomości Melioracyjne i Łąkarskie, 1*, 18–21.
2. Kaczorowska Z. (1962). Najsuchsze i najwilgotniejsze pory roku w Polsce w okresie 1900–1959. *Przegląd. Geograficzny 7/*15, 3.
3. Kamińska A., Grzywna A., Wesołowska-Janczarek M. (2006). Analiza zależności zapasu wody w warstwie korzeniowe gleby od położenia zwierciadła wody gruntowej. *Acta Agrophysica, 8(1),* 139–146.
4. Kędziora A. (1995). *Podstawy agrometeorologii*. Poznań: PWRiL.
5. Korytowski M., Szafrański Cz. (2010). Kształtowanie się zapasów wody w zlewni śródleśnego oczka wodnego. *Annual Set the Envronment Protection,tom. 12,* 761-772,
6. Korytowski M., Szafrański Cz., Zydroń A. (2013). Wpływ śródleśnych oczek wodnych na stany wody gruntowej przyległych siedlisk w wybranych zlewniach leśnego kompleksu promocyjnego Lasy Rychtalskie. *Sylwan 157 (4),* s. 313-320.
7. Kasperska-Wołowicz W., Łabędzki L. (2004). Porównanie ewapotranspiracji wskaźnikowej według Penmana i Penmana-Monteitha w różnych regionach Polski. *Woda, Środ. Obsz. Wiej. 4, 2a (11*), 23–136.
8. Kowalczak P., Nieznański P., Stańko R., Magdaleno Mas F., Bernues Sanz M. 2009. *Natura 2000, a gospodarka wodna.* Warszawa: Wyd. Ministerstwa Środowiska.
9. Liberacki D. (2011). Dynamika zmian stanów wód gruntowych i uwilgotnienia gleb siedlisk leśnych w zlewni cieku Hutka. *Annual Set the Envronment Protection, 13,* 1927–1942.
10. Paluch J. (1994). Dynamika głębokości zalegania wód gruntowych pod powierzchnią łąki. *Gospodarka Wodna nr 10,* 243, 232–237.
11. Penman H. L, (1948). Natural evaporation from open water, bere soil and press. *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* 193, s. 120-145
12. Przybyła Cz., Kozaczyk P (2001). Rola wód gruntowych w gospodarce wodnej intensywnie użytkowanego sadu jabłoniowego. *Zesz. Nauk. AR Kraków , Nr. 382,* 105-112, ()
13. Przybyła Cz, Kozaczyk P., Sielska I., Bykowski J., Mrozik K. (2009). Zmiany uwilgotnienia gleb polderu Nielęgowo w okresach wegetacyjnych lat 2005 do 2007. *Annual Set the Environment Protection, 11,* 889–911.
14. Przybyła Cz., Bykowski J., Mrozik K., Napierała M. (2011). Znaczenie polderu Zagórów w ochronie przeciwpowodziowej. *Annual Set the Environment Protection, 13,* 801–813.

15. Stachowski P., Markiewicz J. (2011). Potrzeba nawodnień w centralnej Polsce na przykładzie powiatu kutnowskiego. *Rocz. Ochrona Środowiska, cz. I, tom. 13* ,1453-1472.
16. Żelazo J. (2006). *Renaturyzacja rzek i dolin. Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich.* Kraków: Wydawnictwo PAN, 4/1, 11–31.

Assessment of water management in the some valley areas of Wielkopolska

Abstract

The paper presents an assessment of changes in water resources in the areas of two polders – Nielęgowo and Zagórów – located in the Wielkopolska region. Changes in water relations of the surveyed valley areas were analyzed on the basis of the position of groundwater table and water supplies in the top layer of soil. Detailed analysis of the results of measurements carried out in two in terms of wet, dry, and growing seasons of 2008 and 2012 showed a difference of stocks in the upper layers of soil moisture of valley areas. Changes of water backup and groundwater levels were associated with the course and distribution of precipitation in the analyzed periods of vegetation. In Zagórów polder the amount of precipitation in the winter half-year, preceding the analyzed vegetation period of 2012, has also affected the size of the water supply and the state of groundwater. Positions located in the upper parts of Zagórów polder were characterized by the greatest amplitude of fluctuations in water table levels. However, in the positions located in the lowest points, the amplitude of the fluctuations in water level amounted to 0.9 m on average. There were also differences in the stocks of water in the upper layers of soil. The largest reserves of water were found in the lowest-lying parts of the polder, where the maximum water supplies ranged from 305 mm to 364 mm. On the basis of statistical analysis, the purpose of which was to determine the relationship between the supply of water in the top layer of soil and groundwater conditions in valley areas found that from 81% to 90% of the total variability in the water supply was dependent on the level of fluctuations in the groundwater table.

Słowa kluczowe: polder, poziom wód gruntowych, zapasy wody
Keywords: polder, groundwater level, water storage

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 543–554

Reintegracja zdegradowanych sieci wodnych w mieście

Adam Rybka, Karolina Kozłowska
Politechnika Rzeszowska

1. Wstęp

„…pragniemy uzdrowić to zbutwiałe miasto, wspaniały ból przeszłości. Pozwólcie nam wybetonować śmierdzące kanały gruzem zgniłych starych pałaców. Pozwólcie nam spalić gondole, kołyszące się krzesła dla idiotów, aby wznieść ku niebu majestatyczną geometrię metalowych mostów i dym zatłoczonych fabryk”[1] (Strożek 2008). To słowa radykalnego sprzeciwu futurystów przeciwko wszystkiemu co archaiczne, historyczne, nawołujące do przejścia miast na stronę postępu, techniki. Adresatka tych słów - Wenecja oparła się protestowi futurystów. Choć słowa z perspektywy czasu wydają się prorocze.

2. Podejście historyczne

2.1 Od starożytności do końca XVIII w.

W starożytności materię wody eksplikowano jako arche - prazalążek, praprzyczynę powstania wszechświata. Wierny temu poglądowi był ojciec filozofii greckiej – Tales z Miletu, którego obszarem poszukiwań była przyroda i kosmos (Andrzejewski 1996, Kopaliński 1990). Obecnie zdajemy sobie sprawę z błędów monistycznej filozofii pramaterii świata, lecz podejście to uwypuklało wysoką kulturę i znaczenie wody jakiego świadomi byli starożytni. Doskonała organizacja na poziomie państwa w systemie perskim, zaopatrywanie obszarów deficytowych w magazynowaną w wielkich zbiornikach retencyjnych wodę w systemie asyryj-

[1] Protest Marinettiego przeciwko Wenecji z 1910r.
[2] Cywilizacja w dolinie Eufratu i Tygrysu upadła po opanowaniu przez ludy nomadów

skim, zaawansowana gospodarka przeciwpowodziowa w systemie egipskim i w systemie rzymskim doprowadzenie czystej wody do miast oraz powstanie „pierwszego ministerstwa gospodarki wodnej" (Lambor 1965, str. 16). Osiągnięcia starożytnych są imponujące i jak się okazało w niektórych przypadkach nie do powtórzenia[2] . Lecz jak zaznacza Lambor starożytni popełnili poważne błędy, zabrakło im spojrzenia na problem wody w szerszej perspektywie. Doprowadzając czystą wodę do miast pominęli aspekt jej oczyszczenia (zanieczyszczenie Tybru), nie zdawali sobie też wtedy jeszcze sprawy ze znaczenia ochrony środowiska i dbałości o całą zlewnię rzek (rabunkowa gospodarka leśna).

Następne epoki nie przynoszą poprawy w głębi świadomości znaczenia wody i powiązania jej występowania z całokształtem zjawisk przyrodniczych. Jednym z pierwszych zagadnień jakie skojarzono z brakiem wody była rabunkowa gospodarka leśna. Potwierdzają to nakazy Piotra I i Colberta, który za panowania Ludwika XIV wprowadził przepisy o ochronie lasów. Jeszcze bardziej restrykcyjną formę przyjęła dbałość o lasy w świecie kultury arabskiej, gdzie stała się ona częścią obrzędu religijnego.

Wieki średnie przynoszą czas obojętności na problem gospodarki wodnej, zagadnienie dostępu do wody zdominował aspekt fortyfikacyjny. Dopiero wiek XVI otworzył się pełniej na dialog wody z substancją miejską. Powstaje wtedy w Mediolanie największy port Włoch, niezwiązany z żadną rzeką, a Leonardo da Vinci tworzy teoretyczną pracę na temat połączenia kanałem osady Cesena z Adriatykiem. W wieku XVII objawia się najściślejszy związek pomiędzy urbanistyką a inżynierią sanitarną. Formują się nowoczesne założenia miast z wplecionymi systemami kanałów t.j. Amsterdam, Dordrecht, Toulon, Gdańsk-Dolne Miasto (Nyka 2013). W holenderskich miastach kanały odwadniające zabezpieczające przed powodzią były wprowadzane do miasta. Istniał tu szeroki choć reglamentowany zależny od statusu społecznego dostęp do wody. Armatorzy, kupcy, rzemieślnicy go posiadali, robotnicy byli go pozbawieni (Ostrowski 1996). Powstają równocześnie „miasta – archipelagi" np. Sztokholm (Nyka 2013, str. 21).

[2] Cywilizacja w dolinie Eufratu i Tygrysu upadła po opanowaniu przez ludy nomadów nierozumiejące znaczenia umiejętnego zarządzania wodą.

2.2. Rewolucja przemysłowa

Rewolucja przemysłowa zapoczątkowana w XVIII-wiecznej Anglii w XIX wieku przyjęła rozmiar ogólnoeuropejski (Słodczyk 2012). Nastąpiło formalne przesunięcie przynależności struktur wodnych miasta od ogrodów, estetycznych osi kompozycyjnych, do założeń przemysłowych, portów, stoczni, a także założeń militarnych. W Londynie w ciągu stu lat powstaje dziewięć nowych doków przeładunkowych a przy nich rozwijają się na szeroką skalę obszary przemysłowe i powiązane z nimi mieszkaniowe o bardzo niskim standardzie – cała nowa dzielnica Eastend. Wielowiekowa tradycja śmiało operująca estetycznymi założeniami wodnymi w tworzeniu planów miast została zamieniona w XIX wieku w przemysłowy standard. Szlaki wodne utraciły również swoje transportowe znaczenie w skali „lokalnej i wewnątrzmiejskiej" (Nyka 2013, str. 22 za: Meyer 2005). Rewolucja mająca u swojej podstawy niczym nieograniczony postęp techniczny powoduje szybki rozwój przemysłu. Pociąga to za sobą masową migrację ludności do miast. W 1900 roku w Anglii będącej kolebką tych przemian ilość ludności miejskiej przewyższyła odsetek ludności wiejskiej (Kowalczak 2011). Zagęszczenie miast powodowało obniżenie warunków higienicznych. Infrastruktura nie była już w stanie obsłużyć tak wielkiego napływu ludności (Słodczyk 2012). Wielkie rzeki 'założycielki' miast tj. Tamiza, Sekwana czy Ren stały się równie wielkimi kanałami ściekowymi. W Londynie ścieki spływające do Tamizy w połowie XIX wieku spowodowały katastrofę ekologiczną. Rzeka, która była podstawą założenia miasta stała się cuchnącym kanałem i przyczyną epidemii cholery, która w 1848 roku uśmierciła 14 tysięcy londyńczyków. Znamiennym zjawiskiem jest ewakuacja parlamentu w 1858 roku spowodowana Wielkim Smrodem. Oczywista zależność higieny miast i korzystnego klimatu została udowodniona odkryciami medycznymi Pasteura i związaniu epidemii cholery ze źródłami wody. Powstały wtedy wielkie założenia inżynierii wodnej. Londyn został wyposażony w sieć kanałów o gigantycznych przekrojach prowadzących nieczystości do stacji uzdatniania znajdującej się poza miastem.

Przebudowy sanitarnej podjął się również Paryż. W 1832 roku i ponownie w 1849 roku w Paryżu wybuchła śmiercionośna epidemia cholery. Nie bez przyczyny. W Paryżu ze średniowieczną strukturą

ulic, brakiem dostępu do wody pitnej[3], brakiem kanalizacji, wszystkie nieczystości komunalne poprzez otwarte rynsztoki ulic oraz chemikalia używane podczas pochówku były kierowane do Sekwany, która stanowiła równocześnie źródło wody pitnej. Nawet struktura materiałowa ulic pozwalała ściekom przenikać w głąb gruntu i powodowała zanieczyszczenie wód podziemnych. Jednym z pierwszych działań poprawiającymi higienę wód w Sekwanie było zrealizowanie łącznie z istniejącymi 2000 fontann – podstawowych źródeł wody pitnej[4] . Niespotykanej dotąd skali przebudowy Paryża, z inicjatywy cesarza Napoleona III, podjął się w latach 50-tych XIX wieku baron Haussmann, ówczesny prefekt Sekwany. Równolegle z wielką przebudową tkanki urbanistycznej Paryża stworzono nowoczesną sieć kanałów ściekowych, dopasowaną swoimi przekrojami do intensywności zabudowy ulic, w których to też poprowadzono sieć wodociągową. 272 kilometry rur wodociągowych i 600 kilometrów kanałów kanalizacyjnych było imponującym osiągnięciem inżynierii sanitarnej i przyczyniło się do oczyszczenia wód Sekwany. Równolegle realizacja tego projektu ułatwiła otwarcie się miasta na rzekę. Sekwana jest rzeką o dość wąskim korycie. Pozwala to na dość zacieśniony dialog pomiędzy lewobrzeżną i prawobrzeżną stroną. Z uwagi na chroniczny brak przestrzeni zielonych w tkance miejskiej zaczęto wprowadzać zadrzewienia nad brzegami i tworzyć arterie spacerowe przy umocnionych nabrzeżach. Zlikwidowano też zabudowania ówczesnych mostów charakterystyczne dla wcześniejszych wieków. Pozwoliło to na pełny odbiór perspektywy doliny Sekwany. Przychodzi na myśl niemal sto lat późniejsza wypowiedź Lyncha (2011, str. 21), wykonującego badania w Bostonie, „ulubione widoki to zazwyczaj dalekie panoramy, dające poczucie przestrzeni i kontaktu z wodą". Zrealizowano nowe założenia mostowe w tym żeliwny Pont des Arts, który poza nowatorską konstrukcją posiadał niespotykaną dotąd funkcję ciągu komunikacyjnego przeznaczonego wyłącznie dla pieszych, którzy z umiejscowionych tam szklanych oranżerii mogli podziwiać majestatyczność rzeki nawet w pochmurne dni. Poza miastem, u wlotu i wylotu rzeki w tkankę miejską, zaprojektowano porty. Sekwana na powrót stała się

[3] Należy pamiętać, iż źródłem wody pitnej w tamtych czasach były fontanny, a w ponad półmilionowym Paryżu było ich zaledwie 100. Ilość wody na jednego mieszkańca to 30 litrów dziennie, niektóre źródła podają nawet krańcową liczbę 3 litrów.

[4] Realizacją tego projektu kierował ówczesny prefekt departamentu Sekwany hrabia Rambuteau.

główną osią kompozycyjną Paryża, przy której lokalizowano najznamienitsze przykłady architektury przełomu wieków[5].

Ciekawymi przykładami polskich miast przemysłowych mającymi rozległe związki ze swoim nadwodnym położeniem są Łódź i Bielsko-Biała.

W 1825 roku Stanisław Staszic, wizytujący miasto, ocenił następująco jego przydatność pod rozwój przemysłu „Położenie miasta tego jest szczególniejsze z wielu względów: znajduje się z całą swoją rozległą okolicą pod obszernym i wyniosłym wzgórzem, z którego niezliczone trzyszczą źródła. Tych bieg wód łatwo tak kierowany być może, iż prawie przy każdym fabrykanta mieszkaniu przebiegać mogą do jego użytku strumienie. Jest to z natury przysposobione miejsce nie tylko dla fabryk sukiennych, ale szczególniej dla wszelkiego gatunku rękodzielni bawełnianych i lnianych." (Gruszczyńska 2006). Słowa te przypieczętowały późniejszy rozwój Łodzi, ale i łódzkich rzek. Związki Łodzi w XIX i początku XX wieku są nierozerwalnie związane z przemysłem, determinuje to również los łódzkich niezliczonych źródeł i potoków. Pierwotnie będące jedną z podstawowych przyczyn zlokalizowania osady przemysłowej na tym właśnie terenie, wykorzystywane do napędu młynów, później do napędu maszyn parowych i do wyrobu tkanin, z czasem utraciły swoje znaczenie. Przemysł znacznie zredukował zasoby wodne Łodzi, zanieczyścił wody i odrzucił całkowicie krajobrazowo-rekreacyjną jak i kompozycyjną funkcję cieków wodnych w kształtowaniu rozwijającej się bardzo dynamicznie struktury miejskiej. Cuchnące koryta utwardzonych i w pełni uregulowanych potoków zostały skanalizowane aby nie dusić mieszkańców przykrym zapachem. Na szczęście nie zapomniano całkowicie o rekreacyjnych walorach wody. Jednym z pozytywnych przykładów świadomości potrzeby utrzymania naturalnej formy infrastruktury niebieskiej jest Park Hellenów założony przez właścicieli ówczesnego browaru.

Walory kompozycyjne, krajobrazowe utraciła także rzeka Biała niegdyś wyznaczająca granice dwóch odrębnych miast w dzisiejszej Bielsku-Białej. Pod koniec XIX wieku umiejscowiono wzdłuż jej brzegów kilkadziesiąt fabryk, które zabarykadowały dostęp do wody mieszkańcom miasta „wyłączając tym samym tereny nadrzeczne z pełnienia funkcji centrotwórczych" (Pancewicz 2004, str. 175).

[5] Między innymi fragment osi pól Elizejskich i wieżę Eiffela.

2.2 Wiek XX

Wiek XX odwrócił miasta od przyrody i wody. Stworzył nadfunkcjonalne jednostki miejskie z rygorystycznym przestrzeganiem nadrzędnej roli funkcji nad formą. Otrzymana, w spadku po rewolucji przemysłowej, zła jakość wód połączona z frontalnym atakiem środowisk twórczych na to co historyczne, z równoczesnym gloryfikowaniem maszyny, powodują dalej postępującą degradację błękitnej infrastruktury.

Szczególne zdeterminowanie tych działań dotknęło mniejsze cieki wodne w dużych miastach (Pancewicz 2004).

Utrata przez nie wartości gospodarczych , często spowodowana osłabieniem ich przepływów przez rabunkową gospodarkę przemysłową, zanieczyszczenie uniemożliwiające korzystanie z ich nabrzeży i kolizja z zamierzeniami swobodnego rozwoju miasta najczęściej wykreślała ich obecność z naziemnej infrastruktury miasta. Wprowadzenie potoków, kanałów pod ziemię umożliwiało swobodniejsze kształtowanie infrastruktury komunikacyjnej dynamicznie opanowującej przestrzeń rozwijającego się miasta. Jednocześnie niestety osłabiało poczucie tożsamości miejsca, pozbawiając okolicę ważnego czynnika kulturotwórczego i oczywistego podmiotu przy kształtowaniu fizjonomii miejsca. Tryumf czystej urbanistyki (*clean urbanism*) tworzonej bez przeszkód po wyeliminowaniu naturalnych ograniczeń.

Wyraźnym sygnałem do odwrotu od technokratycznego myślenia o formach naturalnych jest publikacja Kevina Lyncha „ Obraz miasta" w której akcentuje on rolę rzeki jako szkieletu, zrozumiałej struktury, wyrazistej krawędzi do której dopasowywane są główne ulice, elementu który nadaje czytelności miastu.

Pełniejsze zrozumienie tych założeń przynoszą dopiero lata 80-te.

Jednym ze strategicznych projektów był ministerialny program London Docklands Development Corporation (LDDC). Rozpoczęty niemal natychmiast po zamknięciu londyńskich doków, które niewytrzymały konkurencji z nowoczesnym kontenerowym przeładunkiem. Z poprzemysłowej obumierającej pod względem gospodarczym dzielnicy stworzono jeden z najmodniejszych obszarów Londynu o bezkonkurencyjnej lokalizacji w centrum miasta. Zrealizowany na szeroką skalę projekt wtórnego biura City of London z rozległym zapleczem mieszkaniowym, rozwiniętą infrastrukturą usługową i śmiało skonstruowaną siecią przestrzeni publicznych

z mocno wyeksponowanymi związkami z Tamizą sprawił, że Londyńskie Doki stały się jedną z prototypowych odpowiedzi na zagospodarowanie terenów poprzemysłowych. Jednocześnie zyskały oblicze placu wystawowego najznamienitszych realizacji architektonicznych.

3. Podejście współczesne

„Woda nie jest produktem handlowym takim jak każdy inny, ale raczej dziedziczonym dobrem, które musi być chronione, bronione i traktowane jako takie." (Ramowa Dyrektywa Wodna 2000). Wiek XXI rozpoczyna się uchwaleniem dyrektywy parlamentu europejskiego ustanawiającej ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej. Powyższe stwierdzenie otwierające tekst dyrektywy, zdradza klimat w jakim tworzone są dzisiejsze projekty, ramowe programy, przepisy związane z materią wody takie jak na przykład Międzynarodowy Program Hydrologiczny UNESCO. Partnerują im współczesne programy projektowe zgodne z ideą zrównoważonego rozwoju Nowej Urbanistyki (*New Urbanism*), Eko-urbanistyki (*Eco-Urbanism*), Zielonej Urbanistyki (*Green Urbanism*). Uzupełniają to programy uwrażliwione na projektowanie odznaczające się poszanowaniem wody (*water sensitiv design*), SUDS (*Sustainable Urban Drainage System*), walczące z problemem uszczelnienia miast i propagujące ideę pozostawienia opadu w miejscu jego występowania oraz ochrony ekosystemów. Dopełnieniem skali planowania przestrzennego i urbanistycznej są nurty projektowe związane z architekturą doświadczającą kontaktu z wodą jak *water urbanism* lub nawet *floating urbanisation* (Nyka 2013).

W Polsce część miast realizuje programy „powrotu nad rzeki". Obejmują one najczęściej aktywizację turystyczną i gospodarczą frontów wodnych oraz zabezpieczenie przed powodzią, choć brak w nich kompleksowego zaznaczenia problemów w skali całej zlewni (Bergier i in. 2013).

Pozytywnym przykładem rewitalizacji nabrzeża rzeki jest bydgoska Brda. Przestrzeń pomiędzy starym miastem, a zaniedbaną XIX-wieczną dzielnicą wypełnia zbiorowość ludzi w różnym wieku, statusie społecznym i aktywnościach. Równocześnie na jednej przestrzeni w niekonfliktowy sposób są obecne osoby bezdomne, harcerze, rodziny z dziećmi i wieczorne grupy dyskusyjne. Aktywizacja Brdy nie kończy

się na nabrzeżu wraz ze słynną współczesną mariną, ale poszerza ją też szlak zaznajamiający z budowlami hydrotechnicznymi.

W skali światowej jednym z najbardziej spektakularnych przedsięwzięć był powrót strumienia Cheonggyecheon w centrum Seulu, który był wykreślony z tkanki miejskiej poprzez wielopasmową autostradę. Strumień poddany był regulacji już na początku XV wieku i stanowił główny kanał odwodnieniowy miasta. Niestety on też podzielił los zdegradowanych, zanieczyszczonych cieków wodnych i mimo swoich wcześnie i wyraziście zarysowanych związków z miastem utracił swoje znaczenie. Jego zanieczyszczenie wykluczyło wykorzystywanie go do celów rekreacyjnych. Stał się zamulonym kanałem ściekowym (Zujewski 2014). W latach 50-tych podjęto ostateczną decyzję o zabetonowaniu strumienia, a później w latach 70-tych o realizacji nad nim estakady. Wydawało się, że powiększające się miasto pilnie potrzebuje większej ilości dróg i połączeń komunikacyjnych. Niestety zespół powyższych działań doprowadził do degradacji dzielnicy, zanieczyszczenia powietrza, podniesienia się temperatury (lokalna wyspa ciepła) i wykluczenia tych terenów z zainteresowania potencjalnych inwestorów. Drastycznej i ryzykownej zmiany dokonano w 2003 roku. Zlikwidowano autostradę i podjęto próbę rewitalizacji nieistniejącego strumienia (Litorowicz 2013, Zujewski 2014). Bezprecedensowa i kontrowersyjna decyzja okazała się zbawienna dla okolicy i całego miasta. Realizacja projektu przywróciła przestrzenie wypoczynkowe miastu, stworzyła urozmaicony architektonicznie system liniowego założenia parkowego będącego stykowym względem rozległych terenów. Likwidacja estakady pozwoliła na lepsze doświetlenie pobliskich budynków, obniżenie zanieczyszczenia powietrza i hałasu. Przyniosła też nieoczekiwane skutki, obniżenie temperatury lokalnej o nawet 5,9˚. Miała również swój gospodarczy sukces, założenie stało się wizytówką miasta i wyzwoliło podniesienie się wartości sąsiadujących terenów (Litorowicz 2013, Zujewski 2014). Inwestycja również nie zablokowała komunikacji czego obawiano się najmocniej, zwiększył się jedynie udział korzystających z komunikacji publicznej. Największy sukces odniosła w tym przypadku zasada decouplingu zachęcająca do zerwania zależności pomiędzy rozwojem gospodarczym, a zwiększającym się korzystaniem z zasobów naturalnych na korzyść ich poszanowania i rozsądnego gospodarowania.

Przykład Seulu dodatkowo mocno nakreśla problem negatywnych skutków doszczelnienia miast.

Galopująca urbanizacja, rozpełzanie się miast spowodowało objęcie terenami zabudowanymi coraz większych obszarów. Powiązane to było z postępującym i coraz dokładniejszym uszczelnieniem powierzchni. Skutki, jak obrazują badania, są dotkliwe (Januchta-Szostak 2011, Bergier i in. 2014). Zwiększona prędkość odpływu powodująca zjawisko nagłej powodzi, brak zasilania wód podziemnych wywołujący okresy suszy, uszczelnienie brzegów zatrzymujące proces samooczyszczania się rzeki, tworzenie się lokalnych wysp ciepła oraz wzrost poziomu alergenów.

Współczesne wielodyscyplinarne programy akcentują wagę zatrzymania wody w miejscu opadu. Na uwagę zasługuje tu realizacja zintegrowanego w ramach wielu branż programu realizacji sieci zbiorników retencyjnych na łódzkich strumieniach. Pracę obejmują możliwie jak największy obszar zlewni. System zrealizowanych już zbiorników na Sokołówce spowodował stworzenie wartościowych ekosystemów, zahamowanie spływu wód i stworzenie przestrzeni publicznych dla mieszkańców.

Odmienny lecz też ukierunkowanym na odblokowanie powierzchni biologicznie czynnych projekt zrealizowano w Portland. Zwrócił on uwagę na wysoki procent powierzchni zadaszonych w mieście – prawie 40%. Podjęto się realizacji zazielenienia dachów, które zredukowały szczytowy odpływ wód o 90%.

4. Podsumowanie

Woda jest symbolem „bezmiaru możliwości". Jawi się jako życie, śmierć, chaos , katastrofa. Mimo, że woda stanowi dobro odnawialne to rabunkowe, nieświadome gospodarowanie w ramach zlewni powoduje dramatyczny niedobór tego surowca szczególnie w miastach. Jednocześnie jest jego symbolem, „symbolizuje proces nabywania wiedzy i zmian w mieście" (Tölle 2009, str. 104). Zrównoważone podejście do tego cennego zasobu zmusza do postępowań międzybranżowych integrujących w sobie doświadczenia wielu dyscyplin naukowych. Myślenie o problemie braku integracji z wodą, braku wody jako zasobu powinno być całościowe, a nie wybiórczo traktowane w ramach jednego zagadnienia. Brak takiego porozumienia i rozdzielenie budownictwa wodnego od urbanistyki, jak twierdzi Meyer (Nyka 2013), był powodem masowego zasypywania kanałów na przełomie XIX i XX wieku.

Pewnym przyszłościowym życzeniem jest abyśmy nigdy nie musieli myśleć jak Maurowie z opowiadania Exupéry'ego, którzy wędrując po Sabaudii zobaczyli wielka kaskadę wody, „jakby gdyby wylewały się wszystkie zapasy świata". Nie chcieli odejść, sami nie widzieli deszczu od ponad 10 lat, pragnęli zaczekać do końca widowiska przecież „Bóg zmęczy się własnym szaleństwem…" (Exupéry, str. 60). Oby przyroda nie zmęczyła się naszym postępowaniem.

Bibliografia

1. Andrzejewski, B., (red.). (1996), *Słownik filozofów, filozofia powszechna*. Poznań: Dom Wydawniczy REBIS.
2. Bergier P., Kronenberg J., Wagner I.(red.). (2014) *Woda w mieście.* Zrównoważony rozwój. Zastosowania, 5. Kraków. Fundacja Sendzimira. Pozyskano z http://sendzimir.org.pl/magazyn5.
3. Exupéry A. *Ziemia, planeta ludzi*. Bydgoszcz: ARCANUM.
4. Gruszczyńska, D. (2006). Dętka czy grucha? *Piotrkowska 104, XI(43),* 14. Pozyskano z http://uml.lodz.pl/miasto/o_miescie/wydawnictwa_o_lodzi/piotrkowska_104/rok_2006__nr_11_43.
5. Januchta-Szostak, A. (2011) *Woda w miejskiej przestrzeni publicznej. Modelowe formy zagospodarowania wód opadowych i powierzchniowych.* Poznań: Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej.
6. Kopaliński, W. (1990). *Słownik symboli*. Warszawa: Wiedza Powszechna.
7. Kowalczak, P. (2011). *Wodne dylematy urbanizacji*. Poznań: Wydawnictwo Poznańskiego Towarzystwa Przyjaciół Nauk.
8. Lambor, J. (1965). *Podstawy i zasady gospodarki wodnej*. Warszawa: Wydawnictwa Komunikacji i Łączności.
9. Litorowicz, A. (2013). Zmiany na lepsze. *Miasta #4(4),* 20-24. Pozyskano z http://publica.pl/produkt/magazyn-miasta-4-transport.
10. Lynch, K. (2011). *Obraz miasta*. Kraków: Archiwolta.
11. Łapiński, J. (2003). Woda-paradygmat cywilizacji, kultury i krajobrazu. *Prace Komisji Krajobrazu Kulturowego, T.II*, str.345-str.352. Pozyskano z http://www.krajobraz.kulturowy.us.edu.pl/2.wydawnictwa%20woda_w_przestrzeni.php.
12. Nyka, L. (2013). *Architektura i woda – przekraczanie granic*. Gdańsk: Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej.
13. Ostrowski, W. (1996). *Wprowadzenie do historii budowy miast. Ludzie i środowisko.* Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
14. Pancewicz, A. (2004). *Rzeka w krajobrazie miasta.* Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.

15. Słodczyk, J. (2012). *Historia planowania i budowy miast.* Opole: Wydawnictwo Uniwersytetu Opolskiego.
16. Strożek, P. (2008). Futuryzm w muzeum. Włochy przed jubileuszem stulecia ruchu futurystycznego. *Biuletyn Historii Sztuki, 3-4.*
17. Tölle, A. (2009). Przekształcanie terenów poprzemysłowych w Berlinie według „dziesięciu postulatów zrównoważonego rozwoju miast nad wodą". *Problemy Ekologii Krajobrazu, T. XXIV,* 101–113. Pozyskano z http://paek.ukw.edu.pl/pek/index.php/PEK/article/view/3441.
18. Zujewski, B. (2014*).* Burzliwe dzieje miejskiego strumyka. *Zieleń miejska, 3(83).* Pozyskano z http://e-czytelnia.abrys.pl/zielen-miejska/2014-3-743/projekty-i-realizacje-8675/burzliwe-dzieje-miejskiego-strumyka-17693
19. http://histmag.org/Haussmann-i-przebudowa-Paryza-od-sredniowiecznej-zabudowy-do-nowoczesnej-metropolii-6669
20. http://www.tkalniadzwiekow.muzeum-lodz.pl/lodzkie_rzeki/
21. http://www.unesco.pl/nauka/miedzynarodowe-programy-naukowe/program-hydrologiczny/
22. DYREKTYWA 2000/60/WE PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej
23. Film dokumentalny. *Jak powstają wielkie miasta. Paryż*. Discovery World.
24. Film dokumentalny.*Jak powstają wielkie miasta. Londyn*. Discovery World.

The reintegration of degraded aquatic network in the city

Abstract

The article examines the presence of water in the city. It confronts its existence with the notion of threat, but also natural capital. It also outlines the relationship of cities with water from the antiquity until present. The issue of the reintegration of degraded water channels in urban areas is dealt with as well. Rapidly progressive anthropogenic processes, mainly occurring at the turn of the 19th and 20th centuries, associated with industrialisation and rapid urbanisation have led to the deep degradation of the existing, largely natural watercourses. They were transformed into sewage channels, often used under the developing needs of the urban centres, included in underground structures, and lost their aesthetic values. Large rivers of the „founder" cities, i.e. Thames, Seine or Rhenium, became equally large sewers.

The article highlights the history of the disappearance of networks of smaller streams that do not withstand competition with technocratic approach, particularly in large cities. Cities, where industry greatly reduced the aquatic

resources of cities, polluted waters and completely rejected the landscape-recreational, as well as compositional function of watercourses in the forming of the urban structure, which develops very dynamically. Fully regulated streams have been channelled not to harass residents with unpleasant odor. Spaces associated with the water began to be seen as peripheral areas of cities. Moreover, the article examines the arguments for stopping sealing of the city which halts the flow of water in the city Although water is a renewable resource, overexploitation and the ignorant management within the basin causes its dramatic shortage, especially in the cities. The lack of integrated thinking about the problem of water makes cities turn their back on the issue.

The authors focus their attention on the multi-functionality of the water infrastructure and recovery of the "space for the river", as well as on the projects in line with the principle of decoupling. The article describes successful projects, in which water is not treated as a raw material, but rather as a natural, factor necessary for life, boasting limitless possibilities that must be protected. The examples of reintegration removed from urban watercourses, which again become the basis for the composition of the city and part of restoring sustainable water management for urban areas are also presented and analyzed. Thinking about the problem of lack of the integration of water, shortage of water as a resource should be dealt with in a comprehensive way, rather than selectively. The article presents the historical and contemporary examples of integrating urban design with water engineering.

Słowa kluczowe: reintegracja, woda w mieście, uszczelnianie miasta
Keywords: reintegration, water in the city, sealing the city

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 555–566

Co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid waste in the aspect of heavy metals content

Magdalena Lebiocka, Agnieszka Montusiewicz, Marcin Depta
Lublin University of Technology
Faculty of Environmetnal Engineering

1. Introduction

The disposal of sludge is a problem of growing importance. Municipal WWTPs produce sludge as a by-product of the physical, chemical and biological wastewater treatment processes. One of possible method of its utilization is an anaerobic digestion process (AD). The AD process provides the degradation and stabilization of organic matter under anaerobic conditions in the presence of microbial organisms. It leads to the generation of biogas and microbial biomass, also a stabilized product (digest) is obtained.

Heavy metals are present in sewage sludge in significant concentrations. Their concentrations are a vital parameter in methane formation during the anaerobic digestion. Trace elements like copper, zinc, soluble forms of magnesium, potassium and calcium are essential for microbial growth in the digester. Some microorganisms can also remove toxic metals from feedstock. It is commonly known that these metals are not biodegradable and can accumulate to potentially toxic levels. Metal concentration cannot exceed the acceptable standards and they should also be monitored before anaerobic digestion. Toxic metals such as cadmium and lead can inhibit biogas/methane production and process efficiency (Bożym et al., 2015). Typical metal content in sludge is about 0.5–2% on the dry weight basis and may even go up to 4%. It depends on many factors, such as the local conditions (mainly the type of industries), wastewater quality,

environmental factors, or the sludge treatment method used (Chipasa, 2003; Chen et al., 2008, Czechowska-Kosacka et al., 2015).

Moreover, they can affect the sewage sludge degradation efficiency and microbes growth. It was found that toxicity of heavy metals is one of the main causes of failure of the process or digester upset (Mudhoo and Kumar, 2013). It is generally believed that acidogens are more resistant to the toxic influence of heavy metals than methanogens. The toxic effect is attributed to disruption of enzyme function and structure by binding of the metals with thiol and other groups on protein molecules or by replacing naturally occurring metals in enzyme prosthetic groups (Yue at al., 2007). On the other hand, many heavy metals are required as a part of the essential enzymes that drive numerous anaerobic digestion reactions. According to Alvarez et al. (2002), higher concentrations of heavy metals were present in the primary sludge than in secondary one. Sequential extraction of Al, Cr, Fe and Pb concentrations indicated a significant increase in the residual fraction after anaerobic digestion. The oxidizable Cd and Zn fraction also increased after digestion. The conversion of heavy metals during anaerobic digestion results from decay of the organic matter associated with metal, either due to the formation of insoluble metal sulfides (Fe, Pb) or by transformation (reduction) in the case of Cd and Ni. Karvelas et al. (2003) investigated the occurrence and partition of heavy metals (Cd, Pb, Mn, Cu, Zn, Fe and Ni) in the activated sludge. Ni and Mn were found mainly in the soluble phase (80-93% and 65-85% respectively), while Cu, Cr, Pb, Cd and Zn were mostly associated with the particulate phase (65-95%). Fe also exhibited association with particles (58-75%). The heavy metals concentration in sewage sludge from eight different wastewater treatment plants was investigated by Czekala et al. (2002). In general, the total content of Cd, Cu, Zn, Cr and Ni in the two most labile fraction did not exceed 2.9%. The aim of the study of Abdel-Shafy and Monsur (2014) was to investigate the effect of selected heavy metals on biogas production from sewage sludge. The general ranking of heavy metals toxicity was Hg > Cd > Cr (III). The research revealed that heavy metals addition to feedstock caused a decrease of biogas production and reduction of the process efficiency. Decomposition of organic substances via anaerobic digestion, results in an increase of heavy metal concentration in the dry matter of stabilized sewage sludge. However, besides the determination of the total heavy metal con-

centration in stabilized sludge, it is crucial to determine the chemical forms in which heavy metals occur, since these forms determine their mobility and bioavailability.

Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) has been widely implemented in recent years. The main factors underlying this increase include: (i) legislation limiting landfill treatment of biodegradable waste (99/31/EC), (ii) increase of waste sorted in source, and (iii) anaerobic treatment of biodegradable fraction resulting in enhanced energy production. According to these favorable circumstances, co-digestion of organic fraction of municipal solid waste has become an active area of research due to its potential advantages compared to conventional anaerobic digestion. The literature contains a number of reports on successful digestion of OFMSW co-digested with primary and/or excess activated sludge (Krupp et al., 2005; Sosnowski et al., 2003; Zupančič et al., 2008, Grassmug et al., 2003); livestock wastes (Hartmann and Ahring, 2005). However, the subject area has not been studied in the aspect of heavy metals.

2. Materials and methods

2.1. Material characteristics

Sewage sludge that included two-source residues was obtained from the Puławy municipal wastewater treatment plant (WWTP), Poland, using primary and secondary treatments. Sludge was sampled once a week in the WWTP. Primary sludge from gravity thickener and waste sludge from mechanical belt thickener were transported in separate containers. Under laboratory conditions, sludge was mixed at the volume ratio of 60:40 (primary:waste sludge), then homogenized, manually screened through a 3 mm screen and partitioned. The sludge samples were stored at 4ºC in a laboratory fridge for a week at most. Sludge prepared in this manner (signed as SS) was used as material for the study. The organic fraction of municipal solid waste was obtained from waste treatment plant in Puławy. The waste treatment plant collect recyclable waste and mixed municipal solid waste. Mixed municipal solid waste undergo hydromechanical processing according to BTA technology (Biotechnische Abfallverwertung, Germany) consisting of mechanical separation, removal of metals

using magnetic separator and pulping using landfill leachate to achieve the dry mass content on the level of 4-6%. The OFMSW was sampled from the storage tank, once for the whole experimental period. The OFMSW samples were prepared in the same manner as the sewage sludge (without screening). The main characteristics of SS and OFMSW during experiments are presented in Table 1. Moreover, the average metal content in both substrates are given in Table 2.

Table 1. Characteristics of substrates (average values are given)
Tabela 1. Charakterystyka substratów (wartości średnie)

Parameter	Unit	SS	OFMSW
COD	mg L^{-1}	44518	16511
pH	-	6,58	6.08
CODs	mg L^{-1}	-	9250
Alkalinity	mg L^{-1}	852	4050
Volatile Fatty Acids (VFA)	mg L^{-1}	1236	5099
Total Solids (TS)	g kg^{-1}	38.3	18.2
Volatile Solids (VS)	g kg^{-1}	29.3	11.1
N_{NH4+}	mg L^{-1}	109.1	297
$P_{PO4}{}^{3-}$	mg L^{-1}	139.1	26.5

Table 2. Average heavy metals concentration in substrates
Tabela 2. Średnie stężenia metali ciężkich w substratach

Metal	Average values of heavy metal concentrations, mg L^{-1}	
	SS	OFMSW
Al	189.25	117.38
Cd	0.03	nd.
Co	0.064	nd.
Cr	0.615	3.791
Cu	3.377	0.803
Fe	165.95	68.73
Mn	8.569	3.990
Mo	0.109	0.052
Ni	0.292	nd.
Pb	0.551	nd.
Zn	22.25	6.16

nd. – not detected

2.2. Laboratory installation and operational set-up

The study was performed in anaerobic reactors operating at the temperature of 35ºC in semi-flow mode (digester was supplied regularly once a day). The laboratory installation consisted of two completely mixed digesters (with an active volume of 40 dm^3) working in parallel, equipped with a gaseous installation, an influent peristaltic pump and storage vessels (Fig. 1).

Feed was supplied to the upper part of the digester, digest was wasted through the bottom by gravity. The gas was taken up using a system consisting of pipelines linked with the pressure equalization unit and a mass flow meter.

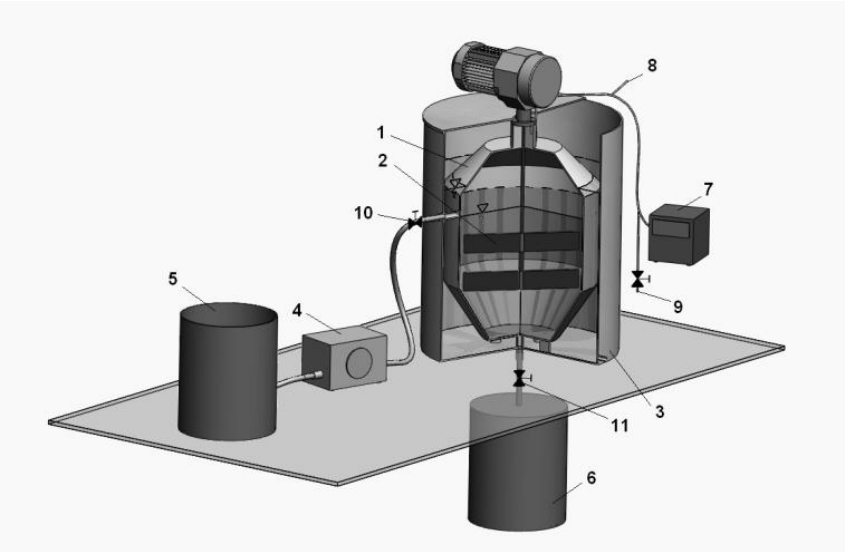


Fig. 1. Laboratory installation for co-digestion process
1- anaerobic reactor, 2- mechanical stirrer, 3- heating jacket, 4 – influent peristaltic pump, 5 – influent storage vessel, 6 – effluent storage vessel, 7 – drum gas meter, 8 – gaseous installation and gas sampler with a rubber septum, 9 – dewatering valve, 10 – inlet valve, 11 – outlet valve
Rys. 1. Stanowisko badawcze do procesu współfermentacji

An inoculum for the laboratory reactors was taken from Puławy wastewater treatment plant as a collected digest from a mesophilic anaerobic digester operating at 35-37ºC with the volume of 2500 m^3, organic loading rate (OLR) of 0.5 kg VS m^{-3} d^{-1} and hydraulic retention

time (HRT) of about 25 days. The adaptation of the digester biomass was achieved after 30 days.

Two reactors (R1, R2) were used and two experimental phases were conducted. Reactor R1 was fed with 100% SS (1.R1 and 2.R1) in both phases, whilst reactor R2 was fed with mixtures of SS and OFMSW: 75:25 and 70:30 by volume, respectively, in the first phase (1.R2) and in the second one (2.R2). The feed composition and operational parameters are presented in Table 3.

Table 3. Feed composition and operating regime during experiments
Tabela 3. Skład wsadu oraz warunki operacyjne procesu

Run	Feed composition	Feed volume dm^3	HRT d	OLR kg VS $m^{-3}d^{-1}$
1.R1	SS	2.0	20	1.37
1.R2	SS+OFMSW 75:25 v/v	2.0 (1.5 + 0.5)	20	1.17
2.R1	SS	2.0	20	1.37
2.R2	SS+OFMSW 70:30 v/v	2.0 (1.5 + 0.6)	20	1.08

2.4. Analytical methods

Determination of total metal content both in the feed that supplied the reactors and in the digest released from them was carried out using ICP-OES method (optical emission spectrometry). Quantitative analysis was performed on a JY238 Ultrace (Jobin Yvon-Horriba, France) using direct calibration method after microwave digestion. The homogenized samples of 1g were digested in acid mixture of HNO3:HCl (5:2). The digestion process lasted 45 minutes at 180°C and the pressure of 18 bars.

The concentrations of the following metals were determined: Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn. This was made at different emission bands and specified wave lengths (Table 4). Detection limits were established individually for each measurement series and did not exceed 10 ppb units for most metals.

Table 4. Wave-lengths and limits of detection (ppb) used in metal determination using ICP-OES (nm)

Tabela 4. Długości fal oraz limity detekcji (ppb) wykorzystane do analizy zawartości metali w próbkach (nm)

Metal	Wave-length	LOD ppb	Metal	Wave-length	LOD ppb
Al	308.215	9.71	Fe	259.940	0.92
	394.401	9.90	Mn	257.610	4.02
Cd	228.802	0.24	Mo	202.030	0.92
Co	228.616	0.62	Ni	221.647	0.40
Cr	267.716	0.39	Pb	220.353	0.38
Cu	324.754	2.02	Zn	213.856	6.77

3. Results and discussion

To evaluate the environmental impact analysis of the digested medium, an observation of the changes of total solids, volatile solids and metal concentrations before and after digestion was carried out for anaerobic digestion and co-digestion systems. The average values of TS and η_{VS} achieved during experiments are given in Table 5.

Table 5. Total solids (TS) and volatile solids removal (η_{VS}) during runs

Tabela 5. Sucha masa i stopień przefermentowania (η_{VS})

Parameter	Unit	1.R1		1.R2		2.R1		2.R2	
		feed	digest	feed	digest	feed	digest	Feed	digest
TS	g kg^{-1}	36.6	25.2	32.0	23.4	36.8	25.1	29.9	20.9
η_{VS}	%	39.1		39.8		41.1		42.8	

The results indicated that co-digestion of sewage sludge and OFMSW was more efficient (1.R2 and 2.R2) as compared to the control runs (1.R1and 2.R1). Total solids were found to be decreased along with a dose of OFMSW in feed and digest (due to dilution of the reactor influent and an effective decomposition of substrate). Moreover, volatile solids removal was higher after addition of OFMSW.

Determination of an average total metal content on dry weight basis was evaluated for environmental impact analysis (Table 6).

Table 6. Average total metal content on dry weight basis, mg kg TS^{-1}
Tabela 6. Średnie stężenie metali ciężkich w przeliczeniu na suchą masę, mg kg TS^{-1}

Metal	1.R1		1.R2		2.R1		2.R2	
	feed	digest	feed	digest	Feed	digest	Feed	Digest
Al	5975.96	10635.69	6043.44	13911.97	5491.30	10385.66	5908.70	8737.80
Cd	1.09	2.75	0.94	1.71	0.82	2.39	0.67	1.91
Co	1.64	3.14	1.56	4.70	1.90	3.59	1.67	4.78
Cr	18.31	40.39	45.31	70.51	17.66	41.04	53.18	78.47
Cu	102.19	208.24	94.06	219.66	83.70	178.88	80.27	262.68
Fe	5585.52	11063.14	5328.44	13796.15	4358.70	9300.80	4678.93	8436.84
Mn	233.88	473.33	231.88	546.15	257.61	543.82	261.87	531.10
Mo	3.01	6.27	3.13	10.26	3.53	7.97	3.68	8.61
Ni	9.02	18.82	7.81	28.21	6.25	13.15	5.35	35.89
Pb	15.85	34.51	13.75	54.70	20.11	43.43	17.39	43.06
Zn	682.51	1361.57	633.75	1469.66	558.42	1162.55	542.81	1111.48

The relative abundance of metals in sewage sludge samples before anaerobic digestion followed the general order: Cd < Co < Mo < Ni < Pb< Cr < Cu < Mn < Zn < Fe <Al (only Cr and Pb swapped their positions in 2.R1). An analogous sequence was reached after the addition an OFMSW as a co-substrate. These results are consistent with the study by other authors (Obarska-Pempkowiak and Gajewska, 2008) focused on sewage sludge. However, Dong et al., (2013) noted a different order: Pb < Ni < Cu < Cr < Zn for sewage sludge during high-solid anaerobic digestion.

It was found that the total content of metals in the feed for co-digestion process was similar or slightly lower for most metals as compared to sewage sludge. The exception was the chromium. Chromium content in the feed increased along with OFMSW dose, because the concentration of Cr in OFMSW exceeded the value observed in SS fivefold (Table 2). The high concentration of Cr in OFMSW was probably due to the fact that the leachate (used to pulped of OFMSW) contains a large

concentration of Cr derived from the broken candle glass which was colored using substances containing chromium.

Digested medium showed an increased total content of all metals comparing to the feed (Table 6). This observation is consistent with the research by Chipasa (2003) and Dong et al. (2013) regarding sewage sludge. The authors found that heavy metals content in digest exceeded the corresponding values in feedstock by about 50%. In the present study, the differences reached approximately 78-132% during digestion of sewage sludge, a maximum increment was observed regarding Cr.

The similar tendency occurred in co-digestion runs (1.R2 and 2.R2) regarding increased total metal content in digest versus feed. However, the differences were in much higher range of 48-517%. The largest variability appeared just for Ni, since its concentration in the phases 1 and 2 exceeded the corresponding value in the feedstock by 261 and 571%, respectively. This was strictly dependent on the OFMSW dose. Interestingly, the lowest increment was observed for Cr and there was no of relationship to OFMSW share.

The increase of metal contents in digest was not proportionally dependent on their initial concentration in feed. However, in most cases introducing OFMSW as a co-substrate to anaerobic digestion led to much greater increases and the metals were much more concentrated in dry sludge as compared to mono-substrate process. The exception was Cd considering both phases as well as Al, Fe and Mn in the phase 2.

The addition of OFMSW to fermenting SS led to an increase in biogas production. It was shown that the 75:25 SS to OFMSW by volume ratio is optimum, assuring effective co-fermentation and increase in biogas production. In turn, the effects obtained using a higher OFMSW proportion (ca. 30%) are comparable with those obtained during fermentation of SS without addition of OFMSW (Lebiocka and Piotrowicz, 2012).

The concentration of metals in digest obtained from sewage sludge anaerobic digestion and its co-digestion with OFMSW was in accordance with the compliance limits for agriculture land application (issued by directive 86/278/EWG). However, since addition of OFMSW increases concentration of metals on the dry weight basis, its land application should carefully be considered.

4. Conclusions

It was found that the total content of metals in the feed for co-digestion process was similar or slightly lower for most metals as compared to sewage sludge. The relative abundance of metals was maintained for all runs and followed the general order: Cd < Mo < Co < Ni < Cr < Pb < Cu < Mn < Zn < Fe <Al. The digest showed an increased total content of all metals compared to feed data. The differences reached from 78-132% for sewage sludge and 48-571% using co-digestion.

The increase of metal contents in the digest was not proportionally dependent on their initial concentration in the feed. Co-digestion made metals more concentrated in dry sludge as compared to mono-substrate process, thus the addition of OFMSW was found to determine the digest quality. However, further studies involving metal speciation would have to be undertaken.

References

1. Abdel-Shafy H.I., Mansour MS. (2014). Biogas production as affected by heavy metals in the anaerobic digestion of sludge. *Egyptian Journal of Petroleum, 23 (4),* 409-417.
2. Alvarez, E.A., Mochón, M.C., Jiménez Sánchez, J.C., & Terner Rodrígez, M. (2002). Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere, 47 (7),* 765-775.
3. Bożym M., Florczak I., Zdanowska P., Wojdalski J., Klimkiewicz M., (2015). An analysis of metal concentrations in food wastes for biogas production. *Renewable Energy, 77,* 467-472.
4. Chen Y., Cheng J. J., & Creamer K. S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology, 99,* 4044–4064.
5. Chipasa B.K. (2003). Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater systems. *Waste Management, 23,* 135–143.
6. Czechowska-Kosacka A., Cao Y., Pawłowski A. (2015). Criteria for sustainable disposal of sewage sludge. *Annual Set the Environment Protection, 17,* 337-350.
7. Czekala J., Jakubus M., Mocek A. (2002). Selected properties of sewage sludge from sewage treatment plants in Wielkopolska. Part III. Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Acta Agrophysica 70,* 91- 98.
8. Dong B., Liu X., Dai L. & Dai X. (2013). Changes of heavy metal speciation during high-solid digestion of sewage sludge. *Bioresource Technology, 131,* 152–158.

9. Grasmung, M., Roch, A., Braun, R., Wellacher, M. (2003). Anaerobic co-digestion of pretreated organic fraction of municipal solid waste with municipal sewage under mesophilic and thermophilic conditions. *Engineering and Protection of Environment, 6(3-4*), 267-273.
10. Hartmann H., Ahring B. (2005). Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: Influence of co-digestion with manure. *Water Research, 39,* 1543-1552.
11. Karvelas M., Katsoyiannis A., Samara C. (2003). Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process. *Chemosphere 53*, 1201-1210.
12. Krupp M., Schubert J., Widmann R. (2005). Feasibility study for co-digestion of sewage sludge with OFMSW on two wastewater treatment plants in Germany. *Waste Management, 25(4),* 393-399.
13. Lebiocka M., Piotrowicz A. (2012). Co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid waste. A comparison between laboratory and technical scales. *Environment Protection Engineering, 38(4),* 157-162.
14. Mudhoo A., Kumar S. (2013). Effects of heavy metals as stress factors on anaerobic digestion processes and biogas production from biomass. *International Journal of Environmental Science Technology, 10,* 1383–1398.
15. Obarska-Pempkowiak H., & Gajewska M. (2008). *Influence of sludge treatment process on heavy metal speciation.* Management of Pollutant Emission from Landfills and Sludge Pawłowska & Pawłowski (eds), 141–148. London: Taylor & Francis Group.
16. Sosnowski P. and Wieczorek A. et al. (2003). Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. *Advances in Environmental Research, 7(3),* 609-616.
17. Yue Z.-B., Yu A.-Q., Wang Z.-L., (2007). Anaerobic digestion of cattail with rumen culture in the presence of heavy metals. *Bioresource Technology, 98,* 781-786.
18. Zupančič G.D., Uranjek-Ževart N., Roš M., (2008). Full-scale anaerobic co-digestion of organic waste and municipal sludge. *Biomass and Bioenergy, 32(2),* 162-167.

Współfermentacja osadów ściekowych i organicznej frakcji odpadów komunalnych w zakresie stężeń metali ciężkich

Streszczenie

Przedmiotem badań była analiza wpływu zanieczyszczeń pochodzących z organicznej frakcji odpadów komunalnych dodawanych jako kosubstrat do procesu biometanizacji mieszanych osadów ściekowych na stężenia metali ciężkich w osadzie przefermentowanym. Eksperyment obejmował badania modelowe fermentacji mezofilowej (w temperaturze 35ºC) osadów pochodzących z systemu gospodarki osadowej miejskiej oczyszczalni ścieków w Puławach, mieszanych objętościowo w odpowiednich proporcjach z frakcją organiczną odpadów komunalnych przygotowanych i rozpulpionych w odcieku zgodnie z niemiecką technologią BTA. Osad poddawany fermentacji w reaktorze kontrolnym stanowił mieszaninę zagęszczonego grawitacyjnie osadu wstępnego oraz zagęszczonego mechanicznie osadu nadmiernego, przy czym udziały objętościowe poszczególnych osadów wynosiły odpowiednio 60:40.

Badania prowadzono w dwóch etapach, z zastosowaniem dwóch różnych dawek frakcji organicznej (osad:frakcja 75:25 i 70:30 obj.). Stężenia metali określano w mieszaninie zasilającej reaktor oraz w osadzie przefermentowanym. Badano stężenia następujących metali: Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn. W celu określenia wpływu środowiskowego osadów przefermentowanych określano zmienność ich zawartości przed i po procesie współfermentacji. Otrzymane wyniki wskazują, że zawartość metali w mieszaninie zasilającej reaktor w fazach współfermentacji były na podobnym poziomie lub nieznacznie niższe niż w przypadku fermentacji samych osadów ściekowych. Wzrost zawartości metali ciężkich w przeliczeniu na suchą masę w pofermencie wynikał z mniejszej zawartości materii organicznej w fazach, gdy prowadzono proces współfermentacji. Wzrost zawartości metali w pofermencie nie był proporcjonalny do ich zawartości w mieszaninie zasilającej reaktor. Proces współfermentacji powodował, iż zawartość metali ciężkich w osadzie przefermentowanym była wyższa, oznaczać to może, że dodatek organicznej frakcji odpadów komunalnych może mieć wpływ na jakość pofermentu. Dodatkowo, w przyszłości powinny zostać wykonane badania uwzględniające specjację metali.

Słowa kluczowe: osad ściekowy, organiczna frakcja odpadów komunalnych, współfermentacja, metale ciężkie

Key words:sewage sludge, organic fraction of municipal solid waste, co-digestion, heavy metals

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 567–578

Badania natężeń pól elektrycznych i magnetycznych generowanych przez instalację reaktorów plazmowych

Paweł A. Mazurek, Joanna Pawłat
Politechnika Lubelska

1. Wstęp

Reaktory plazmowe służące do wytwarzania plazmy niskotemperaturowej, mają zastosowania m.in. w ochronie środowiska, w inżynierii biomedycznej do sterylizacji ran powierzchniowych i narzędzi nieodpornych na działanie wysokich temperatur oraz w technice materiałowej, gdzie służą do zmiany właściwości fizyko-chemicznych powierzchni materiałów (Ebihara i in. 2013, Kolacinski i in. 2013, Kovaľová i in. 2013, Pawłat 2012, Pawłat 2013, Stryczewska 2009). Z punktu widzenia użytkownika eksploatującego reaktor plazmowy pożądana jest ciągłość pracy i stabilność parametrów plazmy, a to przekłada się na odpowiednie zaprojektowanie i wykonanie instalacji i układu zasilania. W odniesieniu do wymagań jakości i bezpieczeństwa, jakie stawiane są reaktorom, kluczowym zagadnieniem okazuje się przeprowadzenie badań w zakresie ekspozycji natężeń pól elektrycznych i magnetycznych niskich częstotliwości generowanych przez reaktory i ich instalacje zasilania. W artykule zaprezentowano wartości zmierzonych poziomów natężeń pól elektrycznych i magnetycznych generowanych przez instalacje dwóch jednofazowych i trójfazowego reaktora plazmowego. W trakcie badań instalacji rektorów analizie poddano zarówno główne obwody zasilania jak i obwody zapłonu łuku elektrycznego.

2. Reaktory plazmowe

Reaktory plazmowe to urządzenia odpowiedzialne za proces przemiany gazu procesowego w plazmę przy udziale energii elektrycznej (Ebihara i in. 2013, Kolacinski i in. 2013, Kovaľová i in. 2013, Pawłat 2012, Pawłat 2013, Stryczewska 2009). Ze względu na to, że plazmy nie można przechowywać ani transportować - konieczne jest jej wytwarzanie i wykorzystywanie w jednym miejscu, stąd też w aspekcie analiz kompatybilności elektromagnetycznej identyfikuje się instalacje reaktorów jako instalacje stacjonarne.

Przy konstruowaniu reaktorów plazmowych głównym zadaniem jest projekt i optymalizacja układu zasilania ze względu na to, że reaktory są nietypowymi odbiornikami energii o nieliniowej charakterystyce obciążenia, a do ich działania wymaga się wysokich napięć. Do zasilania reaktorów plazmowych stosuje się w praktyce różne źródła zasilania, które można podzielić na dwie zasadnicze grupy: układy transformatorowe oraz układy z elementami energoelektronicznymi (Stryczewska 2009, Kwiatkowski i in. 2014, Mazurek 2010).

Jednym z typów reaktorów plazmowych jest reaktor z wyładowaniem łukowym ślizgającym się wzdłuż elektrod o technologicznej nazwie GlidArc. Powstające w nim quasi-łukowe wyładowanie jest źródłem plazmy nietermicznej wypełniającej część przestrzeni komory wyładowczej. Źródłem plazmy i sposobem dostarczania do niej energii jest wymuszony przepływ prądu elektrycznego w gazie w formie łuku elektrycznego. Plazma to zjonizowany gaz, który przewodzi prąd elektryczny, a podany do przestrzeni plazmy materiał podlega fizycznym i chemicznym przemianom (np. neutralizacja niebezpiecznych gazów). Pod wpływem wdmuchiwanej w komorę wyładowczą mieszaniny gazów wyładowanie unosi się wzdłuż elektrod. W chwili, gdy energia dostarczana ze źródła nie jest już w stanie zrównoważyć strat energetycznych rozwijającego się wyładowania elektrycznego następuje zgaszenie wyładowania. Po zgaszeniu wyładowania w strefie gaśnięcia, łuk odbudowuje się natychmiast w strefie zapłonu i rozpoczyna się kolejny cykl pracy reaktora. Charakter pracującego reaktora jest okresowy (efekt powtarzającego się, ślizgającego się wyładowania po elektrodach).

Ze względu na specyfikę zasilania do każdego reaktora należy dobierać indywidualnie układ zasilania. Plazmę ślizgającego się wyła-

dowania łukowego, podobnie jak innych wyładowań łukowych, można generować przy zasilaniu napięciem stałym, przemiennym i impulsowym (Stryczewska 2009, Terebun i in. 2014).

3. Przepisy prawne

Pola elektryczne *E* i magnetyczne *H* występujące w środowisku mogą powodować niepożądane skutki. Taka sytuacja (poparta odpowiednimi przepisami krajowymi i europejskimi) jest podstawą do prowadzenia kontroli natężeń pól *E* i *H* oraz ograniczenia poziomu ekspozycji, zarówno ogółu ludności, pracowników jak i infrastruktury elektrotechnicznej. Podstawowe parametry, które charakteryzują pola elektryczne i magnetyczne jako czynnik środowiska pracy to natężenie pól elektrycznych, natężenie pól magnetycznych (zamiennie indukcja magnetyczna, przy czym przelicznik indukcji 1 μT=0,8 A/m) oraz częstotliwość pól sinusoidalnie zmiennych w czasie.

Dopuszczalne ekspozycje zawodowa i środowiskowa są ustalone w obowiązujących rozporządzeniach (Rozporządzenie 2003, 2007). Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 30 października 2003 r. w sprawie dopuszczalnych poziomów pól elektromagnetycznych w środowisku dla częstotliwości przemysłowej 50 Hz – limit składowej elektrycznej wynosi 10 kV/m, a składowej magnetycznej 60 A/m. W odniesieniu do ekspozycji zawodowej (w zakresie ochrony pracowników przed niepożądanymi skutkami oddziaływania pola elektromagnetycznego) przepisy krajowe rozróżniają trzy strefy ochronne: strefę zagrożenia (tzw. niebezpieczną) z zakazem przebywania, pośrednią (w której w mogą przebywać jedynie pracownicy związani z obsługą źródeł pól elektromagnetycznych) i bezpieczną w której natężenia pól elektromagnetycznych są mniejsze od pól ekspozycji zawodowej i przy bezpośrednim oddziaływaniu na organizm ludzki nie powinny powodować zmian w stanie zdrowia - przebywanie w tej strefie, zarówno ludzi postronnych jak i pracowników, nie podlega ograniczeniom. Wartości natężeń pól elektromagnetycznych o częstotliwości 50 Hz ustalone dla tych stref przez przepisy określone są na poziomie: E_0=5 kV/m, H_0=66,6 A/m - wartości graniczne strefy bezpiecznej; E_1=10 kV/m, H_1=200 A/m - wartości graniczne strefy pośredniej oraz E_2=20 kV/m, H_2=2000 A/m wartości graniczne strefy zagrożenia. Doza ekspozycji pracownika oceniana jest na podstawie pomiarów czasu trwania

narażenia oraz wartości skutecznej natężenia pola elektrycznego lub magnetycznego.

4. Badania instalacji

Do badań instalacji reaktorów zbudowanych w Instytucie Elektrotechniki i Elektrotechnologii wykorzystano miernik Mashek ESM100 oraz komputer z oprogramowaniem Graph ESM100. Miernik ESM100 wyposażony jest w izotropowy czujnik pola elektromagnetycznego, który umożliwia wykonanie pomiarów zarówno składowej pola elektrycznego jak i składowej magnetycznej w zakresie częstotliwości od 5 Hz do 2000 Hz w trzech kierunkach przestrzennych E_x, E_y, E_z, H_x, H_y, H_z oraz E_{3D}, H_{3D} (Mazurek 2010).

W Instytucie Elektrotechniki i Elektrotechnologii istnieje kilka konstrukcji reaktorów. Badaniom zostały poddane trzy instalacje:

a) konstrukcja sześcioelektrodowa, z aktywnie podłączonymi do zasilania trzema elektrodami roboczymi i z dwoma elektrodami zapłonowymi (3-fazowy reaktor typu GlidArc)

b) instalacja jednofazowa reaktora plazmowego ze ślizgającym się wyładowaniem łukowym typu GlidArc

c) instalacja małogabarytowego reaktora plazmowego typu dysza plazmowa („plasma jet”) z wyładowaniem barierowym DBD.

Jak wspomniano wcześniej, do rzeczywistych instalacji reaktorów podawane są różne mieszaniny gazów (nawet niebezpieczne), które przechodzą proces obróbki plazmowej. Ze względów bezpieczeństwa oraz możliwości uzyskiwania powtarzalności prowadzonych analiz, gazami roboczymi wprowadzanymi do instalacji reaktorów w Instytucie Elektrotechniki i Elektrotechnologii są azot, argon, tlen i mieszanina powietrza. Wszystkie gazy są sprężone w butlach, a poprzez układ podawania i regulacji były odpowiednio kierowane w przestrzeń wyładowczą.

Podstawowym układem zasilania wielofazowego reaktora plazmowego, wykorzystywanego w testach, jest układ, składający się z trzech transformatorów jednofazowych odpowiednio ze sobą połączonych i przyłączonych do sieci trójfazowej czteroprzewodowej. Trzy jednakowe transformatory jednofazowe, zwane roboczymi, połączone są w układ trójfazowy gwiazda-gwiazda z przewodem neutralnym. Transformatory te zapewniają zasilanie elektrod napięciem sinusoidalnym

o częstotliwości 50 Hz i napięciu sięgającym 1,7 kV. Taka wartość napięcia pozwala osiągnąć właściwe dla przeprowadzanych procesów plazmo-chemicznych parametry plazmy powietrzno-azotowej, natomiast nie gwarantuje zapłonu łuku elektrycznego. Dlatego do elektrod zapłonowych dodawany jest moduł zapłonowy, dostarczający wyższe napięcie (ok. 10 kV), niezbędne do zainicjowania zapłonu łuku elektrycznego.

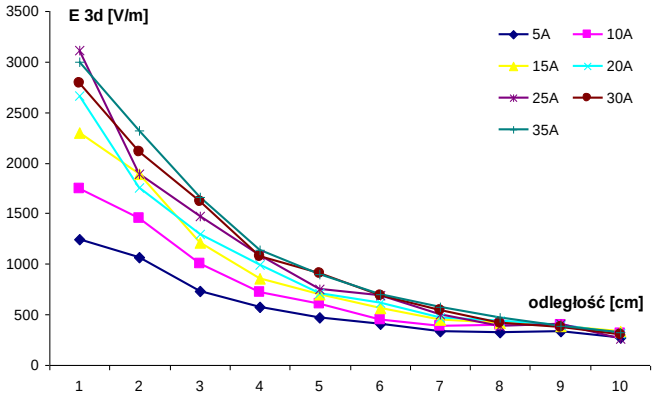
Rys. 1. Komora wyładowcza trójfazowego reaktora plazmowego GlidArc oraz miernik Mashek ESM100
Fig. 1. Discharge chamber of three-phase GlidArc plasma reactor and Mashek ESM100 meter

Pomiary natężeń pól elektrycznych i magnetycznych dotyczyły przestrzeni wokół komory wyładowczej i układów zasilania. Pomiary realizowano tylko dla częstotliwości 50 Hz, na wysokości 115 cm od podłogi. Analiza dotyczyła określenia wartości natężeń pola elektrycznego i magnetycznego w funkcji odległości od reaktora (Mazurek 2010). Dodatkowo przeprowadzono analizę rozkładów natężenia pola elektrycznego E i indukcji magnetycznej B przy różnych wartościach natężenia prądu roboczego reaktora (prądu elektrycznego płynącego pomiędzy elektrodami roboczymi). Podawaną do komory wyładowczej mieszaniną gazów było powietrze.

Analizując uzyskane wartości natężenia pola elektrycznego zaprezentowane graficznie na rysunku 2, można zauważyć zmniejszające się wartości wraz z oddalaniem się od komory wyładowczej. Taki sam charakter funkcji mają wszystkie krzywe wyznaczane dla różnych wartości prądów. Analogicznie, na rysunku 3, przedstawiono rozkład indukcji

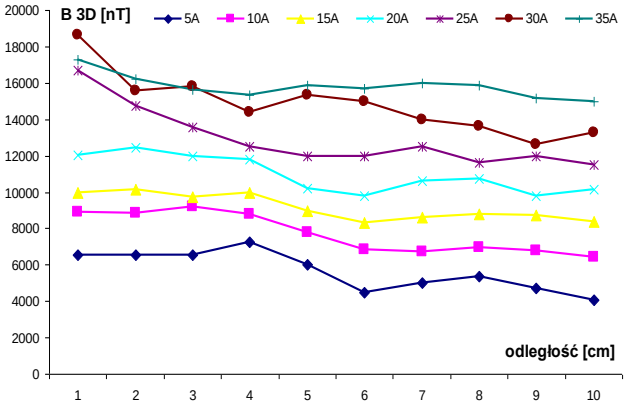
magnetycznej *B* w funkcji odległości od komory wyładowczej reaktora. W przypadku pola magnetycznego wykazano mniejsze zmiany wartości indukcji w tych samych przedziałach odległości (nie ma tu tak wyraźnego trendu zmniejszania się wartości pola magnetycznego.

Pomiary wykazały, że w otoczeniu instalacji reaktora (w pobliżu komory wyładowczej i układu zasilania), występują znaczne wartości natężenia pola elektrycznego i magnetycznego. Najwyższe wartości natężenia pola elektrycznego zmierzono przy szklanej osłonie komory wyładowczej, maksymalne wartości sięgały 3 kV/m.



Rys. 2. Wartość natężenia pola elektrycznego *E* w funkcji odległości od komory reaktora dla różnych wartości prądu roboczego reaktora (Mazurek 2010)
Fig. 2. Electric field as a function of distance from the reactor chamber for different operating current of the reactor (Mazurek 2010)

Natomiast najwyższe wartości indukcji magnetycznej zaobserwowano nie przy komorze, choć tu też były wysokie (kilka mikrotesli), ale w otoczeniu układu zasilania reaktora (~ 14 μT). Odnosząc się do zmierzonych wartości natężeń pól przy wyłączonym reaktorze – czyli do wartości tła elektromagnetycznego zawierającego się na poziomach 0,7 - 6,7 V/m oraz 59 - 128 nT stanowi to tysiąckrotne zwiększenie się natężeń. (Mazurek 2010).



Rys. 3. Wartość indukcji magnetycznej *B* w funkcji odległości od komory reaktora dla różnych wartości prądu roboczego reaktora (Mazurek 2010)
Fig. 3. The values of the magnetic induction as a function of distance from the reactor chamber for different operating current of the reactor (Mazurek 2010)

Kolejny etap badań dotyczył testów jednofazowych reaktorów plazmowych o odmiennej konstrukcji: reaktora ze ślizgającym się wyładowaniem łukowym typu GlidArc oraz małogabarytowego reaktora plazmowego typu dysza plazmowa z wyładowaniem barierowym.

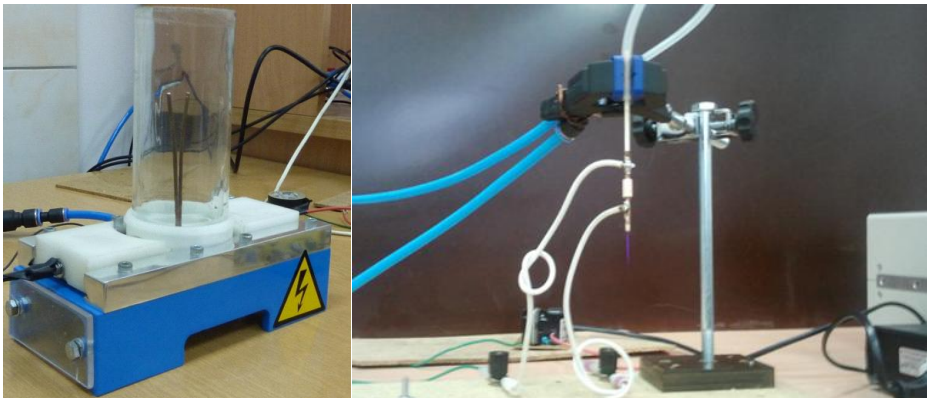
Do zasilania reaktora typu dysza plazmowa z wyładowaniem barierowym stosowane są w Instytucie Elektrotechniki i Elektrotechnologii dwa typy zasilaczy wysokiego napięcia. Jeden typ zasilacza wykorzystuje zwykły transformator toroidalny o mocy znamionowej 200 W. Drugi typ zasilacza wykorzystuje transformator elektroniczny zaprojektowany do zasilania urządzeń małej mocy, którego moc znamionowa wynosi 45 W. W tym drugim układzie podstawową sekcją zasilacza jest przetwornica Mazilliego. Przetwornica ta ma możliwość przełączania w punkcie zerowym. Znaczy to tyle, że pracujące w zasilaczu tranzystory przełączane są w momencie, gdy napięcie na nich wynosi zero woltów (a przynajmniej zbliża się do tej wartości). Ten rodzaj budowy przetwornic pozwala na zmniejszenie strat mocy na tranzystorach, oraz eliminuje konieczność stosowania układów chroniących tranzystory przed przepięciami. Cały układ cechuje się stosunkowo dużą sprawnością i możliwością osiągnięcia znacznych mocy przy bardzo prostej konstrukcji i niewielkich kosztach wykonania. Układ jest zasilany z zasilacza napięcia

stałego, co pozwala płynnie zmieniać napięcia na elektrodach reaktora plazmowego.

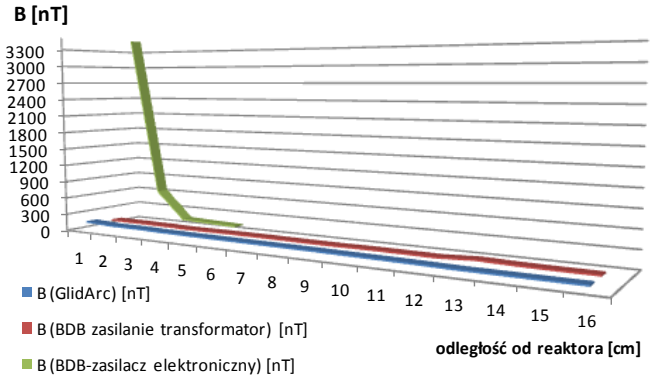
Reaktor plazmowy typu GlidArc składał się z dwóch wymiennych elektrod o profilowanym kształcie, grubości i długości, wykonanych z miedzi lub stali nierdzewnej. Cechą charakterystyczną zaprojektowanego reaktora jest możliwość regulacji odstępu między elektrodami w strefie zapłonu. Takie rozwiązanie pozwala dostosowywać reaktor do rodzaju stosowanego gazu procesowego, jego wilgotności, prędkości przepływu oraz składu chemicznego. W prezentowanych badaniach zastosowany odstęp międzyelektrodowy wynosił 3 mm.

Funkcję zapłonu wyładowania i stabilną pracę reaktora plazmowego zapewniał odpowiednio zaprojektowany układ zasilania typu „flyback"(Dixon 2001). Parametry elektryczne wyjścia układu zapłonu (sygnału podawanego na elektrody) wynosiły 15 kV, 40 mA, 16 kHz.

Warunki środowiskowe w pomieszczeniu z reaktorem były następujące: temperatura 23°C, wilgotność: 20%, ciśnienie: 1000 hPA. Podawanym do komory wyładowczej reaktora gazem był hel o przepływie 0,08 m^3/h.

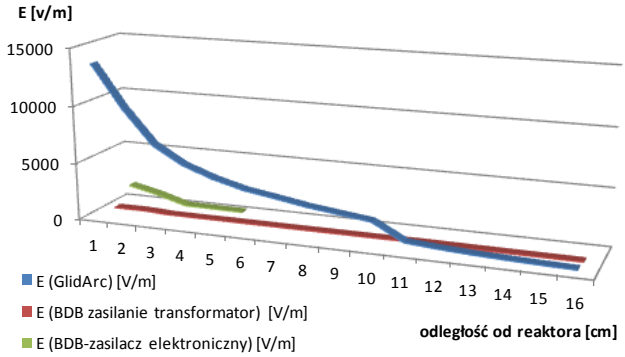


Rys. 4. Jednofazowy reaktor plazmowy typu „GlidArc" (po lewej), reaktor plazmowy typu plasma jet z wyładowaniem barierowym (po prawej)
Fig. 4. Single-phase GlidArc plasma reactor type (left), single-phase plasma reactor type plasma jet with discharge barrier (right)



Rys. 5. Poziomy indukcji magnetycznej jednofazowych reaktorów plazmowych(GlidArc i DBD)
Fig. 5. The levels of magnetic induction of plasma reactors (GlidArc and DBD)

Kolejnym badaniom poddano instalację reaktora plazmowego typu „plasma jet" z wyładowaniem barierowym. Średnica wewnętrzna dyszy reaktora wynosiła 1,5 mm przy średnicy zewnętrznej 2,4 mm, dysza została wykonana z materiału dielektrycznego. Tor roboczy elektrod reaktora był zasilany napięciem sinusoidalnym o parametrach: U=3,7 kV oraz f=17 kHz, a także z układu zawierającego transformator toroidalny.



Rys. 6. Poziomy natężenia pola elektrycznego jednofazowych reaktorów plazmowych (GlidArc i DBD)
Fig. 6. Values of the electric field strength of plasma reactors (GlidArc, DBD)

Zaprezentowane wykresy na rysunkach 5 i 6 przedstawiają zmierzone wartości natężenia pola elektrycznego oraz indukcji magnetycznej w funkcji odległości od reaktorów jednofazowych. Największe wartości tu również zaobserwowano w miejscach najbliższych elektrodom i wyładowaniu. Charakter uzyskanych krzywych jest analogiczny do reaktora trójfazowego, wartości natężenia pola elektrycznego i indukcji magnetycznej maleją wraz ze zwiększeniem odległości od reaktora. Maksymalne uzyskane wartości wynosiły odpowiednio E=13643 V/m oraz B=3497 nT.

4. Podsumowanie

Reaktory plazmowe są wykorzystywane w technologiach przyjaznych dla środowiska takich jak oczyszczanie powietrza, wody, ścieków i gleby m.in. dla poprawy parametrów organoleptycznych i inaktywacji trudno usuwalnych związków chemicznych. Technologie plazmowe są rozwijającą się dziedziną i wciąż obserwuje się zastosowanie reaktorów w nowych gałęziach nauki (Ebihara i in. 2013, Kolacinski i in. 2013, Kovaľová i in. 2013, Pawłat 2012, Pawłat 2013, Stryczewska 2009, Kwiatkowski i in.2014, Terebun i in. 2014).

Identyfikacja występujących natężeń pól elektrycznych i magnetycznych celem ustalenia zagrożeń wynikających z przekroczenia dopuszczalnych poziomów wymaga stosowania dedykowanych narzędzi pomiarowych i jest potrzebna wszędzie tam gdzie potencjalnie mogą pojawić się niebezpieczeństwa niekompatybilnej pracy urządzeń elektrycznych czy niebezpiecznej ekspozycji ludzi (Mazurek 2010, 2011, 2012). Przeprowadzona analiza wyników wykazuje, że *ekspozycja nie wykazuje niebezpiecznych stref* dla pracowników (największym zagrożeniem jest 13kV/m, ale zmierzone wartości uzyskano w miejscu niedostępnym bezpośrednio dla ludzi kontrolujących i eksploatującym reaktor). Największy obszarowo zasięg dużych wartości natężeń pola elektrycznego i magnetycznego ma instalacja reaktora wieloelektrodowego. Po zasileniu reaktora prądem 20 A, w odległości 2-3 m od reaktora wartości wynosiły ok. 3 μT i 30 V/m. Im bliżej reaktora tym mierzone wartości były większe (jest to zgodnie z teorią elektromagnetyzmu), a przy największych, dopuszczalnych prądach roboczych rzędu 40 A poziomy natężeń pól E i H osiągają tuż przy komorze wyładowczej ponad 20 μT i 3 kV/m.

Z realizowanych badań własnych w aspekcie kompatybilności elektromagnetycznej reaktorów (Mazurek P. A. 2010, 2011, 2012) wynika, że instalacje reaktorów plazmowych są źródłem zakłóceń elektromagnetycznych zarówno promieniowanych jak i przewodzonych - generowanych do systemu elektroenergetycznego. Stwierdzono zarówno przekroczenie dopuszczalnych poziomów zaburzeń elektromagnetycznych jak i bezpośrednio zaobserwowano negatywne oddziaływanie na sąsiednie urządzenia (zakłócona została praca monitora, myszki komputerowej, miernika). W przypadku analizy kompatybilności elektromagnetycznej dyskwalifikuje to instalacje w zakresie ich wprowadzenia na rynek, a także wymusza kierunek dalszych działań – prace w zakresie projektowania systemów zabezpieczeń (filtry, ekrany).

Literatura

1. Ebihara K., Mitsugi F., Ikegami T., Nakamura N., Hashimoto Y., Yamashita Y., Baba S., Stryczewska H., Pawlat J., Teii S., Sung T., (2013). Ozone-mist spray sterilization for pest control in agricultural management. *Eur. Phys. J. Appl. Phys., 61(02),* 201324318
2. Kolacinski Z., Szymanski L., Raniszewski G., (2013). LTE plasma reactors for materials conversion. *Eur. Phys. J. Appl. Phys., 61(02),* 24314
3. Kovaľová Z., Tarabová K., Hensel K., Machala Z. (2013). Decontamination of Streptococci biofilms and Bacillus cereus spores on plastic surfaces with DC and pulsed corona discharges. *Eur. Phys. J. Appl. Phys., 61(2),* 24306.
4. Kwiatkowski M., Terebun P., Krupski P., Samoń R., Diatczyk J., Pawłat J., Stryczewska H. (2014). Właściwości i zastosowania reaktorów plazmowych typu dysza plazmowa. *IAPGOŚ, 3,* 31-35.
5. Mazurek P. A. (2010). Rozkład emisji pola elektrycznego i magnetycznego wokół reaktora plazmowego typu GlidArc. *Przegląd Elektrotechniczny, 12,* 95-99.
6. Mazurek P. A. (2011). Zaburzenia promieniowane reaktora plazmowego typu GlidArc. *Przegląd Elektrotechniczny, 12b*, 121-124
7. Mazurek P. A. (2012). Zagrożenia elektromagnetyczne reaktorów GlidArc. *Inżynieria Ekologiczna, 30,* 85-96.
8. Pawłat J. (2012). Atmospheric pressure plasma jet for sterilization of heat sensitive surfaces. *Przegląd Elektrotechniczny, 10b,* 139-140.

9. Pawłat J. (2013). Possibility of Atmospheric Pressure Plasma Jet Application in Decontamination of Heat Sensitive Surfaces. *Transactions of the Materials Research Society of Japan, 38(4),* 625-628.
10. Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. Część E: Pola i promieniowanie elektromagnetyczne 0 Hz - 300 GHz, Dz.U, nr 217, poz. 1833
11. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 12 listopada 2007r. w sprawie zakresu i sposobu prowadzenia okresowych badań poziomów pól elektromagnetycznych w środowisku, Dz. U. Nr 221, poz. 1645
12. Stryczewska H. (2009). *Technologie plazmowe w energetyce i inżynierii środowiska*. Lublin: Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej.
13. Terebun P., Kwiatkowski M., Krupski P., Diatczyk J., Pawłat J., (2014). Wpływ parametrów pracy reaktora typu plasmajet z wyładowaniem barierowym na temperaturę gazu poddanego obróbce plazmowe. *European Journal of Medical Technologies, 3,* 38-45.
14. Dixon, Lloyd H (2001). *Magnetics Design Handbook*, Section 5, Inductor and Flyback Transformer Design, Texas Instruments,

The electromagnetic interaction of the plasma reactor installations

Abstract

The ‘GlidArc’ plasma reactors and ‘DBD’ reactors are used for the production of non-thermal plasma. Reactors generate electric discharges. They are the source of plasma and electromagnetic emission too. Institute of Electrical Engineering and Electrotechnologies has several installations of plasma reactors. The article presents the values of measured E and B in the range of very low frequencies. Values were compared with valid national norms. As a result of the analysis, operation of the reactors does not cause danger to the personnel.

Słowa kluczowe:
reaktor plazmowy, natężenia pól elektrycznych i magnetycznych, plazma

Keywords:
plasma reactor, electric and magnetic field strength, plasma

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 579–590

Ocena składu fizyczno-chemicznego osadów ściekowych pochodzących z komunalnej oczyszczalni ścieków

Julita Milik, Rafał Pasela, Marek Szymczak, Mariusz Chalamoński
Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy

1. Wstęp

Komunalne osady ściekowe stanowią uboczny produkt oczyszczania ścieków. Ich skład chemiczny jest bardzo zmienny i zależy od rodzaju oczyszczonych ścieków oraz stosowanych procesów oczyszczania. Cechuje je wysokie uwodnienie, znaczny udział substancji organicznych, a także duża zdolność do zagniwania. Do najbardziej niebezpiecznych substancji toksycznych obecnych w osadach ściekowych należą metale ciężkie występujące w postaci rozpuszczonej, współstrąconej z tlenkami metali oraz jako zaadsorbowane lub zasocjowane z resztkami biologicznymi (Latosińska 2014, Dela Guardia & Morales-Rubio 1996). Do głównych szkodliwych metali ciężkich zaliczamy: kadm, ołów, arsen i rtęć. Wysoka zawartość azotu, magnezu, fosforu występująca w osadach ściekowych wpływa korzystnie na ilość składników pokarmowych, powodując zaspokajanie potrzeb nawozowych roślin (Kazanowska & Szaciło 2012, Włodarczyk i in. 2014). Dla ochrony środowiska i gospodarowania zasobami naturalnymi wykorzystanie osadów ściekowych ma duże znaczenie. Rozwój przemysłowo-gospodarczy spowodował znaczny wzrost ilości ścieków komunalnych i przemysłowych, a wskutek ich oczyszczania także osadów ściekowych. Dzięki badaniom fizyczno-chemicznym można opracować skuteczną technologię unieszkodliwiania osadów.

Analiza fizyczno-chemiczna prowadzi do możliwości kontrolowania oraz ograniczenia negatywnego działania form metali ciężkich obecnych w osadach ściekowych na środowisko naturalne. Oznaczanie zawartości

substancji organicznej oraz azotu pozwala na odpowiednie dobranie parametrów prowadzących do zwiększenia efektywności kompostowania. Natomiast oznaczanie stopnia uwodnienia osadów pozwala na zastosowanie zabiegów zmniejszenia objętości osadów i ich masy.

Celem podjętych badań była ocena składu fizyczno-chemicznego osadów pochodzących z komunalnej oczyszczalni ścieków. Badanie osadów ściekowych obejmuje oznaczenie zawartości suchej masy, pH, substancji biogennych: (azotu amonowego, fosforu, potasu, magnezu, wapnia), oznaczanie stężenia wybranych metali ciężkich.

2. Materiał i metody

Materiał badany stanowił osad ściekowy pochodzący z komunalnej oczyszczalni ścieków o przepustowości 26 400 m^3/d zlokalizowanej na terenie województwa kujawsko-pomorskiego. Ścieki transportowane do oczyszczalni pochodziły z systemu kanalizacji rozdzielczej. Ilość ścieków dopływających na oczyszczalnię wynosiła 428 703 m^3. Do badań wykorzystano komunalne osady ściekowe pobrane do analiz zgodnie z normą PN-EN ISO 5667-13: 2004, pochodzące z jednej wybranej oczyszczalni ścieków w pięciu równomiernych 2-miesięcznych odstępach czasowych na przełomie 8 miesięcy w ciągu 2015 roku. Wybrano następujące terminy poboru próbek: styczeń, marzec, maj, lipiec i wrzesień. Badania chemiczne przeprowadzono w laboratorium Katedry Chemii Środowiska i Bioanalityki na Wydziale Chemii na Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu. Przedstawione wyniki analiz chemicznych stanowią średnią z trzech powtórzeń. Określono podstawowe właściwości fizyczno-chemiczne pobranych próbek osadu ściekowego, opierając się na Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, Dz.U. 2015, Nr 1, poz. 257 (tabela 1). Odczyn pH próbek oznaczono elektrometrycznie w roztworze wodnym, a zawartość suchej masy poprzez suszenie w temperaturze 105°C i ważenie. Substancję organiczną z ubytku na wadze po wyżarzeniu w temperaturze 550°C oznaczono według normy PN-EN 12879:2004. Wysuszone, rozdrobnione próbki osadów poddano badaniu na zawartość azotu i fosforu ogólnego metodą mineralizacji w środowisku kwaśnym z dodatkiem katalizatora. Zawartość azotu amonowego oznaczono metodą spektrofotometryczną. Po mineralizacji oznaczono metodą miareczkową zawartość wapnia i magnezu. Stężenia metali ciężkich w badanych osadach ściekowych

(ołowiu, kadmu, rtęci, niklu, cynku, miedzi i chromu ogólnego) oznaczono na spektrofotometrze emisyjnym ze wzbudzoną plazmą ICP-OES Perkin-Elmer Optima 8000 wykazując obecność pierwiastków (P, Ca, Mg, Pb, Cd, Ni, Zn, Cu, Cr). Uzyskane wyniki opracowano statystycznie.

Tabela 1. Dopuszczalna ilość metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych
Table 1. The permissible amount of heavy metals in municipal sewage sludge

Metale	Zawartość metali ciężkich w mg/kg suchej masy osadu nie większa niż:		
	Przy stosowaniu komunalnych osadów ściekowych:		
	w rolnictwie oraz rekultywacji gruntów na cele rolne	do rekultywacji terenów na cele nierolne	przy dostosowywaniu gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz
Cynk (Zn)	2500	3500	5000
Ołów (Pb)	750	1000	1500
Kadm (Cd)	20	25	50
Chrom (Cr)	500	1000	2500
Miedź (Cu)	1000	1200	2000
Nikiel (Ni)	300	400	500

Źródło: Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, Dz.U. 2015, Nr 1, poz. 257.

3. Wyniki badań i dyskusja

Parametry fizyczno-chemiczne oraz wartości statystyczne badanych osadów ściekowych pochodzących z wybranej oczyszczalni ścieków zestawiono w tabeli 2. Wynika z nich, że średnia zawartość metali ciężkich w rozpatrywanym okresie utrzymywała się na zbliżonym poziomie, wykazując w kilku przypadkach minimalne tendencje wzrostowe lub spadkowe w zależności od daty poboru prób.

Odczyn w roztworze wodnym jest cechą fizyczno-chemiczną opisującą jakość wytwarzanych osadów ściekowych. Na podstawie przeprowadzonych badań nie stwierdzono większych różnic w badanych próbkach. Wartość pH w osadach ściekowych kształtowała się na średnim poziomie

6,64, przy zakresie wartości od odczynu lekko kwaśnego do kwaśnego wynosząc od 6,21 do 6,87. Najniższą wartością pH charakteryzowały się próby osadów pobrane w lipcu, a najwyższą we wrześniu. Uzyskane wyniki prób badanych osadów mieściły się w zakresie pH dla osadów ściekowych pochodzących z wielu przebadanych oczyszczalni ścieków komunalnych w Polsce, wynosząc od 5-8 pH (Bauman-Kaszubska & Sikorski 2006). W osadach z pośród 29 przebadanych oczyszczalni autor (Maćkowiak 2000) podał wartość pH = 5,8-8,7. Odczyn osadów w południowo-zachodniej Polsce miał charakter od lekko kwaśnego do zasadowego (Roszyk i in. 1987, Niżyńska 2005).

Tabela 2. Zestawienie wyników wybranych parametrów fizyczno-chemicznych oraz wartości statystycznych oznaczanych w osadach ściekowych z badanej oczyszczalni ścieków
Table 2. The summary results of selected physical and chemical parameters and statistical values are identified in the sewage sludge from wastewater treatment plants

L.p.	Metal ciężki	Średnia zawartość	Odchylenie standardowe	Mediana	Min	Max
1.	Odczyn w roztworze wodnym % s.m.	6,64	0,26	6,68	6,21	6,87
2.	Sucha masa % s.m.	41,03	11,72	42,89	24,20	53,69
3.	Substancja organiczna % s.m.	55,83	5,57	55,36	49,36	63,15
4.	Azot ogólny % s.m.	3,89	0,20	4,00	3,60	4,08
5.	Azot amonowy % s.m.	0,36	0,05	0,38	0,29	0,42
6.	Fosfor ogólny % s.m.	0,46	0,14	0,48	0,27	0,65
7.	Wapń % s.m.	1,66	0,33	1,72	1,20	2,01
8.	Magnez % s.m.	0,61	0,11	0,58	0,46	0,75
9.	Ołów mg/kg s.m.	11,85	2,32	11,92	8,88	14,85
10.	Kadm mg/kg s.m.	1,17	0,47	0,98	0,77	1,96
11.	Nikiel mg/kg s.m.	16,12	4,41	14,78	11,48	22,46
12.	Cynk mg/kg s.m.	708,75	181,23	621,50	558,5	987,25
13.	Miedź mg/kg s.m.	126,57	20,35	121,24	107,69	160,36
14.	Chrom ogólny mg/kg s.m.	23,82	6,64	22,31	17,48	34,35

Zawartość suchej masy w badanych próbkach osadu była nieco zróżnicowana i zależała od daty pobrania materiału. Najmniej suchej

masy wynosiło 24,20 %. Wraz z datą kolejnego pobrania zawartość suchej masy wzrastała osiągając najwyższą wartość 53,69 %.

Substancja organiczna osadów ściekowych wywiera istotny wpływ na wiązanie metali ciężkich, uzależniona jest od procesów technologicznych oraz stabilizacji i może być różna, decydując o sposobie ich zagospodarowania. Osady wytworzone w analizowanej oczyszczalni ścieków charakteryzowały się zbliżonym stężeniem substancji organicznej w suchej masie kształtując się na poziomie średniej 55,8 % s. m. Najwięcej pierwiastka oznaczono w osadzie pobranym we wrześniu wynosząc 63,15% s. m., a najmniej 49,36 % s. m. Wskaźnik podkreśla, że osady wytwarzane ze ścieków komunalnych mogą stanowić wartościowy nawóz rolniczy oraz określać przydatność osadów ściekowych dla ich rolniczego wykorzystania (Fijałkowski & Kacprzak 2009, Kazanowska & Szaciło 2012, Singh & Agrawal 2008).

Dla porównania wyników badań autorzy (Gambuś & Gorlach 1998) wykryli 40% materii organicznej w osadach ściekowych pochodzących z oczyszczalni z województwa krakowskiego, natomiast (Niżyńska 2005) podała zakres wartości od 25,7-72,2 % s. m, wynoszące średnio: 56 % s. m., przy współczynniku zmienności 24,5 %. Inni autorzy (Roszyk i in. 1987) oznaczyli średnio 51,9 % s. m. substancji organicznej. Podobne wartości uzyskali (Gambuś & Wieczorek 2003) 39,7 % s. m. w osadzie z Kresowic oraz z Niepołomnic 53,7 % s. m.

Zawartość azotu ogólnego kształtowała się na zbliżonym poziomie od 3,60 do 4,08 % s. m., przy średniej zawartości 3,89 % s. m.
Ilość azotu amonowego w materiale osadowym mieściła się w przedziale od 0,29 do 0,42 % s. m. osiągając zbliżone do siebie wartości. Średnia zawartość wyniosła 0,36 % s. m.

Fosfor ogólny jest jednym z najważniejszych składników pokarmowych roślin. Zawartość omawianego makroelementu występowała w zakresie od 0,27 do 0,65 % s. m, kształtując się na odpowiednim poziomie dla osadów ściekowych. W komunalnych osadach ściekowych występuje w formie związków organicznych nieprzyswajalnych dla roślin, a poziom może zależeć od skuteczności jego wytrącania ze ścieków w postaci związków nierozpuszczalnych w wodzie.

Zawartość wapnia w badanych materiałach kształtowała się na zbliżonym do siebie poziomie, najmniej wapnia wynosiło 1,20 % s.

m., a najwięcej 2,01 % s. m., przy średniej wartości 1,66 % s. m., Według dostępnych informacji zgromadzone osady nie były wapnowane w celach higienizacyjnych.

Średnia zawartość magnezu wynosiła 0,61 % s. m. Najmniej magnezu odnotowano w osadzie pobranym we wrześniu o wartości 0,46 % s. m., a najwięcej 0,75 % s. m., co zostało przedstawione w tabeli 2.

Występowanie ołowiu wpływa na zaburzenia procesu fotosyntezy, działając toksycznie na mikroorganizmy glebowe po dostaniu się do gleby w dużym stężeniu. Ogólna zawartość ołowiu w osadach ściekowych jest zróżnicowana i mieści się w granicach 3-372 mg/kg s. m., (Wilk i in. 2009, Kabata-Pendias & Mukherjee 2007), natomiast w przypadku osadu według (Ilba i in. 2008) zawartość ołowiu wynosiła 25,9-59,6 mg/kg s. m. W badanych osadach zawartość pierwiastka była stosunkowo niska w porównaniu do osadów pochodzących z wielu różnych badanych osadów w Polsce, malejąc wraz z kolejnym poborem prób. Najwięcej ołowiu stwierdzono w próbie pobranej w styczniu 2015 roku, 14,85 mg/kg s. m., a najmniej w próbie pobranej we wrześniu mając zaledwie 8,88 mg/kg s. m. Jednakże przedstawione wartości mieściły się w kryterium do wykorzystania osadu w rolnictwie 750 mg/kg s. m. Według danych z województwa podkarpackiego stężenie ołowiu wynosiło 33-120 mg/kg s. m., a osad ściekowy z przemyskiej oczyszczalni ścieków zawierał niską zawartością ołowiu, podobnie jak osad pochodzący z oczyszczalni ścieków w Ostrówcu Świętokrzyskim 62,2 mg/kg s. m. (Gawdzik 2012). W większych oczyszczalniach ścieków stężenie pierwiastka wahało się na poziomie 32,0-35,5 mg/kg s. m. (Maćkowiak & Igras 2005, Nowak i in. 2010, Gawdzik & Latosińska 2012) oraz 39,9 mg/kg s. m. (Ilba i in. 2008). Podobnie sytuacja wyglądała w oczyszczalni w Przemyślu 38,9 mg/kg s. m. Autor (Gondek 2006) uzyskał wartości 13-20 mg/kg s. m., a (Kabata-Pendias & Mukherjee 2007) wykazali, że ołów jest mało ruchliwy w glebie i wynosił około 0,1-10 mg/kg s. m., powodując degradację gleb. Osady w Radomiu zawierały niskie wartości 2,91 mg/kg s. m., wyższe w Niepołomicach 40,15 mg/kg s. m., a w Krzeszowicach 81,55 mg/kg s. m., o wiele wyższe wartości, co stwierdziła w swoich badaniach (Niżyńska 2005).

Kadm jest metalem toksycznym, który pobierany przez rośliny kumuluje się w ich korzeniach powodując zakłócenia w przebiegu fotosyntezy. Zawartość kadmu w osadach z badanej Oczyszczalni Ścieków

wynosiła minimalnie 0,77 mg/kg s. m., natomiast maksymalnie 1,96 mg/kg s. m. W osadach ściekowych w Polsce zawartość kadmu wynosi od 0,3 do 83,8 mg/kg s. m. W przypadku średnich i małych oczyszczalni od 0,2 mg/kg s. m. do 12,8 mg/kg s. m.

Zanieczyszczenia środowiska niklem jest niebezpieczne dla roślin, ponieważ przyswajalność tego pierwiastka wzrasta wraz z obniżeniem pH gleby, a nadmiar wpływa źle na metabolizm roślin powodując choroby liści. Zawartość pierwiastka w ściekach mieściła się w granicach: 20-3924 mg/kg s. m., rzadko przekraczając normy 100 mg/kg s. m. W Polsce zawartość niklu w osadach z różnych oczyszczalni ścieków wahała się w szerokim zakresie od 2,2 do 358 mg/kg s. m. Im bardziej były tereny uprzemysłowione tym zawartość niklu trafiającego do komunalnych ścieków wzrastała. W badanych próbkach osadów zawartość niklu mieściła się w przedziale od 11,48 do 22,46 mg/kg s. m. Zawartość niklu w oczyszczalni w Przemyślu wynosiła od 15,8-33,7 mg/kg s. m. (Ilba i in. 2014).

Cynk jest pierwiastkiem powszechnie występującym w środowisku, najbardziej ruchliwym metalem w glebie i osadzie. Nadmiar cynku zaburza fotosyntezę roślin, natomiast niedobór prowadzi do hamowania ich wzrostu. W Polsce zawartość cynku w osadach ściekowych szacuje się na poziomie od 83 do 5124 mg/kg s. m., jednakże większość osadów zawiera 1000-2000 mg/kg s. m., (Wilk & Gworek 2009). W osadach z badanej Oczyszczalni Ścieków zawartość cynku wynosiła od 558,5 do 987,2 mg/kg s. m., spełniając kryterium zawartości pierwiastka dla rolniczego stosowania (limit 2500 mg/kg s. m.). Autorzy (Rajmund & Bożym 2013) odnotowali zawartość cynku w zakresie od 543 do 639 mg/kg s. m., osiągając pięciokrotnie mniej cynku w stosunku do wartości dopuszczalnych podanych w Rozporządzeniu. Autorzy (Czyżyk & Kozdraś 2004) stwierdzili zawartość cynku na poziomie 2285, mg/kg s. m., a (Ignatowicz i in. 2011) 655,0 mg/kg s. m. W wyniku porównania 29 oczyszczalni ścieków komunalnych uzyskano wartości 1504 mg/kg s. m. (Maćkowiak 1999). Wykazano dużą zmienność koncentracji cynku w osadach w południowo-zachodniej Polsce (Roszyk i in. 1987).

Miedź odgrywa istotną rolę w rozwoju roślin pełniąc funkcję metaboliczną. W badanych osadach nie stwierdzono przekroczeń zawartości

pierwiastka. Największa zmierzona zawartość miedzi wynosiła niecałe 160,36 mg/kg s. m., przy zawartości dopuszczalnej 1000 mg/kg s. m (tab. 1), a najmniejsza 107,69 mg/kg s. m. Średnia zawartość miedzi w pobranych osadach ściekowych wynosiła 126,57 mg/kg s. m. Dla porównania osadów pochodzących z województwa podkarpackiego zawartość miedzi oscylowała między 49-149 mg/kg s. m., a w przemyskiej oczyszczalni ścieków wynosiła 131,8-189,11 mg/kg s. m. i była nieco wyższa od wartości badanych. Badany osad ściekowy posiada porównywalną zawartość miedzi w stosunku do innych osadów pochodzących z oczyszczalni ścieków np.: 130,8 mg/kg s. m. (Maćkowiak & Igras 2005). Zawartość miedzi w osadzie ściekowym jest uzależniona od wielkości oczyszczalni: im większa oczyszczalnia, tym większe stężenie metali w osadzie ściekowym. W województwie siedleckim odnotowano niskie stężenie: 70-80 mg/kg s. m. Maksymalna zawartość metalu w osadach dla zastosowania rolniczego wynosi 500 mg/kg s. m.

W Polsce w osadzie ściekowym odnotowano udział chromu na poziomie 5-1380 mg/kg s. m., co oznacza że zawartości chromu w osadach są stosunkowo niskie. Ogólna zawartość chromu w badanych osadach ściekowych wykazywała podobną tendencję jak w przypadku niklu malejąc wraz z kolejnym poborem prób. Najwięcej chromu miała wartość 34,35 mg/kg s. m., a najmniej 17,48 mg/kg s. m, a średnia zawartość 23,82 mg/kg s. m. i była zbliżona do wyników otrzymywanych w różnych badanych obiektach w Polsce (Gawdzik 2012, Gondek 2006, Nowak i in. 2010).

Porównanie średnich zawartości poszczególnych metali ciężkich w komunalnym osadzie ściekowym z wynikami badań osadów pochodzących z różnych rejonów Polski wykazuje podobieństwo lub wypada na korzyść oczyszczalni ścieków, w której analizowane osady posiadają mniejszą zawartość metali ciężkich.

4. Podsumowanie

Przeprowadzona analiza jakości osadów ściekowych pochodzących z badanej oczyszczalni ścieków wykazała, że zawartość metali ciężkich nie przekroczyła określonego w Rozporządzeniu Ministra Rolnictwa dopuszczalnego poziomu (tab. 1), spełniając aktualnie obowiązujące limity, mieszczące się w przedziale podawanym dla polskich osa-

dów. Fakt ten przemawia za rolniczym wykorzystaniem osadów m.in. do nawożenia gleb i roślin, rekultywacji gruntów i produkcji kompostu, do uprawy roślin na cele energetyczne. Średnia zawartość metali ciężkich w rozpatrywanym okresie utrzymywała się na zbliżonym poziomie o czym świadczą dane zawarte w tabeli 2. Stężenie zawartości miedzi, niklu, kadmu, ołowiu, fosforu i chromu ogólnego malało wraz z kolejnym poborem prób. Zawartość magnezu, cynku, azotu ogólnego, amonowego i substancji organicznej w badanych próbach osadów była zbliżona, wykazując charakter niezmienny. W okresie prowadzenia badań zawartość suchej masy wzrastała zgodnie z kolejnym poborem prób osadów. Otrzymane wyniki potwierdziły, że technologie przeróbki w oczyszczalniach oraz charakter oczyszczanych ścieków decydują o właściwościach fizyczno-chemicznych osadów ściekowych. Właściwości osadów ściekowych pochodzących z badanej oczyszczalni miały charakter kształtujący się przez rodzaj oczyszczonych ścieków i zastosowanie metody przeróbki osadów. Osad można utylizować termicznie stosując metody pozwalające na spalanie osadu zawierającego ponad 90% suchej masy.

Literatura

1. Bauman-Kaszubska H., Sikorski M. (2011). Charakterystyka ilościowa i jakościowa osadów ściekowych pochodzących z małych oczyszczalni ścieków w powiecie płockim. *Inżynieria Ekologiczna, nr 25*.
2. Czyżyk F., Kozdraś M. (2004). Właściwości chemiczne i kompostowanie osadów z wiejskiej oczyszczalni ścieków. *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie. T.4.Z.21 (11)* s. 559-569.
3. De la Guardia M., Morales-Rubio A. (1996). Modern strategies for the rapid determination of metals in sewage sludge. *Trends in Analytical Chemistry, 15, 8,* s. 311-318.
4. Fijałkowski K., Kacprzak M. (2009). Wpływ dodatku osadów ściekowych na wybrane fizyczno-chemiczne i mikrobiologiczne parametry gleb zdegradowanych. *Inżynieria i Ochrona środowiska, t. 12*, s. 133-141.
5. Gawdzik J. (2012). Mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych na przykładzie wybranej oczyszczalni ścieków. *Inżynieria i Ochrona środowiska, t.15, nr 1,* s. 5-15.

6. Gawdzik J., Latosińska J. (2012). Analiza mobilności metali ciężkich w wybranych osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków o różnej przepustowości. *Proc. of ECOpole, nr 6 (1),* s. 319-324.
7. Gambuś F., Gorlach E. (1998). Chemical composition of sludge from sewage treatment plant sof the Cracow Province as criterion of their usage. Acta *Agri. Et Silv., Ser. Agr. 36.* S. 9-21.
8. Gambuś F., Wieczorek J. (2003). Ocena wartości nawozowej wybranych osadów z oczyszczalni ścieków komunalnych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 493*. s. 759-766.
9. Gondek K. (2006). Zawartość różnych form metali ciężkich w osadach ściekowych i kompostach. *Acta Agrophysica, 8(4),* s. 825-838.
10. Ignatowicz K., Garlicka K., Breńko T. (2011). Wpływ kompostowania osadów ściekowych na zawartość wybranych metali i ich frakcji. *Inżynieria Ekologiczna. Nr 25,* s. 231–241.
11. Ilba E., Masłoń A., Tomaszek J., Kutwicka A. (2014). Ocena zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych z miejskiej oczyszczalni w Przemyślu w aspekcie wykorzystania ich w rolnictwie. *Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury, t. XXXI*, z. 61, 1/140, s. 55-65.
12. Kabata-Pendias A., Mukherjee A. B. (2007). *Trace elements from soil to human*. Berlin-Heidelberg: Sprinter. Verl. ISBN 978-540-32713-4 ss. 550.
13. Kazanowska J., Szaciło J. (2012*). Analiza jakości osadów ściekowych oraz możliwość ich przyrodniczego wykorzystania*. *Acta Agrophysica, 19 (2),* s. 343-353.
14. Latosińska J. (2014). Analiza mobilności metali ciężkich z osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Olsztynie i Sitkówce-Nowiny. *Inżynieria i Ochrona Środowiska, t.17, nr 2*, s. 243-253.
15. Maćkowiak Cz. (1999). Rolnicze wykorzystanie osadów ściekowych. *Biuletyn Informacyjny IUNG 10,* 14-17.
16. Maćkowiak Cz., Igras J. (2005). Skład chemiczny osadów ściekowych i odpadów przemysłu spożywczego o znaczeniu nawozowym. *Inżynieria Ekologiczna, nr 10,* s. 70-77.
17. Niżyńska A. (2005). *Badania składu osadów ściekowych z Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków Janówek dla potrzeb oceny możliwości ich wykorzystania na cele nieprzemysłowe.* (Etap II; 6 seria pomiarowa). Maszynopis IOŚO/Wrocław.
18. Nowak M., Kacprzak M., Grobelak A. (2010). Osady ściekowe jako substytut glebowy w procesach remediacji i rekultywacji terenów skażonych metalami ciężkimi. *Inżynieria i Ochrona Środowiska, t.13, nr 2,* s. 121-131.
19. PN-EN ISO 5667- 13:2004. Jakość wody - Pobieranie próbek - Część 13: Wytyczne dotyczące pobierania próbek osadów z oczyszczalni ścieków i stacji uzdatniania wody.

20. Rajmund A., Bożym M. (2013). Ocena zawartości metali ciężkich w wiejskich osadach ściekowych i kompostach w aspekcie ich przyrodniczego wykorzystania. *Woda-Środowisko-Obszary wiejskie, (X-XII). T.13.*Z.4 (44).
21. Roszyk E., Roszyk S., Spiak Z. (1987). Wartość nawozowa osadów ściekowych z niektórych oczyszczalni południowo-zachodniej Polski. Część I. Skład chemiczny osadów. *Roczn. Glebozn. 38(3),* 93-102.
22. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, Dz. U. 2015, poz. 257.
23. Siuta J. (2003). Uwarunkowania i sposoby przyrodniczego użytkowania osadów ściekowych. *Inżynieria Ekologiczna, nr 9,* s. 7-42.
24. Singh R.P., Agrawal W. (2008). Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste Management, 28, 2,* s. 347-358.
25. Szwedziak K. (2006). Charakterystyka osadów ściekowych i rolnicze wykorzystanie. *Inżynieria Ekologiczna, 4,* s. 297-302.
26. Wilk M., Gworek B. (2009). Metale ciężkie w osadach ściekowych. *Ochrona Środowiska i zasobów Naturalnych, nr 39*, s. 40-59.
27. Włodarczyk E., Próba M., Wolny L. (2014). Porównanie wyników badań ustabilizowanych osadów ściekowych pochodzących z placu magazynowego i hali suszarniczej. *Inżynieria i Ochrona Środowiska, t.17, nr 3*, s. 473-481.

Evaluation of the physico-chemical composition of sludge from municipal sewage treatment plant

Abstract

Municipal sewage sludge are a by-product of waste water treatment. The problems of sludge associated with the development of sludge require urgent solutions. Municipal sewage sludge may be used in agriculture in two forms: processed and unprocessed if they are stabilized and comply with acceptable levels of heavy metals and sanitation indicators and include the relevant product quantities of organic compounds and fertilizing nitrogen, phosphorus and potassium. Composition and quantity of sludge produced in the wastewater treatment process is different and depends on several parameters such as quality of waste water and processes for their purification. The presents shows an assessment of the physical and chemical sludge from sewage treatment plants selected and the results of research and analysis for the sludge collected from said object.

Analysis of the results was carried out for possibilities to use sewage sludge for agricultural purposes. Sewage sludge derived from a sewage treat-

ment plant mechanical - biological stabilization of sludge anaerobic digestion with a capacity of 26,400 m3 per day. The sediment samples were collected in the period from January to September 2015 year with a two-month interval. Attempts were subjected to microwave mineralization in a closed system in aqua regia. The heavy metal concentrations determined with a spectrophotometer Coupled Plasma emission ICP-OES Perkin-Elmer Optima 8000 detecting elements P, Ca, Mg, Pb, Cd, Hg, Ni, Zn, Cu, Cr. The collected sediment were determined: pH, dry weight of sediment, organic matter (marked as loss on ignition at 550 ° C), total nitrogen (Kjeldahl) and ammonium nitrogen.

The results were compared with the limit values according to the law. It has been shown that the predominant heavy metals present in the sludge was copper and zinc, mercury was not detected. The value of organic matter sludge tested ranged from 49.36 to 63.15% of dry matter. The content of heavy metals in sediments was measured by reference to the existing provisions governing the use of natural sewage sludge. The contents of heavy metals were low and did not exceed the limit values in sewage sludge for their use in agriculture and land reclamation. The studied sediments were stable nature. The results indicate the good properties of the sludge, which can be used as organic fertilizer. It has been shown that the sludge produced in the study treatment did not exceed in any case permissible concentrations of heavy metals specified for sewage sludge used for agricultural purposes. The annual average content of heavy metals in the study period remained at a similar level. Understanding the composition of the physico-chemical sludge waste is the basis for the decision over their processing, use or disposal. The precipitate may be disposed by using thermal methods for combustion of solid comprising 90% of dry matter.

Słowa kluczowe:
osady ściekowe, skład chemiczny, metale ciężkie, substancja organiczna, oczyszczanie ścieków komunalnych

Keywords:
sewage sludge, chemical, heavy metals, organic material, waste water treatment

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 591–602

Air quality in a brewery bottling plant

Bernard Połednik, Marzenna Dudzińska*,*
Jacek Czerwiński, Aleksandra Polednik***
**Lublin University of Technology,*
Faculty of Environmental Engineering
***CMS Cameron McKenna*

1. Introduction

A brewery is one example of a traditional workplace where, despite a significant automation of the production processes, the employees continue to be exposed to the emitted pollutants (Spitaels et al. 2014). Physical, chemical or biological air pollutants are emitted at each individual stage of the beer production process such as boiling, fermenting and beer bottling. The type of such pollutants depends mainly on the specific technological processes applied at the given beer brewing stage (Bokulich & Bamforth 2013). The preparation of intermediate products yields mainly volatile beer wort and hops components. Hops contains approximately 250 ethers which give beer its unique aroma. The most important ones include: myrcene, β-caryophyllene, and β-farnesene. Glucose, maltose and maltotriose, as well as proteins and lipids are metabolized during fermentation (Wunderlich & Back 2009). The fermentation by-products comprise, among other things, diacetyl, higher alcohols, esters and aldehydes. Significant concentrations of air pollutants and related intensive odors may be found in the brewhouse in which beer wort is boiled. Unpleasant olfactory sensations may be perceived during the acidification of grain stillage which occurs when the temperature is too high or the storing period is excessively long. Foul odors may also arise due to the purification of diatomaceous earth employed in beer filtration processes (Poreda et al. 2015). Beer bottling is the most extended process and includes various different procedures from bottle washing and disinfection through removing old and

placing new labels to filling the bottles with beer. All such procedures may be a source of hazardous air pollutants.

This paper presents the results of air quality measurements in the beer bottling plant during the final stage of the beer production process. Particular attention was placed on the emitted aerosol and bioaerosol pollutants and the concentrations of carbonyl compounds.

2. Methods

Air quality measurements were conducted at Perła-Browary Lubelskie S.A. in Lublin, a brewery that was established in 1846. The brewery underwent modernization in the late 90s. It is located in the southern part of Lublin, close to urban developments, near two busy streets, in the vicinity of a small river and the train station. The measurements were performed in the bottling plant operated in 3 shifts and which was equipped with typical devices such as a bottle washer, beer dispenser, labeling and packing machine. The air quality measurement instruments in the bottling plant were placed at the height of 1.3 m in two locations – near the bottle washer and near the beer dispenser. Aerosol concentrations were determined during 24 hours continuous measurements. Particle mass concentrations were measured with the use of aerosol monitor DustTrak DRX model 8533 (TSI Inc., USA). This instrument was applied to record approximations of mass concentrations of PM1, PM2.5, PM4, PM10, RESP and TSP (particles with an aerodynamic diameter equal or less than 1, 2.5, 4, 10 μm, respirable and total suspended particles, respectively). These fractions of particles are referred to as "uncut" in this paper. The DustTrak monitor was subject to standard real-time size correction factor calibration (Polednik 2013a). The optical spectrometer OPS 3330 (TSI Inc., USA) was applied to determine the mass and number concentration and size distribution of particles greater than 0.3 μm ($PN_{0.3\text{-}0.5}$, $PN_{0.5\text{-}1}$, $PN_{1\text{-}2}$, $PN_{2\text{-}5}$ and $PN_{5\text{-}10}$). In this paper, such particle fractions are referred to as "cut". The sampling time for the instruments was 1 minute and the logging interval was 5 minutes. Concentrations of bioaerosol particles were determined by means of the sedimentation method with the use of Petri plates with relevant nutrients. Bacteria concentrations were determined using *Tryptone Soya Agar* nutrient and fungi concentrations were determined using *Agar Sabouraud*

nutrient (Rożej et al. 2008). Two measurement series were carried out at each of the measurement points. After the set exposition time amounting to 15 minutes the Petrie plates were incubated. The incubation conditions were as follow: for bacteria the incubation time was 48h and the temperature was 37°C, for fungi the incubation time was 72h and the temperature was 27°C. After the incubation period, grown colonies of microorganisms were counted and bacteria and fungi concentrations were determined in the bottling plant air. The results were presented as colony forming units per cubic meter of air (CFU/m^3). Carbonyl compound concentrations in the bottling plant air were determined by means of the passive method with the use of Radiello dosimeters. Carbonyl compounds were sorbed on the dosimeters, extracted with acetonitrile (HPLC grade) and analyzed using RP HPLC (Waters) with a Restek Allure AK column; acetonitrile/water elution and UV detection set at 365 nm. Average concentrations during long-term exposure as well as peak concentrations (15-minute exposure) were determined. All air quality measurements in the bottling plant were carried out in June 2015.

The Statistica 12 software package was used for data analyses. Descriptive statistics were used to characterize the indoor carbonyl compound, aerosol and bioaerosol concentrations. A value of $p < 0.05$ was considered statistically significant. The observed distributions of aerosol particle concentrations fit to lognormal distributions were compared using the nonparametric Kolmogorov-Smirnov two-sample test.

3. Results and discussion

3.1. Aerosol particles

Internal factors related to the production process as well as external factors have an impact on the air quality in the bottling plant. The same obviously applies to aerosol concentration levels. Figure 1 presents the time series of particle mass concentrations in the bottling plant which were obtained during continuous measurements that lasted for 24 hours - changes of mass particle concentrations during a typical one day of the bottling plant's operation.

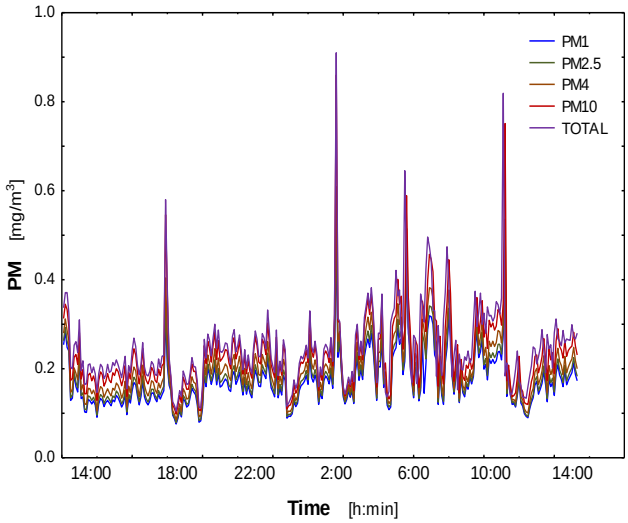


Fig. 1. Time series of particle mass concentrations in the bottling plant
Rys. 1. Zmiany stężeń masowych cząstek w rozlewni piwa

Four distinctive increases (up to about 5 times) in the mass particle concentrations can be observed which took place at about 6 p.m., 2 a.m. and 6 a.m. and 11 a.m. The exact reason of such increases has not been established. Most probably they were caused by the changes in the technological process or were connected with routine activities of the bottling plant employees. The lowest aerosol particle concentrations were observed in the evening and at night i.e. during both planned and unplanned downtimes. The distributions and cumulative distributions of particle mass concentrations of the measured fractions PM1, PM2,5, PM4 and PM10 obtained using DustTrak monitor which were fit by lognormal functions are shown in Figure 2. It can be seen that the distributions of mass concentrations of all the measured particle fractions are very similar. Both the average values and the medians of the mass particle concentrations are within a relatively narrow range from 0.16 to 0.23 mg/m^3. Steep cumulative distribution functions indicate that for all the considered particle fractions their predominant scope of mass concentrations (80%) was in the range from 0.12 to 0.31 mg/m^3. Figure 3 presents the particle mass concentration distributions obtained using the OPS spectrometer. In turn, Figure 4 presents the particle number concentration distributions obtained with the use of the OPS sizer.

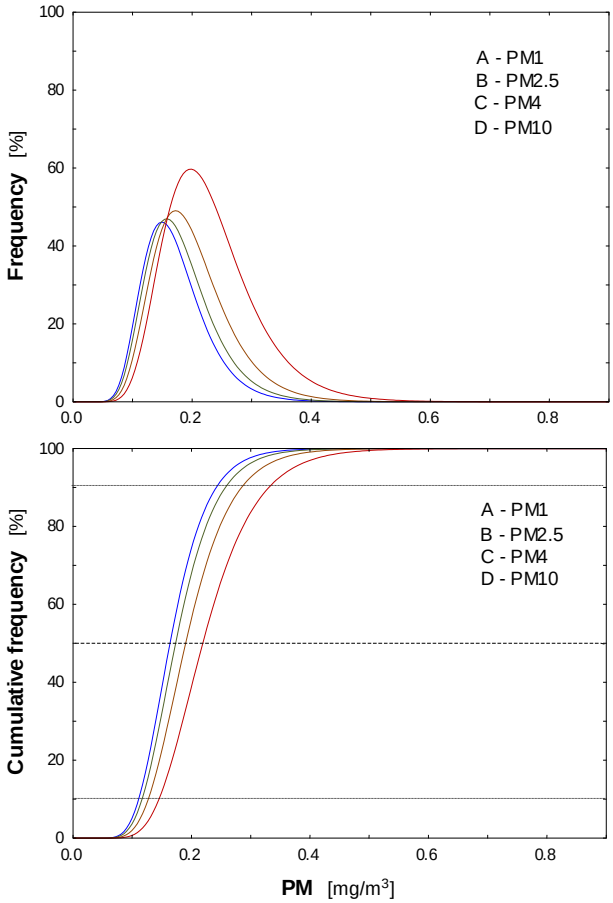


Fig. 2. Distribution and cumulative distribution functions of mass concentrations of PM1, PM2,5, PM4 and PM10
Rys. 2. Rozkłady i dystrybuanty masowych stężeń PM1, PM2,5, PM4 i PM10

Distribution functions of particle mass concentrations for the "cut" fractions that were obtained by the OPS spectrometer ($PM_{0,3-05}$, $PM_{0,5-1}$, PM_{1-2}, PM_{2-5} and PM_{5-10}) are similar to those obtained by the DustTrak monitor for the "uncut" fractions (PM1, PM2.5, PM4 and PM10). The average values and medians of the particle mass concentrations $PN_{0,3-05}$, $PN_{0,5-1}$, PN_{1-2}, and PN_{5-10} were within the range from approximately 44 to 63 μg/m^3. Slightly different values of these parameters were obtained for the PM_{2-5}

particles. The lognormal distribution of such particle mass concentrations is shifted towards higher particle concentrations.

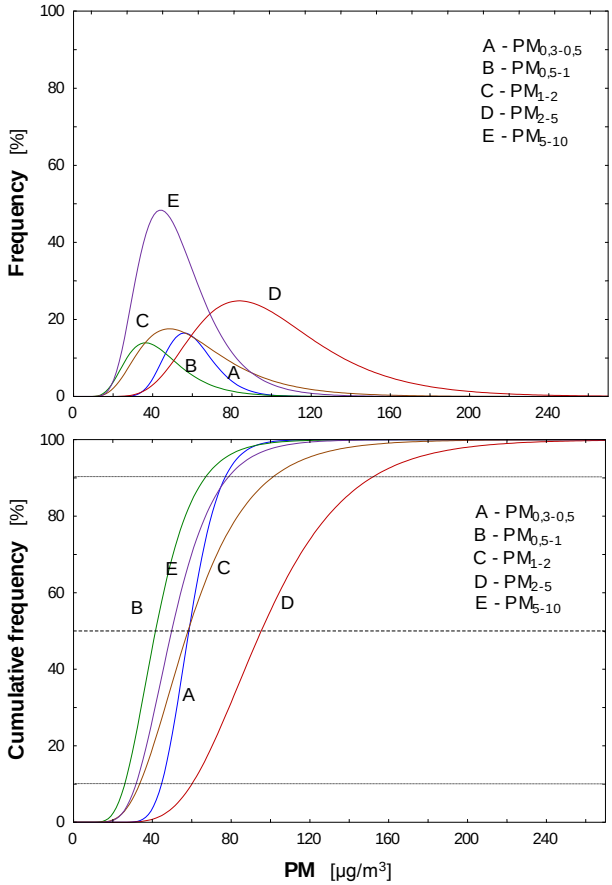


Fig. 3. Distribution and cumulative distribution functions of mass concentrations of the particle fractions $PM_{0,3-05}$, $PM_{0,5-1}$, PM_{1-2}, PM_{2-5} and PM_{5-10}
Rys. 3. Rozkłady i dystrybuanty masowych stężeń cząstek $PM_{0,3-05}$, $PM_{0,5-1}$, PM_{1-2}, PM_{2-5} oraz PM_{5-10}

Their average value and median amount to approximately 101.4 and 99.6 µg/m^3. The cumulative distribution function for the concentrations of such particles is not as steep. The predominant range of their mass concentrations (80%) amounts to from approximately 60 to 150 µg/m^3. The two-sample Kolmogorov-Smirnov test proved that the data sets for mass concentrations of PM_{2-5} and other considered particle frac-

tions were being drawn from different distributions. Such results confirm that in terms of the mass, medium-sized particles (of a few micrometers) prevail in the indoor air and their mass has a significant impact on the overall mass concentration of aerosol particles (Polednik 2013b).

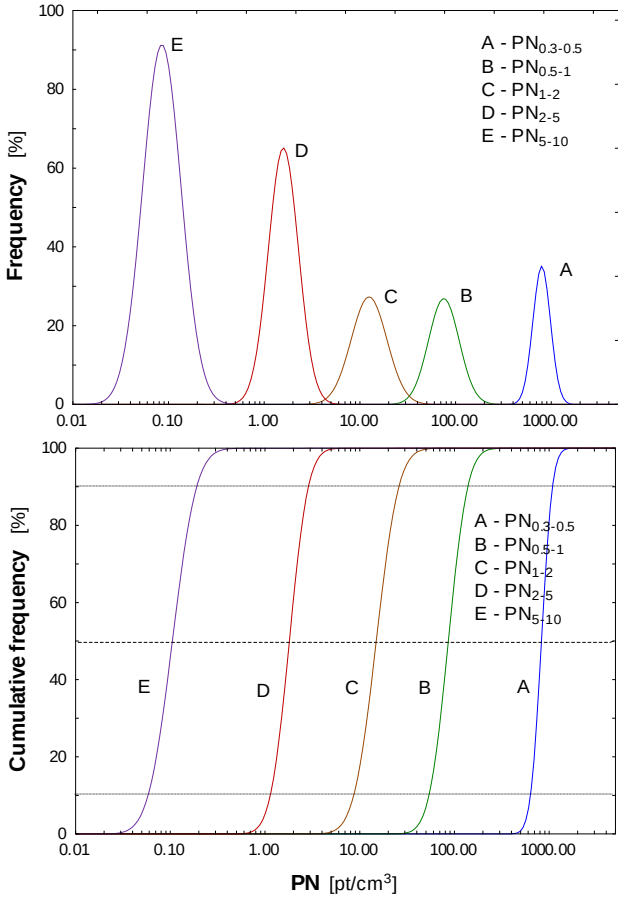


Fig. 4. Distribution and cumulative distribution functions of number concentrations of the particle fractions $PN_{0,3-05}$, $PN_{0,5-1}$, PN_{1-2}, PN_{2-5} and PN_{5-10}
Rys. 4. Rozkłady i dystrybuanty koncentracji ilościowych cząstek $PN_{0,3-05}$, $PN_{0,5-1}$, PN_{1-2}, PN_{2-5} oraz PN_{5-10}

In turn, the distributions of number concentrations of the measured particles are considerably different. Their concentrations depend on the size of the particles and may differ by several orders of magnitude.

The average number concentrations of $PN_{0,3-05}$, $PN_{0,5-1}$, PN_{1-2}, PN_{2-5} and PN_{5-10} particles amount to about 847, 92, 16, 1.9 and 0.1 pt/cm^3 respectively. The predominant concentrations of such particles amount to respectively 689, 112, 12.6, 1.7 and 0.1 pt/cm^3. The above results confirm the obvious, namely that in terms of the number of particles, the air is mostly composed of the finest particles and contains small amounts of coarse particles. Similar observations have been reported in numerous publications (Morawska et al. 2013, Polednik 2014).

3.2. Microbiological contaminations

Table 1 presents the results of microbiological measurements i.e. the concentrations of bacteria and fungi in the bottling plant air which were carried out in two locations (measurement points A and B).

Table 1. Concentrations of bacteria and fungi in the bottling plant
Tabela 1. Stężenia bakterii i grzybów w rozlewni piwa

Sample	Colony No.	Concentration [CFU/m^3]	Average [CFU/m^3]
		Bacteria	
A1	46	1205	1415
A2	62	1624	
B1	65	1703	1467
B2	47	1231	
		Fungi	
A1	29	760	537
A2	12	314	
B1	23	603	577
B2	21	550	

Average concentrations of bacteria in the bottling plant were at the level of 1441 CFU/m^3, while average fungi concentrations amounted to 557 CFU/m^3. These contaminations did not exceed the values of the occupational exposure limit for industrial settings in Poland (Polish Gov. Reg. 2005). They were also below the permitted value i.e. 5000 CFU/m^3 proposed for indoor air in residential and public utility buildings.

3.3. Carbonyl compounds

Table 2 presents 24-hour average carbonyl compound concentrations obtained in 3 measurement series in two locations (measurement points A and B) in the bottling plant.

Table 2. Carbonyl compound concentrations in the bottling plant
Tabela 2. Stężenia związków karbonylowych w rozlewni piwa

Carbonyl compound	Concentration [μg/m^3]		
	A	B	LOD
Formaldehyde	139.8 (5.7)	127.0 (11.2)	0.5
Acetaldehyde	165.9 (9.1)	156.7 (10.2)	0.5
Acroleine	12.5 (1.6)	22.7 (1.8)	0.9
Acetone	29.2 (1.5)	30.1 (1.2)	0,5
Propanal	16.9 (0.9)	17.8 (1.1)	1.5
Butanal	62.7 (1.7)	47.0 (1.9)	2.0
Butanon	16.9 (1.4)	16.3 (1.3)	1.5
Pentanal	46.1 (2.5)	30.2 (2.1)	0.9
Hexanal	51.9 (3.1)	44.0 (2.0)	1.5

Mean (Standard deviation); LOD - limit of detection

The obtained results do not evidence considerable carbonyl compound concentrations in the bottling plant air. When comparing these compound concentrations measured in both locations, slightly higher concentrations of formaldehyde (metanal), butanal, pentanal and hexanal were obtained at the measurement point A. This may be related to the fact that this measurement point was located near the bottle washer. Washing agents could be responsible for the increased concentrations of butanal and hexanal commonly present in all dishwashers as well as formaldehyde present in industrial dishwashers due to its antibacterial properties (Niu & Burnett, 2001). Formaldehyde is commonly present in all indoor surface layers, including low-VOC wall paints and its emissions are elevated with the increase of temperature and humidity (Dudzińska et al. 2009). In turn, acroleine concentrations were considerably higher at the measurement point B which could be explained by the presence of tobacco smoke in the air (Dudzińska 2011). Formaldehyde concentrations measured in a weekly period did not exceed the permitted values for working conditions (Polish Gov. Reg. 2014). However, periodical (15 min) significant increases of up to 800 μg/m^3 were observed for this compound. Concentrations of other measured carbonyl compounds were within the acceptable range for indoor premises (Polish Gov. Reg. 1996).

The presented results indicate that the employees of the beer bottling plant are potentially exposed to health hazards related to the periodical concentration increases of the measured pollutants. Information on

such concentration levels may be helpful in implementing measures protecting the employees against the harmful effects of such pollutants as well as measures aimed at limiting the exposure of the bottling plant employees. The limitation or elimination of pollutant emitting processes during beer production is also of high importance.

4. Conclusions

On the basis of the obtained measurement results it may be concluded that the air quality in the brewery bottling plant is affected by the production processes. Periodical increases of the measured pollutants were observed, however, in the long term the average levels of pollutants did not exceed the permitted levels for such type of facilities. Repetitive increases of aerosol and carbonyl concentrations may nevertheless have a potential adverse health effect on the brewery employees.

The knowledge about hazards present in the beer bottling plant may be helpful in preventive activities consisting in, among other things, the provision of better protection for the employees against the harmful effects of air pollutants as well as in a more effective limitation or elimination of pollutant generating processes and other air pollutant sources in the beer bottling plant.

Acknowledgement

The work was financially supported by the Polish Ministry of Science and Higher Education under grant no. S-13/WIS/2015.

References

1. Bokulich, N.A. & Bamforth C.W. (2013). The microbiology of malting and brewing. *Microbiol. Mol. Biol. Rev., 77,* 157–172.
2. Dudzińska, M.R. (2011). Volatile Organic Compounds in Private Cars and Public Vehicles. *Annual Set The Environment Protection, 13,* 101–115.
3. Dudzińska, M.R., Staszowska, A., Połednik, B. (2009). Preliminary Study of Effect of Furniture and Finishing Materials on Formaldehyde Concentration in Office Rooms. *Environ. Protec. Eng., 35(3),* 225–233.
4. Morawska, L., Afshari, A., Bae, G.N., Buonanno, G., Chao, C.Y.H., Hänninen, O., et al. (2013). Indoor aerosols: from personal exposure to risk assessment. *Indoor Air, 23(6),* 462–487.

5. Niu, J.L. & Burnett, J. (2001). Setting up the criteria and credit- awarding scheme for building interior material selection to achieve better indoor air quality. *Environ. Int., 26*, 573–580.
6. Polednik, B. (2013a). Particle exposure in a Baroque church during Sunday Masses. *Environ. Res.,* 126, 215–220.
7. Polednik, B. (2013b). Particulate matter and student exposure in school classrooms in Lublin, Poland. *Environ. Res., 120*, 134–139.
8. Polednik, B. (2014). Aerosol and bioaerosol particles in a dental office. *Environ. Res., 134*, 405–409.
9. Polish Gov. Reg. 1996. Zarządzenie ministra zdrowia i opieki społecznej z dnia 12 marca 1996 r. w sprawie dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia, wydzielanych przez materiały budowlane, urządzenia i elementy wyposażenia w pomieszczeniach przeznaczonych na pobyt ludzi. M.P. 1996 nr 19 poz. 231.
10. Polish Gov. Reg. 2005. Rozporządzenie ministra zdrowia z dnia 22 kwietnia 2005 r. w sprawie szkodliwych czynników biologicznych dla zdrowia w środowisku pracy oraz ochrony zdrowia pracowników zawodowo narażonych na te czynniki. Dz.U. 2005 nr 81 poz. 716.
11. Polish Gov. Reg. 2014. Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 6 czerwca 2014 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. Dz.U. 2014 poz. 817.
12. Poreda, A., Zdaniewicz, M., Sterczýska, M., Jakubowski, M., Puchalski, C. (2015). Effects of wort clarifying by using carrageenan on diatomaceous earth dosage for beer filtration. *Czech J. Food Sci., 33(4),* 392−397.
13. Rożej, A., Polednik, B., Dudzińska, M.R. (2008). *Microbiological quality of air in the new auditorium.* In: *Proceedings of the XII International Conference on Air Conditioning Air Protection & District Heating*. Wrocław, pp. 373–378.
14. Spitaels, F., Wieme, A.D., Janssens, M., et al. The Microbial Diversity of Traditional Spontaneously Fermented Lambic Beer. Liles MR, ed. *PLoS ONE*. 2014;9(4):e95384. doi:10.1371/journal.pone.0095384.
15. Wunderlich, S. & Back, W. (2009). *Overview of Manufacturing Beer: Ingredients, Processes, and Quality Criteria, In Beer in Health and Disease Prevention*. San Diego: Academic Press.

Jakość powietrza w rozlewni piwa w browarze

Streszczenie

Przedstawione wyniki badań dotyczą jakości powietrza w rozlewni piwa. W trakcie normalnej pracy rozlewni mierzone były stężenia masowe i koncentracje ilościowe cząstek aerozolowych, stężenia bakterii i grzybów oraz stężenia związków karbonylowych w powietrzu. Stężenia aerozoli określano w sposób ciągły metodami spektrometrii optycznej. Zanieczyszczenia biologiczne oznaczano metodą sedymentacyjną wykorzystując płytki Petriego z odpowiednimi pożywkami. Stężenia związków karbonylowych w powietrzu określano metodą pasywną używając dozymetrów Radiello. Przy oznaczaniu stężeń zanieczyszczeń biologicznych i związków karbonylowych wykonano odpowiednio dwie i trzy serie pomiarowe w dwóch miejscach rozlewni piwa.

Pomimo zautomatyzowania procesu rozlewania piwa do butelek zaobserwowano okresowe znaczące wzrosty stężeń mierzonych zanieczyszczeń. Średnie stężenia masowe wszystkich mierzonych frakcji cząstek aerozolowych miały podobne wartości i wynosiły ok. 0,2 mg/m^3. Maksymalnie ok. 5-cio krotne wzrosty koncentracji masowych cząstek obserwowano w nieregularnych odstępach czasu. Największe koncentracje ilościowe zmierzono dla cząstek drobnych. Średnie koncentracje cząstek o wielkościach 0,3-0,5 μm i 0,5-1 μm miały odpowiednio wartości 847 i 93 cząstki/cm^3. W przypadku zanieczyszczeń biologicznych średnie stężenie bakterii w powietrzu w rozlewni piwa wynosiło 1441 JTK/m^3, a średnie stężenie grzybów 557 JTK/m^3. Wartości te są niższe niż proponowane dopuszczalne poziomy stężeń bakterii i grzybów w budynkach użyteczności publicznej. Średnie stężenia mierzonych związków karbonylowych również nie przekraczały wartości, które są dopuszczalnych w środowisku pracy. Oprócz formaldehydu, którego okresowe stężenia wzrastały do prawie 800 μg/m^3 stężenia innych związków były w zakresie akceptowalnym dla pomieszczeń przeznaczonych na pobyt ludzi. Nieco wyższe stężenia niektórych związków karbonylowych odnotowano w punkcie pomiarowym w pobliży myjni butelek.

Przedstawione wyniki wskazują, że istnieje potencjalne zagrożenie dla zdrowia pracowników rozlewni piwa związane z okresowymi wzrostami stężeń mierzonych zanieczyszczeń.

Słowa kluczowe: jakość powietrza, aerozole, bioaerozole, związki karbonylowe, rozlewnia piwa

Keywords: air quality, aerosols, bioaerosols, carbonyl compounds, bottling plant

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 603–615

Ocena krótkoterminowego wpływu stężeń pyłu zawieszonego na zdrowie mieszkańców Wrocławia

Izabela Sówka[*], *Łukasz Pachurka*[*], *Marta Przepiórka*[*], *Wioletta Rogula-Kozłowska*[**], *Anna Zwoździak*[*]
[*]*Politechnika Wrocławska*
[**]*Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN Zabrze*

1. Wprowadzenie

Zgodnie z definicją Światowej Organizacji Zdrowia (WHO – ang. World Health Organization) zdrowie jest stanem pełnego, dobrego fizycznego, psychicznego i społecznego samopoczucia, a nie tylko brakiem choroby, czy niepełnosprawności (WHO 1948).

Pył zawieszony, w tym frakcje $PM_{2,5}$ oraz PM_{10} są czynnikami obniżającymi jakość powietrza atmosferycznego. Oprócz frakcji podstawowych normowanych prawnie wyróżnia się również pył o średnicach ≤ 1 µm, nazywany pyłem $PM_{1,0}$ (Chłopek & Szczepański 2012).

Na obszarach miejskich do źródeł pyłowych oraz gazowych zanieczyszczeń powietrza należą przede wszystkim emisje antropogeniczne, pochodzące z sektora komunalno-bytowego, środków transportu oraz przemysłu (Cembrzyńska i in. 2012, Dmochowski i in. 2015). Zanieczyszczenie atmosfery pyłem zawieszonym stanowi istotny problem aglomeracji miejskich oraz dużych miast zarówno w Polsce, jak i w Europie. Około 83% ludności, zamieszkującej duże miasta europejskie jest narażona na niekorzystne działanie zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego ze względu na występowanie przekroczeń poziomów dopuszczalnych stężeń (WHO 2013). Według danych francuskiego towarzystwa „Respire" w rankingu najbardziej zanieczyszczonych miast Europy ze względu na koncentracje pyłu zawieszonego PM_{10}, Wrocław znalazł się na 8 miejscu (Krzeszowiak 2015).

Celem pracy była analiza sezonowej zmienności stężeń pyłu zawieszonego oraz ocena jego wpływu na zdrowie mieszkańców na wybranych obszarach Wrocławia. W analizie wykorzystano wyniki stężeń pyłu pochodzące z badań własnych (przeprowadzone na przełomie lipca i sierpnia (14 dni) 2015 r. oraz Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska (WIOŚ) we Wrocławiu (dane z lat: 2013–2015). Do określenia potencjalnego wpływu wybranych zanieczyszczeń powietrza na zdrowie mieszkańców zastosowano oprogramowanie AirQ 2.2.3 (The Air Quality Health Impact Assessment Tool) udostępnione i stosowane przez Światową Organizację Zdrowia (WHO 2016).

2. Skutki oddziaływania zanieczyszczeń na zdrowie człowieka

Substancje zanieczyszczające powietrze wpływają szczególnie niekorzystnie na stan zdrowia mieszkańców (Fortuna i in. 2013). Zła jakość powietrza pogarsza warunki życia oraz wypoczynku ludzi zamieszkujących obszary miejskie. Wpływ substancji szkodliwych sprzyja wzrostowi zachorowań populacji dużych miast oraz może powodować zgony ludzi (Wcisło 2008). Pyłowe zanieczyszczenia atmosferyczne ze względu na transgraniczny zasięg powodują skażenia dużych obszarów, a także stanowią zagrożenie dla zdrowia mieszkańców (Kozłowska i in. 2011).

Całkowite narażenie uzależnione jest od czasu przebywania w warunkach zanieczyszczonej atmosfery miejskiej. Dla zdrowia człowieka istotny jest czas trwania narażenia np. czy występuje on przez całe życie, czy wyłącznie podczas aktywności zawodowej (Biesiada & Bubak 2001). Do bardziej wrażliwych grup ryzyka zaliczamy kobiety w ciąży, osoby starsze, ludzi chorych oraz dzieci. System odpornościowy w tych grupach jest mniej aktywny niż u pozostałych członków danej populacji (Siemiński 2001). Ekspozycja na pyły zawieszone w powietrzu jest związana z wieloma różnymi skutkami zdrowotnymi, począwszy od lekkich zmian w układzie oddechowym, czy też zaburzeń czynności płuc, poprzez zwiększone ryzyko objawów wymagających leczenia szpitalnego, do zwiększenia ryzyka zgonu z powodu chorób sercowo-naczyniowych i dróg oddechowych lub raka płuc (WHO 2006b, Yunquan i in. 2015). Szczególnie niebezpieczne dla zdrowia człowieka są

cząstki pyłu o średnicy mniejszej niż 2,5 μm, które mogą przebywać w powietrzu atmosferycznym nawet kilka tygodni. Cząstki pyłu $PM_{2,5}$ penetrując układ oddechowy głębiej (przez tchawicę, gardło, oskrzeliki) przemieszczają się do pęcherzyków płucnych, gdzie zachodzi wymiana gazowa, przez co zostaje zakłócony transport tlenu w organizmie człowieka (Kozłowska i in. 2011, Rogula-Kozłowska i in. 2013a).

3. Materiały i metody

Podczas badań własnych przeprowadzonych na przełomie lipca i sierpnia (14 dni) 2015 roku na terenie Wrocławia, określono stężenie pyłu zawieszonego $PM_{1,0}$, $PM_{2,5}$ oraz PM_{10} w punkcie pomiarowym zlokalizowanym na osiedlu Biskupin przy ul. Kosiby, w pobliżu zabudowy niskiej i wysokiej, charakterystycznej dla tej części miasta.

Do poboru próbek pyłu zawieszonego $PM_{1,0}$, $PM_{2,5}$, PM_{10} podczas badań własnych wykorzystano impaktory typu Harvard (MS&T Area Samplers, Air Diagnostics and Engineering, Inc., Harrison, ME, USA). Przepływ powietrza wymuszały ultra-ciche bezolejowe pompy próżniowe (Air Diagnostics and Engineering, air sampling pump, model SP-280E). Do poboru prób pyłu zostały zastosowane filtry kwarcowe PALL PALLFLEX Membrane Filters, średnica 37 mm. Ustalone natężenie przepływu wynosiło kolejno przy poborze cząstek ≤ od 1,0 μm- 23 dm^3min^{-1}, cząstek ≤ od 2,5 μm oraz ≤ od 10 μm- 10 dm^3min^{-1}. Objętość pompowanego powietrza była kontrolowana przez przepływomierz typu Ataris. Czas poboru wynosił 24 h. Filtry przed ważeniem były kondycjonowane w laboratorium wagowym, przy stałej temperaturze powietrza 20±2°C i wilgotności 45±5%. Masa pyłu była oznaczane przy użyciu elektronicznej mikrowagi Mettler Toledo. Stężenie pyłu [$\mu g/m^3$], wyznaczono jako stosunek masy pyłu zebranego na filtrze do objętości pobranego powietrza.

Do określenia potencjalnego wpływu wybranych zanieczyszczeń powietrza na zdrowie mieszkańców zastosowano oprogramowanie AirQ 2.2.3 udostępnione przez Światową Organizację Zdrowia. Wartości stężeń pyłu pozyskane z bazy danych Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska we Wrocławiu oraz badań własnych pozwoliły na przeprowadzenie analizy ryzyka wystąpienia przypad-

ków śmiertelnych oraz dolegliwości zdrowotnych wywołanych zanieczyszczeniem powietrza pyłem zawieszonym $PM_{2,5}$ oraz PM_{10}.

Oprogramowanie AirQ umożliwia ocenę wpływu zanieczyszczeń powietrza na zdrowie człowieka w dwóch kategoriach: zachorowalności i śmiertelności, które wyrażane są jako całkowita liczba zgonów lub przypadków zachorowania spowodowanych ekspozycją danego zanieczyszczenia (np. ilość przypadków zachorowań/zgonów na 100 000 ludności), albo jako współczynnik AP (ang. Attributable Proportion) - określonych dla danego przedziału czasowego. Istnieje możliwość określenia wpływu na zdrowie zanieczyszczeń takich jak: ditlenek siarki, ditlenek azotu, pył całkowity, $PM_{2,5}$, PM_{10} sadza, ołów, ozon oraz benzo(a)piren.

4. Analiza stężeń pyłu zawieszonego oraz ocena jego wpływu na zdrowie mieszkańców na wybranym obszarze Wrocławia

Według WHO (World Health Organization- Światowa Organizacja Zdrowia) każda wartość stężenia pyłu w powietrzu atmosferycznym jest szkodliwa dla zdrowia człowieka. Nie ma więc granicznej wartości dopuszczalnej dla pyłu. Średnioroczne stężenie pyłu $PM_{2,5}$ według Światowej Organizacji Zdrowia nie powinno przekraczać 10 $\mu g/m^3$, natomiast średnioroczne stężenie pyłu PM_{10} nie powinno być wyższe niż 20 $\mu g/m^3$. Są to wartości dwukrotnie niższe niż ustalone przez Unię Europejską (kolejno 25 $\mu g/m^3$ i 40 $\mu g/m^3$) (WHO 2006a, 2006b, Dyrektywa CAFE 2008). Obecnie brak unormowań prawnych dotyczących średniorocznego stężenie pyłu $PM_{1,0}$.

Wyniki stężeń pyłu zawieszonego dla frakcji $PM_{1,0}$, $PM_{2,5}$ i PM_{10} zostały przedstawione w tabeli 1 oraz 2 (WIOŚ Wrocław 2014, 2015, 2016). Stacja pomiarowa przy Al. Wiśniowej zlokalizowana jest w pobliżu głównego ciągu komunikacyjnego we Wrocławiu, jest więc uznawana za stację komunikacyjną, natomiast pozostałe stacje są stacjami tła.

Tabela 1. Poziomy stężeń pyłu zawieszonego $PM_{2,5}$ i $PM_{1,0}$ we Wrocławiu (źródło danych: WIOŚ oraz badania własne)
Table 1. The concentration levels of particulate matter $PM_{2.5}$ and $PM_{1,0}$ in Wroclaw (data source: RIEP and own study)

Rok	**2013**		**2014**		**2015**		**2015**	**2015**
	Al. Wiśniowa	**Na Grobli**	**Al. Wiśniowa**	**Na Grobli**	**Al. Wiśniowa**	**Na Grobli**	**ul. Kosiby (badania własne-$PM_{2,5}$)**	**ul. Kosiby (badania własne-$PM_{1,0}$)**
średnie stężenie roczne [μg/m^3]	30 (7–138)	28 (6–132)	29 (6–110)	23 (5–88)	30 (8–180)	22 (5–142)	-	-
mediana [μg/m^3]	28	25	27	23	27	20	-	-
odchylenie standardowe [μg/m^3]	23	15	13	10	14	11	-	-
średnie stężenie w sezonie grzewczym [μg/m^3]	41	38	40	32	40	30	-	-
mediana [μg/m^3]	36	33	38	31	35	25	-	-
odchylenie standardowe [μg/m^3]	30	21	19	14	22	17	-	-
średnie stężenie w sezonie pozagrzewczym [μg/m^3]	20	18	17	16	20	15	13 (4,10–22,10)	7 (0,73–11,96)
mediana [μg/m^3]	20	16	17	15	19	14	13	9
odchylenie standardowe [μg/m^3]	17	8	6	5	5	5	6	3

Do głównych źródeł zanieczyszczeń na terenie aglomeracji wrocławskiej zalicza się zanieczyszczenia komunikacyjne oraz emisje zanieczyszczeń z kotłowni miejskich i gospodarstw domowych (Sówka i in. 2012).

Tabela 2. Poziomy stężeń pyłu zawieszonego PM_{10} we Wrocławiu (źródło danych: WIOŚ oraz badania własne)
Table 2. The concentration levels of particulate matter PM_{10} in Wroclaw (data source: RIEP and own study)

Rok	**2013**		**2014**		**2015**		**2015**
	Wyb. J. Conrada-Korzeniowskiego	**ul. Orzechowa**	**Wyb. J. Conrada-Korzeniowskiego**	**ul. Orzechowa**	**Wyb. J. Conrada-Korzeniowskiego**	**ul. Orzechowa**	**ul. Kosiby (badania własne-PM_{10})**
średnie stężenie roczne [μg/m^3]	37 (6–152)	36 (5–143)	38 (7–216)	33 (8–171)	37 (10–199)	29 (6–113)	-
mediana [μg/m^3]	33	33	35	32	33	26	-
odchylenie standardowe [μg/m^3]	17	17	19	15	19	13	-
średnie stężenie w sezonie grzewczym [μg/m^3]	47	47	49	44	46	37	-
mediana [μg/m^3]	41	42	45	44	39	32	-
odchylenie standardowe [μg/m^3]	25	26	27	22	26	19	-
średnie stężenie w sezonie pozagrzewczym [μg/m^3]	26	25	27	22	27	20	14 (4,71–24,51)
mediana [μg/m^3]	25	25	25	21	27	20	15
odchylenie standardowe [μg/m^3]	9	8	10	7	10	7	6

Dobowe stężenia pyłu zawieszonego $PM_{2,5}$ na stacji przy Al. Wiśniowej) w 2014 r. mieściły się w przedziale 6–110 μg/m^3, natomiast stężenia zarejestrowane przy ulicy Na Grobli były w zakresie 5–88 μg/m^3. Średnie stężenie dla stacji przy ulicy Na Grobli odnotowane w 2014 r. wyniosło: w sezonie grzewczym 32 μg/m^3 oraz 16 μg/m^3

w sezonie pozagrzewczym (WIOŚ Wrocław 2015). Z przeprowadzonych badań własnych natomiast wynika iż stężenia pyłu zawieszonego mieściły się w przedziałach odpowiednio dla frakcji $PM_{1,0}$: 0,73–11,96 μg/m^3, $PM_{2,5}$: 4,10–22,10 μg/m^3, PM_{10}: 4,71–24,51 μg/m^3. Zarówno dla frakcji $PM_{2,5}$ oraz PM_{10} odnotowywano przekroczenia wartości poziomów dopuszczalnych WHO. W tabelach 3–4 przedstawiono krótkoterminowy wpływ stężeń pyłu $PM_{2,5}$ oraz PM_{10} (odnoszących się do poziomu dopuszczalnego ustalonego przez WHO- $PM_{2,5}$ (10 μg/m^{3}oraz PM_{10} (20 μg/m^3), mierzonych na poszczególnych stacjach w latach 2013–2015 oraz badań własnych, na zdrowie mieszkańców Wrocławia.

Tabela 3. Krótkoterminowy wpływ stężeń frakcji PM2,5 na zdrowie mieszkańców Wrocławia
Table 3. The short-term effect of concentrations of $PM_{2.5}$ on the health of the inhabitants of Wroclaw

Nazwa stacji	**Rok**	**AP-Udział narażonych w określonej populacji na dane zjawisko/choroby z powodu ekspozycji na dany czynnik (zanieczyszczenie powietrza)**			**Szacunkowa liczba przypadków na 100 000 - ryzyko względne niskie**	**Szacunkowa liczba przypadków na 100 000 - ryzyko względne średnie**	**Szacunkowa liczba przypadków na 100 000 - ryzyko względne wysokie**
		ryzyko względne niskie	**ryzyko względne średnie**	**ryzyko względne wysokie**			
Śmiertelność całkowita							
Al. Wiśniowa	2013	2,3504	3,1780	3,9916	150,7	203,8	256,0
	2014	1,9119	2,5891	3,2570	122,6	166,0	208,8
	2015	2,0844	2,8210	3,5466	133,7	180,9	227,4
ul. Na Grobli	2013	2,1350	2,8889	3,6313	136,9	185,2	232,9
	2014	1,7289	2,3429	2,9492	110,9	150,2	189,1
	2015	1,5235	2,0661	2,6027	97,7	132,5	166,9
ul. Kosiby (badania własne)	2015	0,4692	0,6388	0,8077	30,1	41,0	51,8

Tabela 4. Krótkoterminowy wpływ stężeń frakcji PM10 na zdrowie mieszkańców Wrocławia
Table 4 The short-term effect of concentrations of PM_{10} on the health of the inhabitants of Wroclaw

Nazwa stacji	Rok	AP-Udział narażonych w określonej populacji na dane zjawisko/choroby z powodu ekspozycji na dany czynnik (zanieczyszczenie powietrza)			Szacunkowa liczba przypadków na 100 000 - ryzyko względne niskie	Szacunkowa liczba przypadków na 100 000 - ryzyko względne średnie	Szacunkowa liczba przypadków na 100 000 - ryzyko względne wysokie
		ryzyko względne niskie	ryzyko względne średnie	ryzyko względne wysokie			
Śmiertelność całkowita							
Wyb. J. Conrada-Korzeniowskiego	2013	1,1504	1,3701	1,5887	73,4	87,4	101,3
	2014	1,1916	1,4189	16453	74,3	88,4	102,5
	2015	1,0031	1,1949	1,3860	76,2	76,2	88,4
ul. Orzechowa	2013	1,1313	1,3473	1,5623	71,7	85,4	99,1
	2014	0,9742	1,1605	1,3462	61,1	72,7	61,1
	2015	0,7381	0,8798	1,0210	45,4	54,2	62,8
ul. Kosiby (badania własne)	2015	0,0310	0,0370	0,0430	1,4	1,7	2,0
Choroby układu oddechowego (śmiertelność)							
Wyb. J. Conrada-Korzeniowskiego	2013	1,4795	2,2029	6,4944	6,1	9,2	27,0
	2014	1,5322	2,2809	6,7137	6,2	9,3	27,3
	2015	1,2906	1,9234	5,7021	5,4	8,0	23,7
ul. Orzechowa	2013	1,4549	2,1666	6,3919	6,0	9,0	26,4
	2014	1,2535	1,8685	5,5453	5,1	7,6	22,6
	2015	0,9504	1,4189	4,2492	3,8	5,7	17,0
ul. Kosiby (badania własne)	2015	0,0400	0,0600	0,1847	0,1	0,2	0,6
Choroby układu krążenia (śmiertelność)							
Wyb. J. Conrada-Korzeniowskiego	2013	0,9298	1,4795	3,2684	29,1	46,3	102,2
	2014	0,9632	1,5322	3,3827	29,5	46,8	103,4
	2015	0,8105	1,2906	2,8577	25,4	40,4	89,4
ul. Orzechowa	2013	0,9143	1,4549	3,2151	28,4	45,3	100
	2014	0,7871	1,2535	2,7768	24,2	38,5	85,4
	2015	0,5961	0,9504	2,1133	18,0	28,7	63,8
ul. Kosiby (badania własne)	2015	0,0250	0,0400	0,0899	0,6	0,9	2,0
Hospitalizacja- choroby układu oddechowego							
Wyb. J. Conrada-Korzeniowskiego	2013	0,8930	1,4795	2,0591	70,8	117,3	163,3
	2014	0,9250	1,5322	2,1321	71,7	118,8	165,3
	2015	0,7784	1,2906	1,7975	61,7	102,3	142,6
ul. Orzechowa	2013	0,8781	1,4549	2,0251	69,3	114,8	159,7
	2014	0,7559	1,2535	1,7461	58,9	97,7	136,1
	2015	0,5724	0,9504	1,3255	43,8	72,8	101,5
ul. Kosiby (badania własne)	2015	0,0240	0,0400	0,0560	1,4	2,3	3,2

Tabela 4. cd.
Table 4 cont.

Nazwa stacji	Rok	AP-Udział narażonych w określonej populacji na dane zjawisko/choroby z powodu ekspozycji na dany czynnik			Szacunkowa liczba przypadków na 100 000 - ryzyko względne niskie	Szacunkowa liczba przypadków na 100 000 - ryzyko względne średnie	Szacunkowa liczba przypadków na 100 000 - ryzyko względne wysokie
		ryzyko względne niskie	ryzyko względne średnie	ryzyko względne wysokie			
Hospitalizacja- choroby układu krążenia							
Wyb. J. Conrada Korzeniowskiego	2013	1,1137	1,6614	2,3822	30,6	45,6	65,4
	2014	1,1536	1,7205	2,4663	30,9	46,1	66,2
	2015	0,9710	1,4495	2,0804	26,6	39,8	57,1
ul. Orzechowa	2013	1,0952	1,6338	2,3429	29,9	44,6	63,9
	2014	0,9430	1,4079	2,0210	25,4	38,0	54,5
	2015	0,7145	1,0679	1,5353	18,9	28,3	40,7
ul. Kosiby (badania własne)	2015	0,0300	0,0450	0,0650	0,6	0,9	1,3

Porównując wyniki uzyskane dla cząstek pyłu o średnicy ≤2,5 µm oraz frakcji pyłu ≤10 µm stwierdzono, iż zagrożenie spowodowane przez zanieczyszczenie powietrza pyłem $PM_{2,5}$ jest dwa razy wyższe niż dla frakcji PM_{10}. Może to być spowodowane dużą zawartością związków organicznych oraz metali ciężkich takich, jak: ołów, kadm, arsen, chrom i krzem w pyle $PM_{2,5}$, które przedostają się do pęcherzyków płucnych oraz krwi i oddziałują długoterminowo (przewlekle) na organizm człowieka (Rogula-Kozłowska 2013b).

Z przeprowadzonych analiz wynika iż szacunkowa liczba przypadków zgonów na 100 000 osób, odnosząca się do krótkoterminowego wpływu stężenia pyłu $PM_{2,5}$ przy średniej wartości ryzyka względnego 1,14 dla wartości zmierzonych w roku 2014, wyniosła kolejno 166,0 oraz 150,2 przypadków odpowiednio dla stacji zlokalizowanej przy Al. Wiśniowej oraz przy ulicy Na Grobli.

5. Podsumowanie

Z przeprowadzonych analiz wynika iż głównym problemem na obszarze aglomeracji wrocławskiej jest wysoki poziom zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego pyłem zawieszonym o średnicy cząstek mniejszej od 10 µm. Znacząco wyższe wartości stężeń pyłu zaobserwowano w okresie grzewczym, co przede wszystkim jest efektem emisji

zanieczyszczeń pochodzących z sektora komunalno-bytowego. Dodatkowo występowanie przekroczeń mogło być spowodowane również emisją zanieczyszczeń z transportu drogowego.

Korzystając z danych, udostępnionych przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska we Wrocławiu, dotyczących stężeń pyłu oraz z oprogramowania AirQ 2.2.3 określono ryzyko wystąpienia zachorowań związanych z zanieczyszczeniem powietrza pyłem zawieszonym. Uzyskane wyniki wskazują na niebezpieczeństwo podwyższonej zachorowalności mieszkańców Wrocławia wywołanej zanieczyszczeniami pyłowymi.

W celu poprawy jakości powietrza na obszarze Wrocławia należy podjąć odpowiednie działania naprawcze i zapobiegające, zmierzające do redukcji emisji pyłów z procesów spalania w paleniskach indywidualnych, polegające na: wymianie niskosprawnych kotłów (na paliwa stałe) na ogrzewanie niskoemisyjne (kotły na paliwo gazowe), podłączenie domów mieszkańców do miejskiej sieci ciepłowniczej, jak również rozwój publicznego transportu zbiorowego oraz przeprowadzenie modernizacji sieci ciepłowniczych w celu zmniejszenia strat przy przesyle energii.

Prace zrealizowano w ramach zlecenia B50601 z dotacji celowej przyznawanej dla Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej (W-7) przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego na prowadzenie badań naukowych lub prac rozwojowych oraz zadań z nimi związanych służących rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich w roku 2015/2016 oraz w ramach grantu nr 2012/07/D/ST10/02895 (ID 202319) tytuł: „Chemiczne domkniecie masy i pochodzenie pyłu PM1 w aglomeracjach miejskich różniących się wielkością oraz strukturą emisji pyłu i jego gazowych prekursorów”.

Literatura

1. Biesiada M., Bubak A. (2001). *Podstawy oceny środowiskowego ryzyka zdrowotnego. Materiały szkoleniowe.* Sosnowiec: Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego. http://www.srodowiskoazdrowie.pl/wpr/Dokumenty/Materialy_szkoleniowe/Szkol2/05-biesiada-bubak.pdf [dostęp: 3.04.2016 r.]
2. Cembrzyńska J., Krakowiak E., Brewczyński Z. (2012). Zanieczyszczenie powietrza pyłem zawieszonym PM10 oraz PM2,5 w warunkach silnej antropopresji na przykładzie miasta Sosnowiec. *Medycyna Środowiskowa, Vol. 12, Nr 4*, str. 31–38.

3. Chłopek Z., Szczepański T. (2012*)*. Ocena zagrożenia środowiska cząstkami stałymi ze źródeł cywilizacyjnych. *Inżynieria Ekologiczna, Nr 30,* str. 174–193.
4. Dmochowski D., Dmochowska A., Biedugnis St. (2015). Emisja stałych cząstek z liniowych źródeł zanieczyszczenia jako główny czynnik wpływający na poziom stężenia pyłu zawieszonego PM10, PM2,5, PM1,0 w powietrzu atmosferycznym aglomeracji warszawskiej. *Rocznik Ochrona Środowiska, Tom 17,* str. 1403–1412.
5. Dyrektywa CAFE (2008) Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystszego powietrza dla Europy. Dyrektywa europejska z dnia 21 maja 2008 opublikowano w Dzienniku Urzędowym Unii Europejskiej 11 czerwca 2008.
6. Fortuna M., Pachurka Ł., Sówka I., Zwoździak A. (2013).*Metody i wskaźniki stosowane w ocenach zdrowotności mieszkańców aglomeracji miejskich,* [w:] Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska. Tom 3. Praca zbiorowa pod red. Teodory M. Traczewskiej. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, str. 155–162.
7. Kozłowska A., Olewińska E., Kowalska-Pawlak A., Pawlas N. (2011). Obecność zanieczyszczeń mutagennych i cytotoksycznych we frakcjach PM10 i PM2,5 aerozolu atmosferycznego na terenie miasta Sosnowca. *Medycyna Środowiska, Vol 14, Nr 4*, str. 21–33.
8. Krzeszowiak J., Michalak A., Pawlas K. (2015). Zanieczyszczenie powietrza we Wrocławiu i potencjalne zagrożenie dla zdrowia z tym związane. *Medycyna Środowiskowa, Vol. 18, Nr 2*, str. 66–73.
9. Rogula-Kozłowska W., Krzysztof Klejnowski, Patrycja Rogula-Kopiec, Barbara Błaszczak, Barbara Mathews, Sebastian Szopa (2013a). Masowy rozkład pierwiastków w próbkach pyłu zawieszonego pobranych w obszarze tła miejskiego: wyniki ośmiomiesięcznych badań w Zabrzu. *Rocznik Ochrona Środowiska. Tom 17,* str. 1022–1040.
10. Rogula-Kozłowska W., Barbara Kozielska, Krzysztof Klejnowski Sebastian Szopa (2013b). Hazardous compounds in urban pm in the central part of Upper Silesia (Poland) in winter. *Archives of Environmental Protection. Vol 39, No. 01* p. 53–65.
11. Siemiński M. (2001). *Środowiskowe zagrożenia zdrowia*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
12. Sówka I., Fortuna M., Zwoździak A., Rybak J., Skrętowicz M., Kwiecińska K.(2012). *Analiza stężeń pyłów drobnych w wybranych punktach Wrocławia,* [w:] Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środo-

wiska. Tom 2. Praca zbiorowa pod red. Teodory M. Traczewskiej. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, str. 541–457.
13. Wcisło E. (2008). *Ocena środowiskowych zagrożeń zdrowia mieszkańców dużych miast Polski.* Białystok: Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko.
14. WHO (World Health Organization) (1948): *Preamble to the Constitution of the World Health Organization as adopted by the International Health Conference*. New York.
15. WHO (World Health Organization) (2006a). *Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005. Summary of risk assessment.* Geneva.
16. WHO (World Health Organization) (2006b). *Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution.* Copenhagen: WHO Regional Office.
17. WHO (World Health Organization) (2013). *Health effects of particulate matter. Policy implications for countries in eastern Europe Caucasus and central Asia*. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe.
18. WHO (World Health Organization) (2016). www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/air-quality/activities/tools-for-health-impact-assessment-of-air-quality-the-airq-2.2-software [dostęp: 17.05.2016 r.]
19. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska we Wrocławiu (WIOŚ Wrocław 2014). *Ocena jakości powietrza na terenie województwa dolnośląskiego w 2013 roku*, Wrocław.
20. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska we Wrocławiu (WIOŚ Wrocław 2015). *Ocena jakości powietrza na terenie województwa dolnośląskiego w 2014 roku*, Wrocław.
21. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska we Wrocławiu (WIOŚ Wrocław 2016). http://air.wroclaw.pios.gov.pl/dane-pomiarowe [dostęp: 6.04.2016 r.]
22. Yunquan Zhang, Mingquan He, Simin Wu, Yaohui Zhu, Suqing Wang, Masayuki Shima, Kenji Tamura, Lu Ma (2015). Short-Term Effects of Fine Particulate Matter and Temperature on Lung Function among Healthy College Students in Wuhan, China. *Int. J. Environ. Res. Public Health, Nr12*, str. 7777–7793.

Assessment of the short-term influence of particulate matter concentrations on the health of the inhabitants of Wroclaw

Abstract

Atmospheric pollution caused by particulate matter is a major problem of urban agglomerations and big cities, both in Poland and in Europe. Almost 83% of the population living in major European cities is exposed to the adverse effects of air pollution, due to the presence of concentrations exceeding acceptable levels. The aim of the study was to analyze the seasonal variation of the fine particulate matter concentration and the assessment of its impact on the health of the inhabitants of Wroclaw.

Measurement results of research on PM concentrations from Wroclaw in 2013-2015 conducted by the authors, as well as the Regional Inspectorate of Environment Protection (RIEP)were used in this study. The analysis showed that daily concentrations of particulate matter $PM_{2.5}$ (station situated in the vicinity of Al. Wisniowa) in 2015 were in the range of 6-110 μg/m^3, whereas the concentrations registered on Na Grobli street were in the range of 5-88 μg/m^3. The averaged concentration on Na Grobli street recorded in 2014 was:32 μg/m^3 in the heating season and 16 μg/m^{3}in the rest of the year , whereas in the case of Al. Wisniowa: 40 μg/m^3 and 17 μg/m^3, respectively.

In order to determine the potential impact of selected air pollutants on the health of the inhabitants of Wroclaw, the AirQ 2.2.3 model (The Air Quality Health Impact Assessment Tool) was used. AirQ model allows the assessment of the impact of air pollution on human health in two categories: morbidity and mortality. Analyses showed that the estimated number of cases of mortality per 100 000, relating to the short-term impact of the concentration of dust at the average value of the relative risk of 1.14 for the $PM_{2.5}$ concentration measured at Al. Wisniowa and at Na Grobli street in 2014 amounted to 166.0 cases and 150.2 cases, respectively.

Słowa kluczowe:
model AirQ, $PM_{2,5}$, pył drobny

Keywords:
AirQ model, $PM_{2.5}$, fine dust

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18.	Rok 2016	ISSN 1506-218X	616–627

Wybrane aspekty kosztów oraz awaryjności przewodów przykładowego systemu wodociągowego

Katarzyna Pietrucha-Urbanik, Andrzej Studziński
Politechnika Rzeszowska

1. Wstęp

Zagadnienia awaryjności są szczególnie istotne w systemach zaopatrzenia w wodę, gdzie możliwe konsekwencje zdarzeń awaryjnych mogą dotyczyć zdrowia i życia tysięcy osób. Szczególnie ważny dla konsumentów wody jest aspekt dostawy wody w odpowiedniej ilości oraz jakości (Kwietniewski & Rak 2010, Rak 2007). Analiza kosztów ponoszonych na usuwanie awarii oraz utrzymanie niezawodności na określonym poziomie ma bardzo ważne znaczenie podczas planowania rozbudowy lub naprawy sieci wodociągowych (Tchórzewska-Cieślak i in. 2016). Projektując nowe lub modernizując stare sieci wodociągowe należy wziąć pod uwagę koszty, przy których inwestowanie w zapobieganie zdarzeniom awaryjnym będzie ekonomicznie opłacalne (Czapczuk i in. 2015, Rajani & Makar 2000, Rak 2009).

Dotychczasowe badania eksploatacyjne przeprowadzone w różnych systemach wodociągowych zwracają uwagę na znaczne koszty i skutki ewentualnej utraty bezpieczeństwa powstałej w wyniku awarii (Królikowska 2011, Zimoch & Łobos 2010). Do czynników determinujących występowanie awarii na sieci wodociągowej należą wiek, średnica oraz materiał przewodu wodociągowego, warunki gruntowe, ciśnienie robocze, temperatura, możliwe zewnętrzne obciążenia oraz przebieg awaryjności (Pietrucha-Urbanik 2015, Rak 2009, Tchorzewska-Cieślak & Szpak 2015, Vloerbergh & Blokker 2010). Identyfikacja zależności pomiędzy uszkodzeniami a czynnikami ryzyka awarii jest ważnym aspektem w codziennej eksploatacji systemu wodociągowego, przykłady takich opracowań uwzględniających analizę parametrów awaryjności

to min. (Gould i in. 2011, Hotloś 2007, Iwanek i in. 2015). W pracy przedstawiono analizę awaryjności i kosztów usuwania awarii, biorąc pod uwagę siedmioletni okres eksploatacji w przykładowym systemie wodociągowym.

2. Opis obiektu badań

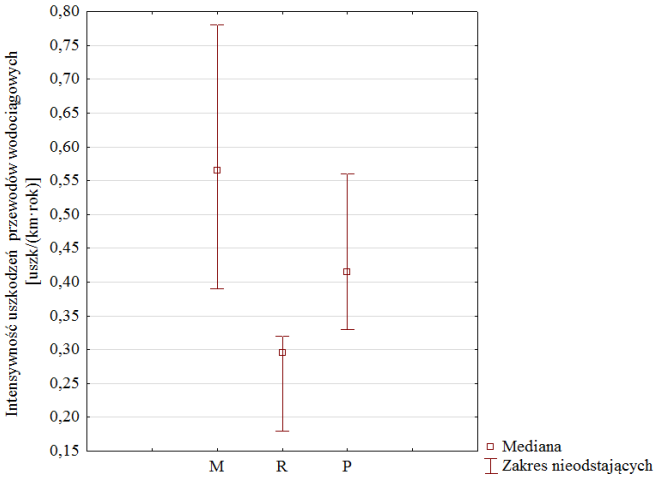
Analizę wykonano w oparciu o dane eksploatacyjne i zebrane informacje dotyczące funkcjonowania sieci wodociągowej. Badana sieć wodociągowa zaopatruje w wodę 57 tys. osób. Rozprowadzenie wody do odbiorców odbywa się za pośrednictwem systemu wodociągowego w układzie pierścieniowo-promienistym, co korzystnie wpływa na niezawodność funkcjonowania systemu dostawy wody. Długość przewodów magistralnych oraz przewodów rozdzielczych w ostatnim roku analizy wyniosła 240 km i wzrosła w porównaniu do pierwszego roku analizy o ok. 10%. Okres eksploatacji sieci wodociągowej jest zróżnicowany, ponad połowa przewodów ma powyżej 30 lat, co stwarza konieczność przeprowadzania systematycznych prac modernizacyjnych oraz stopniowej wymiany przewodów, które często ulegają awariom. Najstarsze przewody wodociągowe mające powyżej 50 lat stanowią jedynie 6% całej sieci wodociągowej. Sieć wodociągowa w rozpatrywanym systemie wodociągowym jest zróżnicowana pod względem materiałowym. Struktura materiałowa wodociągu przedstawia się następująco: żeliwo szare (16%), stal (36%), polietylen (27%) oraz PCV (21%).

3. Analiza awaryjności sieci wodociągowej

3.1. Intensywność uszkodzeń przewodów wodociągowych

Intensywność uszkodzeń przewodów wodociągowych wyznaczono jako iloraz liczby uszkodzeń do długości danego rodzaju przewodów w ciągu jednego roku (Kwietniewski i in. 1993). Na rysunku 1 zestawiono wskaźniki intensywności uszkodzeń wodociągu.

Mediana wartości wskaźnika intensywności uszkodzeń przewodów wodociągowych wynosi 0,57 uszk/(km·rok) dla magistral, dla przewodów rozdzielczych 0,30 uszk/(km·rok) oraz przyłączy wodociągowych 0,42 uszk/(km·rok).



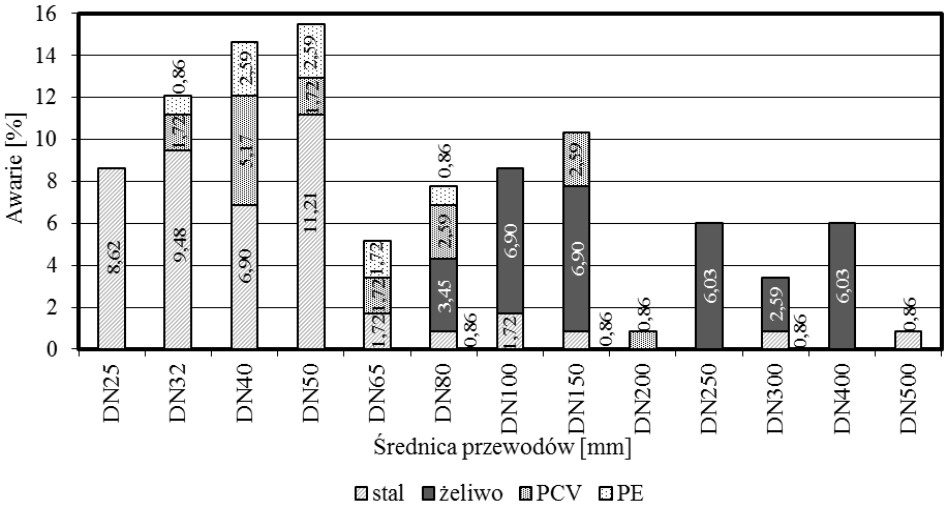
Rys. 1. Intensywność uszkodzeń przewodów wodociągowych: λ_M - przewodów magistralnych, λ_R - przewodów rozdzielczych oraz λ_P - przyłączy wodociągowych
Fig. 1. Failure rate for water pipes: λ_M – mains, λ_R – distributional and λ_P – water supply connections

Przewody magistralne wykazują wyższe wskaźniki intensywności niż zalecane λ_{Mgr} = 0,3 uszk/(km·rok) (PN-EN 60300-3-4 2008, Rak 2007). Na wysoką awaryjność przewodów magistralnych wpływa wiek oraz rodzaj materiału, z którego zostały wykonane. Wskaźniki dla przewodów rozdzielczych oraz przyłączy wodociągowych spełniają kryteria europejskie λ_{Rgr} = 0,5 uszk/(km·rok) oraz λ_{Pgr} = 1,0 uszk/(km·rok). Podobną sytuację zaobserwowano dla porównywalnych systemów wodociągowych pod względem wieku oraz liczby zaopatrywanych odbiorców.

3.2. Analiza awaryjności sieci wodociągowej ze względu na przyczynę, rodzaj materiału oraz średnicę

Na rysunku 2 przedstawiono procentowe występowanie awarii przewodów wodociągowych w zależności od średnicy i materiału.

Biorąc pod uwagę wszystkie zarejestrowane awarie najwięcej awarii zlokalizowano i usunięto na przewodach stalowych (44,6%), kolejno awarie pojawiające się na przewodach żeliwnych stanowiły 32,9%, najmniej wystąpiło na przewodach z polietylenu oraz PVC odpowiednio 15,1% i 7,4%.

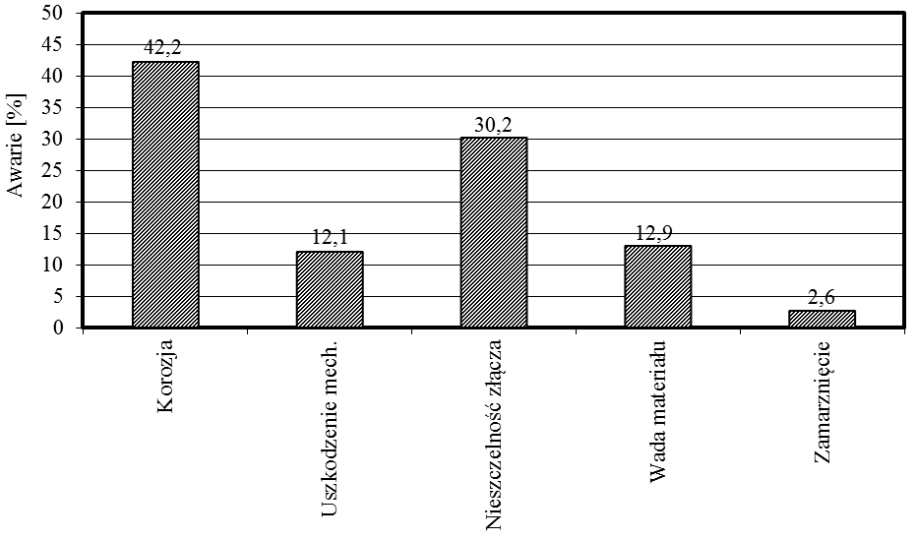


Rys. 2. Występowanie awarii na przewodach stalowych, żeliwnych, PCV oraz PE w zależności od średnicy przewodu wodociągowego
Fig. 2. Occurrence of a failures on the pipes of steel, cast iron, PVC and PE, depending on the diameter of water pipe

W przypadku żeliwnych przewodów najczęstszą przyczyną awarii była nieszczelność złączy. Najwięcej awarii wystąpiło na przewodach żeliwnych o średnicach DN100 oraz DN150. Najczęstszą przyczyną awarii na przewodach stalowych była korozja. W podziale na rodzaj przewodów wodociągowych najwięcej awarii wystąpiło na przyłączach wodociągowych około 49,5% wszystkich uszkodzeń, na przewodach rozdzielczych 27,3% ogółu awarii, na przewodach magistralnych 19,7% oraz pozostałe 3,5% na uzbrojeniu.

W przypadku przewodów wykonanych z tworzyw sztucznych awarie pojawiały się głównie w wyniku wad materiałowych, nieszczelności złączy oraz nieodpowiedniego prowadzenia prac budowlanych na terenie przebiegu wodociągu. W przypadku przewodów wykonanych z polietylenu najwięcej awarii pojawiło się na średnicach DN40 oraz DN50. W przypadku przewodów z żeliwa szarego intensywność uszkodzeń wyniosła 0,54 uszk/(km·rok), dla stali 0,33 uszk/(km·rok), przewody wykonane z PCV oraz PE charakteryzują się niską wartością intensywności uszkodzeń, odpowiednio 0,21 uszk/(km·rok) oraz 0,087 uszk/(km·rok).

Procentowy podział przyczyn powstawania awarii dla wszystkich przewodów przedstawiono na rysunku 3.



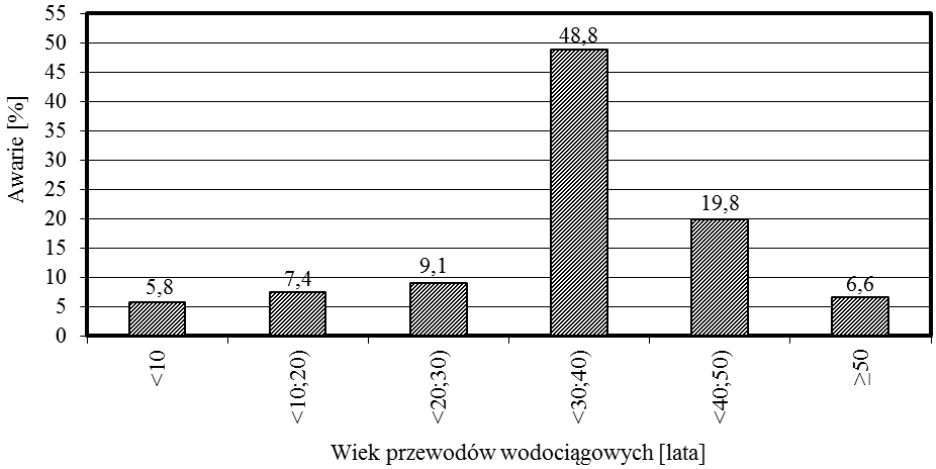
Rys. 3. Awaryjność przewodów wodociągowych ze względu na przyczynę
Fig. 3. Failure of water pipes depending on the cause

Najczęstszą przyczyną awarii sieci wodociągowej była korozja, na co wpływa fakt, iż znaczna część przewodów wykonana jest ze stali, które równocześnie należą do najstarszych przewodów w badanym systemie wodociągowym. Znaczny udział w występowaniu awarii miały również nieszczelności złącza, które stanowiły 30,2% przyczyn ogółu uszkodzeń.

3.3. Analiza awaryjności ze względu na wiek przewodów

Długotrwałe zużycie materiału związane z działaniem czynników fizycznych i chemicznych oraz wewnętrznych i zewnętrznych wpływa na zwiększenie ryzyka pojawienia się awarii rurociągu. Na rysunku 4 zobrazowano zależność awaryjności od wieku wodociągu.

Na przewodach eksploatowanych od 30 do 40 lat liczba awarii stanowiła 48,8%. Przewody wodociągowe w tym przedziale wiekowym stanowią 40% długości sieci wodociągowej, co znalazło swoje odzwierciedlenie w wyznaczonym wskaźniku intensywności uszkodzeń.



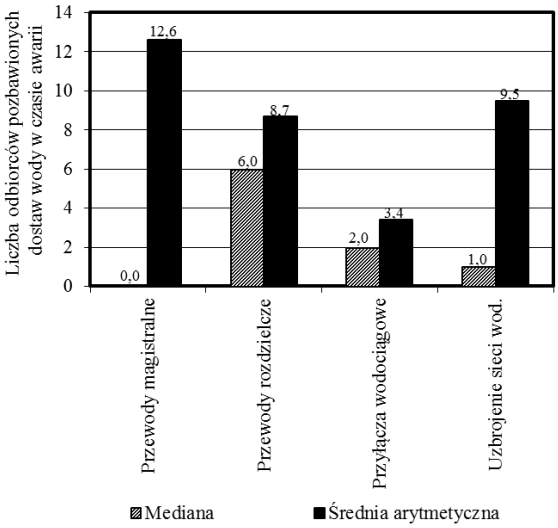
Rys. 4. Awaryjność ze względu na wiek przewodów wodociągowych w rozpatrywanym okresie badań
Fig. 4. Failure due to the age of water pipes in the examined period of research

Intensywność uszkodzeń z uwzględnieniem wieku przewodów wodociągowych przedstawia się następująco: $\lambda_{10\ lat}$ = 0,24 uszk/(km·rok), $\lambda_{<10;20)}$ = 0,092 uszk/(km·rok), $\lambda_{<20;30)}$ = 0,14 uszk/(km·rok), $\lambda_{<30;40)}$ = 0,35 uszk/(km·rok), $\lambda_{<40;50)}$ = 0,94 uszk/(km·rok) oraz $\lambda_{\geq 50}$ = 0,31 uszk/(km·rok).

3.4. Analiza liczby odbiorców pozbawionych wody w czasie awarii

Odbiorcą wody według Ustawy o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków jest każdy, kto korzysta z usług wodociągowych z zakresu zbiorowego zaopatrzenia w wodę na podstawie umowy z przedsiębiorstwem wodociągowym.

Liczba odbiorców pozbawionych dostawy wody zależy od skali i rodzaju awarii. Największa liczba odbiorców pozbawiona jest dostaw wody w przypadku awarii magistral oraz przewodów rozdzielczych, kiedy konieczne jest zamknięcie wody dla większego obszaru oraz występuje dłuższy czas naprawy, niż w przypadku awarii występujących na przyłączach wodociągowych. Do analizy wzięto pod uwagę zarówno awarie skutkujące brakiem dostawy wody do odbiorców, jak i te, podczas których nie zamykano zasuw. Wyniki analizy statystycznej przedstawiono na rysunku 5.



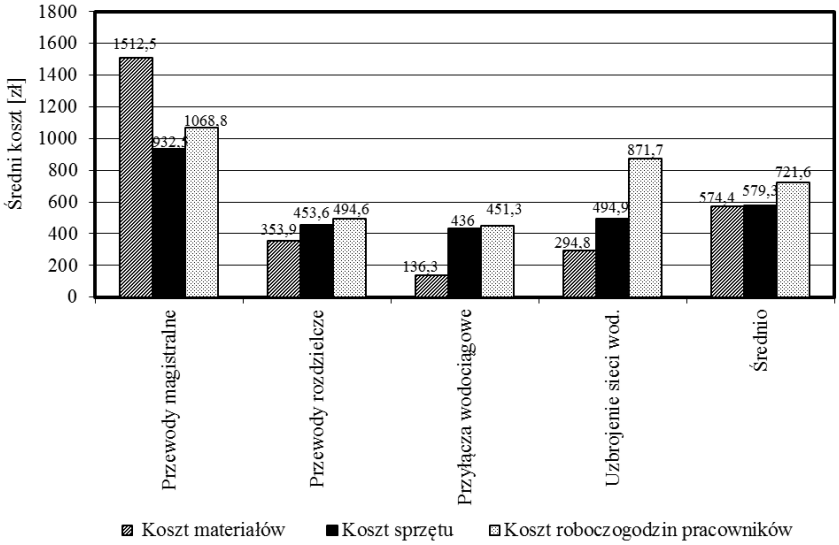
Rys. 5. Mediana oraz średnia arytmetyczna z grupy odbiorców odciętych od dostaw wody w czasie awarii
Fig. 5. Median and arithmetic mean of the group of recipients cut off from water supply during failure

Wartość średniej arytmetycznej dla poszczególnych przewodów wodociągowych oraz uzbrojenia sieci wodociągowej przewyższa wartość mediany, co wskazuje na incydentalne występowanie zdarzeń awaryjnych skutkujących zamknięciem wody do większej liczby odbiorców. Awarie występujące na przyłączach wodociągowych i przewodach rozdzielczych nie charakteryzują się dużą rozbieżnością statystyczną charakteryzującą liczbę odbiorców pozbawionych wody podczas awarii, tak jak jest to w przypadku uszkodzeń na przewodach magistralnych, bądź na uzbrojeniu sieci wodociągowej. Szczegółowa analiza wykazała, że wyznaczone wartości odchylenia standardowego są większe od wartości średnich, co świadczy o znacznym rozrzuceniu wyników wokół tej wartości.

3.5. Analiza kosztów poniesionych w celu usunięcia awarii

Koszty naprawy uszkodzeń uzależnione są od cen użytych materiałów oraz sprzętu, jak również kosztu roboczogodzin pracowników zaangażowanych w usunięcie awarii. Na sumę ponoszonych kosztów wpływa rozmiar i miejsce występowania awarii, jak również warunki terenowe i pogodowe, średnica i materiał przewodu wodociągowego, który uległ awarii. Na

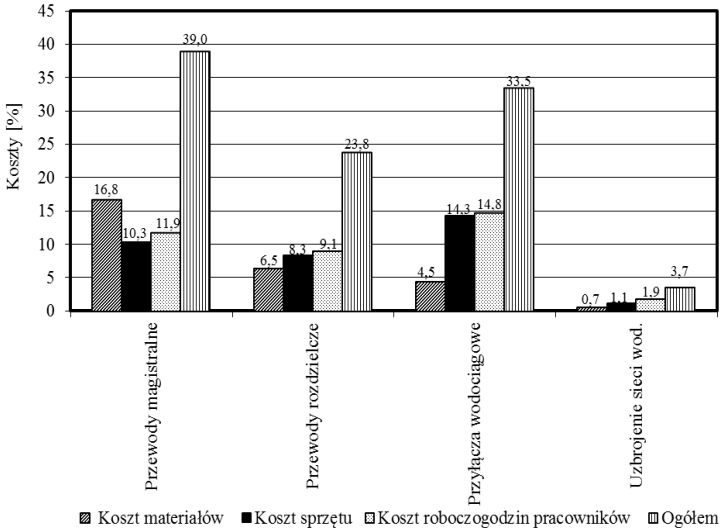
rysunku 6 przedstawiono średni koszt materiałów eksploatacyjnych zakupionych i użytych w celu naprawy awarii występujących na sieci wodociągowej, średni koszt użytego sprzętu oraz średni koszt roboczogodzin pracowników podczas usuwania awarii. Przedstawioną zależność odniesiono do poszczególnych przewodów wodociągowych oraz uzbrojenia sieci wodociągowej.



Rys. 6. Średni koszt materiałów zużytych do naprawy, średni koszt sprzętu użytego do usunięcia awarii oraz średni koszt roboczogodzin pracowników
Fig.6. The average cost of materials used for failure removal, the average cost of the equipment used to remove a failure and the average cost of working hours of employees

Koszty usuwania awarii wodociągowych wykazują zróżnicowanie między innymi ze względu na rodzaj sieci wodociągowej, na której występują (rys. 7). Naprawa przewodów magistralnych stanowi 39% wszystkich kosztów z uwagi na dużą średnicę przewodów oraz związany z tym wysoki koszt materiału. Awarie występujące na przyłączach wodociągowych generują koszty w wysokości 33,5% wszystkich poniesionych wydatków, o 9917 zł mniej niż w przypadku magistral. Najniższe koszty występują w przypadku usuwania awarii na przewodach rozdzielczych (23,8%) oraz uzbrojeniu sieci wodociągowej (3,7%).

Przedsiębiorstwo wodociągowe koszty sprzętu używanego w celu usunięcia awarii oraz koszty roboczogodzin pracowników wyznacza w oparciu o wewnętrzny cennik usług dodatkowych, który poddawany jest corocznie aktualizacji.



Rys. 7. Wartość procentowa kosztów materiałów zużytych na likwidacje awarii, kosztów sprzętu użytego do usunięcia awarii oraz kosztu roboczogodzin pracowników

Fig. 7. The percentage value cost of materials used for failures removal, the cost of the equipment used to remove the failures and the cost of working hours of employees

Koszty roboczogodzin pracowników stanowią 37,6% wszystkich kosztów, są wyższe od pozostałych kosztów, od kosztów sprzętu o 3,6% (6491,4 zł), a w przypadku kosztów poniesionych na materiały o 9,2% (16589,2 zł). Na wysokie koszty wynagrodzeń pracowników wpływa rozmiar prac związanych z usuwaniem awarii, jak również często zaangażowanie osób o różnych specjalnościach do usuwania uszkodzeń, min. operatorów koparek i kierowców. Łączne koszty napraw wyniosły 180317,1 zł, z czego 70288,8 zł przeznaczo na usuwanie awarii na magistralach.

4. Podsumowanie

Analiza danych pozwoliła na stwierdzenie, że awaryjność sieci wodociągowej jest akceptowalna, jedynie intensywność uszkodzeń przewodów magistralnych przekroczyła wartość zalecaną i wyniosła 0,57 uszk/(km·rok). Dla przewodów rozdzielczych wyniosła 0,30 uszk/(km·rok) oraz dla przyłączy wodociągowych 0,42 uszk/(km·rok), co oznacza spełnienie zaleceń normy (PN-EN 60300-3-4 2008).

W przypadku przyłączy wodociągowych, na których odnotowano prawie połowę awarii (49,5%), dominują uszkodzenia korozyjne przewodów stalowych. Z kolei przewody rozdzielcze w zakresie średnic DN80-250 wykazują przewagę nieszczelności złączy kielichowych rurociągów wykonanych z żeliwa szarego. Dotyczy to również magistral o średnicach DN300 i DN400.

Zauważa się dziesięciokrotny wzrost intensywności uszkodzeń wraz ze wzrostem wieku przewodu w zakresie 10–50 lat, od $\lambda_{<10;20)}$ = 0,092 uszk/(km·rok) do $\lambda_{<40;50)}$ = 0,94 uszk/(km·rok), najmłodsze przewody wykazują intensywność uszkodzeń $\lambda_{10\ lat}$ = 0,24 uszk/(km·rok) związaną z wadami materiałowymi i błędami wykonawstwa, natomiast przewody najstarsze cechują się intensywnością $\lambda_{\geq 50}$ = 0,31 uszk/(km·rok) i można to tłumaczyć wysoką jakością wykonania oraz użytego materiału.

Średnie koszty usuwania awarii wyniosły 1024 zł dla przyłączy wodociągowych, 1302 zł dla przewodów rozdzielczych oraz 3514 zł dla magistral. Awaria armatury kosztowała przeciętnie 1661 zł. Łączne koszty usuwania awarii przekroczyły 180 tyś. zł, z czego 39% stanowią koszty usuwania awarii na magistralach, co łącznie z wysoką wartością intensywności uszkodzeń wskazuje na główny kierunek działań modernizacyjnych.

Literatura

1. Czapczuk, A., Dawidowicz, J., Piekarski, J. (2015). Artificial Intelligence Methods in the Design and Operation of Water Supply Systems. *Rocznik Ochrona Środowiska, 17, 2,* 1527–1544.
2. Gould, S.J.F., Boulaire, F.A., Burn, S., Zhao, X.L., Kodikara, J.K. (2011). Seasonal factors influencing the failure of buried water reticulation pipes.

Water Science Technology, 63, 2692–2699.
3. Hotloś, H. (2007). *Ilościowa ocena wpływu wybranych czynników na parametry i koszty eksploatacji sieci wodociągowych*. Wrocław: Politechnika Wrocławska.
4. Iwanek M., Kowalska B., Kowalski D., Kwietniewski M., Miszta-Kruk K., Mikołajuk P. (2015). Wpływ różnych czynników na awaryjność sieci wodociągowej w układzie przestrzennym – studium przypadku, *Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury, 62, 1,* 167–183.
5. Królikowska, J. (2011). Application of PHA Method for Assessing Risk of Failure on the Example of Sewage System in the City of Krakow. *Rocznik Ochrona Środowiska,13, 1,* 693–710.
6. Kwietniewski, M., & Rak, J. (2010). *Niezawodność infrastruktury wodociągowej i kanalizacyjnej w Polsce*. Warszawa: Polska Akademia Nauk.
7. Kwietniewski, M., Roman, M., Kłoss-Trębaczkiewicz, H. (1993). *Niezawodność wodociągów i kanalizacji*. Warszawa: Arkady.
8. Pietrucha-Urbanik, K. (2015). Failure Prediction in Water Supply System - Current Issues. *Theory and Engineering of Complex Systems and Dependability, Advances in Intelligent Systems and Computing, 365,* 351–358.
9. PN-EN 60300-3-4 (2008). Zarządzanie niezawodnością. Część 3-4. Przewodnik zastosowań. Przewodnik dotyczący specyfikowania wymagań niezawodnościowych.
10. Rajani, B., & Makar, J. (2000). A methodology to estimate remaining service life of grey cast iron water mains. *Canadian Journal of Civil Engineering, 27,* 1259–1272.
11. Rak, J. (2009). Selected Problems of Water Supply Safety. *Environmental Protection Engineering, 35,* 23–28.
12. Rak, J.R. (2007). Some aspects of risk management in waterworks. *Ochrona Środowiska, 29,* 61–64.
13. Tchórzewska-Cieslak, B., Szpak, D. (2015). Proposal of a Method for Water Supply Safety Analysis and Assessment. *Ochrona Środowiska, 37,* 43–47.
14. Tchórzewska-Cieślak, B., Pietrucha-Urbanik M. 2015. Analysis of the gas network failure and failure prediction using the Monte Carlo simulation method. *Eksploatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability, 18,* 254-259.
15. Vloerbergh, I., Blokker, M. (2010). Sharing failure data to gain insight into network deterioration. *Water Asset Management International, 6,* 9–14.
16. Zimoch, I., Łobos, E. (2010). Application of the theil statistics to the calibration of a dynamic water supply model. *Environment Protection Engineering, 36,* 105–115.

Selected issues of costs and failure of pipes in an exemplary water supply system

Abstract

The aim of the study is to analyze cost and failures of water pipes. The analysis was conducted on the basis of operational data of the failure of the water supply network pipes, obtained from the water supply company. In the analysis, the indicator of failure rate for different types of water pipes (mains, distributional pipes and water supply connections) was accounted for. The analysis of the failure of water supply pipes in connection to the diameter, age and material was presented in the paper.

The analysis can be applied in operational practice in water companies, particularly in the analysis related to the costs of pipe repairs, which consists in estimating the cost of repair work. Material composition of water supply system constitutes mainly PE and steel pipes. The new pipes are built mainly of PE. The regular replacement of cast iron pipes is noted, because of their high failure rate, which indicates that these pipes have reached the end of life technology.

The obtained failure rate values were referred to the ones recommended by European criteria, as it should not exceed 0,3 failure/km·a for mains, 0,5 failure/km·a for distributional pipes and 1,0 failure/km·a for water supply connections. In the case of distributional pipes, the failure rate exceeds the criteria and in the case of water supply connections and distributional pipes, the observed values are lower than the limit value. Repair of mains constitute 39% of all costs due to the large diameter pipes and the associated higher cost of the material. Lower total cost is related to failures, which occur on distributional pipes (23.8%) and fittings of water supply network (3.7%). The total cost of operating employees constitutes the highest of all costs. The costs incurred for materials are lower of 9.2%. Labour costs are higher than the costs of equipment by 3.6%.

The data can be complementary to the national database in this area and allow to carry out a satisfactory assessment of the water supply network, taking into account both the network failure rate, as well as the tendency of changes in material supply network pipes. Despite numerous studies in the field of water supply system failure, there is still a need of conducting further study, such situation is affected by the ongoing changes in the age and structure of water supply networks. The collected data and conducted analysis can be one of the decisive indicators for the policy of operation of water supply systems.

Słowa kluczowe: sieć wodociągowa, awaryjność, koszty, intensywność uszkodzeń

Keywords: water network, failure, cost, failure rate

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 628–639

Samochód elektryczny a ochrona atmosfery

Krzysztof Polakowski
Politechnika Warszawska

1. Wprowadzenie

W ostatnim okresie czasu czynione są starania mające na celu ochronę atmosfery od skutków emisji CO^2, spowodowanej działalnością człowieka. Gaz ten w skali globalnej uważany jest za głównego winowajcę szybko narastającego od końca wieku XIX-go tzw. efektu cieplarnianego.

W artykule starano się wykazać, że szybkie wyeliminowanie cieplnych silników spalinowych może w istotny sposób wpłynąć na ograniczenie tego zjawiska.

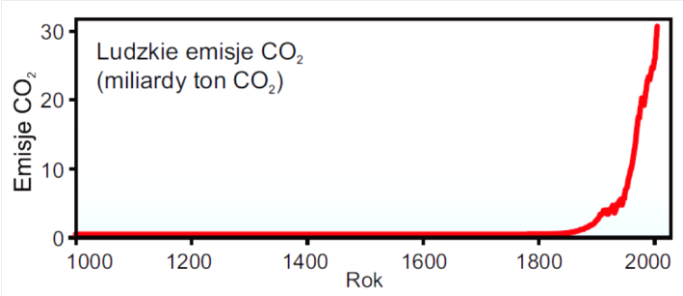
W rozdziale drugim dokonano próby udowodnienia, że transport samochodowy oparty o napęd z silnikami spalinowymi jest w dużej mierze odpowiedzialny za wysoką emisję CO^2 (i nie tylko) oraz negatywne skutki z tym problemem związane. W rozdziale trzecim w sposób zwięzły przeanalizowano to zagadnienie, szukając odpowiedzi na pytanie: czy możliwe jest zmniejszenie emisji w przypadku pojazdów z silnikami spalinowymi, a jeżeli nie, to dlaczego? Propozycję rozwiązania tego problemu poprzez powszechne zastosowanie do napędu pojazdów silników elektrycznych, wykorzystujących energię elektryczną z odnawialnych źródeł energii wiatru wody i słońca (systemu WWS) przedstawiono w rozdziale czwartym. Założenia systemu WWS, który pomógłby wyeliminować spalające paliwa kopalne elektrownie cieplne, odpowiedzialne za największe ilości CO^2 emitowane przez człowieka do atmosfery, zostały omówione w rozdziale piątym. Rozdział szósty to zwięzła próba przedstawienia sytuacji w zakresie produkcji i wdrażania pojazdów elektrycznych na świecie.

2. Negatywne czynniki oddziaływani transportu samochodowego na stan atmosfery

Obecnie światowy transport samochodowy jest odpowiedzialny w dużym stopniu za poważne zatruwanie atmosfery, ponieważ wykorzystuje wyjątkowo nieekologiczny i mało sprawny silnik spalinowy, emitujący do atmosfery duże ilości szkodliwych produktów spalania.

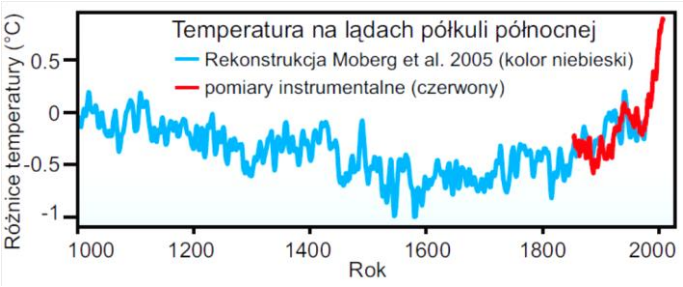
Abstrahując od problemów związanych z zanieczyszczaniem atmosfery oraz środowiska naturalnego na etapie wydobywania, transportu i przetwarzania ciekłych i gazowych węglowodorowych paliw kopalnych, największy problem związany jest z masowym zatruwaniem atmosfery produktami wydobywających się z rur wydechowych wszystkich (lądowych, morskich i powietrznych) środków transportu. Zaliczyć do nich należy przede wszystkim: tlenki: azotu, węgla, siarki i niespalone węglowodory (a do niedawna powszechnie stosowane w produkcji paliw związki ołowiu). W wielu opublikowanych wynikach badań wykazano, że zagrażają one zdrowiu a nawet życiu człowieka. Ocenia się, że w USA w roku 2013 w odniesieniu do 53000 zgonów, jako ich przyczynę należy uznać negatywne oddziaływanie spalin samochodowych na organizm ludzki (Chu 2013). Substancje te nie tylko zatruwają powietrze, którym oddychamy, ale również powodują efekt tzw. kwaśnych deszczów, które zagrażają florze i faunie na całej Ziemi.

Poważnym problemem jest również narastający szybko efekt cieplarniany, spowodowany wzrostem dwutlenku węgla w górnych warstwach atmosfery. Na wykresach przedstawionych na rysunkach 1 i 2 zobrazowano zbieżność wzrostu spowodowanej działalnością człowieka emisji CO_2 (w miliardach ton) ze wzrostem temperatury (jej rocznymi przyrostami w $^{\circ}$C) na lądach półkuli północnej od roku tysięcznego do czasów współczesnych. Zbieżność ta jest przekonywującym dowodem wpływu działalności człowieka na tak szybki wzrost średniej temperatury na świecie. Zagrożenie spowodowane tym efektem stanowi poważny problem. W wieku dwudziestym gwałtownie nasilił się on gwałtownie. W efekcie całe środowisko naturalne nie nadąża za tak szybkimi zmianami. Udział dwutlenku węgla emitowanego na wskutek działalności człowieka w wytwarzaniu efektu cieplarnianego jest niepodważalny.



Rys. 1. Roczne emisje CO_2 spowodowane działalnością człowieka (Boden i inni 2009, Tietge i inni 2005). Na osi poziomej podano lata a na pionowej roczną emisję CO^2 w miliardach ton

Fig. 1. Annual CO_2 emissions caused by human activities (Boden et al.2009, Tietge et al.2005). On the horizontal axis are given years and on the vertical annual CO^2 emissions in billions tons

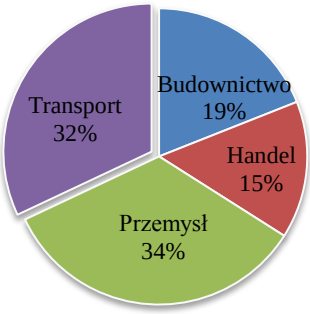


Rys. 2. Rekonstrukcja zmian temperatury półkuli północnej i pomiary instrumentalne temperatur lądowych na półkuli północnej (niebieski) (Moberg i inni 2005) oraz pomiary instrumentalne temperatur lądowych na półkuli północnej (czerwony) (Cook 2010, Etheridge i inni 1998, HadCRUT3 2010).Na osi poziomej podano lata a na pionowej roczne przyrosty temperatury w ˚C

Fig. 2. Reconstruction of changes in temperature and the instrumental temperature measurements of terrestrial in the northern hemisphere (blue) (Moberg et al. 2005) and the instrumental temperature measurements of land in the northern hemisphere (red) (Cook 2010, Etheridge et al. 1998, HadCRUT3 2010). On the horizontal axis are given years and on the vertical annual temperature rise in ˚C.

Przemysł samochodowy wyemitował do atmosfery w ostatnich dwudziestu latach XX wieku ponad 32% (Rys. 3) tej substancji (Mehrdad i inni 2010). Z tego względu czynione są próby minimalizacji szybko narastającego problemu poprzez wprowadzenie norm ograniczających dopuszczalne poziomy emisji CO_2 do poziomu minimalnego.

Emisja CO^2 spowodowana działalnością człowieka



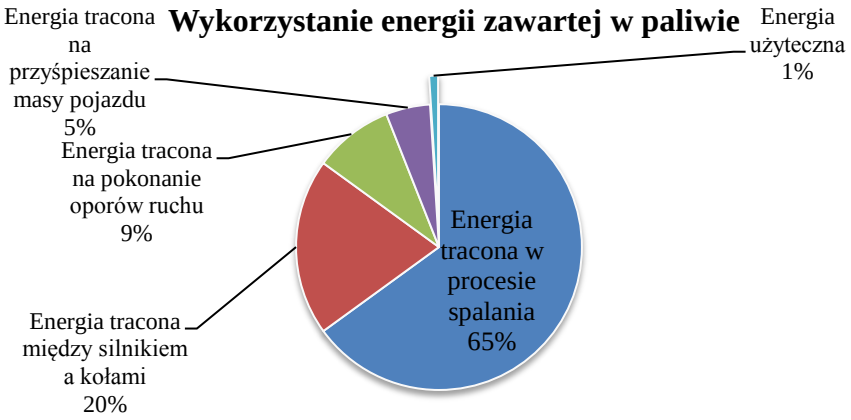
Rys. 3. Procentowy wykres emisji CO^2 pod koniec XX wieku w wybranych działach związanych z działalnością człowieka, (Mehrdad i inni 2010)
Fig. 3. Percentage graph of CO^2 emissions at the end of the twentieth century in selected sectors related to human activity, (Mehrdad et al 2010)

Ograniczanie emisji spalin byłoby bardzo korzystne w procesie ochrony przed ich negatywnym oddziaływaniem na atmosferę i całe naturalne środowisko. Jest to jednak trudne zadanie do realizacji. Pomimo ponad 130 – letniego udoskonalania cieplny silnik spalinowy jest nadal zaskakująco nieefektywny pod względem energetycznym. W efekcie musi spalać dużo paliwa i z tego powodu emitować duże ilości szkodliwych spalin.

3. Problemy z ograniczeniem emisji spalin w silnikach cieplnych

Sprawność silników cieplnych na ogół nie przekracza 35% w procesie zamiany energii zawartej w paliwie na energię mechaniczną, której nie więcej niż 15% dostarczane jest do kół pędnych. Z tego tylko 6% energii zawartej w paliwie jest wykorzystywane do przyśpieszania (bądź zatrzymywania) napędzanej masy (Heywood 2006). Uwzględniając, że około 95% tej masy stanowi sam pojazd, to do przewiezienia kierowcy z pasażerem i niewielkim ładunkiem (w sumie około 140 kg) zużywane jest mniej niż 1 % (Rys. 4) energii zawartej w paliwie (Heywood 2006). Jest to porażająco mała wartość, która tłumaczy, dla-

czego trzeba spalać tak dużo paliwa, a w efekcie emitować olbrzymie ilości szkodliwych spalin.



Rys. 4. Procentowy wykres wykorzystania energii zawartej w paliwie w procesie przekształcania jej na energię mechaniczną wykorzystywaną do napędu samochodu z silnikiem spalinowym, (Heywood 2006)
Fig. 4. Percentage graph of energy contained in the fuel in the process of converting it into mechanical energy used to drive the car with an internal combustion engine, (Heywood 2006)

Jest to główny powód uniemożliwiający w transporcie ograniczenie emisji szkodliwych produktów spalania, ponieważ powszechnie używane są w nim tak nieekonomiczne i nieekologicznie silniki spalinowe. Ich całkowita sprawność energetyczna (uwzględniająca pełny cykl wytwarzania, dystrybucji i zużytkowania energii w pojeździe) jest wielokrotnie mniejsza w porównaniu z mogącymi je z powodzeniem zastąpić bezemisyjnymi, (osiągających sprawność ponad 90%) silnikami elektrycznymi.

Można zadać pytanie, czy nie podjęto starań, żeby zmienić tak niekorzystną sytuację? Odpowiedź jest twierdząca. W roku 1993 w USA powołano Konsorcjum na rzecz Pojazdów nowej Generacji PNGV (***P**artnership for a **N**ew **G**eneration of **V**ehicles*), w skład którego weszły trzy największe wówczas amerykańskie koncerny samochodowe: Ford, General Motors i Chrysler oraz Rząd USA (pokrywający w 50% koszty projektu). W ramach tego konsorcjum postawiono skonstruować w ciągu 10 lat samochód zużywający tylko trzy litry paliwa na 100 km. Pojazd

miał zachować taki sam poziom bezpieczeństwa, komfort jazdy, dynamikę oraz cenę porównywalną z pięciomiejscowym amerykańskim samochodem osobowym średniej wielkości. Po sześciu latach intensywnych poszukiwań i wydatkowaniu ponad 2 mld dolarów okazało się, ze stworzenie tak oszczędnego i ekologicznego pojazdu jest niemożliwe. Prawa fizyki w obszarze termodynamiki okazały się zbyt trudne do pokonania (Zorpette 1999).

4. Samochód elektryczny – remedium na szybkie rozwiązanie problemu?

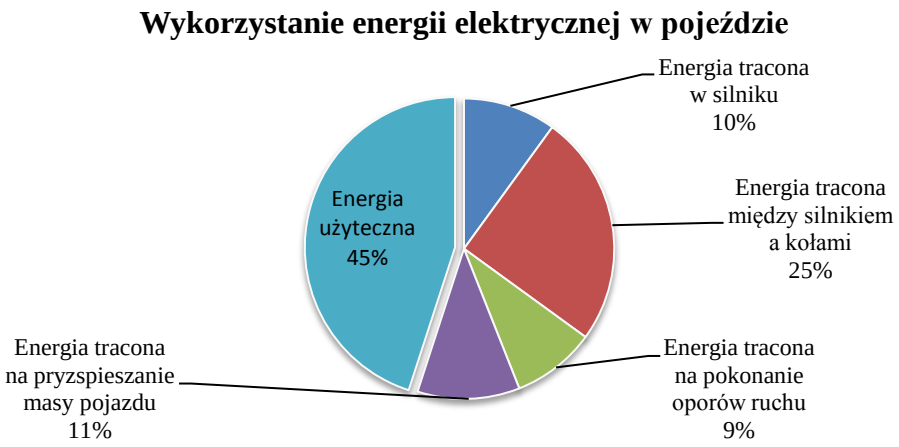
Jedynym rozsądnym rozwiązaniem narastającego problemu zatruwania atmosfery produktami spalania byłoby szybkie przejście na transport samochodowy z napędem elektrycznym (umożliwiającym przekazywanie energii na koła pędne ze sprawnością rzędu 65%), który mógłby stać się idealnym rozwiązaniem problemu, ponieważ silnik elektryczny jest praktycznie bezemisyjny a pod względem sprawności w procesie zamiany energii elektrycznej na mechaniczną trzykrotnie przewyższa silniki cieplne, (Rys. 5).

Ze strony zwolenników silników cieplnych pada jednak zarzut, że przy obecnych cenach źródeł energii napęd elektryczny nie jest ekonomiczny. Jeżeli rzetelnie przeliczyć koszty, uwzględniając stosunek energii włożonej do pozyskanej, to okazuje się, że najdalej (a więc i najtaniej) na jednym gigadżulu energii zainwestowanym w jej wytworzenie można w USA przejechać samochodem elektrycznym, bo aż 10 460 km, tradycyjnym benzynowym 5800 km, napędzanym benzyną z piasków bitumicznych 1770 km a benzyną z łupków 1450 km.

Przebytą odległość obliczono z uwzględnieniem energii wymaganej do wytworzenia każdego z paliw a także gęstości energii zawartej w jej nośnikach a dla pojazdów elektrycznych koszt transmisji energii elektrycznej (Inman 2013). Porównując całkowitą sprawność energetyczną oraz względy ekonomiczne wynikające z wytworzenia energii potrzebnej do napędzania pojazdów wyraźną przewagę zyskują samochody z napędem elektrycznym.

Oponenci globalnej elektryfikacji transportu argumentują, że pojazdy elektryczne z elektrochemicznymi zasobnikami energii nie są do końca tak ekologiczne, bo wymagają do ich ładowania energii elek-

trycznej, która na obecnym etapie jest pozyskiwana głównie ze spalających paliwa kopalne elektrowni cieplnych, emitujących do atmosfery, ponad 34% globalnej emisji CO_2 spowodowanej działalnością człowieka.



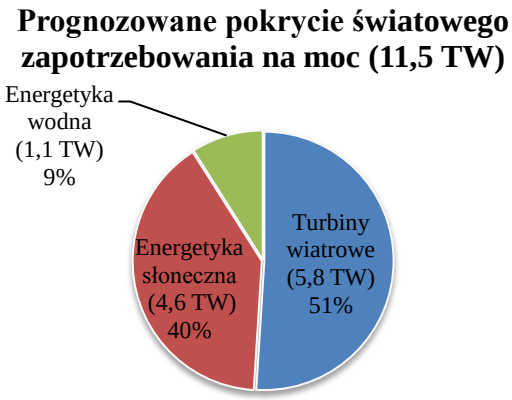
Rys. 5. Procentowy wykres wykorzystania energii elektrycznej w procesie przekształcania jej na energię mechaniczną wykorzystywaną do napędu samochodu elektrycznego, (Mehrdad i inni 2010)
Fig. 5. Percentage graph of electricity use in the process of converting it into mechanical energy used to drive the electric car, (Mehrdad et al. 2010)

Oczywiście należy zgodzić się, że samochody elektryczne są na tyle ekologiczne, na ile ekologiczny jest sposób wytwarzania energii służącej do ładowania baterii akumulatorów w nich stosowanych. Amerykańscy naukowcy ze Stanford University przez około 10 lat prowadzili badania w tym zakresie i na podstawie uzyskanych wyników twierdzą, że realne jest, aby do 2030 roku całą energię elektryczną na świecie produkować z odnawialnych źródeł energii wiatru, wody i słońca – tzw. systemu WWS (ang. ***W**ind, **W**ater, **S**un*), pod warunkiem, że przystąpi się w skali globalnej do jak najszybszego wdrażania go w życie (Jacobson 2009).

5. System WWS niezbędnym elementem składowym globalnego systemu ochrony atmosfery przed szkodliwą emisją produktów spalania

Zgodnie z danymi *Energy Information Administration*, potencjalny poziom zużycia energii elektrycznej na świecie wymaga źródeł o łącznej mocy 12,5 TW. Gdyby zastosować wyłącznie odnawialne źródła WWS, to zapotrzebowanie to zmalałoby do 11,5 TW. Osiągnięto by to dzięki rezygnacji z procesu spalania, który pozwala praktycznie na pozyskanie nie więcej niż 40% energii zawartej w paliwie. Do roku 2030 szacuje się, że zapotrzebowanie na moc niezbędną do zaspokojenia wymaganego poziomu energii elektrycznej wzrośnie w tradycyjnym systemie elektroenergetycznym do 16,9 TW.

Szczegółowe badania wskazują, że przy istniejącym stanie wiedzy i znanych rozwiązaniach technologicznych, do produkcji energii elektrycznej można pozyskać moc wiatru rzędu 40 – 85 TW (z dostępnych 1700 – przy obecnym wykorzystaniu zaledwie 0,02 TW) oraz 580 TW (z możliwych do pozyskania 6500) mocy promieniowania słonecznego, której na dzień dzisiejszy wykorzystuje się zaledwie 0,008 TW (Jacobson 2009).



Rys. 6. Prognozowane pokrycie światowego zapotrzebowania na moc
Fig. 6. Projected coverage of global demand for power

Do pokrycia prognozowanego zapotrzebowania na moc rzędu 11,5 TW należałoby uruchomić 3,8 mln turbin wiatrowych o mocy

5 MW każda. Pokryłyby one 51% (5,8 TW) zapotrzebowania na niezbędną moc. Kolejne 40% (4,6 TW) pochodziłoby z baterii fotowoltaicznych i systemów skupiających energie słoneczną w elektrowniach. Oznaczałoby to konieczność wybudowania 49 tys. elektrowni słonecznych o przeciętnej mocy 300 MW każda (Rys. 6). Pozostałe 9% energii produkowałyby elektrownie wodne (70% z nich już istnieje). Całkowity koszt systemu WWS w ciągu 20 lat wyniósłby na świecie około 100 bilionów dolarów (Jacobson 2009).

Innym argumentem zwolenników elektrowni wykorzystujących cieplne silniki spalinowe do napędu generatorów elektrycznych jest cena energii przy uwzględnieniu kosztów wygenerowania i przesłania w sieci. W roku 2009 w USA cena kilowatogodziny energii wiatru, geotermalnej i hydroelektrycznej wynosiła mniej niż 7 centów, z konwencjonalnych źródeł około 7 centów a cena energii pochodzącej z fal i słoneczna była nieco wyższa (Jacobson 2009). Konkurencyjność cenowa energii pozyskiwanej w nim wzrasta szybko, jeżeli w obliczeniach kosztów uwzględni się przeliczone na pieniądze nakłady związane z uszczerbkami na zdrowiu ludzi, szkodami wyrządzonymi w środowisku naturalnym i niekorzystnym wpływem na klimat.

Przy rozsądnej polityce międzynarodowej już za 10 – 15 lat można będzie pozyskiwać z systemu źródeł WWS 25% energii a za 20 do 30 lat niemal 100%. Bardziej realna jest chyba perspektywa 40 – 50 lat. Byłby to duży sukces, ponieważ za około 50 lat (BP 2014) może zabraknąć węglowodorowych paliw kopalnych o cenie zbliżonej do stanu obecnego, (Jacobson 2009).

6. Szanse szybkiego wprowadzenia na rynki światowe samochodu elektrycznego

Pomimo wielu technicznych problemów do przezwyciężenia oraz hamującego oddziaływania potężnego lobby paliwowo – silnikowego prace nad wprowadzeniem samochodów elektrycznych wznowiono w wieku dwudziestym. Nie każdy bowiem wie, że pierwszym samochodem był pojazd elektryczny, który pojawił się na początku XIX wieku. Wyprzedził on prawie o 50 lat samochód napędzany silnikiem spalinowym.

W ostatnim okresie czasu za najciekawszą propozycję w dziedzinie samochodów elektrycznych należy uznać produkty amerykańskiej firma Tesla Motors, która w roku 2008 wprowadziła do sprzedaży pierwszy model Tesla Roadster.

W kwietniu 2016 roku przedstawiła w atrakcyjnej cenie 35 tys. dolarów propozycję czwartego z kolei (po Tesla Model oraz Tesla Model X) produktu o nazwie Tesla Model 3. Umożliwić ma on przejechanie 350 km na jednym ładowaniu. Jeżeli uda się szybko zrealizować pomysł stworzenia sieci stacji automatycznej wymiany akumulatorów, to zniknie praktycznie ostatnia bariera powszechnego wdrożenia transportu drogowego opartego o napęd elektryczny. Tesla Motors przedstawiła rozwiązanie umożliwiające taką wymianę w przeciągu 90 sekund (Lawler 2013). Należy oczywiście doprowadzić do takiej sytuacji, że dla przejechania takiego samego dystansu koszt wymiany akumulatorów w samochodzie elektrycznym powinien być porównywalny z kosztem zatankowania pojazdu z silnikiem spalinowym.

Literatura

1. Boden, T. A., Marland G., Andres R. J. (2009). Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO Emissions. *Carbon Dioxide Information Analysis Center*. Oak Ridge, Tenn.: Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy.
2. BP, *BP Statistical World Energy Review* (2014). http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/Energy-economics/statistical-review-2014/BP-statistical-review-of-world-energy-2014-full-report
3. Chu, J. (2013) *Study: Air pollution causes 200,000 early deaths each year in the U.S.* MIT News Office. http://news.mit.edu/2013/study-air-pollution-causes-200000-early-deaths-each-year-in-the-us-0829
4. Cook, J. (2010) *Przewodnik Naukowy do Sceptycyzmu Globalnego Ocieplenia.* Skeptical Science. www.skepticalscience.com
5. Etheridge, D.M., Steele, L.P., Langenfelds, R.J., Francey, R.L., Barnola, J.-M. and Morgan, V.I. (1998), *Historical CO records from the Law Dome DE08, DE08-2, and DSS ice cores. In Trends*: A Compendium of Data on Global Change. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.
6. HadCRUT3 (2010). *Global monthly surface air temperatures since 1850*. http://hadobs.metoffice.com/hadcrut3/index.html
7. Heywood, J. B. (2006). Tabor na diecie. *Świat Nauki, Nr 182*. str. 34-38

8. https://www.teslamotors.com/models
9. Inman, M. (2013). Prawdziwa cena paliw kopalnych. *Świat Nauki, Nr 261,* 45 – 47.
10. Jacobson, M. Z., Delucchi, M. A. (2009). Moc trzech żywiołów. *Świat nauki, Nr 220,*. 58 – 65.
11. Lawler, R., *Tesla's 90 second battery swaps will power EVs faster than gas pumps fill tanks*. http://www.engadget.com/2013/06/21/tesla-motors-battery-swaps-faster-than-gas/
12. Mehrdad, E., Gao, Y., Emadi, A. (2010) *Modern Electric, Hybrid Electric and Fuel Cell Vehicles*. New York: CRC Press.
13. Moberg, A. et al, (2005), *2,000-Year Northern Hemisphere Temperature Reconstruction*. IGBP PAGES/World Data Center for Paleoclimatology Data Contribution Series # 2005-019. NOAA/NGDC Paleoclimatology Program, Boulder CO, USA.
14. Tietge, U., Mock, P. *CO_2 emissions from new passenger cars in the EU: Car manufacturers' performance in 2013*, The International Council of Clean Transportation. www.theicct.org/info-tools/global-passenger-vehicle-standards
15. Zorpette G., (1999), W oczekiwaniu na supersamochód. *Świat Nauki, Nr 94*, 20 – 22.

Electric car and atmosphere protection

Abstract

The article attempts to perform a concise analysis of the impact of toxic emissions from internal combustion engines used in road transport to the rapidly deteriorating physicochemical state of the atmosphere. Apart from the problems associated with air pollution and the environment at the stage of extraction, transport and processing of liquid and gaseous hydrocarbon fossil fuels, the biggest problem associated is with the mass poisoning of the atmosphere by the products coming out from the exhaust pipes of all (land, sea and air) means of transportation. These include first and foremost: oxides of nitrogen, carbon, sulfur and unburned hydrocarbons (and lead compounds, which until recently were widely used in the production of fuels). In many of the published results of the studies it was showed that they threaten the health and even the life of man. It is estimated that in the US in 2013 approximately 53,000 people died due to the negative effects exhaust gas have on the human body. These substances not only pollute the air we breathe, but also contribute to the creation of so-called acid rain, which threaten the flora and

fauna all over the Earth. Moreover, they significantly affect the acceleration of the greenhouse effect.

The second chapter presents in what way the car transport negatively influences the state of the atmosphere with particular emphasis on fast growing greenhouse effect, caused by the increase of carbon dioxide in the upper atmosphere.

The third chapter is the analysis of problems related to the reduction of exhaust emissions from motor vehicles. It shows that it is impossible to limit these emissions, because combustion engines are highly inefficient: carrying the driver with a passenger and light luggage (for a total of about 140 kg) consumes less than 1% of the energy contained in the fuel. This translates into unproductive combustion of large quantities of fuel and consequently the emission of enormous quantities of harmful exhaust emissions.

In the fourth chapter an attempt was made to answer the question: as far as protection of atmosphere is concerned, can the electric car be an effective remedy for the hazardous products of combustion? The answer is positive, because electric motors are practically emission-free and in superior to heat engines in that they are three times more effective in converting electrical energy into mechanical one. However, the main problem may consist in the necessity of universal and quite rapid transition to production of electricity from carbon-free renewable energy sources: wind, water, sun.

The fifth chapter presents the results obtained by a team of researchers from Stanford University who attempted to create an alternative to the traditional system of electricity generation consisting in the burning fuels in thermal power plants. This alternative is WWS, an emission-free system based on the usage of the energy contained in wind, flowing water, and solar radiation. The presented data show it is possible to achieve global transition to WWs system within the next 30-50 years.

In the sixth chapter we review the state of development in the area of electric cars production in the world. Emerging solutions and a lot of interest from potential buyers give positive feelings. If we realize the idea of creating a network of stations for automatic battery exchange (Tesla Motors has presented a solution for such exchange within 90 seconds), at a price of exchange not exceeding prices of refueling an internal combustion engine vehicle, with enough fuel enabling traversing the comparable distance, then the last barrier to widespread implementation of road based transport with electric drive will practically disappear.

Słowa kluczowe: transport samochodowy, ochrona atmosfery, samochód elektryczny
Keywords: road transport, atmosphere protection, electric car

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18.	Rok 2016	ISSN 1506-218X	640–651

Methods of reducing the negative influence of weather phenomena, icing in particular, on the operation of an overhead catenary

Tadeusz Maciołek, Adam Szeląg
Warsaw University of Technology
Faculty of Electrical Engineering

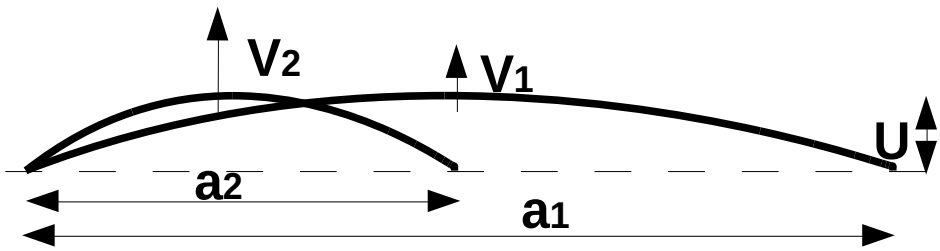
1. Introduction

An overhead catenary is an element of a traction vehicle power supply system that provides electric energy to trains, trams and trolleybuses. This catenary is located above railway and tram tracks, mainly in the areas that are unprotected from the direct exposure to atmospheric phenomena. It is required that the catenary operates reliably, regardless of environmental impact, mainly atmospheric one. The external environmental impact affects the structural details of a catenary. Environmental changes enforcing adapting the design. For a proper cooperation between a catenary and a pantograph, it is required to maintain constant longitudinal tensions in catenary wires, as well as the shape of a catenary. Temperature changes, wind, icing, as well as frost negatively influence the shape of a catenary (Kloow 2006). The catenary is adapted to work in variable weather conditions that occur quite frequently, but are within certain limits. The impact of more extreme weather phenomena, such as: increased wind speed, rainfall, snow, icing, maximum temperature, requires compensation of their influence by introducing some design changes. It also requires certain changes in the design. The lack of such compensatory measures contributes to reduced transport capacity of the line under extreme weather conditions. It may include: limiting vehicle's speed, decreasing railway line capacity, stopping traffic, accelerated wear

or damage of a catenary. The expected lifetime of a catenary is 50 years. Some design changes cannot be introduced upon completion of a catenary, e.g. the distance between supporting structures. Therefore, it is required to predict possible climate changes in a given area for many years in advance.

2. Compensating the influence of wind and temperature

Increases in maximum temperatures, as well as maximum wind speed require adjusting a catenary to new boundary operating conditions. It does not entail significant design changes, but it has influence on some parameters of a structure. In practice, compensating the influence of these changes leads to increased costs of catenary construction and operation. Wind speed, which will affect the catenary, and at which traffic operation is planned, influences distance between supporting structures – poles. In most cases, it directly affects the distance in a proportionate manner. Since the supporting structures are the basic component of catenary costs, the number of these structures is a key component in catenary construction costs.



U – permissible instantaneous deviation of a catenary from a track axis
V – maximum permissible wind speed
a – distance required between the poles for mounting a catenary

Fig.1. Distance between catenary poles depending on wind speed
Rys 1. Odległość między słupami sieci trakcyjnej w zależności od prędkości wiatru

$$a = \frac{k \bullet U}{V} \tag{1}$$

where k – fixed factor characteristic for a given structure of a catenary

The ambient temperature affects the distance of catenary wires. Changes of temperature require length compensation in order to maintain the shape of a catenary. Increase in maximum ambient temperature associated with climate changes forces structural changes. In order to ensure fixed tension of a catenary, which assures its stable shape, it is required to use complex structures called a tension span every 1.3 km. Higher values of maximum temperatures and a larger range of temperature changes in the period of several decades force an increase in the number of tension spans on a given line. It also influences investment costs.

3. Icing and frost of a catenary

Such phenomena are quite often in Poland between autumn and spring. However, they are considerably rare and short-term on railway or tram lines. As a result, one does not implement system type solutions for the problem of icing on all the lines with a catenary. Apart from extreme cases of icing, e.g. in Slovenia (Segrate 2014), damages to a catenary structure are a very rare phenomenon. This is due to the fact that the catenary is characterised by a high resistance to load increase caused by icing. However, in such a state the normal use of a catenary is not possible. Upon removing the icing, the catenary resumes its original condition. The problems occur if the catenary is exploited under such conditions. Layer of icing or frost is a form of isolation for a current flow and is a reason for the appearance of an electric arc during a current flow (Koclęga 2010). Before resuming normal operation, it is required to remove icing or frost. In Poland, a train ride with a current flow or mechanical removal from a servicing train is implemented as a solution.

3.1. Removing icing from a catenary during train passage

With a small amount of frost accumulated on contact wires, a locomotive or a tram rides with a raised pantograph. Such ride causes a contact gap and appearance of an electric arc between a vehicle pantograph and catenary wire (Haag 2010, Heyun 2012, Jarzębowicz 2014, Kloow 2006). Then, an accelerated wear of contact strips of pantographs and wires occurs (Mizan 2013, Karwowski 2015). It is caused by local damages to the surface of wires and contact strips. Such situation poses a risk of burning pantograph sliding plates and damaging a catenary

(Maciołek 2014). Provisions of the TSI allow occurrence of contact gaps in a very narrow scope and only at high speeds. Contact gaps with duration time less than 5 ms that occur at maximum speed of a vehicle are deemed irrelevant (Commission 2014). However, at low speeds, contact gaps and the occurring electric arc significantly influence the state of a catenary. A single instance, in a given area, of a short-period electric arc of less than 5 ms causes damage to a contact wire.

Fig.2. Electric arc resulted from a ride with a frosted catenary (Koclęga 9)
Rys.2. Łuk elektryczny powstały w wyniku przejazdu po oszronionej sieci (Koclega 9)

Furthermore, it is related to a low speed of a ride and a large amount of energy accumulated on a small area. Research conducted by the authors showed that even an arc of 2 ms and several hundred A causes millimetre size damages to the surface of a contact wire. These damages are the larger, the higher is current and the lower is ride speed. At 1 m/s speed and arc current up to 1 kA, the length of a damaged part is 5 mm. Depth of the damage is even up to 0.2 mm. The depth of damages to the surface of a contact wire is inversely proportional to speed. The higher the speed, the smaller the density of energy that affects the surface of a wire. Occurrence of arc breaks during a ride at high speed is less harmful than the arc break at a low speed. The consequence of this small damage is the appearance of bumps and craters on the surface of a wire.

During ride at an operational speed, they cause subsequent contact gaps, which quickly deepen the damage. As a result, the catenary wire might be damaged entirely at the place of damage within just several days of operation (10 years – required durability). On high speed railway lines, damage to a wire with a length of a few mm at a single point, which exceeds a permissible limit, forces a replacement of the whole wire over a length of more than 1 km. It is therefore not allowed to apply such a method on the high speed lines (Szeląg 2013).

The second method is to remove icing or frost mechanically (local hit), (Haag 2010, Heyun 2012). Such solution requires a ride of a special maintenance train. Since in Poland there is only a few of such trains, traffic breaks are very long. In the case of large-scale phenomena of icing, traffic breaks last up to several tens of hours (required train time of arrival to the line plus travel time at low speed).

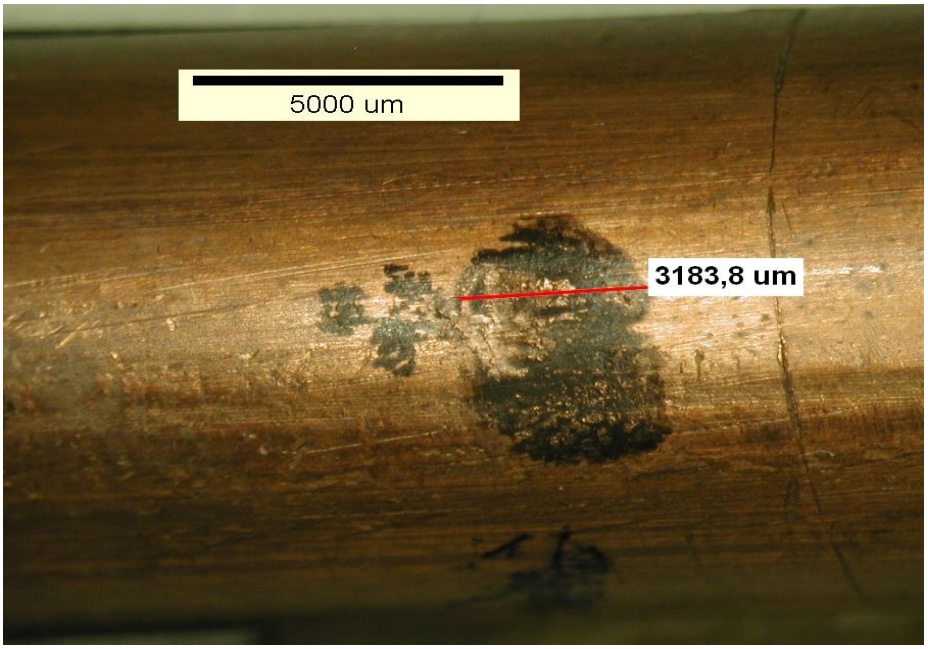


Fig.3. Damage of the contact wire resulting from a single, short-period impact of a 400 A electric arc that lasted for 2 ms

Rys. 3. Uszkodzenie przewodu jezdnego pod wpływem jednokrotnego krótkotrwałego, działania łuku elektrycznego o prądzie 400A i czasie 2ms

Another method that is attempted to be applied in Poland is a precautionary spraying of a catenary with a special agent that prevents ice crystals from accumulating. A considerable amount of the agent is released into the environment. However, this agent provides only short-term protection (several weeks) (Haag 2010). Given its characteristics, the agent is harmful – it changes the properties of a surface on which it has accumulated, and impedes natural chemical and biological reactions.

3.2. Preventing ice deposition by means of catenary heating

Heating a catenary with the use of current is a harmless solution in terms of environmental impact. The temperature of wires that is higher than 0°C does not allow for the accumulation of ice. During train traffic, such phenomenon is a completely normal side effect of catenary operation. The problem appears when a break in traffic takes over an hour. In such case, an additional heating of a catenary during traffic break is required. In Europe, additional heating is applied, e.g. in Germany, Italy and France. In AC power supply systems (Germany, France, Sweden) such method is relatively easy to be achieved. Special taps in substation transformers are used for additional supply in order to force circulating current flow in catenaries (Farzaneh 2010).

For proper protection of a catenary against accumulation of icing or frost, it is sufficient to maintain the temperature of a catenary at 1-2°C. In case of DC systems (Poland, Italy), the solution to this problem is much more difficult. It is possible to supply catenary short-circuit to rails with lowered voltage. In such case, it is required to stop train traffic on a railway route. In Italy, a popular solution consists in connecting additional resistors to a catenary, between substations, which causes an additional flow of load current, without interrupting passage of trains (Segrate 2014).

In Italy, one applies additional resistors that are connected to a catenary in order to force additional current heating the catenary. Resistors (Re) are switched on by means of breakers (Ro). Breaker used in a heating system has a limited number of switching actions. Therefore, one uses periodic catenary heating to the temperature of approx. 25 ^{o} C. Then, power is switched off for the period of cooling down until the temperature of 2°C is reached. The amount of required energy depends on the ambient temperature and maximum temperature of wires. Heating to

temperature higher than 2°C causes an increase in electric energy consumption, but does not improve the level of protection.

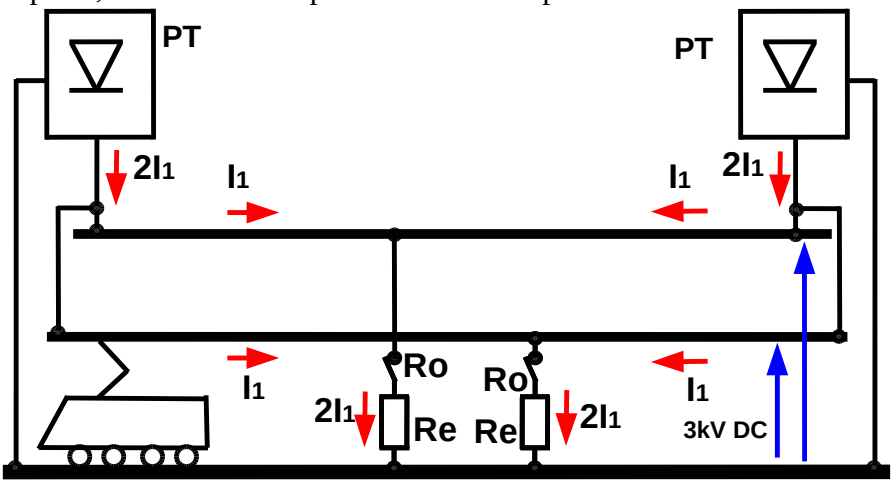
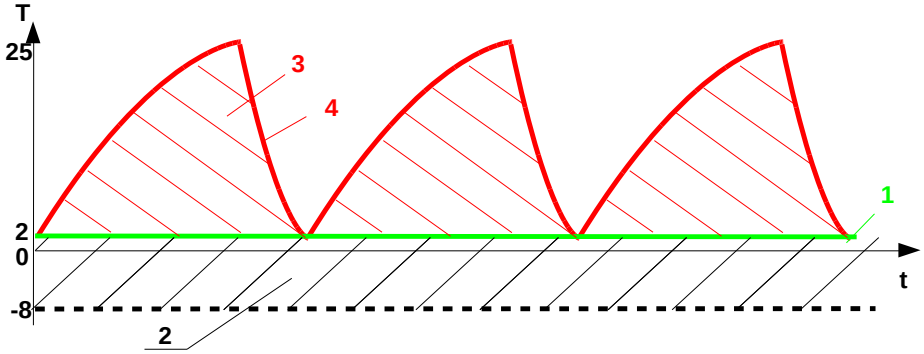


Fig. 4. Resistor type system of catenary heating
Rys.4. Rezystorowy system nagrzewania sieci trakcyjnych



1 – catenary temperature in a converter type system required for protection
2 – amount of energy required for protection against icing
3 – energy lost for unnecessary heating of a catenary in a resistor type system
4 – catenary temperature in a resistor type system

Fig. 5. Wire temperature curves during heating in a resistance and converter type of a system
Rys. 5. Przebiegi temperatury przewodów w trakcie grzania w systemie rezystancyjnym i przekształtnikowym

Breakers switch on resistors at the temperature of contact wires of 2°C and switch off at 25-30°C. Temperature curve over time is presented in Fig. 5. For a catenary of two tracks with a cross-section of 2x440 mm^2 that is used in Poland, one needs at least two sets of Ro resistors for current I_1 of 2kA, which gives total current (from two substations) of 4000 A.

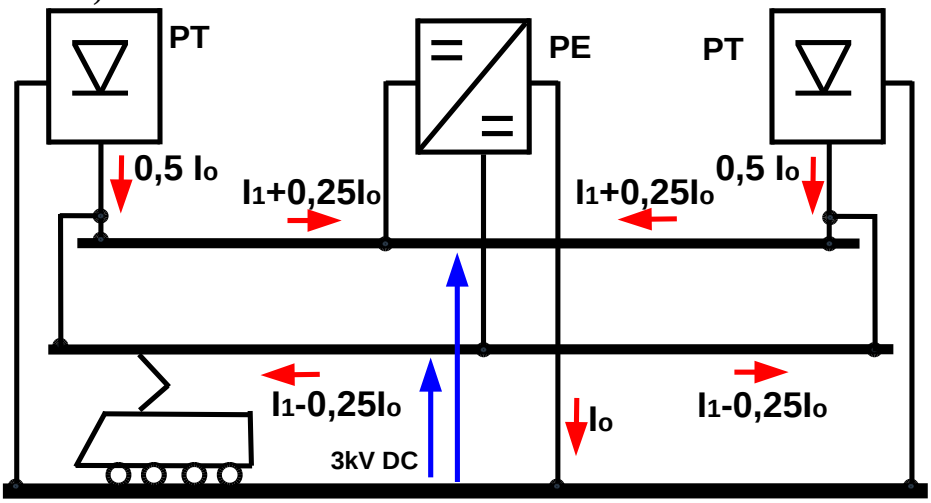


Fig. 6. Converter type system of catenary heating
Rys. 6. Przekształtnikowy system nagrzewania sieci

Maximum power consumed by resistors will amount to 12 MW in total. Average power at the low external temperature is approx. 8 MW. In a resistor system, what occur are high energy losses in resistors that are not used for heating of wires. A converter type system that has small energy needs was proposed as a method for reducing the amount of required energy. System that has been developed at the Warsaw University of Technology is based on a power electronic converter that forces a current flow in an overhead catenary (Maciołek 2014). Operation of the system is also rooted in providing the flow of heating current in a catenary of a value close to I_1, which will provide the wire temperature of approx. +2 ° C regardless of external conditions. In case of lack of the flow of current consumed by traction vehicles, the attached de-icing system forces flow of current of a required value in the catenary of two adjacent

tracks. Current collector by a traction vehicle which is about to enter the track, will induce decrease of additional heating current to the level of 0, if a traction vehicle current causes the required temperature to be reached. Such system can be used on two-track lines. Its operation provides suitable protection on a section from a traction substation to the place of its installation. Almost all energy of system supply is emitted in catenaries. It is related to a high level of capacity of a converter (approx. 95%). With short sections of a catenary and ambient temperature of several degrees below zero, current Io may constitute 3% of current I_1. Sensors of temperature, humidity, voltage and current ensure that the energy consumption is minimised, while providing protection against icing.

Table 1. Estimated power and energy consumption of a resistor and converter type system
Tabela 1. Szacowane pobory mocy i energii systemu rezystorowego i przekształtnikowego

Catenary is 440mm^2 on two tracks. 10 km section. Current 2x1000A. Ambient temperature of -6°C		
System	Resistor type	Converter type
Maximum consumed power	12 MW	0.3 MW
Average consumed power	8 MW	0.3 MW
Energy – 10 h protection	80 MWh	3 MWh
Maximum temperature of wires	25°C	2°C

In a resistor type system, losses in resistors do not depend on the length of a section of a protected catenary. These losses constitute the main source of energy consumption. The energy consumption decreases with the increase of ambient temperature, but to a very small degree. In a converter type system, energy consumption decreases proportionally to the increase of ambient temperature. Energy consumption is also proportional to the length of the protected catenary. Replacing the resistor type system used for protection of a catenary against icing with a converter type system would provide the same level of protection, but at the same time it would require dozens of times less electric energy in comparison. Currently, preparations for applying such a system on one of the Polish railway lines are in progress.

Literature

1. Commission Regulation (EU) No 1301/2014 of 18 November 2014 On the technical specifications for interoperability relating to the 'energy' subsystem of the rail system in the Union.
2. Haag M., (2010), *Problematiken kring strömavtagning vintertid för höghastighetståg,* KTH Stockholm, Sverige, http://www.diva-portal.se/smash/get/diva2:541959/FULLTEXT01.pdf
3. Farzaneh M & Co., (2010), *Systems for prediction and monitoring of ice shedding, anti-icing and de-icing for power line conductors and ground wires,* Cigre Canada, ISBN: 978-2-85873-126-8, http://www.landsnet.is/Uploads/document/frettir/2011/07.03.2011/Sk%C3%BDrsla.pdf
4. Heyun L. , Xiaosong G., Wenbin T., (2012) Icing and Anti-Icing of Railway Contact Wires, Reliability and Safety in Railway. In *Tech Europe, Rijeka Croatia,* http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/34439.pdf
5. Jarzębowicz, L.; Judek, S. (2014). *3D machine vision system forinspection of contact strips in railway vehicle current collectors*, International Conference on Applied Electronics (AE), Pilsen, Czech Republic, (pp.139–144) http://dx.doi.org/10.1109/AE.2014.7011686.
6. Karwowski K., Mizan M., Karkosiński D., (2015). *MONITORING OF CURRENT COLLECTORS ON THE RAILWAY LINE TRANSPORT*, June, eISSN 1648-3480 doi:10.3846/16484142.2016.1144222
7. Kawecki A. (2006). *Dobór cech materiałowych przewodów jezdnych przeznaczonych do szybkich pojazdów szynowych*, Praca doktorska AGH Kraków.
8. Kloow L., Jenstav M., (2006). *HIGH-SPEED TRA IN OPERATION IN WINTER CLIMATE*, Transrail KTH, Stockholm, Sverige.
9. Koclęga G., (2010), EP09-022 z TLK 13411 relacji Warszawa Wschodnia – Krynica www.youtube.com/watch?v=MlZFxB40C1c
10. Kumaniecka A., Prącik M., (2003). Modelling and Identification of Catenary-Pantograph System. *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, ISBN 41 887-901, Warsaw Poland
11. Lewandowski M., (2010). Method of calculations of current harmonics in a current taken from 3kV DC network by a traction vehicle with asynchronous drive. *Przegląd Elektrotechniczny, Nr 86*, (pp 271-275)
12. Maciołek T., (2007). *Reducing of the wire wear out of high speed contact line throughout the changes in the construction of the pantographs and contact lines*, 3-4 International Conference Modern Electric Traction MET, Varsav, (pp.154-158), ISBN 83-908116

13. Maciołek T, Głowacz M., (2014). Współpraca pantografu z siecią trakcyjną tramwajową na skrzyżowaniu. *Przegląd Elektrotechniczny, R. 90* nr 1/2014, (pp. 311-314) ISSN 0033-2097
14. Maciołek T., (2014). *Układ do odladzania sieci trakcyjnej prądu stałego Urząd Patentowy RP*, Patent PL-409200
15. Maciołek T., (2014). *Układ do odladzania sieci trakcyjnej prądu stałego Urząd Patentowy RP*, Patent PL-409201
16. Mizan M., Karwowski K., Karkosiński D. (2013). Monitoring odbieraków prądu w warunkach eksploatacyjnych na linii kolejowej. *Przegląd Elektrotechniczny, Nr 89,* (pp 154-160).
17. Segrate, (2014), *Sistema Antighiacciamento Linea di Contatto*, COET Milan, Italy.
18. Szeląg A., Maciołek T. (2013). A 3 kV DC electric traction system modernisation for increased speed and trains power demand-problems of analysis and synthesis. *Przegląd Elektrotechniczny Nr 3a*, (pp. 21-28)
19. International Union of Railways Rail System Department for the RSF *Winter and Railways Study,* http://uic.org/forms/IMG/pdf/500_uic_siafi_report__winter_and_railways.pdf

Metody zmniejszenia oddziaływania zjawisk pogodowych, szczególnie oblodzenia, na funkcjonowanie napowietrznej sieci trakcyjnej

Streszczenie

Elektryczne układy napędowe w systemach transportu są dobrze znane jako środki przyjazne środowisku. Przeważnie do zasilania napędów stosowane są ze względu na ich zalety sieci trakcyjne, co wymaga dedykowanego systemu zasilania trakcji. System ten obejmuje: systemy zasilania sieci jezdnej, sieci powrotnej i źródeł energii (podstacje trakcyjne). Pojazdy trakcyjne są ruchome, a połączone do obwodu w punktach styku: sieć trakcyjna z odbierakiem prądu i koła do szyn: punkt styku z siecią powrotną. Kolejowa i tramwajowa trakcja elektryczna mają górne zasilanie wykonane jako wieloprzewodowe linie napowietrzne, a sieć powrotna obejmuje szyn toru. W zelektryfikowanych systemach transportu kolejowego, sieci trakcyjne są wrażliwe, podatne na awarie i działają bez możliwości rezerwowego dostarczania energii elektrycznej ze źródła zasilania trakcji elektrycznej (podstacji trakcyjnej) do pojazdu trakcyjnego (ruchomego pociągu).

Ze względu na brak możliwości rezerwowania, wymagania eksploatacyjne nałożone na sieci trakcyjne są niezwykle wysokie, tj .:

• ciągłe i niezawodne dostawy energii dla elektrycznych pojazdów w okresie eksploatacji przez kilka dziesięcioleci,
• właściwa współpraca z odbierakami prądu (pantografami), które wraz z pojazdem stanowią ruchome połączenia elektryczne,
• minimalizacja zużycia przewodów oraz nakładek stykowych pantografów podczas obecności zjawisk elektrycznych i mechanicznych, które wpływają na jakość prądu w punkcie styku przewodu jezdnego z pantografem ruchomego pojazdu,
• wytrzymałość na zmienne temperatury i zjawiska atmosferyczne, również w ekstremalnych warunkach (temperatura, opady, wiatr, lód, mróz).

Przedstawiono koncepcje rozwiązań technicznych, które mogłyby przyczynić się do ochrony sieci trakcyjnej przed lodem i szronem gromadzącym się na przewodach sieci trakcyjnej, zanim w pełni ją pokryją i uniemożliwią bieżącą eksploatację pojazdów trakcyjnych. Proponowane rozwiązania są technicznie skuteczne w stosunku do wcześniej stosowanych rozwiązań: umożliwiają monitorowanie on-line sieci trakcyjnej w zmiennych warunkach pogodowych, bez zakłócania bieżącego rozkładu jazdy pociągów, ich ruchu i zapewnią oszczędzanie energii.

Słowa kluczowe: Sieć trakcyjna, lód, szron, mróz, przewód jezdny, odbierak prądu, pantograf, przekształtnik, system anty oblodzeniowy, oszczędność energii

Keywords: overhead catenary, ice, frost, contact wire, current collector, pantograph, converter, anti icing system, energy-saving

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 652–666

Diagnostyka stanu czujnika termoelektrycznego w procesie zgazowania biomasy

Tomasz Zyska[1], Waldemar Wójcik[1],
Baglan Imanbek[2], Oxana Zhirnova[2]
[1] Lublin University of Technology
[2] Kazakh National Research Technical University after K.I. Satpayev

1. Wstęp

Zasoby biomasy są uważane za największe po promieniowaniu słonecznym Odnawialne Źródła Energii (OZE), i razem z energią słoneczną mogą odgrywać istotną rolę w realizacji paradygmatów zrównoważonego rozwoju (Udo & Pawłowski 2010, Pawłowski 2008, 2009, 2013, Liu 2015, Cao et al.. 2016, Żukowska 2016). Pozyskiwanie energii z biomasy wymaga posłużenia się jedną ze znanych technologii energetycznych. W zależności od potrzeb konieczne jest odpowiednie przygotowanie lub przetworzenie biomasy stosownie do wymagań wybranej technologii energetycznej. Procesem przetwarzania biomasy pozwalającym korzystać z wielu technologii energetycznych, w tym także z bezpośredniej konwersji energii chemicznej paliwa na energię elektryczną jest zgazowanie biomasy. Termiczny rozkład biomasy oraz wszelkiego rodzaju odpadów prowadzony w warunkach szybkiego doprowadzenia ciepła i wysokich temperatur procesu, prowadzi do uzyskania dużej ilości gazowych produktów o wysokiej kaloryczności dających się stosunkowo łatwo oczyścić z wszelkiego rodzaju substancji szkodliwych dla technologicznego i energetycznego ich wykorzystania (Skala Z., Ochrana L. 2002, Qin Y. Campen A. 2015). Dokładna znajomość temperatury jest więc kluczowa do właściwego prowadzenia procesu zgazowania (Wu K.T., Chein R.Y. 2015). Konsekwencjami niewłaściwej temperatury jest

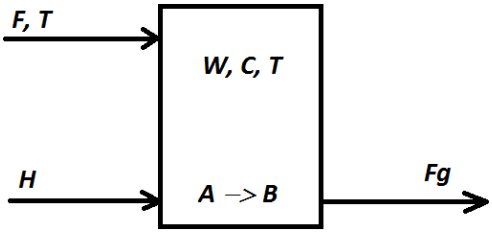
wydzielanie nadmiernych ilości substancji smolistych i obniżona energetyczność gazu procesowego (syngazu) (Sharma A. M., Kumar A. 2014, Broer K., Brown R. 2015). Biorąc powyższe pod uwagę, konieczna jest wiedza o temperaturze procesu i dokładności jej wyznaczania. W rzeczywistych obiektach do celów diagnostyki, kontroli i monitorowania wykorzystuje się czujniki termoelektryczne. Procesy starzeniowe zachodzące wewnątrz czujnika obniżają dokładność wskazań, co wyraźnie wpływa na eksploatację zgazowarki (Chen J., Yin W. 2016). W niniejszym artykule Autorzy przedstawiają sposób wyznaczania długoterminowej degradacji takiego czujnika.

2. Problem pomiaru temperatury w procesie zgazowania biomasy

Temperatura wewnątrz reaktora decyduje o szybkości i jakości zachodzących tam procesów. Wielkość ta jest zatem istotnym parametrem dla układu kontroli i monitorowania stanu pracy zgazowarki, co wykazać można przyjmując do analizy uproszczony model matematyczny reaktora o idealnym zmieszaniu (Gao X., Zhang Y. 2016). Do reaktora napływa paliwo z natężeniem F i o temperaturze T. Jednocześnie odpływają popioły o natężeniu F_g. W reaktorze odbywa się ciągła reakcja zamiany materiału A w materiał B. Prędkość tej przemiany można opisać zależnością (1):

$$r = C_A k(T), \tag{1}$$

gdzie: T – temperatura w reaktorze, $k(T)$ – stała prędkość reakcji zależna od temperatury, C_A – stężenie paliwa. Przy założeniu, że reakcja jest endotermiczna - ciepło reakcji wynosi h i do reaktora doprowadzany jest strumień energii cieplnej o natężeniu H.



Rys.1. Uproszczony model zgazowarki
Fig.1. Simplified model of a gasifier

Parametry charakteryzujące proces dla takiego modelu przyjmują następujące wielkości: W – załadowanie reaktora, C_A – stężenie wagowe paliwa i T – temperatura wsadu.

Dla powyższych założeń zapisać można równania bilansu mas:

$$\frac{dW}{dt} = F - F_g, \tag{2}$$

i bilansu energii:

$$\frac{\Delta(cWT)}{\Delta t} = cFT - cF_gT + H - hWC_Ak(T), \tag{3}$$

gdzie c – ciepło właściwe paliwa.

Ponieważ ciepło właściwe (c) jest stałe i przy założeniu, że masa wsadu reaktora (W) nie ulega zmianie, możliwe jest zapisanie równania opisującego zmianę temperatury procesu w czasie:

$$\frac{\Delta T_p}{\Delta t} = \left[\frac{\Delta T}{W}F + \frac{H}{cW} - \frac{hC_Ak(T)}{c}\right], \tag{4}$$

gdzie ΔT_p oznacza różnicę temperatur pomiędzy wnętrzem reaktora a podawanym paliwem (temperaturę procesu).

W celu kontroli stanu pracy zgazowarki można użyć zarówno zmiany prędkości podawanego paliwa F jak również ilości dostarczanego ciepła H. Wskaźnikiem pozwalającym określić stan procesu jest temperatura. Konieczna jest zatem dokładna jej znajomość.

W rzeczywistych obiektach do celów diagnostyki, kontroli i monitorowania wykorzystuje się czujniki termoelektryczne typu K w osłonach płaszczowych ze stali nierdzewnych. Pomimo osłon czujniki termoelektryczne poddawane są ciągłym naprężeniom termicznym jak i mechanicznym. Zjawiska te powodują przyspieszoną degradację materiałową spoiny i ramion czujnika co objawia się zmianą współczynnika Seebecka α (Sylvia J. I., Chandar S., Velusamy K. 2015). Zarazem zgodnie z zależnością $E = \propto \Delta T$ (gdzie ΔT oznacza różnicę temperatur spoiny i wolnych końców czujnika) zmienia się siła elektromotoryczna E czujnika. Ostatecznie wielkość mierzona obarczona jest błędem pomiarowym a cały proces degeneracji czujnika najczęściej określany jest jako jego „starzenie” (Lozbin i Zyska 2008, Elliott, C. J., Greenen, A. et al. 2015).

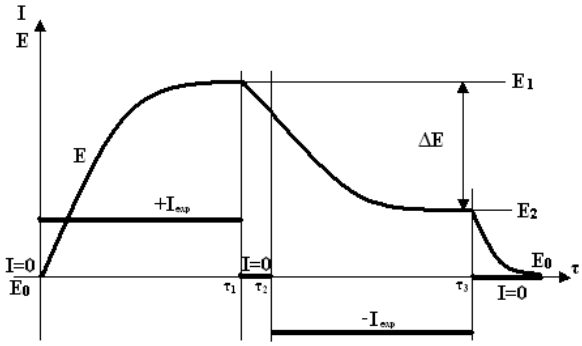
W zależności od charakteru i trybu pracy reaktora producenci ustalają częstość testów zabudowanych czujników termoelektrycznych. Problem pojedynczego testu sprowadza się do demontażu czujnika, który najczęściej jest zapieczony wewnątrz obsady jak również poddane wysokim temperaturom jego osłony stają się kruche. Oba uwarunkowania często skutkują zniszczeniem czujnika. Drugim istotnym problemem jest praca ciągła instalacji gazyfikującej. W takim przypadku zatrzymanie procesu na potrzeby testów poprawności czujnika determinowane jest co najwyżej przestojami technologicznymi. Potencjalna zmiana parametrów czujnika rzutuje zarówno na trwałość komponentów instalacji jak i ekonomiczność całego procesu. Powyższe rozważania stanowiły podstawę do opracowania metody diagnostyki czujników termoelektrycznych w miejscu ich montażu (*in-situ*).

3. Metoda diagnostyki czujników termoelektrycznych

Metoda *in situ* zbudowana została w oparciu o model matematyczny czujnika termoelektrycznego. Model ten uwzględnia charakterystyczne parametry czujnika tj.
- właściwości materiałowe,
- wymianę ciepła wewnątrz czujnika,
- wpływ temperatury na zmianę właściwości ramion czujnika (zmiana rezystancji i długości),
- wpływ temperatury połączenia wolnych końców czujnika z przewodami kompensacyjnymi.

Uzupełnieniem powyższej metody jest realizacja wymuszenia przepływu prądu testującego przez termoelement (rysunek nr 2).

Przepływ prądu powoduje wydzielenie lub pochłanianie określonej ilości ciepła w spoinie (na skutek efektu Peltiera). Wielkość zmiany temperatury spoiny daje informację o współczynniku Seebecka. Jednocześnie prąd testujący powoduje wydzielenie pewnej ilości ciepła Joule'a, które ma również wpływ na temperaturę końcową czujnika. Obie wielkości przyrostów są porównywalne.



Rys.2. Charakterystyka przejściowa czujnika termoelektrycznego przy testowaniu prądem o zmiennej polaryzacji
Fig.2. Transient characteristic of a thermocouple driven with bipolar current

Temperaturę spoiny w stanie ustalonym opisuje wyrażenie (5):

$$T = (T_0 + \frac{D}{m^2})(\frac{p}{m-p} + 1), \tag{5}$$

gdzie: $m^2 = \frac{4k}{\lambda d}$, $D = \frac{J^2 \rho}{\lambda}$, $p = \frac{J\alpha}{2\lambda}$, k współczynnik przejmowania ciepła pomiędzy czujnikiem a środowiskiem, d – średnica, J – gęstość prądu testującego, ρ – uśredniona rezystywność czujnika, λ – uśredniony współczynnik przewodności cieplnej czujnika.

Przekształcenie podstawowej zależności (6) proponowanej metody (Lozbin i Zyska 2008)

$$\Delta E = 2\alpha \frac{p}{m}\left(T_O + \frac{D}{m^2}\right), \tag{6}$$

pozwala wyznaczyć dwa parametry opisujące czujnik termoelektryczny (7) i (8):

$$a = 2\alpha^2 I_1 (bI_1^2 + T_0) / \Delta E_1, \tag{7}$$

$$b = T_0 \left(I_2 \Delta E_1 - I_1 \Delta E_2\right) / \left(I_1^3 \Delta E_2 - I_2^3 \Delta E_1\right), \tag{8}$$

gdzie: I_1 i I_2 - wartości prądu testującego, ΔE_1 i ΔE_2 - odpowiadające tym prądom zmiany wartości siły elektromotorycznej czujnika.

Współczynniki *a* i *b* opisują stan czujnika termoelektrycznego. Ich zmiana w czasie pozwala na określenie szybkości degradacji termoelementu i jego przydatności w pomiarach. Ponieważ zależą one od temperatury, celowe jest wyznaczenie ich wartości na początku eksploatacji przy temperaturach roboczych (Zyska 2011) – zależnych od typu zgazowania.

Zależności (7) i (8) zawierają w sobie eksperymentalnie wyznaczalną siłę elektromotoryczną ΔE_1 i ΔE_2. Oznacza to konieczność wyznaczania tych wielkości w trakcie procedury testowania czujnika.

Natomiast wcześniej rozważyć należy zmianę współczynnika Sebecka α w czasie długotrwałej pracy czujnika. Zmianę tę opisuje się wyrażeniem (9):

$$\alpha_{EXP} = \alpha_0 (1 - \delta), \tag{9}$$

gdzie: α_{EXP} - współczynnik Seebecka wyznaczony eksperymentalnie, α_0 - współczynnik Seebecka wyznaczony na początku eksploatacji monitorowanego czujnika. Chwilowe zmiany współczynnika Seebecka dążą do 0, więc można zapisać, że $E_{0,EXP} = \propto_{EXP} (T - T_{WK})$, a więc rzeczywistą temperaturę spoiny można obliczyć ze wzoru (10):

$$T = T_{WK} + \frac{E_{0,EXP}}{\alpha_0 (1 - \delta)}, \tag{10}$$

gdzie $E_{0,EXP}$ jest siłą elektromotoryczną czujnika wyznaczoną na początku jego eksploatacji. Powyższe rozważania pozwalają na wyznaczenie zależności na względne odchylenie współczynnika Seebecka. Przybiera ono postać (11):

$$\delta = \frac{E_{0,EXP} + \alpha_0 (T_{WK} + Ib) - \frac{\Delta E_{EXP}}{2I\alpha_0} \alpha}{E_{0,EXP} + 2\alpha_0 (T_{WK} + Ib)}, \tag{11}$$

gdzie: T_{WK} - temperatura wolnych końców czujnika, $\Delta E_{0,EXP}$ - wynik testowania czujnika w trakcie jego normalnej eksploatacji prądem o tej samej wartości i przeciwnych polaryzacjach. Parametry *a* i *b* wiążą parametry materiałowe czujnika i wyznaczone są na początku eksploatacji czujnika, natomiast *I* jest to wartość prądu testującego (niezbędnego do wyznaczenia ΔE_{EXP}).

Rozważania te prowadzą do eksperymentalnego sprawdzenia przydatności przedstawionej metody w warunkach przemysłowych. Obiektem testowym była zgazowarka niskotemperaturowa przeciwbieżna zasilana zrębkami drzewnymi.

4. Badania eksperymentalne

Jako źródło informacji przyjęto czujnik termoelektryczny typu K o długości ramion 60cm i ich średnicy równej 0,5mm. Taką długość czujnika determinują badania eksperymentalne (Lozbin i Zyska 2011) wskazujące, że $l/d > 100$ gdzie l - długość ramienia czujnika a d - średnica ramienia czujnika.

Źródłem prądu testującego był zasilacz napięcia stałego z regulowanym ogranicznikiem prądu wyjściowego. Rozwiązanie to utrzymuje zadany prąd w czujniku z tolerancją mniejszą niż 0,1%. Dedykowany układ elektroniczny wraz ze wzmacniaczem pomiarowym AD597 realizuje wzmocnienie i separację sygnałów mierzonych, a także sterowanie włączeniem i polaryzacją prądu testującego. Wyjściowy sygnał wzmacniacza można opisać poniższym wyrażeniem:

$$U_{OUT} = U_{Ktype} * 245{,}46\,, \tag{12}$$

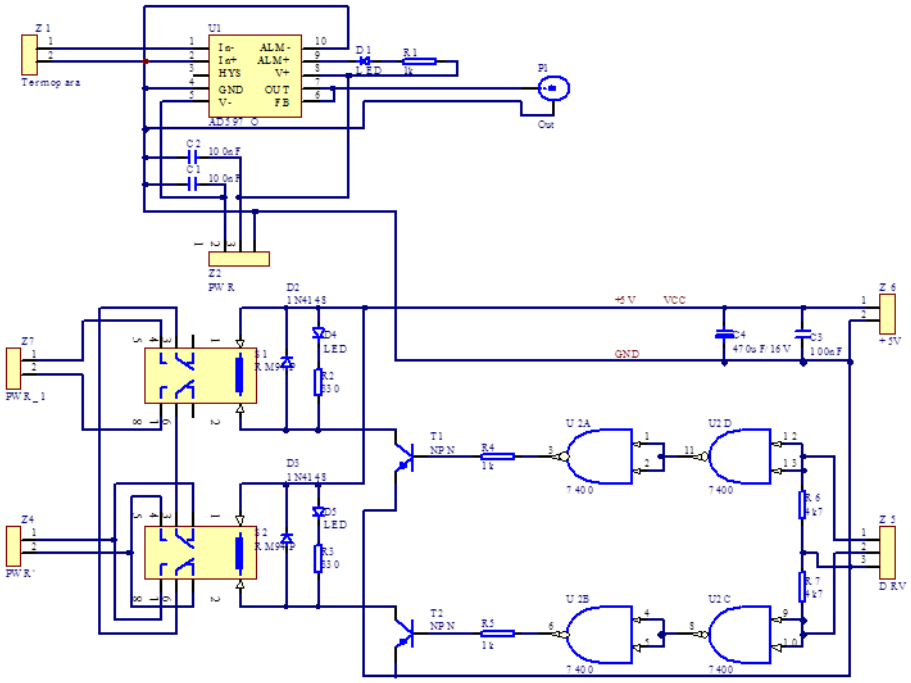
gdzie U_{Ktype} oznacza napięcie wyjściowe czujnika termoelektrycznego.

Ważną cechą tego rozwiązania jest sprzętowa realizacja kompensacji temperatury wolnych końców czujnika, co zdecydowanie uprościło dalszą analizę mierzonych temperatur.

Schemat zrealizowanego układu elektronicznego przedstawiony został na rysunku nr 3. Część pomiarowa, ze względu na eliminację wpływu zasilania sieciowego, zasilona została z dwóch baterii 9V.

Zastosowanie tego układu pozwoliło na sterowanie czujnika prądem stałym o wybranej polaryzacji przy pomocy komputera. Oddzielnym problemem, który należało rozwiązać było oprogramowanie umożliwiające akwizycję danych a także sterowanie procesami. W tym celu wykorzystane zostało środowisko LabVIEW sprzężone z kartami pomiarowymi NI. Dane pomiarowe przetwarzane były przez 12-bitową kartę pomiarową zaś całość procesu sterowana była przez kartę cyfrowych wejść / wyjść. Aplikacja podzielona została na dwie niezależne sekcje. Pierwsza była przeznaczona do akwizycji danych i sterowania procesem. Druga

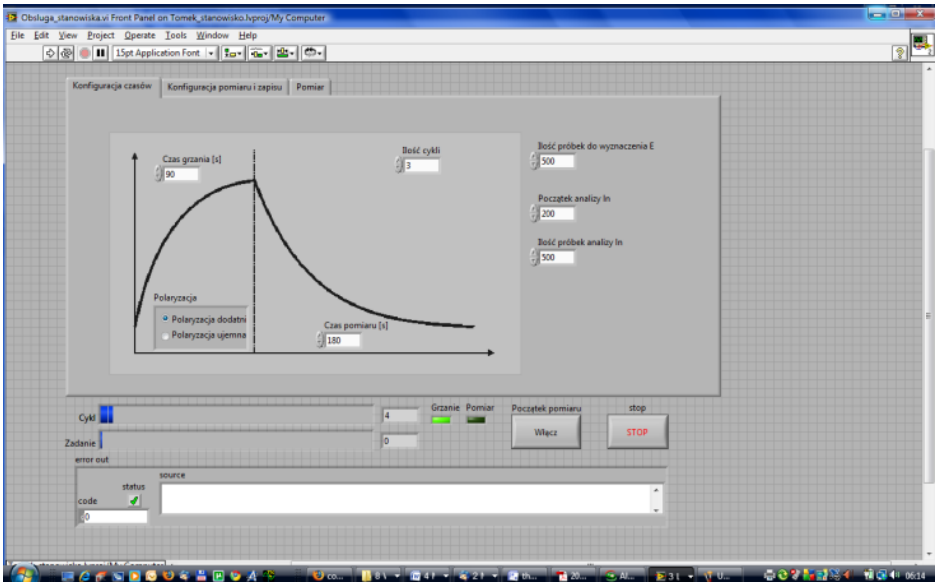
sekcja miała za zadanie ekstrakcję i obliczenie wybranych parametrów badanego czujnika. W ten sposób w ciągu całego cyklu, składającego się z wielu pomiarów, możliwe było kolejne wyznaczanie potrzebnych wielkości. Na koniec cyklu przewidziano również opcję wyznaczenia wartości średniej dla danych parametrów, a także odchylenia średniego.



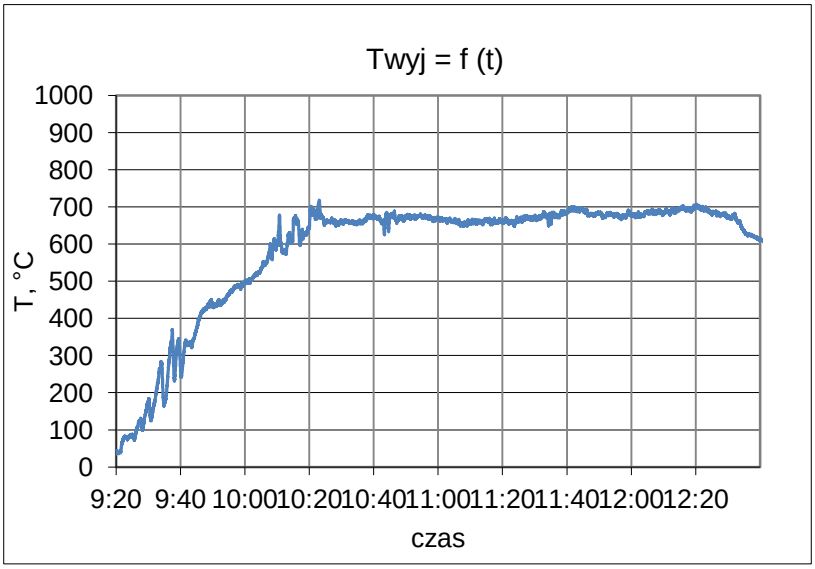
Rys.3. Schemat elektronicznej części układu pomiarowego
Fig.3. Electronic circuit of thermocouple tester

W ten sposób łatwo można było oszacować powtarzalność kolejnych pomiarów. Na rysunku 4 przedstawiono okno główne aplikacji - służące do zadawania określonych parametrów eksperymentu.

Prace przeprowadzone na dostępnym obiekcie miały wskazać na możliwość techniczną wyznaczenia wielkości elektromotorycznych. Na wyjściu analizowanej zgazowarki dostępne były dwa czujniki termoelektryczne.



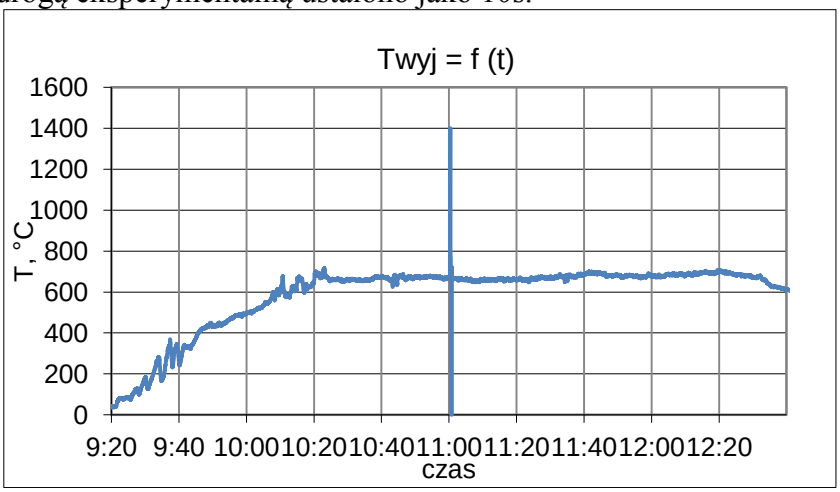
Rys.4. Okno aplikacji konfiguracyjnej
Fig.4. Main application window



Rys.5. Przebieg temperatury gazów wylotowych – rejestracja z czujnika nr 1
Fig.5. Changes of output gas temperature – measured by thermocouple no.1

Zarejestrowany został przebieg rozgrzewania reaktora. Przebieg mierzonej temperatury z pierwszego czujnika przedstawiony został na rysunku 5. Czujnik ten nie był poddawany testom.

Drugi czujnik mierzył temperaturę gazów wylotowych i jednocześnie był poddany pobudzeniu za pomocą prądu testowego. Różnica temperatur wskazywanych przez oba czujniki w trakcie ich normalnej pracy nie przekraczała 0,5°C. Sygnał z tego czujnika przedstawiony został na rysunku 6. Zauważalne impulsy były wynikiem dołączenia prądu testującego. Czas trwania impulsów, zarówno dla prądu zgodnego z polaryzacją normalną czujnika jak i prądu do niej przeciwnego, drogą eksperymentalną ustalono jako 10s.

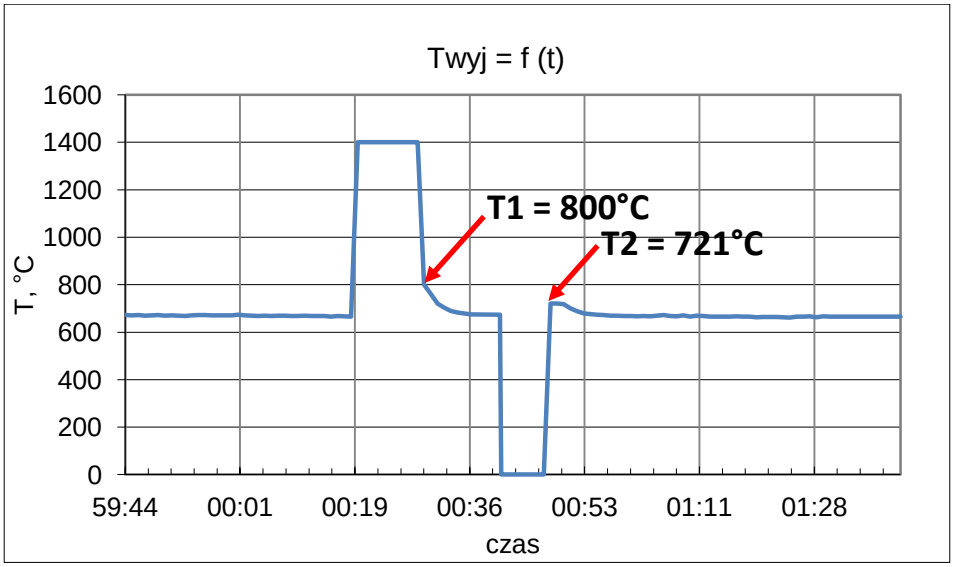


Rys.6. Przebieg temperatury gazów wylotowych – rejestracja z czujnika nr 2
Fig.6. Changes of output gas temperature – measured by thermocouple no.2

Wybrany fragment przebiegu obrazujący testowanie czujnika prądem o zmiennej polaryzacji przedstawiony został na rysunku 6. Napięcie konieczne do wymuszenia przepływu prądu obie strony było wielokrotnie większe od napięcia akceptowalnego przez wzmacniacz pomiarowy. Pojawienie się tego napięcia powodowało wejście wzmacniacza w obszar nasycenia (maksymalna mierzona wartość napięcia) bądź w obszar zatkania (wartość mierzonego napięcia równa 0).

Uwarunkowanie to stanowi pewien mankament proponowanej adaptacji metody, ponieważ co najmniej przez 10 sekund czasu trwania

impulsu testującego układ regulacji będzie otrzymywał niepoprawną informację o temperaturze.



Rys.7. Impulsy testujące – rejestracja z czujnika nr 2
Fig.7. Pulses of the testing current – measured by thermocouple no.2

Przedstawione na rysunku 7 przebiegi pozwalają na bezpośrednie określenie sił elektromotorycznych. W warunkach ustalonych odczyt napięcia czujnika wynosił 27,524mV (662 ± 1°C). Napięcie wyjściowe czujnika wyznaczone w chwili odłączenia prądu testującego (polaryzacja dodatnia) osiągnęło wartość 33,312mV co w przeliczeniu oznacza 800°C. Dla polaryzacji przeciwnej napięcie wyjściowe czujnika przyjęło wartość 30,041mV co pozwoliło na określenie temperatury równej 721°C.

Przedstawione wyniki stanowią potwierdzenie możliwości wyznaczenia siły elektromotorycznej czujnika termoelektrycznego w chwili odłączenia prądu testującego. Pojedyncze przebiegi przedstawiono zarówno w postaci siły elektromotorycznej jak i przeliczonej temperatury spoiny. Zaobserwowano istotne różnice w wielkości sił elektromotorycznych dla obu kierunków prądu testującego. Różnica sił elektromotorycznych stanowi pewną informację diagnostyczną potrzebną do wyznaczenia względnej zmiany współczynnika Seebecka, co wynika z zależności (11).

5. Algorytm diagnostyki stanu czujnika termoelektrycznego

Zgodnie z rozważaniami z rozdziału 3 procedura diagnostyki czujników w miejscu ich zamontowania powinna składać się z następujących elementów:
- pomiaru siły elektromotorycznej nowego czujnika w chwili jego montażu na obiekcie;
- wyznaczenia za pomocą dwóch wybranych wartości prądu testującego parametrów charakterystycznych czujnika oznaczonych jako a i b (opisane zależnościami (7) i (8));
- cyklicznego wyznaczania względnego odchylenia współczynnika Seebecka (zależność 11) i porównania z jego odchyleniem dopuszczalnym określonym dla danego monitorowanego procesu.

Tak zapisana procedura diagnostyczna wymaga archiwizacji kolejnych pomiarów odchylenia współczynnika Seebecka, co w większości zakładów przemysłowych jest standardową praktyką.

Zaproponowana metoda nosi zatem znamiona metody porównawczej, przy czym porównanie dotyczy jedynie wskazań tego samego czujnika. Zmiana współczynnika Seebecka określana jest względem współczynnika wyznaczonego na początku eksploatacji analizowanego czujnika termoelektrycznego.

6. Podsumowanie

Przedstawiona praca stanowi próbę praktycznej implementacji opracowanej przez Autorów metody diagnostyki czujników termoelektrycznych w miejscu (in-situ) zamontowania. Wskazana została możliwość zastosowania metody diagnostyki szczególnie w aplikacji, gdzie utrudniony jest dostęp do niepewnych czujników termoelektrycznych. Eksperymentalnie wyznaczone siły elektromotoryczne stanowią istotną informację diagnostyczną i mogą być wykorzystane w dalszym procesie analizy stanu monitorowanego czujnika. Wskazana metoda jest metodą porównawczą, gdzie odniesieniem jest stan tego samego czujnika, ale wyznaczony w chwili jego montażu (odniesienie następuje do wskazań czujnika nowego). Oprócz cech pozytywnych zauważyć należy, że w trakcie poddawania testom, monitorowany czujnik nie wskazuje właściwej temperatury. Fakt ten oznacza konieczność zmian algorytmów

kontrolujących proces zgazowania biomasy. Możliwym rozwiązaniem jest stosowanie czujników podwójnych - co i tak jest często praktykowane, lub też wyzwalanie testów w momencie, gdy zachodzący proces nosi znamiona ustabilizowanego.

Spis literatury

1. Broer K., Brown R. (2015). The role of char and tar in determining the gas-phase partitioning of nitrogen during biomass gasification. *Applied Energy, 158,* 474-483
2. Cao Y., You J., Wang R., Shi Y. (2016). Designing a Mixed Evaluating System for Green Manufacturing of Automotive Industry. *Problemy Ekorozwoju – Problems of Sustainable Development, 11(1),* 73-86.
3. Chen J., Yin W. (2015). Effect of reactions in small eddies on biomass gasification with eddy dissipation concept – Sub-grid scale reaction model. *Bioresource Technology, 211,* 93-100
4. Elliott, C. J., Greenen, A. et al. (2015). High temperature exposure of in-situ thermocouple fixed-point cells: stability with up to three months of continuous use. *METROLOGIA, Vol: 52,* 2, 267-271
5. Gao X., Zhang Y. (2016). Model development for biomass gasification in an entrained flow gasifier using intrinsic reaction rate submodel. *Energy Conversion and Management, 108,* 120-131
6. Liu H. (2015). Biofuel's Sustainable Development under the Trillema of energy, Environment and Economy. *Problemy Ekorozwoju – Problems of Sustainable Development 10 (1),* 55-59.
7. Lozbin V., Zyska T. (2008). Analiza możliwości stosowania efektów termoelektrycznych do badań termoogniw. *Przegląd Elektrotechniczny, 84,* nr 3, 255-258
8. Lozbin V., Zyska T. (2010). A laboratory stand used for determination of selected thermoelectric sensor parameters. *Przegląd Elektrotechniczny, nr 7,* 232-234
9. Pawłowski A. (2008). The role of social sciences and philosophy in shaping of the sustainable development concept. *Problemy Ekorozwoju – Problems of Sustainable Development, 3(1), 7*-11.
10. Pawłowski A. (2009). Theoretical Aspects of Sustainable Development Concept. *Rocznik Ochrona Środowiska 11,* 985-994.
11. Pawłowski A. (2013). Sustainable Development and Globalization. *Problemy Ekorozwoju – Problems of Sustainable Development, 8(2),* 5-16.
12. Skala Z., Ochrana L. (2002). *Możliwości gazyfikacji biomasy w ujęciu energetycznym.* Zeszyty Naukowe. Elektryka / Politechnika Opolska.

13. Sharma A. M., Kumar A. et al. (2014). Prediction of biomass-generated syngas using extents of major reactions in a continuous stirred-tank reactor. *Energy*, *72*, 222-232.
14. Sylvia J. I., Chandar S., Velusamy K. (2014). A novel method for in-situ estimation of time constant for core temperature monitoring thermocouples of operating reactors. *NUCLEAR ENGINEERING AND DESIGN, Vol.275* 154-162
15. Udo V., Pawłowski A. (2010). Human Progress Towards Equitable Sustainable Development: A Phiolosophical Exploration. *Problemy Ekorozwoju – Problems of Sustainable Development,* 5(1), *23-44.*
16. Wu K.T., Chein R.Y. (2015). Modeling of Biomass Gasification with Preheated Air at High Temperatures, Clean, Efficient and Affordable Energy for a Sustainable Future: The 7th International Conference on Applied Energy (ICAE2015). *Energy Procedia, August, 75,* 214-219.
17. Qin Y. Campen A. (2015). The influence of different chemical compositions in biomass on gasification tar formation. *Biomass and Bioenergy,* December, *83*, 77-84.
18. Zyska T. (2011). *In-situ method of diagnose of thermocouples, 7th International Conference New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation Zakopane, Poland, June 28 – July 1,* s. 139-139.
19. Żukowska G., Myszura M., Baran S., Wesołowska S., Pawłowska M., Dobrowolski Ł. (2016). Agriculture vs Alleviating the Climate Change. *Problemy Ekorozwoju – Problems of Sustainable Development, 11(2),* 67-74.

Diagnosis of the thermocouple in the process of gasification of biomass

Abstract

One of the methods of obtaining energy from renewable sources is the biomass gasification. For economic reasons, and taking into account the security aspects, it is important to ensure that the process is optimal. The gasification process can be optimized regarding the product energy, especially concentration of hydrocarbons and their derivatives or tar substrates, such optimization requires precise knowledge of temperatures in the gasification reactor.

The temperatures inside the reactor determine the speed and quality of gasification process and are one of the most important parameters for control and monitoring systems of gasifier operation. Thermocouples are most widely

used for temperature monitoring. That is the reason why it is important to acquire precise temperature readout regardless of aging processes.

The significance of accurate temperature determining has been demonstrated with the use of a simplified mathematical model of a reactor assuming ideal reagents mixing. The presented mass and energy balance equations have led to determine the temperature changes during the analyzed process. The final equation is a base for the optimization of the gasification process and contains quantity of measured temperature. The main problem is the accuracy of temperature measurement.

The authors have developed the in-situ method of diagnostics of thermocouples, that allows determination of the relative deviation of the sensor thermoelectric force during its operation. Besides characteristic parameters such as material properties the model includes the internal heat transfer, as well. The presented diagnostic method consists in determining the electromotive force of a newly installed sensor, and then determination of characteristic parameters using two selected values of testing current. During operation of the monitored sensor, periodic determination of the relative deviation of the Seebeck coefficient is required. This relative deviation should be compared to its permissible level, that is specified for the process being monitored.

The proposed method belongs to the class of comparative ones, where the comparison is related to the indications of the same sensor (the new one and in-service). Experimental verification of the presented method was carried out using gasifier with nominal thermal load of 50kW, fed with wood pellets. The temperature of synthesis gas was measured by the two sensors, the reference sensor and the second one, that was driven by pulses of a testing current. For both current directions the thermoelectric force has been determined. The difference of the obtained electromotive forces is diagnostic information, that is needed to calculate the relative change of the Seebeck coefficient.

The proposed solution allows diagnosing thermocouples located in confined areas. Moreover, additional benefit is the possibility of sensors diagnosis without stopping the process being monitored. It is important for both economic and technological reasons.

Słowa kluczowe:
zgazowarka, pomiar temperatury, diagnostyka
Keywords:
gasifier, temperature measurement, diagnostics

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 667–680

Analysis of Heavy Metals in Selected Particular Granulometric Fractions of Bottom Sediments

Małgorzata Wojtkowska, Magdalena Matula
Warsaw University of Technology,

1. Introduction

The nature of bottom sediments in watercourse depends on many factors including natural and anthropogenic factors (Report, 2013; Wojtkowska, 2011). The natural factors are: bottom and geochemical structure of soil, climatic condition, the dynamics of mixing and physico-chemical composition of water. The anthropogenic factors include: land use planning in areas adjacent to the water, their development and water inflow. Heavy metals are widespread in the environment from natural and anthropogenic sources. They get to all components of biosphere and are deposited there in various forms (Wojtkowska, 2011; 2013). One of the major problems that cause the heavy metals with respect to their effects on aquatic organisms is that they are non-biodegraded and toxic (Tokalioglu et al., 2002; Yuan et al., 2004). Therefore, they are among the most frequently monitored micropollutants, and reliable techniques have been established for their extraction. Studies of aquatic environment of rivers are essential due to the high probability of heavy metals getting to the rivers (Milenkovic, 2005). There is a dynamic interchange in water stream between dissolved forms and bottom sediments. Heavy metals are capable to deposit in bottom sediments as well as become mobile and move along with water. This process depends on the nature of environmental conditions. Therefore, sudden change of the water ingredients concentration can cause release of heavy metals and their rapid transportation for long distance from their origin.

The important and frequently studied factor is the size of grains of bottom sediments due to interdependence of the surface of grains and their ability to temporarily immobilize. The kind of immobilization on surface of grains and sorption ability can be evaluated from the size of the grains (Frankowski et al., 2008; Ying et al., 2006). Therefore, many researchers suggest that the grains of smaller size contain more heavy metals then thicker ones. It can be justified by bigger surface relative to the volume (Salomons 1984, Martincic 1990). Other researches did not confirm this theory, e.g. in Singh (2006) report it was proved that bigger grains of bottom sediments contain similar or even higher amount of heavy metals.

Grain size analysis of bottom sediment can expand knowledge about accumulation of heavy metals relative to the size of grains. Various analytical procedures are used in research, making it impossible to compare results of heavy metal content in relation to grain size. Polish procedure (ISO 11466) assumes the analysis of heavy metals in fraction 0,15 mm from dry sieving method (Bojakowska et al. 2006). In Germany legislation LAWA it is assumed that heavy metal should be measured in grains of 0,02 mm in size by means of wet sieving method (Irmer 1997). Takalioglu et al. (2000) Singh et al. (2006) and Cuong and Obbard (2006) measured heavy metals in fraction <0,063 mm. In research of Adamiec and Helios-Rybicka (2002) and Helios Rybicka et al. (2005) wet analysis of fraction <0,02 mm was used.

The main purposes of this the paper was measuring of the amount of heavy metals in bottom sediment in Utrata river and defining the relationship between selected the grain size fractions and accumulation of heavy metals in bottom sediment.

2. Materials and Methods

The research concerned bottom sediment from Utrata river located in Masovian Voivodeship (Poland). The part of the river which is under consideration is situated in Pruszków town, the part of Warsaw agglomeration. The river Utrata is 78,2 km long and its source is located on north slope of Wysoczyzna Rawska south to towns Kaleń and Żelachów with estuary in Sochaczew (Public Information Bulletin, District Pruszków). Utrata river is right tributary of the river Bzura. Nearby Utrata river the areas are used mainly for forestry and agriculture

(Wojtkowska 2013). The localization of the places from where samples were taken is shown in figure 1.

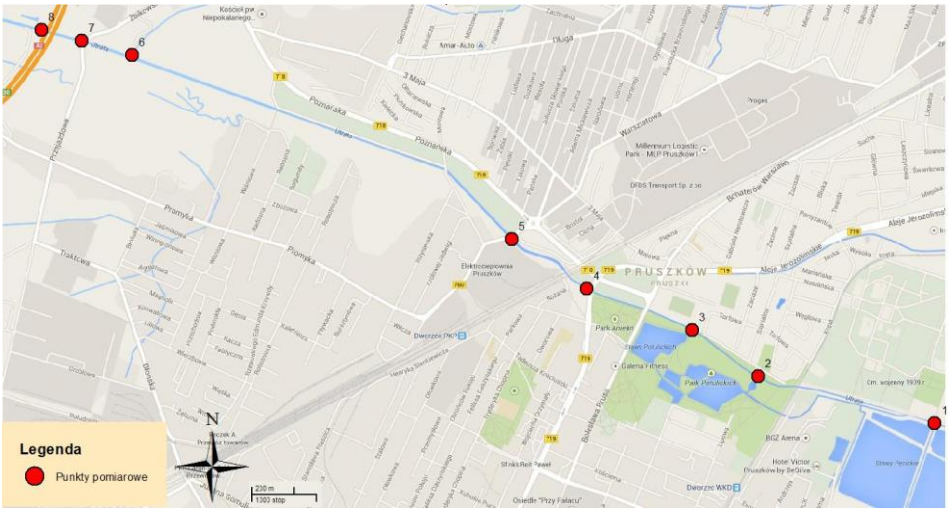


Fig. 1. Location of sampling points on Utrata river
Rys. 1 Lokalizacja punktów pomiarowych rzeki Utraty

The places were chosen due to potentially influential objects which are located nearby the river. The bottom sediments were collected to plastic containers from the surface layer from 0 to 5 cm by the sampler Kajak KC Denmark Research Equipment (Denmark). Then the samples were taken to laboratory and dried in 20°C. The grain size distribution was measured in air-dry samples. Analysis were made using the dry sieving method ([Dı´az-Zorita et al., 2007) with nine sieves of mesh sizes: 1; 0,71; 0,5; 0,355; 0,25; 0,18; 0,125; 0,09 and 0,063 mm. Each fraction was weighed and specified according to its share in the total sample.

Six grain size fractions for measuring content of heavy metals were chosen: 0,5, 0,25, 0,125, 0,09, 0,063 i < 0,063 mm. In these six fractions the content of heavy metals: zinc, copper, lead, nickel and cadmium were measured. From each of the selected fractions 1 g air-dry sediment to extraction with a water solution of an concentrated nitric acid and hydrochloric acid (3 HNO_3 65% :1 $HClO_4$ 60%) was weighed. After extraction, samples were filtered into volumetric flasks. In prepared samples heavy metals were analyzed using atomic absorption spectrometry

with flame atomization (F-AAS). Curves set for a series of pre-prepared standard solutions were used. The burner 100 mm wide was used, powered with a mixture of air and medical acetylene. The temperature of flame was from 2100 to 2300°C. The hollow cathode lamps manufactured by Philips was used as the source of the radiation. The spectrophotometer was operated by program - Unicam Atomic Absorption- Data Station ver. 1.7 by Unicam. The detection limits for individual metals (calculated for the dry weight of the sediments) were: cadmium - 0.005 mgCd/g, copper- 0.03 mgCu /g, lead -0.005 mgPb/g, zinc - 0.01 mgZn/ g, nickel - 0,005mgNi/g. The Measurement accuracy was determined by reference sediments S-Mess3. The level of recovery of each of metals from reference sediments fluctuated between 92 ÷ 111%.

3. Results and discussion

In this study the grain size distribution in samples collected from 8 locations selected from Utrata river (Fig. 1) was defined. The results can be useful in determining the composition of the bottom sediments and therefore their properties. 10 fractions were selected from the collected samples, including: mesh over fraction (skeleton), of the diameter greater than 1 mm and mesh under fraction, of the diameter smaller then 0,063 mm.

According to Polish standard (PN-EN ISO 14668-2 2006) the bottom sediments were classified as sand. Each of the samples had similar gain size composition. Middle sand dominated in most of the samples. The most pronounced differences were found between the contents of the thickest and the thinner fraction in samples. Their percentage was strongly varied and did not present any specified trend.

Analysis of separated fractions showed that the strongest relationship concerns samples 1, 2 and 5, 6. Medium sand was dominating in these samples. Grain size distribution in sample 3 was significantly different from the others. The skeleton fraction was the 43% share of the sample number 3. According to mechanical composition of soil and sediment (PN-EN ISO 14688-1, 2006) stones, gravel, coarse, gravel medium, fine gravel and coarse sand belong to this fraction.

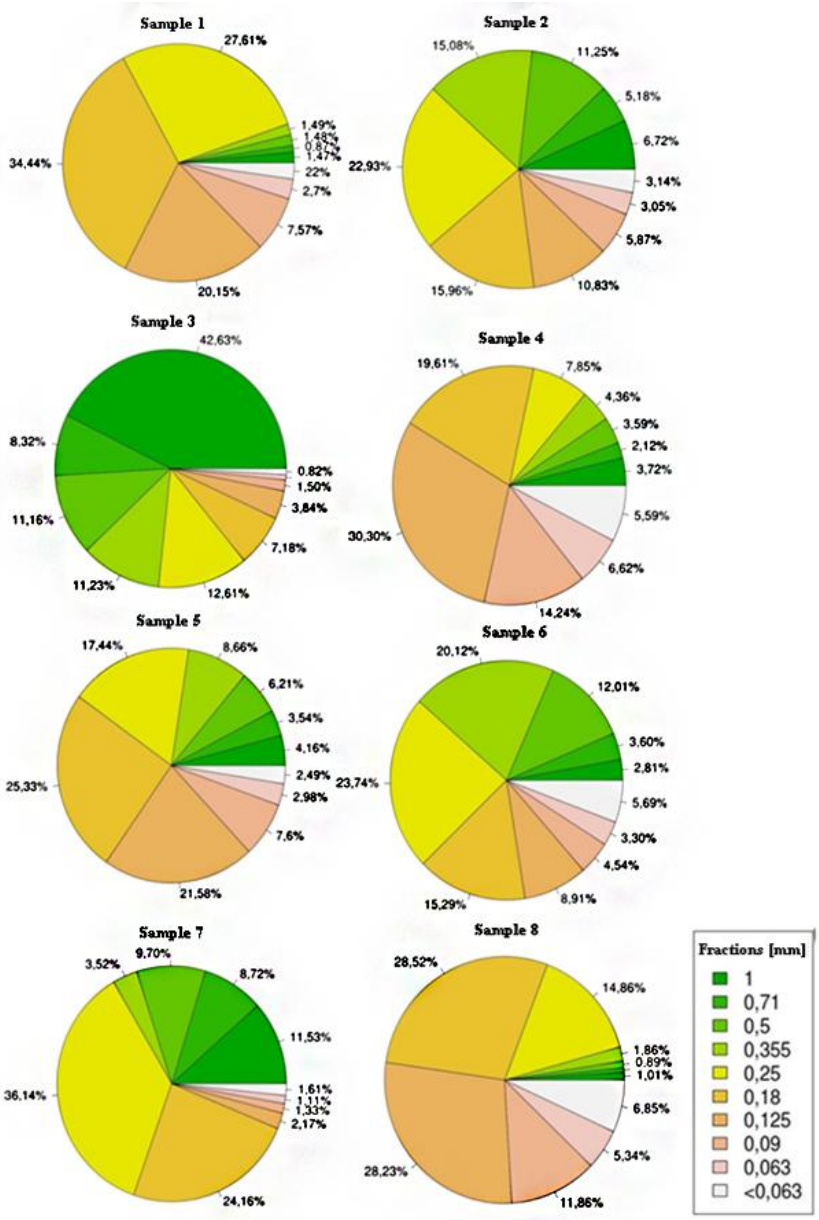


Fig. 2. Percentage distribution of granulometric fractions in samples 1 to 8
Rys. 2 Rozkład procentowy frakcji granulometrycznych w próbkach 1-8

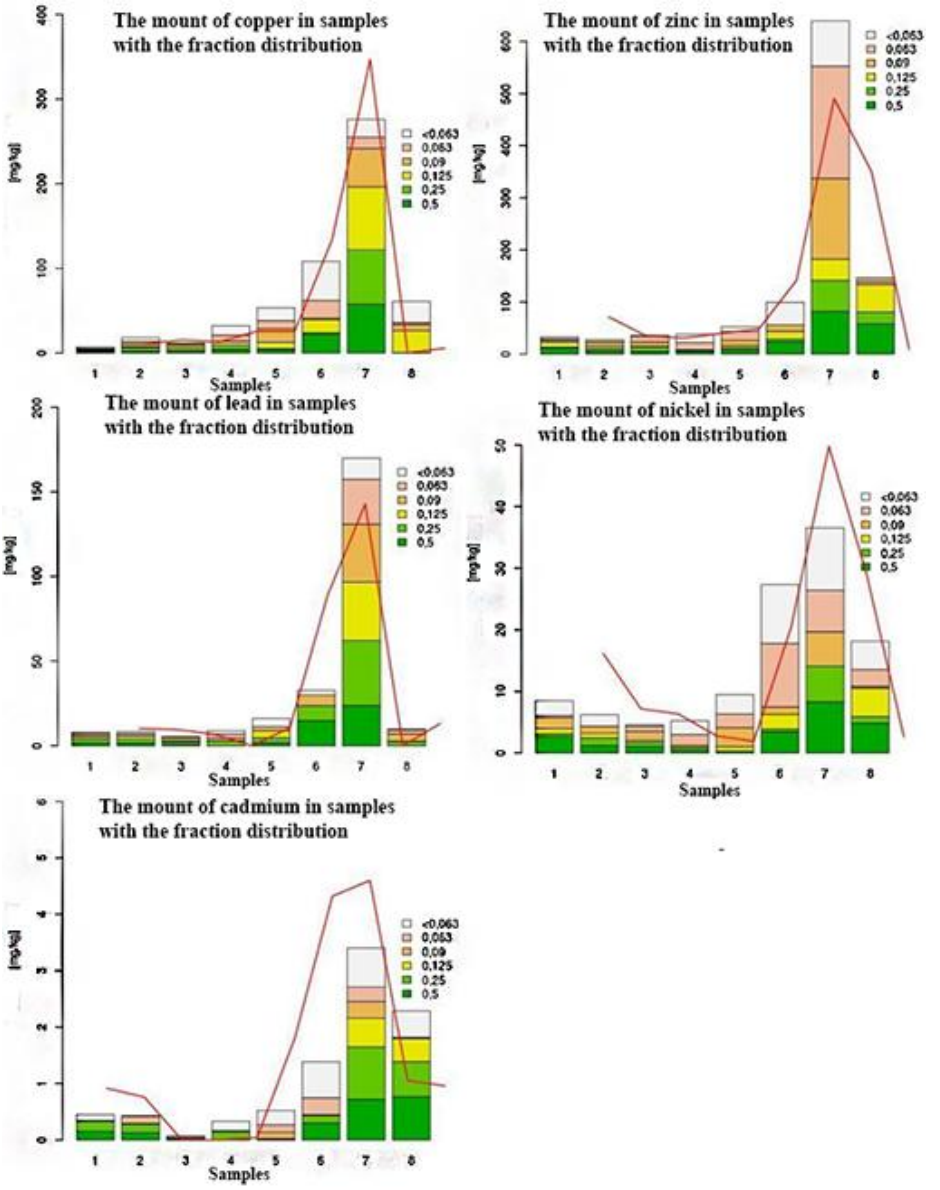


Fig. 3. The content of heavy metals in samples with fraction distribution and trend line

Rys.3 Zawartość metali w poszczególnych próbkach z uwzględnieniem podziału na frakcje granulometryczne wraz z linią trendu

The sample number 4 was dominated by the smaller fraction including fine sand (more than half of the sample). In this sample the amount of the dust was also significant. The sample number 7 was far different from the others. The 60% of this sample consisted of fractions 0,25 mm and 0,18 mm. According to the diameter of grains, this fractions can be classified as middle sand, therefore this bottom sediment is similar to the samples number 1, 2, 5 and 6. Sample number 8 was dominated by the thinner fractions like fine sand and dust. A large amount of fractions 0,125 mm and 0,18 mm were also found in these sediments, which is similar to the fraction's distribution in sample number 7.

The measured amounts of heavy metals in fractions were shown in Figure 3. The greatest content of heavy metals was found in samples from locations numbered 6, 7 and 8. The results do not provide clear trend to connect metals with grain size fractions. The study shows that the contribution of copper, nickel and cadmium in the smallest fraction (dust, < 0,063 mm) was significant, which confirms the thesis presented in other studies (Zhu et al., 2006, Zou et al., 2007, Frankowski et al., 2005).

A large amount of zinc and lead was found in the thinnest fraction in sample number 7. Simultaneously, this sample was strongly contaminated with these metals. For the samples numbered from 4 to 7 the contribution of nickel and lead was observed in the smallest fraction, in contrast to sample number 8, which has lower content. Results show a substantial irregularity in contribution of heavy metals in each of grain size fraction, with the lowest content of nickel in the fraction 0,25 mm, lead in fraction 0,125 mm in samples numbered 1 and 5 and fraction < 0,063 mm in samples numbered from 6 to 8, copper in fraction 0,125 mm in samples numbered 1 and 6 and in fraction 0,063 mm in samples numbered 7 and 8, cadmium in fraction 0,09 mm in all samples. The contribution of metals in the most contaminated sample (number 7) was fairly steady for each of grain size fractions.

Obtained results show significant volatility of heavy metals association with grain size fractions (Ducaroir and Lamy, 1995, Zou et al. 2007). For the analyzed metals there was found slight contribution of all fractions with the domination of one faction in samples. The dominant fractions were for four heavy metals:

- Cd – 0,063 i < 0,063
- Cu -< 0,063
- Ni – 0,063 i < 0,063
- Zn – mostly smaller fractions < 0,09 mm.

From all heavy metals only nickel did not present any specific trend to accumulate in one fraction. This metal was most strongly associated with another fraction in each sample.

Figure 3 also specifies the trend line which shows arrangement of differences between the contents of heavy metals in each of the samples. The conclusion which comes from trend line is that all of heavy metals tend to have equal specifications of changes in the contents of heavy metals between samples. The lowest concentration of heavy metals occurred in the group of first few samples. For the samples numbered from 4 to 7 there can be seen the trend of increasing concentrations of metals, with a significant decrease observed in the sample number 8. The strong correlation occurred for nickel, lead and cadmium. These metals reached the lowest concentration in sample number 3.

The amounts of heavy metals in all samples were converted into percentage share in each sample due to the differences between amounts of metals in samples, especially for their high content in samples number 6, 7, 8. The content of heavy metal in each of the samples after the conversion was easy to compare and to look into for trends to accumulate metals in fraction.

The synthetic groups were created for comparison of metal's content in samples. Splitting of the fractions into the groups was based on positive correlation between adjacent granulometric fractions. Subsequently the pairs of fractions were added sequentially to each other and then the results were averaged. In the next step values were again recalculated to the percentage share. Thus three imaginary groups of fraction were created:

- Fractions 0,5 and 0,25 mm - the coarse fraction group
- Fractions 0,125 and 0,09 mm - the middle fraction group
- Fractions 0,063 mm and under mesh (<0,063mm) – thin fraction group

Obtained results are shown in figure 4. These graphs present changes between the content of heavy metals in groups. The clearly visible domination of one, specific group occurs only for cadmium and nickel. In most of the samples copper was accumulated in thin fraction group

(except for samples number 3 and 7). In sample 3 the copper content was the lowest unlike in sample number 7, where the highest amount of copper was found. The highest contribution in thin fraction also concern zinc but in this case the smaller amount was found in sample 1, 2 and 8. The amount of zinc in middle fraction group was similar in each sample. For other metals there were not clear differences in the accumulation of metals in considered fractions.

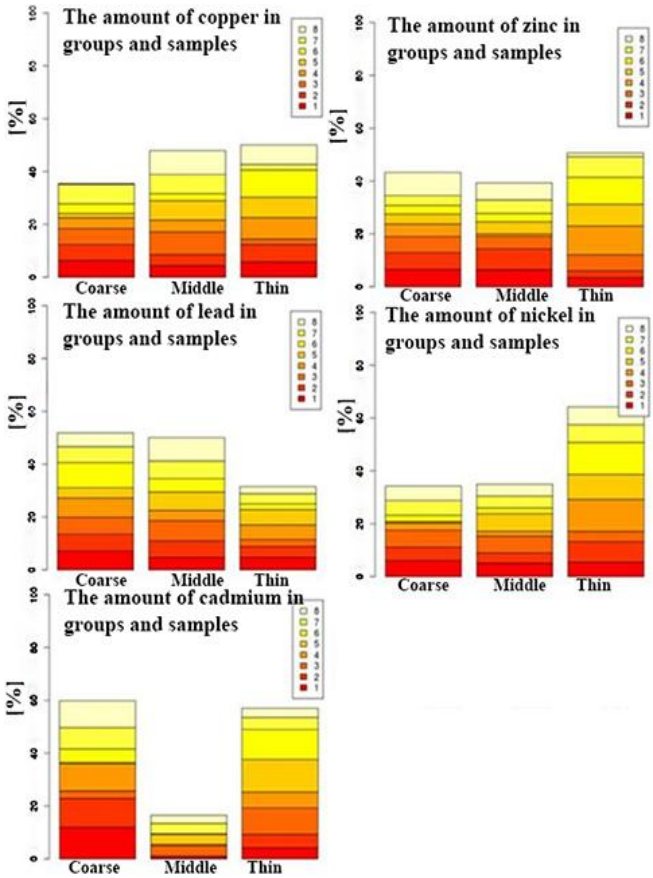


Fig. 4. The content of heavy metals in groups with samples distribution
Rys.4 Zawartość metali w poszczególnych grupach z uwzględnieniem podziału na próbki

The amount of lead was the lowest in thin fraction group and its percentage share in other groups between each of the samples was similar. In a case of nickel the opposite trend was observed - the thin fraction dominated and other two fractions showed similar percentage share of nickel in samples. The lowest accumulation was observed in middle fraction in case of cadmium. In the other two groups the amount of cadmium was similar between groups and between each of samples.

Obtained results showed relevant contamination with heavy metals of bottom sediments of the Utrata river. They also showed an increasing tendency of the raise of heavy metals contents alongside the stream of the river. These facts are associated with usage of the areas adjacent to the river. The samples from 4 to 7 were taken from the industrial areas. Nearby, where sample number 7 was taken, there is a landfill for non-industrial waste.

For the purpose of the bottom sediments monitoring in Poland the Polish Geological Institute developed the first classification of river and lake bottom sediments (Bojakowska I. and Sokołowska G, 1998). The aim of this classification is to divide the bottom sediments into three contamination groups. The boundaries of group, which are describing these classes, are abnormal concentration of each of metal compared to their geochemical background.

Three classes of contamination are distinguished in the implemented classification:

I class - low polluted bottom sediments, the concentrations of heavy metals are 2 to 5 times higher than geochemical background (depending on mobility and toxicity of metal)

II class - moderately polluted bottom sediments, concentrations of heavy metals are 10 to 20 times higher than geochemical background

III class - polluted bottom sediments, concentrations of heavy metals are 20 to 100 times higher than geochemical background

According to the proposed classification only sediments in samples 1, 2, 3 can be included in the first class. The rest of the sediments have an increased contents of heavy metals, even 20 times higher, which classifies them in the second class. The sample number 7 because of its copper contamination is classified in the third class. Tested sediments have a high content of cadmium in samples 1, 6, 7 and 8, lead in samples 6, 7 and 8 and zinc in samples 7 and 8.

4. Conclusion

The anlysis grain size of sediments by dry sieving method has revealed high proportions of nine sieves of mesh sizes. This study proved that it is not possible to assess unambiguously which granulometric fractions have the strongest association with heavy metals deposited in water reservoirs. The level of heavy metals association depends on the chemical properties of each metal. The dominant fractions were for: Cd – 0,063 and < 0,063, Cu -< 0,063, Ni – 0,063 and < 0,063 and Zn mostly smaller fractions < 0,09 mm. Also, the chemical composition of bottom sediments can be responsible for the influence on level of association. Hence, in the granulometric analysis of river sediments by dry method it may be crucial to determine heavy metals not only in the finest grain-size fraction, but also in the larger fraction. For more specific description of this phenomenon further research has to be conducted, including type of minerals present in the individual fractions and their affinity with metals.

References

1. Adamiec, E. and Helios-Rybicka, E. (2002). Distribution of pollutants in the Odra River system, part V. Assessment of total and mobile heavy metals content in the suspended matter and sediments of the Odra River system and recommendation for river chemical monitoring. *Polish J of Environ Stud. 11:(6),* 669-673
2. Bojakowska I, and Sokołowska G. (1998). Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych. *Geological Survey, 46*,1.
3. Bojakowska I, Gliwicz T, Małecka K. (2006). *Results of geochemical analysis of bottom sediments in Poland (2003 – 2005)*. The Library of Environment Monitoring. (in Polish) Warsaw: Natural Environment Protection Inspectorate.
4. Cuong D, and Obbard J. (2006). Metal speciation in coastal marine sediments from Singapore using a modified BCR-sequential extraction procedure. *Appl Geochem. 21,* 1335-1346. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2006.05.001.
5. Dı´az-Zorita M, Grove J.H, Perfect E. (2007). Sieving duration and sieve loading impacts on dry soil fragment size distributions. *Soil & Tillage Research. 94, 15–20.*

6. Ducaroir, J, and Lamy, I. (1995). Evidence of trace-metal association with soil organicmatter using particle-size fractionation after physical dispersion treatment. *Analyst. 120,* 741-745.
7. Frankowski, M., Zioła, A., Siepak, M., Siepak, J. (2008). Analysis of Heavy Metals in Particular Granulometric Fractions of Bottom Sediments in the Mała Wełna River (Poland). *Polish J of Environ Stud. 17(3),* 343-350.
8. Frankowski, M., Zioła, A., Sobczynski, T. (2005). The Effect of Grain Size Structure on the Content of Heavy Metals in Alluvial Sediments of the Odra River. *Polish J. of Environ Stud 14*, 81-86.
9. Helios-Rybicka, E., Adamiec, E., Aleksander-Kwaterczak, U. (2005). Distribution of trace metals in the Odra River system: Water-suspended matter-sediments. *Limnologica, 35*, 185-198.
10. Irmer, U. (1997). *Bedeutung Von Hintergrundwerten für Qualitätsanforderung an Ober –flächenwässern.* IKSE-Workshop: Bewertung der Ergebnisse aus der Elbeschadstofforschung. Geesthacht.
11. LAWA – Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser. (1998). *Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundes-Republik Deutschland – chemische Gewässergüteklassifikation, Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer*. Band 2: Berlin 10
12. Martincic, D., Kwokal, Z., Branica, M. (1990). Distribution of zinc, lead, cadmium and copper between different size fractions of sediments I. The Limski Kanal (North Adriatic Sea). *Sci Total Environ. 95*, 201–215.
13. Milenkovic, N., Damjanovic, M., Ristic, M. (2005). Study of Heavy Metal Pollution in Sediments from the Iron Gate (Danube River), Serbia and Montenegro. *Polish J of Environ Stud. 14(6),* 781-787.
14. Population and Communities: Sinclair Knight Merz. Report, Characterising the relationship between water quality and water quantity, August 2013, Australian Government, Department of Sustainability, Environment, Water.
15. Singh, K., Mohan, D., Singh, V., Malik, A. (2005). Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments—a tributary of the Ganges. *India. J of Hydrology, 312*: 14-27.
16. Solomons, W., and Ferstner, V. (1984). *Metals in the Hydrocycle.* Berlin: Springer Verlag.
17. Tokalioğlu, S, Kartal, S, Elçi, L. (2000). Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. *Anal Chem Acta, 413*, 33-40.

18. Wojtkowska, M. (2011). Content of selected heavy metals in water and riverbed sediments of the Utrata river. *Environ Prot Engin, 3(37),* 55-62.
19. Wojtkowska, M. (2013). Migration and Forms of Metals in Bottom Sediments of Czerniakowskie Lake. *Bull Environ Contam Toxicol., 90(2),*165–169 doi:10.1007/s00128-012-0881-7.
20. Wojtkowska, M. (2013). *Rola specjacji w ocenie mobilności metali ciężkich w płynących wodach powierzchniowych*, Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej.
21. Ying Z, Xiaodong Z, Suping F, Houquan T. (2006). The effect of grain size on the Cu, Pb, Ni, Cd speciation and distribution in sediments: a case study of Dongping Lake. China. *Environ Geol. 50,*753-759.
22. Yuan, C, Shi, J, He, B, Liu, J, Liang, L, Jiang, G. (2004). *Speciation of heavy metals in marine sediments from the East Cina Sea by ICP-MS with sequential extraction.* Environ. Intern. 30:769-783.
23. Zhu Y, Zou X, Feng S, Tang H. (2006). The effect of grain size on the Cu, Pb, Ni, Cd speciation and distribution in sediments: a case study of Dongping Lake, China. *Environ. Geol. 50,* 753-759.
24. Zou X, Yuan T, Zhu Y, Zhang X, Feng S, Shen Z, Wang W. (2007). Heterogeneous distribution of copper in different grain size and density fractions of contaminated surface sediment from Nansi Lake (China). *Environ. Geol. 51(5),* 813-820.

Analiza metali ciężkich w wybranych frakcjach granulometrycznych osadów dennych rzeki Utraty

Abstract

The paper presents the grain size characteristics and concentrations of trace metals in bottom sediments taken from Utrata river (Poland). The samples from eight research positions were collected and analyzed for heavy metals (Ni, Cu, Cd and Pb) content and the size of grains. From those samples 10 various fraction sizes were selected, including mesh-over fraction and mesh-under fraction. The samples had similar amounts of granulometric fractions, in which the middle sand dominated. The biggest differences of the content of fractions were found between the thinnest and the thickest fraction. The volatility of heavy metal concentration in bottom sediments was significant. The highest value was found in the positions situated in the end of researched part of river. In obtained results differences between the contents of heavy metals in analyzed

fractions can be found. The lowest concentrations of nickel was found in the fraction 0.25 mm, lead and copper in the fraction 0.125 mm, zinc in the fraction 0.063 mm and cadmium in the fraction 0.09 mm. The groups were created for comparison of metal's content in samples. They were based on positive correlation between the amounts of metals in granulometric fractions. The variability of metals amounts is clear visible only in the case of Cd, and Ni. Zn. Cu and Pb were cumulated predominantly in thinner fractions. According to the classification of bottom sediments (three classes of purity) only sediments from first three research positions can be qualified to first class of purity.

Słowa kluczowe: frakcje granulometryczne, metale śladowe, osady denne
Key words: granulometric fractions, heavy metals, bottom sediments

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 681–694

Dynamika ekstrakcji Zn, Cu, Ni, Pb i Cd z przemysłowych i komunalnych osadów ściekowych przy zastosowaniu roztworów EDTA i kwasu cytrynowego

Beata Karwowska
Politechnika Częstochowska

1. Wstęp

Obecność metali ciężkich w środowisku, ze względu na ich toksyczność, skupia na sobie zainteresowanie badaczy. Ich pochodzenie może być zarówno naturalne, jak i wynikać z antropogenicznej działalności człowieka. Osady generowane podczas oczyszczania ścieków bytowo – gospodarczych oraz wielu procesów przemysłowych mogą zawierać znaczne zawartości substancji niepożądanych dla środowiska. Zagospodarowanie zawierających metale ciężkie osadów ściekowych może być problematyczne, ponieważ w przeciwieństwie do zanieczyszczeń organicznych, metale nie ulegają degradacji, a wręcz są kumulowane w organizmach żywych (Dacera i in. 2009, Nair i in. 2008). Wspomniane pierwiastki są szkodliwe dla ludzi, zwierząt i roślin. Ich akumulacja w organizmach roślinnych może prowadzić do zahamowania wzrostu, a spożywanie roślin przez zwierzęta powoduje wprowadzenie metali ciężkich do łańcucha pokarmowego, a w efekcie tego wzrost ich zawartości w organizmie człowieka (Udom i in. 2004).

Z innego punktu widzenia osady ściekowe zwykle zawierają znaczne ilości cennych substancji nawozowych (związki azotu i fosforu) i materii organicznej, przez co wydają się idealnymi materiałami do zastosowań przyrodniczych poprawiającymi właściwości gleby (Bertoncini i in. 2008). Zagrożenie spowodowane obecnością metali ciężkich jest wówczas jednym z ważniejszych ograniczeń do takiego wykorzystania. Rozwiązaniem w takim przypadku mogłoby być usunięcie pierwiastków niebezpiecznych

(Hanay i in. 2009). Istnieje wiele metod usuwania metali ciężkich ze stałej matrycy osadów. Stosowane są procesy bioługowania metali (Babel & Dacera 2006, Pathak i in. 2009), wykorzystujące metabolizm mikroorganizmów utleniających żelazo i siarkę. Są one oceniane jako efektywne i niekosztowne metody zmniejszania zawartości metali w osadach (Wong & Gu 2004). Istnie również wiele doniesień na temat zastosowania chemicznej ekstrakcji metali przy zastosowaniu zarówno substancji nieorganicznych jaki i organicznych. Wśród związków nieorganicznych wymieniane są kwasy mineralne, takie jak solny czy azotowy (Gheju i in. 2011). Popularne są również kwasy organiczne, które umożliwiają prowadzenie procesu ekstrakcji w środowisku umiarkowanie kwaśnym i dodatkowo są łatwo biodegradowalne w środowisku (Veeken & Hamelers 1999).

Coraz większym zainteresowaniem cieszy się stosowanie związków chelatujących do ekstrakcji metali ciężkich z osadów ściekowych. Substancje takie, a wśród nich EDTA i kwas cytrynowy, mają wiele ciekawych właściwości wpływających na ich przydatność (Di Palma & Mecozzi 2007, Nair i in. 2008). Charakteryzują się one znacznym powinowactwem w stosunku do metali ciężkich i efektywnością kompleksowania, a w trakcie procesu ekstrakcji zachowują dużą stabilność. Autorzy prac podają, że efektywność usuwania metali ciężkich z osadów przy użyciu związków kompleksujących osiąga poziom 60 – 90% (Nair i in. 2008, Polettinii in. 2006, Polettini i in. 2007).

Prezentowane prace często opisują procesy ekstrakcji metali ciężkich w zależności od stężenia stosowanych ekstrahentów. Znacznie mniej jest doniesień na temat zmian ilości wymywanych metali następujących w różnych przedziałach czasowych. Celem przeprowadzonych badań było określenie optymalnego czasu prowadzenia ekstrakcji wybranych metali ciężkich (Zn, Cu, Cd, Ni, Pb) z zanieczyszczonych przemysłowych i komunalnych osadów ściekowych przy użyciu EDTA i kwasu cytrynowego oraz określenie zmian stężeń poszczególnych metali w cieczach po ekstrakcji w zależności od czasu prowadzenia procesu. Podjęto również próbę porównania efektywności stosowanych ekstrahentów.

2. Materiał i metodyka badań

W badaniach wykorzystano dwa rodzaje osadów. Osady z oczyszczalni ścieków przemysłowych zakładu metalurgicznego pobra-

no z pras filtracyjnych. Osady te wysuszono w warunkach laboratoryjnych, rozdrobniono w moździerzu. Wykorzystane w badaniach osady z mechaniczno – biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych miały postać wysuszonego granulatu, które w laboratorium wstępnie rozdrobniono w młynku, a następnie w moździerzu. Oba rodzaje osadów wysuszono do stałej masy w suszarce w temperaturze 105°C i ostatecznie przesiano przez sito o średnicy oczek 0,4 mm. Do momentu wykonania analiz osady przechowywano w lodówce, w szczelnie zamkniętych pojemnikach plastikowych.

W analizowanych osadach ściekowych oznaczono podstawowe parametry takie jak: pH (metodą potencjometryczną w wyciągu wodnym), uwodnienie, sucha pozostałość, pozostałość i straty po prażeniu (bezpośrednią metodą wagową) zgodnie ze standardowo przyjętymi procedurami (Clesceri i in. 1998, Hermanowicz i in. 1999).

Oznaczono również całkowitą zawartość wybranych metali (cynk, miedź, kadm, nikiel i ołów) po mineralizacji mieszaniną stężonych kwasów mineralnych: HNO_3 i HCl (w stosunku objętościowym 1:3).

W celu określenia efektywności EDTA (sól dwusodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego) i kwasu cytrynowego w usuwaniu metali, osady przemysłowe i komunalne poddano ekstrakcji za pomocą roztworów wodnych EDTA i kwasu cytrynowego o stężeniu 0.1M. Próby osadów o masie 5g poddano wymywaniu z użyciem 50 cm^3 roztworów ekstrahentów w ciągu 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 8.0, 12,0 i 24,0 godzin. Po zakończeniu wytrząsania zawiesiny przesączono, a uzyskany ekstrakt poddano analizie zawartości metali.

Stężenie metali w roztworach po procesach ekstrakcji oraz w cieczach po mineralizacji oznaczano metodą ASA przy użyciu spektrometru novAA 400 Analytik Jena.

3. Omówienie i dyskusja wyników

3.1. Charakterystyka analizowanych osadów ściekowych

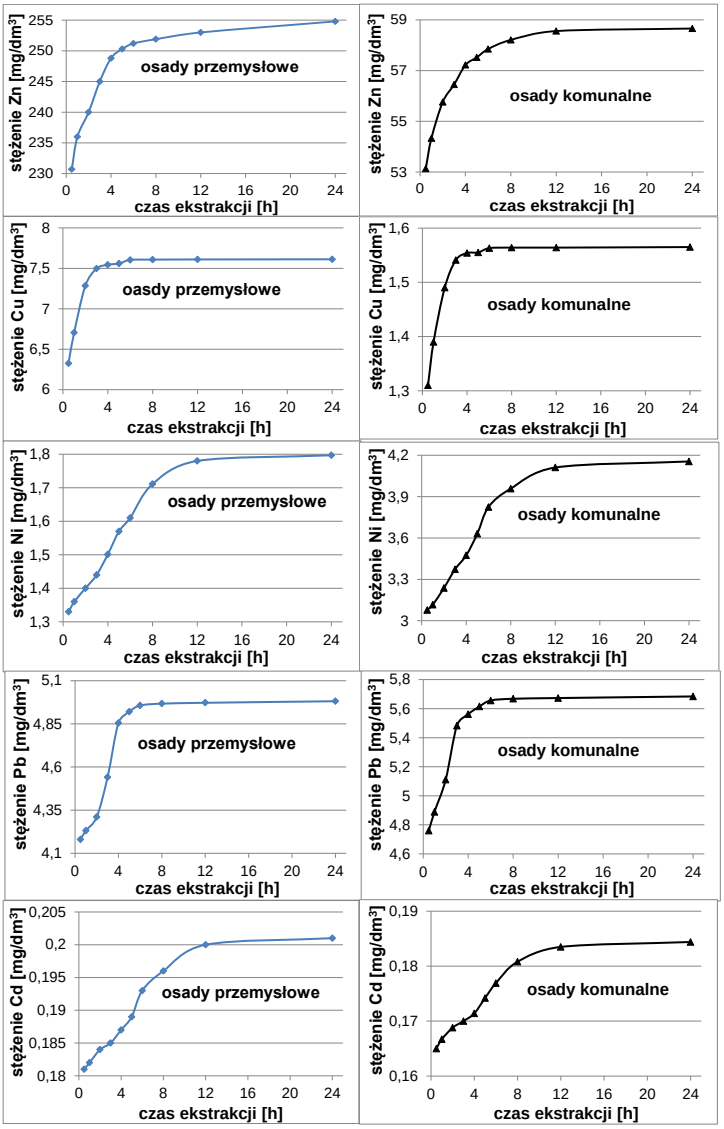
Wybrane właściwości osadów wykorzystanych w badaniach przedstawiono w tabeli 1. Wykorzystane do badań osady charakteryzowały się różnymi właściwościami. Osady przemysłowe miały znaczną wilgotność wynoszącą 54% oraz nieorganiczny charakter: straty po prażeniu odpowiadające zawartości materii organicznej oznaczono na po-

ziomie 36.1 g/kg s.m.o. Z kolei osady komunalne miały znacznie mniejsze uwodnienie: 5.7% i zawierały istotnie więcej substancji organicznych. Straty po prażeniu wynosiły 385.3 g/kg s.m.o.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne badanych osadów ściekowych
Table 1. Physicochemical characteristics of the analyzed sewage sludge

Parametr		Jednostka	Wartość	
			osady przemysłowe	osady komunalne
pH		-	9.1	7.3
uwodnienie		%	54.0	5.7
sucha pozostałość		g/kg	460.9	942.4
pozostałość po prażeniu		g/kg	424.8	557.1
straty po prażeniu		g/kg	36.1	385.3
całkowita zawartość po mineralizacji wodą królewską	Zn	mg/kg s.m.o.	3665.0	2229.5
	Cu	mg/kg s.m.o.	112.5	264.1
	Ni	mg/kg s.m.o.	85.0	104.4
	Cd	mg/kg s.m.o.	3.2	7.1
	Pb	mg/kg s.m.o.	120.3	113.0

Całkowita zawartość metali ciężkich w obu badanych osadach była znaczna, większa w osadach przemysłowych niż komunalnych. Zawartość metali w osadach przemysłowych układała się w następującej kolejności: Zn>Pb>Cu>Ni>Cd, a w komunalnych: Zn>Cu>Pb>Ni>Cd. Oba analizowane typy osadów zawierały najwięcej cynku: 3665.0 i 2229.5 mg/kg s.m.o. odpowiednio dla osadów przemysłowych i komunalnych, znacznie mniej miedzi: 112.5 i 264.1 mg/kg s.m.o., ołowiu: 120.3 i 113.0 oraz niklu: 85.0 i 104.4 mg/kg s.m.o. Zawartość kadmu w badanych osadach była najmniejsza spośród wszystkich oznaczanych metali i wynosiła: 3.2 w osadach przemysłowych i 7.1 mg/kg s.m.o. w komunalnych.



Rys. 1. Stężenia metali w cieczach po ekstrakcji z osadów przemysłowych i komunalnych za pomocą 0.1M roztworu EDTA w zależności od czasu procesu
Fig. 1. Concentration of metals in liquids after extraction from industrial and municipal sewage sludge with 0.1M EDTA solution versus time of process

3.2. Usuwanie metali z osadów przy użyciu EDTA

Oznaczone zawartości poszczególnych metali w cieczach uzyskanych w wyniku wytrząsania osadów ściekowych z roztworem EDTA przedstawiono na rysunku 1.

Najwyższe stężenia, zarówno w ekstraktach uzyskanych z osadów przemysłowych jak i komunalnych, uzyskano dla cynku, którego całkowite zawartości w obu typach osadów były największe spośród analizowanych metali. Obserwowano stopniowy wzrost zawartości cynku dla czasów ekstrakcji od 0.5 do 5 godzin od 230.7 do 250.3 mg/dm^3 oraz 53.1 do 57.5 mg/dm^3 odpowiednio dla osadów przemysłowych i komunalnych. Obserwowane zależności stężenia cynku od czasu ekstrakcji w tym przedziale czasowym były niemal liniowe. Dla czasów w przedziale od 6 do 24 godzin ekstrakcji przyrosty zawartości cynku były znacznie mniejsze i nie przekraczały 10% stężeń uzyskanych po pierwszych 5 godzinach procesu a obserwowane zależności ulegały załamaniu zarówno dla osadów przemysłowych jak i komunalnych. Na podstawie analizy przebiegu omawianych zależności stężenia cynku w ekstrakcie od czasu wymywania, oceniono, że optymalny czas wymywania dla cynku wynosi 6 godzin. Zawartości miedzi, niklu i ołowiu w badanych osadach ściekowych przemysłowych i komunalnych były znacznie mniejsze niż cynku, również stężenia tych metali w cieczach uzyskanych po ekstrakcji osadów były mniejsze. Stężenia miedzi w zależności od czasu zmieniały się proporcjonalnie w przedziale od 0.5 do 3 godzin od wartości 6.3 do 7.5 mg/dm^3 w przypadku osadów przemysłowych oraz od 1.3 do 1.5 mg/dm^3 w przypadku osadów komunalnych. Dla czasów powyżej 4 godzin w obu analizowanych rodzajach osadów przyrosty stężeń metalu przy wydłużaniu czasu procesu wymywania były nieznaczne. Zatem dla miedzi wymywanej zarówno z osadów przemysłowych jak i komunalnych praktycznie maksymalne stężenie w ekstrakcie osiąga się już po 4 godzinach prowadzenia procesu. Zawartości niklu w roztworach po ekstrakcji wzrastały z od wartości 1.3 po 0.5 godzinnej ekstrakcji do 1.7 mg/dm^3 po 8 godzinach procesu dla osadów przemysłowych oraz od 3.1 do 4.0 dla osadów komunalnych w takim samym przedziale czasowym. W obu przypadkach zmiany stężenia niklu w zależności od czasu miały w tym zakresie przebieg niemal liniowy. Z kolei dla czasów powyżej 8 godzin obserwowano wyraźne załamanie obserwowanej zależności,

a powyżej 12 godzin zmiany były praktycznie do pominięcia. Zatem dla niklu optymalny czas prowadzenia procesu wynosi 8 godzin.

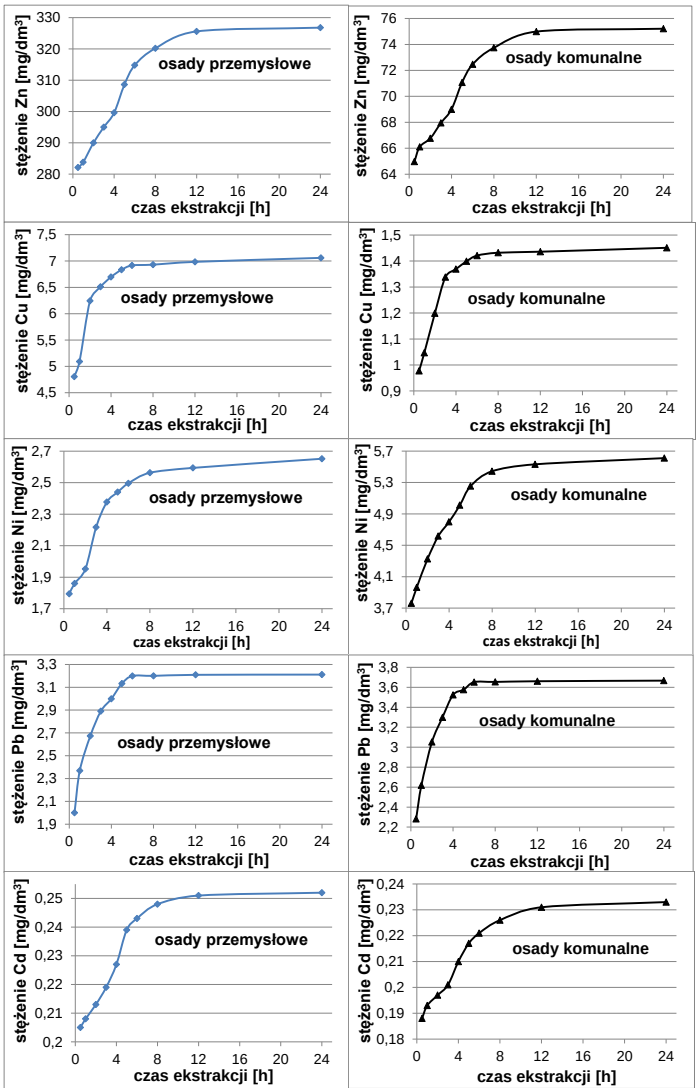
W przypadku ołowiu obserwowano podobne przebiegi zależności stężenia osiąganego w roztworze po ekstrakcji od czasu jak dla wcześniej omawianych metali. Niemal liniowe zmiany obserwowano w przedziale czasowym od 0.5 do 5 godzin, a zmiany stężenia ołowiu osiąganego w cieczy poreakcyjnej wynosiły: od 4.2 do 4.9 mg/dm^3 oraz od 4.8 do 5.6 mg/dm^3 odpowiednio dla osadów przemysłowych i komunalnych. Dla czasów procesu powyżej 6 godzin stężenia obserwowane w cieczach po procesie praktycznie nie ulegały zmianie. Ustalono, że optymalny czas prowadzenia procesu dla ołowiu wynosi 6 godzin.

Zawartość kadmu w osadach przemysłowych i komunalnych była najmniejsza ze wszystkich analizowanych metali, zatem i stężenia w cieczach po ekstrakcji były również najmniejsze. Przebiegi liniowe zmian stężenia metalu w ekstrakcie od czasu procesu obserwowano w zakresie od 0.5 do 8 godzin. Stężenia kadmu w tym zakresie czasowym wzrastały od 0.181 do 0.196 mg/dm^3 dla osadów przemysłowych oraz od 0.165 do 0.181 mg/dm^3 dla osadów komunalnych. Dla dłuższego czasu ekstrakcji stężenia metalu zmieniały się nieznacznie osiągając dla 24 godzin odpowiednio wartości 0.201 i 0.184 mg/dm^3 dla osadów przemysłowych i komunalnych. Ustalono, że optymalny czas procesu w przypadku kadmu wynosi 8 godzin.

Tabela 2. Stężenia metali w mg/ dm^3 w cieczach po ekstrakcji z osadów komunalnych i przemysłowych za pomocą 0.1M roztworu EDTA i 0.1M roztworu kwasu cytrynowego po 6 godzinach procesu

Table 2. Metals concentration in mg/dm^3 in liquids after extraction from industrial and municipal sewage sludge by using 0.1M EDTA and 0.1M citric acid solutions, after 6 hours of process

Stężenie metalu w cieczy po ekstrakcji z osadów [mg/dm^3]				
Osady	przemysłowe		komunalne	
Ekstrahent / Metal	EDTA	kwas cytrynowy	EDTA	kwas cytrynowy
Zn	251.2	314.8	57.9	72.5
Cu	7.6	6.9	1.6	1.4
Ni	1.6	2.5	3.8	5.3
Pb	5.0	3.2	5.7	3.7
Cd	0.193	0.239	0.181	0.217



Rys. 2. Stężenia metali w cieczach po ekstrakcji z osadów przemysłowych i komunalnych za pomocą 0.1M roztworu kwasu cytrynowego w zależności od czasu prowadzenia procesu

Fig. 2. Concentration of metals in liquids after extraction from industrial and municipal sewage sludge with 0.1M citric acid solution versus time of process

3.3. Usuwanie metali z osadów przy użyciu kwasu cytrynowego

Stężenia wybranych metali ciężkich wyekstrahowanych za pomocą 0.1 M roztworu kwasu cytrynowego z osadów przemysłowych i komunalnych przedstawiono na rysunku 2.

Stężenia cynku w cieczach po ekstrakcji, podobnie jak w przypadku zastosowania EDTA, były najwyższe w porównaniu z pozostałymi analizowanymi metalami. Zawartości cynku wzrastały niemal liniowo w przedziale czasu od 0.5 do 6 godzin dla obu rodzajów osadów od wartości 282.1 do 314.8 mg/dm^3 dla osadów przemysłowych oraz od 65.0 do 72.5 mg/dm^3 dla osadów komunalnych. Dla dłuższych czasów ekstrakcji obserwowana zależność ulegała załamaniu i powyżej 8 godzin obserwowane wzrosty stężenia w cieczach były nieznaczne osiągając dla czasu 24 godzin wartość 326.8 oraz 75.2 mg/dm^3 odpowiednio dla osadów przemysłowych i komunalnych. Na podstawie analizy uzyskanych zależności stężenia metalu od czasu prowadzenia procesu określono optymalny czas ekstrakcji cynku na poziomie 6 godzin. Ponadto zaobserwowano, że stężenia cynku uzyskiwane w roztworze kwasu cytrynowego były nieco większe niż w przypadku roztworu EDTA (tabela 2). Oznacza to, że efektywność kwasu cytrynowego w wymywaniu cynku jest wyższa niż EDTA.

Podobnie jak w przypadku EDTA, stężenia miedzi, niklu i ołowiu w roztworach po wymywaniu kwasem cytrynowym były na porównywalnym poziomie i równocześnie były znacznie niższe niż uzyskane w przypadku cynku. Zawartości jonów miedzi oznaczone w cieczach po ekstrakcji zmieniały się liniowo od wartości 4.8 mg/dm^3 dla po 0.5 godzinnym procesie do 6.5 mg/dm^3 po 3 godzinach dla osadów przemysłowych. Podobne zachowanie miedzi zaobserwowano dla osadów komunalnych, gdzie stężenie w cieczy po 0.5 godzinie wynosiło 1.0, a po 3 godzinach 1.3 mg/dm^3. Dłuższy czas procesu przynosił zmiany stężenia znacznie mniejsze, a w zakresie czasów od 6 do 24 godzin obserwowane przyrosty były znikome zarówno w osadach przemysłowych jak i komunalnych, a oznaczone stężenia metalu po 24 godzinach wymywania wynosiły odpowiednio: 7.1 oraz 1.4 mg/dm^3. Na tej podstawie oceniono optymalny czas procesu dla miedzi na 3 godziny. Stężenia miedzi przy takich samych warunkach prowadzenia procesu ekstrakcji w cieczach poreakcyjnych były w przypadku kwasu cytrynowego nieco niższe niż te obserwowane po użyciu EDTA (ta-

bela 2), co wskazuje na niższą efektywność kwasu cytrynowego w odniesieniu do tego metalu.

Nikiel był wymywany przez kwas cytrynowy z analizowanych osadów w ilości wprost proporcjonalnej do czasu procesu w przedziale od 0.5 do 6 godzin, a jego stężenie w cieczach po ekstrakcji zmieniało się z 1.8 do 2.5 mg/dm^3 dla osadów przemysłowych oraz z 3.8 do 5.3 mg/dm^3 dla osadów komunalnych. Dla czasów procesu powyżej 8 godzin obserwowana zależność załamywała się a przyrosty stężeń niklu w cieczy dla obu rodzajów badanych osadów były nieznaczne. Optymalny czas ekstrakcji niklu oceniono na 6 godzin. Stężenia niklu w cieczach po ekstrakcji za pomocą kwasu cytrynowego były tylko nieznacznie wyższe niż po zastosowaniu EDTA (tabela 2), zatem efektywność obu stosowanych ekstrahentów w przypadku tego metalu była porównywalna.

Z kolei zmiany stężenia ołowiu w roztworach uzyskanych w wyniku ekstrakcji wzrastały dynamicznie dla czasów od 0.5 do 5 godzin zarówno w przypadku osadów przemysłowych jak i komunalnych. Dla dłuższych czasów ekstrakcji zawartości ołowiu wzrastały znacznie wolniej, a powyżej 8 godzin praktycznie nie zmieniały się. Uzyskane wartości stężeń ołowiu zmieniały się od 2.0 mg/dm^3 po 0.5 h do 3.1 mg/dm^3 po 5 godzinach dla osadów przemysłowych oraz odpowiednio od 2.3 do 3.6 mg/dm^3 dla osadów komunalnych. Stężenia zmierzone po 24 godzinach procesu wynosiły 3.2 oraz 3.7 mg/dm^3 odpowiednio dla osadów przemysłowych i komunalnych. Optymalny czas procesu dla ołowiu oceniono na 5 godzin. Równocześnie zaobserwowano, że stężenia ołowiu w cieczach po ekstrakcji kwasem cytrynowym były o około 50% niższe niż po ekstrakcji EDTA (tabela 2). Zatem z tych dwóch ekstrahentów bardziej wydajnym w przypadku ołowiu był roztwór EDTA.

Zawartości kadmu z roztworach po wymywaniu kwasem cytrynowym podobnie jak w przypadku zastosowania EDTA były najniższe spośród badanych metali. W przypadku kadmu obserwowano podobne przebiegi zależności stężenia osiąganego w roztworze po ekstrakcji od czasu jak dla wcześniej omawianych metali. Niemal liniowe zmiany obserwowano w przedziale czasowym od 0.5 do 6 godzin, a zmiany stężenia kadmu osiąganego w cieczy poreakcyjnej wynosiły: od 0.21 do 0.24 mg/dm^3 oraz od 0.19 do 0.22 mg/dm^3 odpowiednio dla osadów przemysłowych i komunalnych. Dla czasów procesu powyżej 6 godzin stężenia obserwo-

wane w cieczach po procesie praktycznie nie ulegały zmianie i po 24 godzinach procesu osiągnęły wartość 0.25 oraz 0.23 mg/dm^3 odpowiednio dla osadów przemysłowych i komunalnych. Ustalono, że optymalny czas prowadzenia procesu za pomocą kwasu cytrynowego dla kadmu wynosi 6 godzin. Zawartości tego metalu w cieczach, podobnie jak w przypadku niklu, dla obu analizowanych roztworów ekstrahentów oznaczono na podobnym poziomie (tabela 2), co oznacza podobną efektywność obu związków chemicznych w usuwaniu kadmu z osadów ściekowych.

Dane literaturowe potwierdzają przydatność stosowania kwasów organicznych o charakterze kompleksującym metale w celu ich usuwania z osadów (Nair i in. 2008, Polettini i in. 2006). Opisane podatności dla różnych metali na wymywanie są odmienne (Nair i in. 2008, Polettini i in. 2006). W pracach Polletiniego i in. (Polettini i in. 2006) wykazano, że najlepiej ekstrahowalny przez EDTA był Pb, następnie Cu, Zn, Cd i praktycznie niewymywany Ni. W innej pracy tych samych autorów (Polettini i in. 2007) kolejność ta była odpowiednio: Pb>Cd>Zn>Cu. Z kolei Nadir in. (Nair i in. 2008) określił Zn i Cd jako metale o największej tendencji do wymywania przez roztwór EDTA, a ekstrakcję ołowiu określił jako niejednoznaczną. Dane opisane w literaturze oraz wyniki uzyskane w pracy wskazują, że podatność metali na usuwanie zależy od sposobu wiązania metalu z matrycą osadów i może być różna dla osadów o różnym charakterze oraz zależy od rodzaju stosowanego ekstrahenta.

4. Wnioski

Badane osady ściekowe i komunalne charakteryzowały się porównywalnymi i znaczącymi zawartościami analizowanych metali ciężkich, które ulegały istotnemu wymywaniu w trakcie ekstrakcji zarówno przy użyciu roztworów EDTA jak i kwasu cytrynowego.

Na podstawie porównania stężeń metali uzyskiwanych w cieczach po procesie można stwierdzić, że metale w różny sposób poddawały się ekstrakcji. Miedź i ołów wykazywały większe powinowactwo do roztworów EDTA, cynk do kwasu cytrynowego, a nikiel i kadm ulegały procesowi ługowania przez oba ekstrahenty w stopniu porównywalnym.

Przebiegi zależności stężenia metalu w cieczy poreakcyjnej od czasu prowadzenia ekstrakcji miały podobny kształt dla obu stosowanych ekstrahentów i wszystkich analizowanych metali. Początkowo ob-

serwowano dynamiczny wzrost ilości wymywanego metalu z wydłużeniem czasu procesu, po czym następowało wyraźne załamanie zależności i dla czasów powyżej 8 godzin stężenia metali w cieczach nie ulegały zmianie.

Ustalone na podstawie analizy przebiegów wspomnianych wyżej zależności optymalne czasy prowadzenia procesu wymywania były różne dla poszczególnych metali, ale 6 godzinne wytrząsanie osadów z roztworami ekstrahentów zwykle było wystarczające do uzyskania praktycznie niezmiennych stężeń metali w ekstraktach. Zatem przyjęto, że optymalny czas prowadzenia wymywania metali z osadów ściekowych wynosi 6 godzin.

Badania wykonano w ramach realizacji projektu badawczego ***BS-PB-402-301/2011***

Spis literatury:

1. Babel, S. & Dacera, D.D.M. (2006). Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: a review. *Waste Management, 26 (9),* 988–1004.
2. Bertoncini, E.I., D'Orazio, V., Senesi, N. & Mattiazzo, M.E. (2008). Effects of sewage sludge amendment on the properties of two Brazilian oxisols and their humic acids. *Bioresource Technology, 99 (11),* 4972–497.
3. Clesceri, L. S., Greenberg, A.E., Eaton, A.D. (Eds.) (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed.*, Washington DC: APHA, AWWA, WEF.
4. Dacera, D. D. M., Babel, S. & Parkpian, P. (2009). Potential for land application of contaminated sewage sludge treated with fermented liquid from pineapple wastes. *Journal of Hazardous Materials, 167,* 866–872.
5. Di Palma, L. & Mecozzi, R. (2007). Heavy metals mobilization from harbor sediments using EDTA and citric acid as chelating agents. *Journal of Hazardous Materials, 147,* 768–775.
6. Gheju , M., Pode, R. & Manea, F. (2011). Comparative heavy metal chemical extraction from anaerobically digested biosolids. *Hydrometallurgy, 108,* 115–121.
7. Hanay,O., Hasar, H. & Kocer, N. N. (2009). Effect of EDTA as washing solution on removing of heavy metals from sewage sludge by electrokinetic. *Journal of Hazardous Materials, 169,* 703–710.
8. Hermanowicz, W., Dojlido, J., Dożańska, W., Koziorowski, B., Zerbe, J. (1999). *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków.* Warszawa: Arkady.

9. Nair, A., Juwarkar, A.A. & Devotta, S. (2008). Study of speciation of metals in an industrial sludge and evaluation of metal chelators for their removal. *Journal of Hazardous Materials, 152*, 545–553.
10. Pathak, A., Dastidar , M.G. & Sreekrishnan, T.R. (2009). Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. *Journal of Environmental Management, 90,* 2343–2353.
11. Polettini, A., Pomi, R., Rolle, E., Ceremigna, D., Propris, L. De., Gabellini, M. & Tornato, A. (2006). A kinetic study of chelant-assisted remediation of contaminated dredged sediment. *Journal of Hazardous Materials, B137,* 1458–1465.
12. Polettini, A., Pomi, R. & Rolle E. (2007). The effect of operating variables on chelant – assisted remediation of contaminated dredged sediment. *Chemosphere, 66,* 866 - 877.
13. Udom, B.E., Mbagwu, J.S.C., Adesodun, J.K. & Agbim, N.N. (2004). Distribution of zinc, copper, cadmium and leadin a tropical ultisol after long – term disposal of sewage sludge. *Environment International, 30,* 476–470.
14. Veeken, A.H.M.& Hamelers, H.V.M. (1999). Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids, *Water Science and Technology, 40(1),* 129 – 136.
15. Wong, J.W. & Gu, X.Y. (2004). Enhanced heavy metal bioleaching efficiencies from anaerobically digested sewage sludge with coinoculation of Acidithiobacillus ferrooxidans ANYL-1 and Blastoschizomyces capitatus Y5. *Water Science and Technology, 50 (9),* 83–89.

Dynamics of Zn, Cu, Ni, Pb and Cd extraction from industrial and municipal sewage sludge using EDTA and citric acid solutions

Abstract

Sewage sludge generated in wastewater treatment plants accumulates varied contaminations of inorganic as well as organic character. Among them, heavy metals constitute a group of chemical substances which are highly dangerous for natural environment, because of the possibility of their mobilization and migration in environment as a result of changes in surrounding system. Moreover, they are pollutants toxic for humans, non-biodegradable and accumulate in living organisms. In recent years, there has been a great interest in the removal of heavy metals from sewage sludge with different chemical compounds solution and especially metal chelating agents.

The goal of this work was to determine the optimal time for extraction of selected metals (Zn, Cu, Cd, Ni, Pb) from contaminated industrial and municipal sewage sludge by using 0.1M solutions of EDTA (disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid), as well as citric acid. The analyzed wastewater sludge was collected from metallurgic industry treatment plant and from municipal wastewater treatment plant. In sewage sludge samples, the principal parameters were determined and after mineralization with mixture of concentrated mineral acids: HNO_3 and HCl (1 : 3) the total content of analyzed heavy metals was detected using atomic absorption spectrophotometry.

Chemical extraction of metals from sewage sludge 5g samples was carried out with $50cm^3$ portions of 0.1M EDTA and citric acids solution for different periods of time, i.e. from 0.5 to 24 hours. After given time of shaking, the liquids were decanted, filtered through a filter paper, and finally the extracts were analyzed for heavy metals content with AAS method.

It was observed that both applied solutions effectively washed metals from studied sewage sludge samples. For the period of time from 0.5 up to 5.0 hours, the concentration of almost all metals increased linearly and in the 6th hour of extraction the process was limited and finally for the period of time from 8.0 up to 24 hours, the detected metal contents in extracts were practically the same. The analysis of dependences of metal concentration versus time of extraction yielded in the optimal time of process, what value was determined as equal to 6 hours.

The efficiencies of the metals removal from the studied sewage sludge by mans of the analyzed solutions of extractants were compared. Copper and lead reached higher concentration in liquids after EDTA extraction. It indicated that EDTA solution was a more effective extractant for the afore-mentioned metals. The concentration of zinc was higher in citric acid solution and citric acid was determined as more effective compound for zinc removal. For nickel and cadmium, the concentrations of metals were similar in both type of washing solution, which indicated that the efficiencies of both solutions were comparable.

Słowa kluczowe:
osady ściekowe, metale ciężkie, ekstrakcja chemiczna, EDTA, kwas cytrynowy

Key words:
sewage sludge, heavy metals, chemical extraction, EDTA, citric acid

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 695–708

Zastosowanie wybranych modeli nieliniowych do prognozy ilości osadu nadmiernego

Jarosław Gawdzik, Bartosz Szeląg,
Elżbieta Bezak-Mazur, Renata Stoińska
Politechnika Świętokrzyska

1. Wstęp

Podczas procesów oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego powstają produkty uboczne - odpady takie, jak skratki, piasek, a także tłuszcze oraz osady. Pośród nich największą ilość, czyli około 2÷3% objętości ścieków, stanowią osady ściekowe. Osady ściekowe to organiczno-mineralna faza stała, wyodrębniona ze ścieków. W procesie sedymentacji w osadnikach wstępnych otrzymuje się osad wstępny. Osad wtórny wydzielany jest w osadnikach wtórnych. Osady te zawraca się do obiegu oczyszczania ścieków jako osady recyrkulowane lub usuwa z obiegu do dalszej przeróbki jako osad nadmierny (Gawdzik i.in. 2015). Przystępując do optymalizacji pracy układu oczyszczania ścieków należy w szczególności zwrócić uwagę na regulację wielkości recyrkulatów, które mogą zasadniczo wpływać na efektywność procesów biologicznej defosfatacji i denitryfikacji. Część osadów wtórnych nie jest już potrzebna (osad nadmierny, tzn. dodatkowy osad lub zużyty osad czynny). Ich ilość zależy od wieku osadu, wykorzystania substratów takich jak metanol, strącania fosforu, biologicznego usuwania fosforu oraz wcześniejszego oczyszczania, takiego jak biologiczna filtracja. Strącanie chemiczne fosforu prowadzi do wzrostu zawartości substancji nieorganicznych w osadach ściekowych (Rydzyński 2012, Bień i in. 2001). Stosowane są zróżnicowane metody ustalania ilości niezbędnego do usunięcia osadu nadmiernego, np: metoda stałego stężenia osadu czynnego, metoda stałego obciążenia osadu ładunkiem BZT_5, metoda stałego wieku osadu czy też metoda

utrzymania stałej jakości osadu czynnego (Bień i in. 2001). Wobec powyższego wysoce celowe jest modelowanie dobowej ilości osadów nadmiernych w dynamicznym układzie jakim jest biologiczny reaktor podwyższonego usuwania związków biogennych.

Do określenia ilości osadu nadmiernego na etapie eksploatacji obiektu czy też oceny redukcji związków biogennych zawartych w ściekach można zastosować model fizyczny (Henze i.in. 2000, Serón i in. 2011) bądź model bazujący w oparciu o wyniki pomiarów na istniejących obiektach (ATV – A 131P, Tao i in. 2013). Jednakże, ze względu na złożoność modeli fizycznych mogą występować problemy ze znalezieniem jednego zestawu parametrów warunkujących zadowalające rozwiązanie, na co wskazują liczne publikacje (Martin i in. 2010, Kiczko i in. 2013). Natomiast, zależności ustalone w oparciu o wyniki badań na innych oczyszczalniach mogą być stosowane wyłącznie na podobnych obiektach, gdzie sposób oczyszczania ścieków pod względem technologicznym jest zbliżony. Poza aspektami technologicznymi istotne jest również aby charakterystyki zlewni (Licznar i Szeląg 2014) oraz wskaźniki jakości dopływających ścieków były porównywalne. Dlatego też w celu oceny funkcjonowania oczyszczalni ścieków sporządza się również modele tzw. czarnej skrzynki. W celu optymalizacji działania oczyszczalni stosuje się również modele hybrydowe, w których ilość i jakość ścieków stanowiąca dane wejściowe do modelu fizycznego jest modelowana przy pomocy modeli statystycznych. Jednakże, jak wykazały liczne prace (Raha 2007, Studzinski i in. 2013) dokładność prognozy parametrów na dopływie do OŚ jest ograniczona przez co w przypadkach tych jedynym rozwiązaniem może być opracowanie modelu statystycznego. Jednym z najczęściej stosowanych modeli czarnej skrzynki są sztuczne sieci neuronowe (Delana i in. 2009), przy czym ze względu na rozwój technik obliczeniowych opracowano inne metody, takie jak na przykład wektorów nośnych, lasów losowych, drzew wzmacnianych (Wei i Kusiak 2015), k – najbliższego sąsiada, które były wielokrotnie wykorzystywane przy prognozowaniu procesów zachodzących na oczyszczalni.

W artykule przedstawiono zastosowanie i wyniki obliczeń ilości osadu nadmiernego przy pomocy metody wektorów nośnych, k – najbliższego sąsiada oraz drzew wzmacnianych. Mając na względzie powyższe uwagi uzasadnione jest opracowanie modeli matematycznych do prognozowania ilości osadu nadmiernego w dowolnym horyzoncie czasowym.

1. Opis obiektu badań

Obiektem prowadzonych analiz była oczyszczalnia ścieków komunalnych zlokalizowana na terenie gminy Sitkówka – Nowiny, do której doprowadzane są ścieki sanitarne z rozdzielczego sytemu kanalizacji miasta Kielce, gminy Sitkówka – Nowiny i części gminy Masłów. Nominalna przepustowość oczyszczalni wynosi 72.000 m^3/d przy obciążeniu 275.000 RLM.

Ścieki dopływające do oczyszczalni są podczyszczane mechanicznie na kratach schodkowych i piaskownikach napowietrzanych z wydzielonym usuwaniem tłuszczów. W następnej kolejności ścieki tłoczone są do czterech osadników wstępnych. Po części mechanicznej oczyszczalni ścieki przepływają do części biologicznej. W komorach denitryfikacji wstępnej zachodzi częściowe usuwanie związków azotu ze ścieków. Następnie ścieki kierowane są do komór defosfatacji, gdzie ma miejsce usuwanie związków fosforu metodami chemicznymi i biologicznymi. Najistotniejszy element oczyszczalni stanowi reaktor biologiczny z wydzielonymi komorami denitryfikacji i nitryfikacji, w którym zachodzi ostateczne usuwanie zanieczyszczeń ze ścieków. Ścieki wraz z osadem czynnym przepływają do czterech osadników wtórnych, skąd po sklarowaniu odpływają do odbiornika – rzeki Bobrzy.

W ramach monitoringu ciągłego prowadzonego przez przedsiębiorstwo Wodociągi Kieleckie Sp. z o.o. od 2012 roku na terenie oczyszczalni określana jest ilość i jakość ścieków dopływających do OŚ oraz mierzone są kluczowe parametry technologiczne reaktora biologicznego.

2. Metodyka

W ramach prowadzonych analiz do obliczeń 1 ÷ 7 dniowej ilości osadu nadmiernego (m_{os}) powstającego w trakcie oczyszczania ścieków w oparciu o dane wejściowe (Tao i.in. 2013) opisujące ilość (dobowy dopływ ścieków), jakość ścieków (BZT_5, zawiesina, $N_{całk}$, P_{og}) oraz parametry działania reaktora biologicznego (stężenie i temperatura osadu, recyrkulacja zewnętrza, ilość dawkowanego metanolu i PIX) zastosowano metodę wektorów nośnych, najbliższego sąsiada oraz drzew wzmacnianych. Na uwagę zasługuje fakt, że w obliczeniach tych ujęto wartości większości rozpatrywanych wyżej parametrów z co najmniej dobowym

opóźnieniem w odniesieniu do wartości prognozowanej. W przypadku stężeń związków biogennych w tym również zawiesiny w modelu ujęto ich wartości z poprzedniej doby i tygodnia. Ze względu na to, że nie dysponowano wynikami pomiarów jakości ścieków dopływających bezpośrednio do komór osadu czynnego (stężenie BZT_5, zawiesin, fosforu), nie było możliwe oszacowanie ilości osadów nadmiernych powstających na skutek rozkładu węgla z zależności empirycznej przytoczonej w wytycznej ATV – A 131 P (2001). Nie było tym samym możliwe oszacowanie ilości powstających osadów na drodze strącania chemicznego (Heidrich i Witkowski 2005) a co za tym idzie wyznaczenia całkowitego strumienia generowanych osadów.

Przed przystąpieniem do analiz wartości liczbowe analizowanych poddano normalizacji przy pomocy zależności (1):

$$\overline{A}_i = \frac{A_i - \min A}{\max A - \min A} \tag{1}$$

gdzie:

$\overline{A}_i$ - znormalizowana wartość *i*-tego elementu zbioru A metodą min-max,

A_i - wartość *i*-tego elementu zbioru A zarejestrowana w czasie pomiarów,

max A - wartość maksymalna pojedynczego elementu w zbiorze parametru A,

min A - wartość minimalna pojedynczego elementu w zbiorze parametru A.

Metoda wektorów nośnych (Vapnik 1998) została pierwotnie stosowana do rozwiązywania problemów dyskryminacyjnych, jednakże z tego powodu, że okazała się efektywna i szybka obliczeniowo, została ona zaimplementowana do zagadnień regresyjnych (Vapnik 1998). Z tego powodu, że związek między zmienną zależną Y a zmiennymi niezależnymi x może mieć charakter nieliniowy, w metodzie wektorów nośnych (SVM) stosuje się nieliniową transformację φ: $X^L \rightarrow Z$ obserwacji ze zbioru uczącego do przestrzeni o dużo większym wymiarze, w której poszukuje się funkcji liniowej.

Metoda najbliższego sąsiada (kNN) należy do jednych z najprostszych metod nieparametrycznych i podobnie jak wyżej wymienione może być stosowana w zagadnieniach klasyfikacyjnych i regresyjnych (Piotrowski et al. 2006). Prognozę wartości zmiennej objaśnianej w niniejszym przypadku określa się ze wzoru (2):

$$\hat{y} = \frac{1}{K} \cdot \sum_{i=1}^{N} y_i J(x_i, x_j) \tag{2}$$

w którym:
x_i jest jednym z K najbliższych sąsiadów x_j gdy odległość $d(x_i, x_j)$ należy do najmniejszych odległości między obserwacjami, N – ilość obserwacji, $J(x_i, x_j)$ – funkcja postaci:

$$J(x_i, x_j) = \begin{cases} 1, & gdy\ x_i\ jest\ jednym\ z\ K\ najblizszych\ sasiadow\ x_j \\ 0, & w\ przeciwnym\ przypadku \end{cases}$$

Najczęściej w powyższych obliczeniach wykorzystuje się odległości Euklidesa i Mahalanobisa.

Algorytm drzew wzmacnianych (BT) stanowi połączenie metody drzew regresyjnych i metody wzmacniania (Friedman 2001, 2002). Jest to jedna z najskuteczniejszych metod modelowania pozwalająca na odtworzenie złożonych zależności z dużą szybkością i odpornością na niską jakość danych. Drzewa wzmacniane stanowią zespół prostych modeli (drzew regresyjnych) przy czym każdy model jest tworzony na próbie, w której większe wagi są przypisane poszczególnym obserwacjom, dla których dotychczasowe modele miały największy błąd.

Do oceny zdolności predykcyjnej uzyskanych modeli do obliczeń ilości osadu nadmiernego zastosowano następujące parametry (3 i 4):
- średni błąd bezwzględny:

$$MAE = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{n} \left| y_{i,obs} - y_{i,pred} \right| \tag{3}$$

- średni błąd względny:

$$MAPE = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{n} \left| \frac{y_{i,obs} - y_{i,pred}}{y_{i,obs}} \right| \cdot 100\% \tag{4}$$

gdzie:
n – liczebność zbioru danych,
$y_{i,obs}$ – pomierzona ilość osadu nadmiernego,
$y_{i,obl}$ – obliczona ilość osadu,
$\bar{y}_{obs,pred}$ – średnia arytmetyczna pomierzonej/obliczonej ilości osadu nadmiernego.

W rozważaniach praktycznych analizując modele matematyczne, najlepszymi zdolnościami predykcyjnymi charakteryzuje się ten w przypadku, którego uzyskano najmniejsze wartości średniego błędu bezwzględnego i względnego.

3. Wyniki

W celu wyznaczenia zakresu stosowalności opracowanych modeli matematycznych w tabeli 1 zamieszczono wartości średnie i zmienność rozpatrywanych parametrów funkcjonowania reaktora biologicznego, jakości i ilości dopływających ścieków do oczyszczalni, natomiast w tabeli 2 zestawiono ilość powstających osadów nadmiernych w okresie 1 ÷ 7 dni.

Na podstawie tabeli 1 można stwierdzić, że rozpatrywane zmienne w okresie badawczym wykazywały znaczne zróżnicowanie co prowadziło do zmienności dobowej ilości osadu nadmiernego w zakresie 340 ÷ 2122 m^3, podczas gdy wartość średnia wynosiła 1336 m^3.

W analizowanym okresie (2012 ÷ 2015) stężenie azotu całkowitego na dopływie zmieniało się w znacznym zakresie (39,91 ÷124,09 mg/dm^3), fosforu ogólnego (4,3 ÷ 12,6 mg/dm^3), BZT_5 (127 ÷ 557 mgO_2/dm^3), ChZT (384÷1250 mgO_2/dm^3). W analizowanym okresie, dobowa ilość ścieków dopływających do OŚ i stężenie osadu czynnego wynosiły odpowiednio 32564 ÷ 86592 m^3/d i 1,19 ÷ 5,89 kg/m^3. Tak znaczny zakres zmian jakości i ilości ścieków na dopływie i parametrów działania reaktora biologicznego prowadził do znacznej zmienności obciążenia substratowego (0,062 ÷ 0,312 $gBZT_5/g.sm.o\cdot d$).

Natomiast, na podstawie danych w tab. 2 wynika, że zarówno dobowa jak i tygodniowa ilość osadów nadmiernych powstająca na rozpatrywanym obiekcie zmienia się w znacznym zakresie co dodatkowo potwierdza potrzebę jej modelowania. Znaczna zmienność ilości osadów nadmiernych generowana w poszczególnych okresach (1 ÷ 7 dni) potwierdza znaczne zróżnicowanie ilości i jakości ścieków dopływających do oczyszczalni. Przykładowo, dobowa ilość powstających osadów nadmiernych zmienia się w zakresie 340 ÷ 2122 m^3, natomiast tygodniowa wynosi od 3597 m^3 do 14573 m^3. W oparciu o opisane wyżej zmienne objaśniające ilość powstającego osadu nadmiernego w okresie (t = 1 ÷ 7 dni) opracowano modele matematyczne, dla których parametry opisujące dopasowanie wyników obliczeń do pomiarów zamieszczono w tab. 3 i 4.

Tabela 1. Zestawienie zakresu i wartości średnich analizowanych parametrów opisujących ilość, jakość ścieków na dopływie oraz parametrów działania reaktora biologicznego
Table 1. Summary of the range and mean values of the analyzed parameters describing the quantity, quality of wastewater influent and performance of the biological reactor

Zmienna	Zakres	Średnia
T_{os}, ^0C	10 ÷ 23	15,0
Q; m^3/d	32564÷86592	42004
$N_{całk}$; mg/dm^3	39,91÷124,09	77,6
P_{og}; mg/dm^3	4,3 ÷ 12,6	7,8
BZT_5; mgO_2/dm^3	127 ÷ 557	320
ChZT; mgO_2/dm^3	384 ÷ 1250	790
s_{zaw}, mg/dm^3	126 ÷ 572	330
F/M,$gBZT_5$/g.sm.o·d	0,062÷0,312	0,138
S_{os}; kg/m^3	1,19 ÷ 5,89	3,57
%rec	44,59÷167,55	91,40
m_{met}; m^3	0,00 ÷ 4,56	1,28
m_{PIX}; m^3	0,00 ÷ 7,93	0,77

gdzie:
Q – dobowe natężenie przepływu,
BZT_5 – pięciodniowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen,
ChZT – chemiczne zapotrzebowanie na tlen,
$N_{całk}$ – stężenie azotu całkowitego,
P_{og} – stężenie fosforu ogólnego,
s_{zaw} – stężenie zawiesiny ogólnej,
T_{os} – temperatura osadu,
$S_{os.}$ – stężenie osadu czynnego,
%rec – stopień recyrkulacji,
$m_{met,PIX}$ – ilość dawkowanego metanolu, PIX – u,
F/M – obciążenie substratowe obliczane jako $(Q \cdot BZT_5) \cdot (V \cdot S_{os})^{-1}$.

Tabela 2. Zestawienie zmienności ilości (m_o) powstających osadów nadmiernych w okresie t = 1 ÷ 7 doby
Table 2. Summary of variation amount (m_o) of excess sludge generated in the period t = 1 ÷ 7 days

Okres, doby	Zakres, m^3	Średnia, m^3
t = 1	340 ÷ 2122	1336
t=2	443 ÷ 4240	2654
t=3	728 ÷ 6331	3980
t=4	1553 ÷ 8402	5329
t=5	2301 ÷ 10450	6680
t=6	2869 ÷12511	8020
t=7	3597 ÷ 14573	9358

Tabela 3. Zestawienie wartości parametrów dopasowania (MAE, MAPE) uzyskanych modeli matematycznych (SVM, k – NN) do prognozy ilości osadu nadmiernego w okresie t = 1 ÷ 7 dni
Table.3. Summary of fitting parameters (MAE, MAPE) obtained mathematical models (SVM, k – NN) to forecast the amount of excess sludge in period t = 1÷7 days

Okres, doby	SVM				k-NN			
	Uczenie		test, walidacja		Uczenie		test, walidacja	
	MAE	MAPE	MAE	MAPE	MAE	MAPE	MAE	MAPE
t=1	160	14,70	204	16,45	206	18,11	215	19,66
t=2	294	14,11	370	14,73	378	15,60	428	15,80
t=3	421	13,31	634	14,46	529	14,97	717	15,78
t=4	531	11,51	680	14,29	658	15,16	758	18,26
t=5	628	10,59	814	13,43	801	14,38	934	17,69
t=6	758	10,65	948	12,66	942	13,89	1060	16,02
t=7	928	11,25	1083	12,44	1096	15,15	1151	16,25

Na podstawie przeprowadzonych analiz (tab. 3, 4) można stwierdzić, że w rozpatrywanych okresach, dla których wykonywane były obliczenia ilości osadów nadmiernych wartości średnich błędów bezwzględnych (MAE) zwiększały się, natomiast wartości błędów względnych nieznacznie zmniejszały się. Z przeprowadzonych obliczeń (tab. 3, 4) wynika, że najlepszymi zdolnościami predykcyjnymi dobowej ilości osadu

charakteryzuje się model opracowany w oparciu o metodę wektorów nośnych, dla którego wartości błędów w obrębie rozpatrywanych metod (SVM, k-NN, BT) w zbiorze testowym są najmniejsze i wynoszą MAE = 204 m^3 i MAPE = 16,45%.

Tabela 4. Zestawienie wartości parametrów dopasowania (MAE, MAPE) uzyskanego modelu matematycznego (BT) do prognozy ilości osadu nadmiernego w okresie t = 1 ÷ 7 dni
Table 4. Summary of fitting parameters (MAE, MAPE) obtained mathematical model (BT) to forecast the amount of excess sludge in period t = 1÷7 days

Okres, doby	BT			
	uczenie		test, walidacja	
	MAE	MAPE	MAE	MAPE
t=1	166	15,57	236	34,86
t=2	196	8,67	208	8,66
t=3	407	17,06	409	12,09
t=4	345	7,61	357	7,41
t=5	584	10,25	675	11,26
t=6	1016	11,99	1222	16,13
t=7	1012	15,05	1284	16,63

Nieznacznie gorsze wyniki (tab. 3) uzyskano modelem wykonanym przy pomocy metody k – najbliższego sąsiada, w którego przypadku średni błąd prognozy wartości m_o w zbiorze testowym wynosił 215m^3, a błąd względny był równy 19,66%. Zdecydowanie najgorsze rezultaty obliczeń dobowej ilości osadów nadmiernych otrzymano za pomocą drzew wzmacnianych, dla których wartości MAE i MAPE w zbiorze testowym spośród rozpatrywanych metod (SVM, k-NN, BT) są największe i wynoszą 236 m^3 i 34,86%.

W przypadku prognozy ilości osadów generowanych w przeciągu dwóch dni najmniejsze wartości błędów dla zbioru testowego, a co za tym idzie najlepszy model uzyskano metodą drzew wzmacnianych (MAE = 208 m^3 i MAPE = 8,66%). Natomiast, najgorsze wyniki symulacji otrzymano przy pomocy modelu bazującego na metodzie k – najbliższego sąsiada, dla którego wartości błędów w zbiorze testowym w obrębie analizowanych metod (SVM, k-NN, BT) są największe i wynoszą odpowiednio MAE =

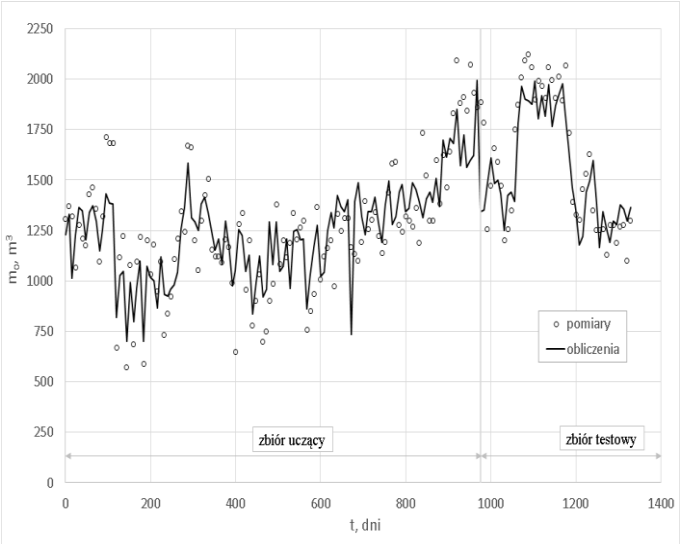
428 m^3 i MAPE = 15,8%. Podobnie jak w powyższym przypadku (2 dobowa prognoza osadu nadmiernego) najdokładniejsze wyniki obliczeń dla 3 dniowego okresu czasu uzyskuje się metodą drzew wzmacnianych (MAE = 409 m^3 i MAPE = 12,09%) a najgorsze metodą k – najbliższego sąsiada (MAE = 717 m^3 i MAPE = 15,78%).

Obliczenia przeprowadzone dla 4 i 5 – cio dniowej prognozy ilości osadu nadmiernego wykazały, że najdokładniejsze modele zapewniające również najmniejsze błędy predykcji otrzymano metodą drzew wzmacnianych, w przypadku których dla okresu 4 - dniowego uzyskano MAE = 357 m^3 i MAPE = 7,41% a dla 5 – cio dniowego MAE = 675 m^3 i MAPE = 11,26%. Znacznie gorsze wyniki obliczeń (tab. 3, 4) 4 i 5 – cio dniowej ilości osadów otrzymano metodą wektorów nośnych, ponieważ wartości błędów predykcji analizowanego parametru działania układu technologicznego w zbiorze testowym są równe MAE = 680 m^3 i MAPE = 14,29% w przypadku prognozy 4 – dniowej, z kolei dla 5 dniowej wynoszą MAE = 814 m^3 i MAPE = 13,43%.

W przypadku obliczeń ilości osadów generowanych w okresie 6 ÷ 7 dni najmniejsze wartości błędów predykcji osadu nadmiernego w obrębie rozpatrywanych metod (SVM, RF, BT) uzyskano w oparciu o wektory nośne co potwierdzają wartości MAE i MAPE (tab.4, tab.5).

W przypadku modeli otrzymanych metodami k-NN i BT wartości błędów w zbiorach testowych zmieniają się w zakresach MAE = 1060 ÷ 1151 m^3 i MAPE = 16,02 ÷ 16,25% dla 6 dniowej prognozy. Natomiast, dla 7 – dniowej symulacji wielkości błędów wynoszą odpowiednio MAE = 1222 ÷1284 m^3 i MAPE = 16,13 ÷ 16,63 dla 7 dni. W celu wizualizacji wyników obliczeń na rys. 1 przedstawiono przykładowo dobowe pomierzone i wyznaczone metodą wektorów nośnych ilości osadów nadmiernych w tygodniowych odstępach czasu.

Mając na uwadze niniejsze wyniki analiz można stwierdzić, że do prognozy od 1 do 7 dniowej ilości osadu nadmiernego można zastosować metody wektorów nośnych, drzew wzmacnianych jak i k – najbliższego sąsiada co potwierdzają otrzymane wartości dopasowania parametrów wyników obliczeń do danych pomiarowych.



Rysunek 1. Porównanie wyników obliczeń metodą SVM i pomiarów dobowej ilości osadów nadmiernych
Figure 1. Comparison of the results of the calculation method of support vectors machine and the measurement of the daily amount of excess sludge

5. Podsumowanie

Obecnie tematem licznych publikacji jest problem optymalizacji działania oczyszczalni ścieków w oparciu o ilość pobieranej energii elektrycznej, stężenie zanieczyszczeń na odpływie, ilość powstających osadów, ilość powietrza dostarczanego do komór nitryfikacji itp. W związku z powyższym celowe jest tworzenie modeli matematycznych dających możliwość prognozowania parametrów stanowiących podstawę oceny działania OŚ. Ze względu na problemy z kalibracją modeli fizycznych jak i długo okresową prognozą ilości i jakości ścieków dopływających do oczyszczalni nie zawsze jest możliwość opracowania modeli hybrydowych do prognozy działania oczyszczalni. W związku z powyższym do modelowania procesów zachodzących na oczyszczalni stosuje się modele czarnej skrzynki.

Przeprowadzone analizy wykazały, że do krótko i długookresowej prognozy ilości powstających osadów nadmiernych można zastosować metodę wektorów nośnych, k – najbliższego sąsiada i drzew wzmacnianych.

Na podstawie wykonanych obliczeń stwierdzono, że lepszymi zdolnościami predykcyjnymi dobowej oraz 6 i 7 dniowej ilości osadów nadmiernych charakteryzuje się model opracowany w oparciu o metodę wektorów nośnych. Z kolei najmniejsze wartości błędów względnych i bezwzględnych prognozy ilości osadów powstających w przeciągu 3 ÷ 5 dni uzyskano przy zastosowaniu metody drzew wzmacnianych, natomiast w metodzie k- najbliższego sąsiada wielkości tych błędów były największe.

Spis literatury

1. ATV – DVWK – A 131 P (2001). *Wymiarowanie oczyszczalni ścieków z osadem czynnym*. Warszawa: Wydawnictwo Seidel – Przywecki..
2. Bień, J., Neczaj, E., Worwąg, M, Grosser, A., Nowak, D., Milczarek, M., Janik, M. (2001). Kierunki zagospodarowania osadów w Polsce po roku 2013. *Inżynieria i Ochrona Środowiska, Vol. 14, nr 4*, 375-384.
3. Dellana, S., West, D. (2009). Predictive modeling for wastewater applications: Linear and nonlinear approaches. *Environmental Modelling and Software, Vol. 24*, 96-106.
4. Friedman, J. (2002). Stochastic gradient boosting. *Computational Statistics and Data Analysis, Vol. 38, No. 4*, 367–378.
5. Friedman, J. (2001). Greedy function approximation: A gradient boosting machine. *The Annals of Statistics, Vol. 29, No. 5*,. 1189–1232.
6. Gawdzik, J., Długosz, J., Urbaniak, M. (2015). General Characteristics of The Quantity And Quality of Sewage Sludge From Selected Wastewater Treatment Plants in The Świętokrzyskie Province. *Environment Protection Engineering, Vol. 41, No.2*, pp. 107-117.
7. Heidrich, Z., Witkowski, A. (2005). *Urządzenia do oczyszczania ścieków – projektowanie, przykłady obliczeń*. Warszawa: Seidel – Przywecki.
8. Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Loosdrecht, M. (2000). *Activated Sludge Models*. London: IWA Publishing.
9. Kalinowska-Przybyś, E. (2002). Uwaga na stopień recyrkulacji. *Forum Eksploratora Nr 3(8)* str.8-9.
10. Kiczko, A., Romanowicz, R., Osuch, M., Karamuz, E.(2013). Maximising the usefulness of flood risk assessment for the River Vistula in Warsaw. *Natural Hazards and Earth System Sciences, Vol.13*, .3443-3455.
11. Licznar, P., Szeląg, B., (2014): Analiza zmienności czasowej opadów atmosferycznych w Warszawie. *Ochrona Środowiska Nr 3*, 23-28.
12. Martin, C., Shaw, A.R., Phillips, H.M., Gilley, A. and Ayesa, E. (2010). *Comparison of methods for dealing with uncertainty in wastewater model-*

ling and design. In: Proc. WWTmod2010. Mont-Sainte-Anne, Québec, Canada, pp. 63-169.
13. Piotrowski, A., Napiorkowski, J., Rowiński, P. (2006). Flash-flood forecasting by means of neural networks and nearest neighbour approach – a comparative study. *Nonlinear Processes Geophysics, Vol. 13,* 443–448.
14. Raha, D. (2007). Exploring Artificial Neural Networks (ANN) Modelling for a Biological Nutrient Removal (BNR) sewage treatment Plant (STP) to Forecast Effluent Suspended Solids. *Indian Chemical Engineering, Vol. 49, No. 3,*. 205 – 220.
15. Rydzyński, R. (2012). *Dobre praktyki związane z gospodarką osadami ściekowymi.* PURE. European Regional Development Fund and European Neighbourhood and Partnership Instrument.
16. Serón, N., Puig, S., Meijer, S., Balaguer, M., Colprim, J. (2011). Sludge production based on organic matter and nitrogen removal performances. *Water Practice and Technology, Vol. 6, No. 2*.
17. Studzinski, J., Bartkiewicz, L., Stachura, M. (2013). *Development of mathematical models for forecasting hydraulic loads of water and wastewater networks*. EnviroInfo 2013: Environmental Informatics and Renewable Energies Copyright 2013 Shaker Verlag.
18. Tao, X., Chengwen, W. (2013). Estimating and modelling the sludge excess discharge in wastewater treatment plants in China. *Environmental Engineering and Management Journal, Vol.12, No. 7,* 1509-1514
19. Vapnik, V. (1998). *Statistical Learning Theory*. John Wiley and Sons. New York, 1998.
20. Wei, X., Kusiak, A. (2015). Short-term prediction of influent flow in wastewater treatment plant. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment. Vol. 29, No. 1,* 241 – 249.

Application of selected nonlinear methods to forecast the amount of excess sludge

Abstract

Operation of a sewage treatment plant is a complex task because it requires maintaining the parameters of its activities at the appropriate level in order to achieve the desired effect of reducing pollution and reduce the flow of sediment discharged from the biological reactor. The basis for predicting the amount of excess sludge and operational parameters WWTP can provide physical models describing the biochemical changes occurring in the reactor, in

which the input parameters, ie. Indicators of effluent quality and quantity of wastewater are modeled in advance.

However, due to numerous interactions and uncertainty of the data in the physical models and forecast errors parameters of the inlet to the treatment plant Simulation results may be affected by significant errors. Therefore, to minimize the prediction error parameters of operation of the technological objects deliberate use of a black box model. In these models at the stage of learning is generated model structure underlying the projections analyzed the operating parameters of the plant.

This publication presents the possibility of the use of methods: support vector, k - nearest neighbour and trees reinforced to predict the amount of the resulting excess sludge during wastewater treatment in the WWTP located in Sitkówka - News with a capacity of 72,000 m^3/d with a load of 275,000 PE . Due to the fact that did not have the quality parameters of wastewater at the inlet to the activated sludge chambers it was not possible to verify the empirical relationships commonly used in engineering practice to determine the size of the daily flow of excess sludge. Due to the significant differences in the amount of excess sludge generated in the period (t = 1 ÷ 7 days) the simulation of the amount of sludge into the time were performed. To assessment the compatibility of measurement results and simulations quantities of sludge the mean absolute error and relative error of prediction for the considered parameter of technology was used.

The analyzes carried out revealed that the amount of generated excess sludge can be predicted on the basis of parameters describing the quantity and quality of influent waste water (slurry concentration of total nitrogen and total phosphorus, BOD5) and the operating parameters of the biological reactor (recirculation rate, concentration and temperature of the sludge, the dosed amount of methanol and PIX). On the basis of computations, it can be concluded that the most accurate forecasting results amounts of sediment were obtained by using a reinforced trees (t = 2 to 5 days) and Support Vector Machines methods (t = 1, 6, 7 days). While the highest values of forecast errors sediments was obtained using a k - nearest neighbor (t = 2 to 5 days) and reinforced trees (t = 1, 6, 7 days).

Słowa kluczowe:
osady nadmierne, oczyszczanie ścieków, metoda wektorów nośnych, k - najbliższego sąsiada, drzewa wzmacniane

Keywords:
excess sludge, wastewater treatment, support vector machine, k – nearest neighbour, boosted tree

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 709–721

Zastosowanie odpadów wydobywczych i kompostu z odpadów komunalnych do tworzenia materiałów glebopodobnych do rekultywacji terenów zdegradowanych

Justyna Kujawska[1], Małgorzata Pawłowska[1], Katarzyna Wójcik, Stanisław Baran[2], Grażyna Żukowska[2], Artur Pawłowski[1]
[1]Wydział Inżynierii Środowiska Politechnika Lubelska
[2]Instytut Gleboznastwa, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie
[3]abiturient WIŚ

1. Wprowadzenie

Odpady wydobywcze powstające w wyniku poszukiwania i pozyskiwania kopalin stanowią około 60% odpadów przemysłowych powstających w Polsce. Do odpadów wydobywczych należą: odpady z wydobywania kopalin, odpady z fizycznej i chemicznej przeróbki rud metali, odpady z fizycznej i chemicznej przeróbki kopalin innych niż rudy metali, zużyte płuczki wiertnicze i inne odpady wiertnicze (Dz.U. 2014, poz. 1923).

Ze względu na skład odpadów wydobywczych można traktować je jako mineralne surowce odpadowe, co ułatwia opracowanie metod zagospodarowania tego rodzaju odpadów. Mimo, że ilość wytwarzanych odpadów w trakcie wydobywania węgla maleje to jednak w dalszym ciągu ich produkcja jest wysoka. Dominującym pod względem ilości odpadem produkcyjnym procesu wydobywania węgla jest przywęglowa skała płonna. Właściwości chemiczne skały płonnej, jej skład petrograficzny, szybkie wietrzenie, powodują, że można ją stosować do rekultywacji terenów zdegradowanych (Siuta & Wasiak, 1991; Bzowski, 2010).

Badania literaturowe wskazują, że skałę płonną można również stosować w tak zwanej skojarzonej gospodarce odpadami, dzięki czemu można wytworzyć podłoże do rekultywacji terenów zdegradowanych (Turek, 2008). Do tego celu można również wykorzystać odpady wiertnicze. Kompozyt mineralny wytworzony na bazie skały płonnej, zawierającej często związki kwasogenne oraz odpady wiertnicze zwykle charakteryzujący się odczynem zasadowym może znaleźć zastosowanie w rekultywacji terenów zdegradowanych.

Odpady wiertnicze (urobek wiertniczy tzw. zwierciny i zużyta płuczka wiertnicza) powstają w trakcie odwiertów poszukiwawczych gazu łupkowego. W Polsce w 2013 roku powstało 80 tys. ton odpadów wiertniczych (GUS 2014). Wzrastająca ilość tych odpadów wymaga opracowania opłacalnych metod ich zagospodarowania.

Zwierciny, obok urobku skalnego zawierają substancje pochodzące z płuczek wiertniczych. Płuczki są mieszaninami związków chemicznych, wytworzonymi na bazie wody lub oleju mineralnego, a ich skład zależy od technologii wiercenia. Zwierciny zawierają więc w swym składzie między innymi węglowodory, polimery organiczne, środków powierzchniowo czynne, biocydy, metale takie, jak Ba, Zn, Cr, Ni, sole sodowe i potasowe (Ball, 2015).

Skład mineralny zwiercin (minerały ilaste – 45,5%; kwarc, – 27,4%, dolomit – 10,7%) jest argumentem przemawiającym za rekultywacyjnym użytkowaniem zwiercin, są ich właściwości fizyczne i chemiczne, takie jak wysoka zawartość cząstek pyłu i iłu, obecność pierwiastków biogennych, np. K, Ca, Mg. Ponadto zwierciny charakteryzują się zasadowym odczynem i dużą pojemnością buforową, co zapobiega zmianom odczynu w podłożu na skutek oddziaływania czynników zakwaszających oraz uwalnianiu metali ciężkich do środowiska (Kujawska, 2016).

Przedstawione w pracy badania mają na celu ocenę wpływu zmian proporcji pomiędzy ilością komponentu mineralnego, złożonego z dwóch rodzajów odpadów wydobywczych oraz komponentu organicznego, którym był kompost z frakcji organicznej odpadów komunalnych na skład i właściwości uzyskanych mieszanin. Ocenie poddano zasobność mieszanin w pierwiastki biogenne, mikro i makroelementy. Badano również toksyczność wytworzonych podłoży w stosunku do rośliny testowej, pszenicy zwyczajnej. Oceny toksyczności dokonano na podstawie wartości wskaźników toksyczności, takich jak indeks kiełkowania oraz procentowe zahamowanie wzrostu korzeni.

2. Materiały i metody

Do sporządzenia mieszanin wykorzystano następujące składniki:
- kompost z frakcji organicznie odpadów komunalnych, wytworzony w kompostowni na terenie składowiska odpadów Wilcze Doły w Kraśniku,
- skałę płonną ze zwałowiska na terenie kopalni węgla brunatnego w Bogdance, rok wytworzenia skały 2007,
- zwierciny pobrane z warstwy odpadów zdeponowanych w zrekultywowanym obiekcie w Luchowie Górnym, w gminie Tarnogród.

W wyniku zmieszania skały płonnej i zwiercin w proporcji wagowej 10:1 wytworzono komponent mineralny, który następnie zmieszano w kompostem w odpowiednich proporcjach wagowych uzyskując cztery mieszaniny:

Mieszanina 1 – kompost : komponent mineralny, 2:1;
Mieszanina 2 – kompost: komponent mineralny, 1:1;
Mieszanina 3 – kompost : komponent mineralny; 1:2;
Mieszanina 4 – kompost : komponent mineralny. 1:3.

Mieszanina	Kompost	Zwiercina	Skała płonna
	[% wagowy]		
Mieszanina 1	64	3	33
Mieszanina 2	50	5	45
Mieszanina 3	33	6	61
Mieszanina 4	25	7	68

W kompoście i wytworzonych mieszaninach oznaczono następujące parametry z wykorzystaniem wymienionych metod:
– przewodnictwo elektryczne właściwe – w papce glebowej (masa gleby : objętość = 1:2,5) metodą konduktometryczną (za pomocą za pomocą urządzenia wielofunkcyjnego firmy ORION model VERSA STAR);
– odczyn pH mierzony w zawiesinie wodnej uzyskanej przez zmieszanie próby stałej z wodą w stosunku obj. 1: 5 (pH w H_2O) oraz z roztworem 1 mol/dm^3 chlorku potasu (pH w KCl), metodą potencjometryczną, za pomocą za pomocą urządzenia wielofunkcyjnego firmy ORION model VERSA STAR;

– zawartość suchej masy metodą ubytku masy podczas suszenia w temperaturze 105°C (PN- PN-ISO 11465:1999P);
– zawartość materii organicznej, metodą ubytku masy podczas prażenia w temp. 550°C (PN- PN-ISO 11465:1999P)
– zawartość węglanów oznaczono metodą objętościową Scheiblera;
– kwasowość hydrolityczną (K_h) metodą Kappena w 0,5 mol · dm^{-1} octanie wapnia (PN-R-04027),
– sumę kationów zasadowych (S) metodą Kappena,
– pojemność sorpcyjna (T) obliczono na podstawie sumy wartości S i K_h: $T= S + H_h$,
– zawartość węgla organicznego oznaczono za pomocą automatycznego analizatora TOC-5050A firmy Schimadzu;
– zawartość azotu ogólnego oznaczono metodą Klejdahla w aparaturze składającej się z pieca do mineralizacji Speed Digester K-436, destylarki Kjel Felx K-360 oraz neutralizatora oparów B-414 (zgodnie z normą PN-ISO 11261:2002P);
– całkowitą zawartość metali: Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn określono po mineralizacji w kwasach azotowym i solnym (5: 2) przeprowadzonej w mineralizatorze (Microwave 3000 solv Anton Paar), pierwiastki oznaczono metodą spektrometrii mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej ICP-OES JY 238 Ultrace (Jobin Yvon-Horriba Francja).

2.1. Doświadczenie wazonowe

Badania przeprowadzono z użyciem nasion pszenicy zwyczajnej (*Triticum aestivum L.*). Przygotowano 18 doniczek (po 350 ml każda) i podzielono na 5 serii (każda w trzech powtórzeniach):

Seria 1 – Mieszanina 0 – kompost
Seria 2 – Mieszanina 1
Seria 3 – Mieszanina 2
Seria 4 – Mieszanina 3
Seria 5 – Mieszanina 4

Wysiano po 12 nasion pszenicy, pochodzących z tego samego źródła. Rośliny podlewano wodą destylowaną do osiągnięcia 75% całkowitej pojemności wodnej. Hodowlę prowadzono zgodnie z zaleceniami podanymi w normie PN-EN ISO 11269-2:2013-06. Ilość wykiełkowanych

nasion oraz długość korzeni mierzono po 21 dniach. Na tej podstawie wyliczono wskaźniki RI, GI według wzorów:
RI, procentowe zahamowanie wzrostu korzeni w glebie:

$$RI = [(A-B)/A]\times 100$$

gdzie:
A – średnia długość korzenia w kontroli,
B – średnia długość korzenia w badanej mieszaninie.
GI, indeks kiełkowania:

$$GI=[C\times D]/100$$

gdzie:
C – liczba wykiełkowanych nasion w badanej mieszaninie/liczba wykiełkowanych nasion w kontroli×100,
D – (średnia długość korzenia w badanej mieszaninie/średnia długość korzenia w kontroli)×100.

Zebrane rośliny rozdzielono na korzenie i łodygi. Oczyszczony materiał roślinny z każdej doniczki suszono w 70°C i rozdrobniono w kulowym młynku laboratoryjnym. W materiale roślinnym oznaczono zawartość metali Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, po mineralizacji w kwasach azotowym i solnym (5:2) i oznaczono metodą spektrometrii mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej ICP-OES JY 238 Ultrace. Na podstawie uzyskanych zawartości metali w biomasie roślin wyliczono współczynnik bioakumulacji (BCF) zgodnie ze wzorem:

$$BCF = C_P/C_G$$

gdzie: C_P – stężenie metalu w częściach nadziemnych/podziemnych rośliny, mg/kg;
C_G – stężenie metalu w glebie na początku procesu, mg/kg.

3. Wyniki badań

3.1. Właściwości fizyczne i chemiczne mieszanin

Na podstawie zawartości materii organicznej (Tabela 1) zgodnie z normą PN-EN ISO 14688-2 mieszaniny można zaliczyć do gruntów organicznych (6-20%). Zwiększenie dawki komponentu mineralnego nieznacznie obniża zawartość materii organicznej w mieszaninach, co wpływa na zmniejszenie w nich stężenia węgla i azotu. Natomiast obni-

żeniu ulegał stosunek C:N, co świadczy o niskiej zawartości azotu w komponencie mineralnym.

Tabela 1. Zawartość materii organicznej, węglanów, węgla i azotu w kompoście i mieszaninach
Table 1. The organic matter content, carbonates, carbon and nitrogen in the compost and mixtures

	Straty po prażeniu [%]	Węglany [%]	C [%]	N [%]	C:N
Kompost	23,35±1,71	7,33%±1,41	10,5±0,99	0,69±0,50	15,21
Mieszanina 1	15,50±0,82	5,21%±0,86	9,12±0,79	0,49±0,41	18,61
Mieszanina 2	14,67±0,17	5,01%±0,57	8,63±0,85	0,34±0,38	25,38
Mieszanina 3	13,62±0,91	2,41%±0,78	8,01±0,76	0,25±0,51	32,04
Mieszanina 4	14,13±0,43	1,83%±0,46	8,31±0,88	0,19±0,49	43,74

Węglan wapnia działa na glebę strukturotwórczo oraz sprzyja tworzeniu się trwałych substancji organicznych i akumulacji próchnicy. Kompost oraz mieszaniny 1 i 2 zawierają optymalną zawartość węglanu wapnia (5-10%) gwarantującą wystarczającą tzw. buforowość węglanową, co nie zakłóca przyswajalności przez rośliny składników pokarmowych. Mieszaniny 3 i 4 zawierają niższą zawartość węglanów wapnia, co może niekorzystanie wpłynąć na rozwój roślin (Gołda 2005).

Stosunek C:N badanego kompostu osiąga wartość dojrzałego kompostu (C:N = 20). Wraz z dodatkiem komponentu mineralnego wartość C:N wzrasta. Jako optymalną wartość C:N dla wzrostu roślin przyjmuje się wartość 23 (Ozimek A. i in. 2012) i taki stosunek uzyskano dla mieszanin 1 i 2.

Wyniki oznaczenia pH badanych mieszanin (tabela 2), którego wartość waha się od 7,25 do 7,4 wskazują, że charakteryzuje je odczyn optymalny dla większości roślin uprawnych.

Przewodnictwo elektrolityczne jest uznawane za miarę zasolenia gleby. Wpływ wysokich wartości zasolenia podłoża na rośliny przejawia się głównie w utrudnieniach poboru wody. Wartości przewodnictwa elektrolitycznego właściwego mierzone w papce glebowej (tabela 2) wykazały wzrost przewodności w mieszaninach z dodatkiem komponentu mineralnego, ale zakres przewodności 2-4 mS/cm uznawany jest za zmniejszający plony tylko w przypadku roślin bardziej wrażliwych (Gołda, 2005).

Tabela 2. Zawartość składników odżywczych i niektóre właściwości chemiczne kompostu i mieszanin
Table 2. Nutrient content and some chemical properties of compost and mixtures

	pH	pH w KCl	EC [mS/cm]	T [cmol(+)/kg]
Kompost	7,41±0,02	7,18±0,01	1,33±0,02	48,2
Mieszanina 1	7,25±0,01	7,24±0,02	1,36±0,03	48,5
Mieszanina 2	7,38±0,02	7,23±0,02	2,73±0,03	47,7
Mieszanina 3	7,35±0,01	7,18±0,02	2,90±0,02	39,1
Mieszanina 4	7,4±0,02	7,1±0,03	2,99±0,02	30,1

Biorąc pod uwagę wartości pojemności sorpcyjnej używane do oceny zdolności zatrzymywania jonów w glebach (skala Lityńskiego, 1976) stwierdzono bardzo silną zdolność sorpcyjną (T>9,0 cmol(+)/kg) w przypadku wszystkich badanych mieszanin oraz kompostu.

Stężenia metali ciężkich w kompoście mi mieszaninach przedstawia tabela 3. Zawartość metali ciężkich w kompoście użytym w badaniach jest znaczna. Ustawa o nawozach i nawożeniu z dnia 10 lipca 2007 r. (Dz.U. Nr 147, poz. 1033) kwalifikuje komposty jako nawozy organiczne. Stężenia metali zawarte w badanym kompoście zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu wskazuje na możliwość wykorzystania jego do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz.

Dodatek komponentu mineralnego do kompostu zwiększa zawartość baru ponad dwukrotnie, ale stężenie tego pierwiastka nie przekroczyło wartości dopuszczalnych określonych Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz.U. 2002 nr 165 poz. 1359). Podobne obserwacje dotyczą stężeń innych metali, które również wzrastają, ale nie przekraczają dopuszczalnych zawartości. Największy wzrost stężeń metali obserwowano w mieszaninach 3 i 4, sporządzonych w proporcjach kompostu i komponentu mineralnego wynoszących odpowiednio 1:2 oraz 1:4.

Tabela 3. Średnie stężenia metali ciężkich [mg/kg s.m.] w kompoście i mieszaninach mineralno-organicznych
Table 3. Average concentrations of heavy metals [mg / kg s.m.] in the compost and mineral-organic mixtures

	Ba	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Kompost	167,0±1,11	3,56±1,68	48,02±0,50	94,27±1,34	34,46±1,63	90,56±1,68	86,45±0,63
Wartości dopuszczalne*	n.d.	5	100	n.d.	60	140	n.d.
Mieszanina 1	350,18±0,97	2,28±0,75	59,69±2,35	145,02±0,85	32,57±2,06	92,22±1,42	61,91±1,61
Mieszanina 2	372,7±1,31	1,87±0,49	64,67±2,52	36,48±1,35	46,14±3,22	53,73±1,64	24,27±0,78
Mieszanina 3	397,56±0,63	2,28±1,23	65,19±2,75	77,41±1,09	32,95±2,73	66,51±3,04	38,09±1,4
Mieszanina 4	417,65±0,43	2,22±1,11	64,90±3,47	102,59±0,94	28,59±3,54	70,56±2,10	39,60±0,76
Wartości dopuszczalne**	200	4,00±	150,00	150,00	100,00	100,00	150,0

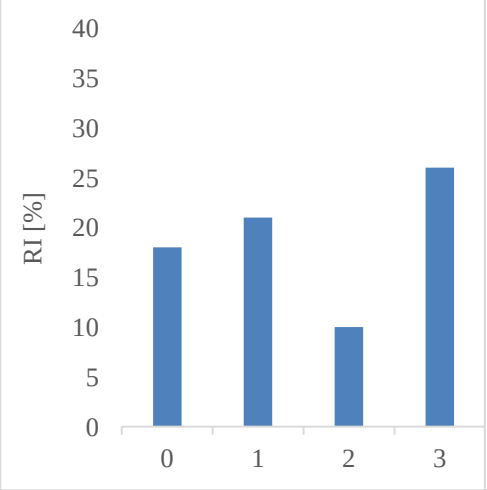
n.d. – nie dotyczy
*zgodnie z Rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz.U. 2008 poz. 765).
** dla grupy C, czyli terenów przemysłowych zgodnie z Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz.U. 2002 nr 165 poz. 1359).

Porównanie wyników badań zawartości wybranych pierwiastków w mieszaninach (Tabela 3) z wartościami dopuszczalnymi określonymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi wskazuje, że pod względem zawartości analizowanych pierwiastków mieszaniny nie przekraczają wartości określonych dla grupy C, czyli terenów przemysłowych.

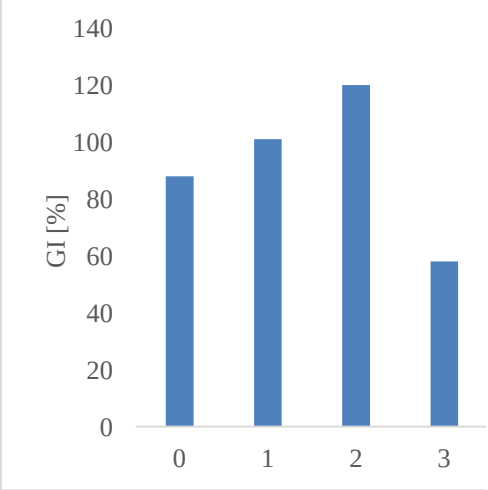
3.2. Wpływ udziału kompozytu mineralnego w mieszaninie na kiełkowanie i wzrost roślin

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono zmiany wskaźnika hamowania wzrostu korzeni (RI) oraz indeksu kiełkowania (GI) nasion pszenicy wywołane zmianą podłoża. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem udziału kompozytu mineralnego w mieszaninach o zawartości powyżej 50% komponentu mineralnego, następuje hamowanie kiełkowania nasion pszenicy oraz zwiększenie wartości wskaźnika hamowania wzrostu korzenia. W mieszaninie zawierającej trzy razy więcej kompozytu mineralnego niż kompostu obserwowano około 40% zahamowanie wzrostu korzenia w

porównaniu do próby z samym kompostem. Według skali przyjętej przez Baran i Tarnawskiego (2013), jeżeli wskaźnik GI mieści się w przedziale od 90-110% to badana substancja jest nietoksyczna dla rośliny, jeżeli GI<90% to następuje zahamowanie wzrostu roślin, a gdy GI> 110% widoczna jest stymulacja wzrostu. Biorąc pod uwagę wartości graniczne tego wskaźnika stwierdzono, że w mieszaninach 1 i 2 nastąpiła stymulacja kiełkowania nasion w porównaniu do innych mieszanin.



Rys. 1. Procentowe zahamowanie wzrostu korzeni pszenicy w mieszaninach
Fig 1. Percentage inhibition of root growth of wheat in mixtures



Rys. 2. Indeks kiełkowania pszenicy w mieszaninach
Fig 2. Germination index of wheat in mixtures

3.3. Wpływ udziału kompozytu mineralnego w mieszaninie na biodostępność metali w roślinach

W związku z wysoką zawartością metali ciężkich w kompoście i odpadach wydobywczych istnieje zagrożenie przenikania ich do organizmów żywych. W celu oceny migracji metali z podłoża do rośliny oraz ich mobilności w roślinie wyliczono współczynnik bioakumulacji (BCF). Wartość BCF odzwierciedla zdolność roślin do pobierania metali z gleby oraz informuje o przemieszczeniu się ich z roztworu glebowego do części nadziemnych rośliny (Baran i Wieczorek 2013). Wskaźnik ten jest stosunkiem zawartości metalu w roślinie do jego ilości w glebie. We wszystkich bada-

nych mieszaninach najsilniej kumulowany był Cd, nieco słabiej Ba, w dalszej kolejności Cr i Ni, potem Pb i najsłabiej Ni (Tabela 4).

Wartość BCF>1 wskazuje na hiperkumulację metalu w roślinie. Tak wysoką wartość zaobserwowano jedynie w przypadku kadmu w mieszaninie 4. Wartość BCF od 0,1 do 1 wskazuje na umiarkowaną akumulację metali w roślinie (Netty i in. 2013). W przedziale tym mieściły się współczynniki bioakumulacji w pszenicy takich pierwiastków jak Ba, Cd, Cr, Ni, Pb badane we wszystkich mieszaninach. Nie zaobserwowano natomiast akumulacji miedzi w roślinach rosnących na wszystkich badanych podłożach o czym świadczy bardzo niska wartość BCF<0,01.

Tabela 4. Współczynniki bioakumulacji metali w pszenicy w badanych podłożach
Table 4. Bioaccumulation factors metals in wheat in mixtures

BCF	Ba	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb
Kompost	0,28	0,80	0,33	0,001	0,27	0,00
Mieszanina 1	0,20	0,61	0,14	0,001	0,23	0,16
Mieszanina 2	0,24	0,60	0,13	0,06	0,22	0,23
Mieszanina 3	0,21	0,62	0,14	0,02	0,19	0,15
Mieszanina 4	0,26	1,08	0,15	0,001	0,14	0,22

4. Wnioski

Badania wykazały, że zmieszanie kompostu z odpadów komunalnych z przywęglową skałą płonną z kopalni w Bogdance oraz zwiercinami powstającymi podczas poszukiwania gazu łupkowego w proporcji wagowej 64%:3%:33% oraz 50%:5%:45% prowadzi do wytworzenia podłoża mineralno-organicznego, które może znaleźć zastosowanie do tworzenia warstwy rekultywacyjnej terenów zdegradowanych. Właściwości fizyczno-chemiczne badanych podłoży były zbliżone do właściwości typowych do gleb, bogatych w materię organiczną, ale wytworzonych na skałach nieorganicznych. Mimo podwyższonych w stosunku do wartości mierzonych w glebach zawartości metali ciężkich w wytworzonych podłożach nie stwierdzono zwiększonej akumulacji metali w biomasie roślin, ani ich przemieszczania w układzie korzeń-część nadziemna.

W mieszaninach, w których składzie przeważał komponent mineralny złożony z skały płonnej i zwiercin zmieszanych w proporcji wag. 10:1 nastąpiło wyraźne zhamowanie kiełkowania i wzrostu roślin,

co wynika najprawdopodobniej z wyższej zawartości metali ciężkich i zasolenia w porównaniu do pozostałych podłoży. Biorąc pod uwagę wartości indeksu kiełkowania, indeksu zahamowania wzrostu roślin stwierdzono, że najlepsze warunki do wzrostu roślin panowały w mieszaninach, w których kompost stanowił do 50% wag. ich masy.

Bibliografia

1. Abbe E.O., Grimes M.S., Fowler D.G., Boccaccini R.A. (2009). Novel sintered glass-ceramics from vertified oil well drill cuttings. *Journal Material Science 44,* 4296-4302.
2. Al-Ansary S.M., Al-Tabbaa A. (2007). Stabilisation/solidification of synthetic north sea drill cuttings containing oil and chloride. *Journal of Hazard Materials, 141(2),* 410-421.
3. Ball S. A., Stewart R. J., Schlieohake K. (2015). A review of current options for the treatment and safe disposal of drill cuttings. *Waste Management & Research, 30(5),* 457-473.
4. Bahri N.B., Laribi B., Soufi S., Rezgui S., Bettaieb T. (2015). Growth performance, photosynthetic status and bioaccumulation of heavy metals by Paulownia tomentosa (Thunb.) Steud growing on contaminated soils. *International Journal of Agronomy and Agricultural Research (IJAAR), 6,* 32–43.
5. Baran, A., Tarnawski, M. (2013). Phytotoxkit/Phytotestkit and Microtox® as tools for toxicity assessment of sediments. *Ecotoxicology and Environmental Safety, 98,* 19–27.
6. Baran, A., Wieczorek, J. (2013). Ocena zagrożenia związanego z zawartością metali ciężkich w glebach na terenie powiatu Olkuskiego (woj. małopolskie). *Proccedings of EcOpole, 7(1),* 281–285
7. Bzowski Z., Szydeł R., Zarębski K., Zawiślak J. (2010). *Wytyczne dotyczące wykorzystania odpadów wydobywczych z kopalni LW „Bogdanka" do niwelacji i rekultywacji niecek osiadań poeksploatacyjnych*. Wyd. Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie.
8. Gołda, T. (2005). *Rekultywacja*. Kraków: AGH.
9. GUS (2014). *Ochrona Środowiska. Informacje i opracowania statystyczne*. Główny Urząd Statystyczny, Warszawa.
10. Jia G.D., Yangb Y.S., Zhouc Q., Sunc T., Nia J.R. (2004). Phytodegradation of extra heavy oil-based drill cuttings using mature reed wetland: an in situ pilot study. *Environment International, 30,* 509– 517.
11. Kisic, I., Mesic, S., Basic, F., Brkic V., Mesic, M., Durn, G., Zgorelec Z., Bertovic L. (2009). The effect of drilling fluids and crude oil on some

chemical characteristics of soil and crops. *Geoderma, 149,* 209-2016
12. Kujawska J., Pawłowska M., Cel W., Pawłowski A. (2016). Potential influence of drill cuttings landfill on groundwater quality - comparison of leaching tests results and groundwater composition. *Desalination And Water Treatment 3 (57),* 1409-1419
13. Lityński, T., Jurkowska, H., Gorlach, E. (1976). *Analiza chemiczno-rolnicza*. Warszawa: PWN.
14. Monitoring chemizmu gleb ornych Polski, IUNG 2012, http://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/index.php?mod=wyniki&cz=F
15. Netty, S., Wardiyati, T., Maghfoer, M.D., Handayanto, E. (2013). Bioaccumulation of nickel by five wild plant species on nickel-contaminated soil. *IOSR Journal of Engineering, 3,* 1–6.
16. Ozimek, A., Kopeć, M. (2012) Ocena aktywności biologicznej biomasy na różnych etapach procesu kompostowania przy użyciu systemu pomiarowego oxitop control. *Acta Agrophysica, 19(2),* 379–390
17. PN- PN-ISO 11465:1999P - Jakość gleby. Oznaczanie zawartości suchej masy gleby i wody w glebie w przeliczeniu na suchą masę gleby. Metoda wagowa);
18. PN-EN ISO 11269-1:2013-06. Jakość gleby -- Oznaczanie wpływu zanieczyszczeń na florę glebową -- Część 1: Metoda pomiaru hamowania wzrostu korzeni
19. PN-EN ISO 11269-2:2013-06. Jakość gleby. Oznaczanie wpływu zanieczyszczeń na florę glebową. Wpływ związków chemicznych na wschody i wzrost roślin wyższych
20. PN-EN ISO 11274:2014-06 Jakość gleby. Oznaczanie charakterystyki retencji wodnej. Metody laboratoryjne
21. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2014, poz. 1923).
22. Siuta J., Wasiak G. (1991). *Zasady gospodarki odpadami bytowymi w środowisku przyrodniczym*. Warszawa: IOS.
23. Technical Report (2011). *Land farming of drilling wastes impacts on soil biota within sandy soils in Taranaki (Year 1 of 3).* Stratford: Taranaki Regional Council.
24. Turek M. (2008). *Scenariusz rozwoju technologicznego przemysłu wydobywczego węgla kamiennego*. Katowice: Główny Instytut Górnictwa.

Application of exploratory waste and compost from municipal waste for the production of soil-like materials for reclamation of degraded areas

Abstract

Exploratory waste, which is created in the course of mining activities, constitutes more than half of all wastes produced in Poland. In majority, they are considered inert, i.e. harmless for the environment, which enables them to be employed in reclamation of degraded areas. However, the lack of basic nutrients and inappropriate granulometric composition necessitates the introduction of components which remove these limitations. The aim of the conducted research was assessing the possibility of producing mechanically and chemically stable soil-like material out of compost from municipal waste and exploratory waste: coal gangue and drill cuttings from shale gas exploration. Physicochemical properties of the created mixtures were investigated, and their impact on the growth of test plant – common wheat – was evaluated. It was observed that the mineral component, which comprised coal gangue and drill cuttings mixed in the weight ratio of 10:1, was a significant source of potassium, whereas the compost yielded nitrogen and improved the physical properties determining the adequate water-air relations. The best conditions for the growth of the best plants were achieved with the mixture consisting in 50% of compost and 50% of mineral component.

Słowa kluczowe: odpady wydobywcze, odpady wiertnicze, zwierciny, skała płonna, rekultywacja terenów zdegradowanych
Keywords: exploratory waste, drilling waste, drill cuttings, coal gangue, reclamation of degraded areas

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18.	Rok 2016	ISSN 1506-218X	722–732

The influence of selected factors on PV systems environmental indicators

Agnieszka Żelazna, Agata Zdyb, Artur Pawłowski
Lublin University of Technology
Faculty of Environmental Engineering

1. Introduction

Since the Brundtland Report (1987), an increasing attention is applied to the issue of the need to ensure sustainable development of societies. This should be done through the creation of such components of the development of civilization, so that the future generations can benefit the same environmental resources, as the current generation can. Implementation of this concept requires such methods of rational use of the qualities of the environment, which do not disturb the balance in the relations between environment, society and economy.

Energy is now a key element necessary for economic and social development, as well as for raising the living standards of people (Liu 2015, Chakraborty et al. 2016, Sztumski 2016, Kowalska et al. 2016). In relation to the companies producing heat and electricity, sustainable development means compliance with the permitted standards and respect for ecological and specific local conditions in determining the direction of development. The energy industry is in this case essential due to the fact that from 1960 to 2000, the primary energy consumption has increased by over 320% while the world population grew up twice. According to the subsequent forecasts, this demand will continue to grow, which will result in a number of negative effects, such as the depletion of mineral resources, further increase of the concentration of carbon dioxide in the atmosphere (Grudziński Z., Stala-Szlugaj K., 2015) and pollution of the environment by the mining industry.

The proposals for the future of energy tend to invest in new, environmentally friendly technologies, including renewable energy sources (Czechowska-Kosacka A., 2012, 2013; Jarzyna et al., 2014; Żelazna, Gołębiowska, 2015; Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E., 2015). One of the popular technologies for recovery of energy from renewable sources is the installation of photovoltaic panels. With regard to the electricity produced in the photovoltaic conversion of solar energy, its development has entered a phase of rapid growth. However (due to the fact that the processes of production facilities for the conversion of solar energy, as well as the need for their maintenance and final disposal is associated with consumption of raw materials, including rare elements and emissions), solar technologies are sometimes referred to as environmentally and economically inefficient.

The literature studies on PV systems analysis show that the highest emphasis is put on the issues of greenhouse gases emission and energy payback time (Frankl, 2004; Fthenakis, 2004, Fthenakis et al., 2008). The selected results of LCA studies are presented in Table 1.

Table 1. The comparison of LCA results for PV systems
Tabela 1. Porównanie wyników analiz LCA dla systemów fotowoltaicznych

Author	Type of cell	GHG emission (gCO_{2eq}/kWh)
Asdrubali et al., 2015	various (review)	9.4-197
Hou et al., 2016	c-Si	60.1-81.3
Ito et al., 2003	multi-Si	12
Ito et al., 2016	CdTe	27.4-38
Jungbluth, 2005	multi-Si	39-110
Kabakian et al., 2016	mono-Si	38.9-40.2
Kannan, 2006	mono-Si	165
Pacca, 2007	multi-Si	72.4

The presented results vary significantly because of the different system locations, types, and sizes. Moreover, the GHG emission is the only parameter taken into account, which does not incorporate the burdens connected with emission of heavy metals, consumption of resources, etc. Therefore, the aim of this research work is to determine the environmental impact of the various life stages of solar systems based on thermal and photovoltaic conversion of solar energy, working in the four

selected climatic conditions (Spain, Switzerland, Poland, Lithuania), on the basis of Ecoindicator and GHG emission. The research work includes the Life Cycle Assessment of energy systems used in individual housing, both on-grid and off-grid systems.

2. Methods

The research method used in this study is based on environmental Life Cycle Assessment based on material, energy, waste and emission balance. The methodology for the analysis of the final results of a inventory includes:

- Ecoindicator'99 as a measure of damage to individual elements of the environment,
- Global Warming Potential 100a according to the International Panel on Climate Change as a measure of the impact of global climate change.

EcoIndicator'99 is the method used for evaluating of environmental effects in the life cycle perspective. Ecoindicator'99 simplifies the categories of damage to the three basic: Human Health, Ecosystem Quality, Resources (Kowalski et al., 2007). At the same time, this method distinguishes eleven impact categories.

Calculation of Ecoindicator is based on the list of emissions into the environment and resources consumed in relation to certain patterns. The damage function shows the relationship between the impact of a product or process on the environment in relation to human health, ecosystem quality and natural resource reduction (www.pre.nl, 2014). The final result is expressed as single score (Pt).

Global Warming Potential method provides a quantitative assessment of the potential of greenhouse effect creation. The calculations are carried out for selected time horizon (the recommended perspective used in this paper is 100 years). Basic substance expressing the environmental impact of this category is carbon dioxide, for which parameter of characterization equals GWP = 1. In this technique, substances like CO_2, CO, N_2O, SF_6, CH_4 and certain halons and CFCs are taken into account (Żelazna, Pawłowski, 2011).

Life Cycle Impact Assessment method GWP 100a is based on the procedure of characterization of the emission into the atmosphere on the basis of the list of parameters.

As the functional unit, 1 kWh of generated electricity was used in the study. The system boundaries include processes of production of panels and equipment, service and utilization of the installation after the time span 30 years. The collection of data for inventory was based on Ecoinvent database and computer simulation of installation work. The analyzed installation were designed with nominal power of 4,5 kWp. The analyzed parameters influencing the final results are:

- location,
- type of panels installed (a-Si, multi-Si),
- type of installation (on-grid, off-grid).

3. Results

As the result of inventory and impact assessment, the shares of analyzed unit processes in the system life cycle were presented. As can be noticed in Fig. 1., the production of solar panel has the highest contribution in the final indicator calculated for the selected nominal power of installation (4,5 kWp). The other important processes include servicing and batteries use in off-grid installations. Installation of the system, with smaller impact, includes the components needed for panel foundation. Production of cables and transportation of the system components are not the major processes, since their shares in final result are negligible.

The impact category Fossil fuels is the leading in each analyzed system, as well as the Respiratory Inorganics. Both of the mentioned categories are strictly connected with the energy generation based on fossil fuels, with emission of particulate matter, sulphur and nitrogen oxides, etc. The contribution of Fossil fuels category exceeds 50% in the case of off-grid multi-Si system, where the energy consumption is the highest (processes of crystalline Si production and battery production).

Amorphous silicon technology is less energy consuming, therefore the contribution of Fossil fuels equals ~ 40%. The another important categories are Minerals (including silicone production from quartz sand, as well as metals necessary for the base and frame production), as shown at the Figure 1.

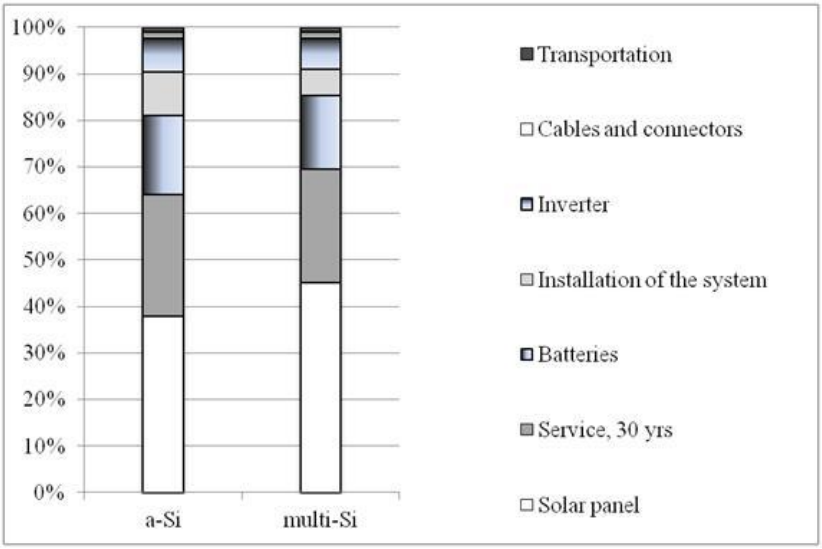


Figure 1. The contribution of the analyzed unit processes in final Ecoindicator result (single score) calculated for a-Si and muli-Si based installations
Rysunek 1. Udział analizowanych procesów jednostkowych w wartości wskaźnika pojedynczego obliczonego dla instalacji z panelami a-Si i multi-Si

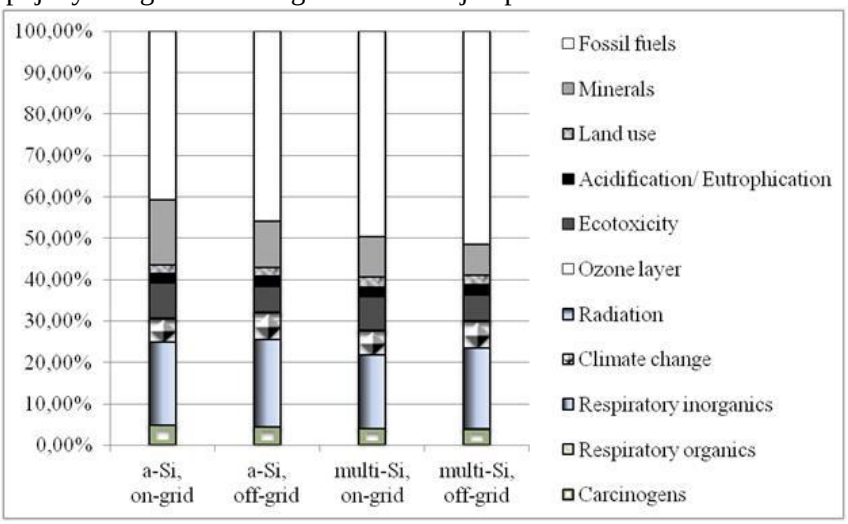


Figure 2. The contribution of the impact categories in final Ecoindicator result (single score) calculated for a-Si and muli-Si based installations
Rysunek 2. Udział kategorii wpływu w wartości wskaźnika pojedynczego obliczonego dla instalacji z panelami a-Si i multi-Si

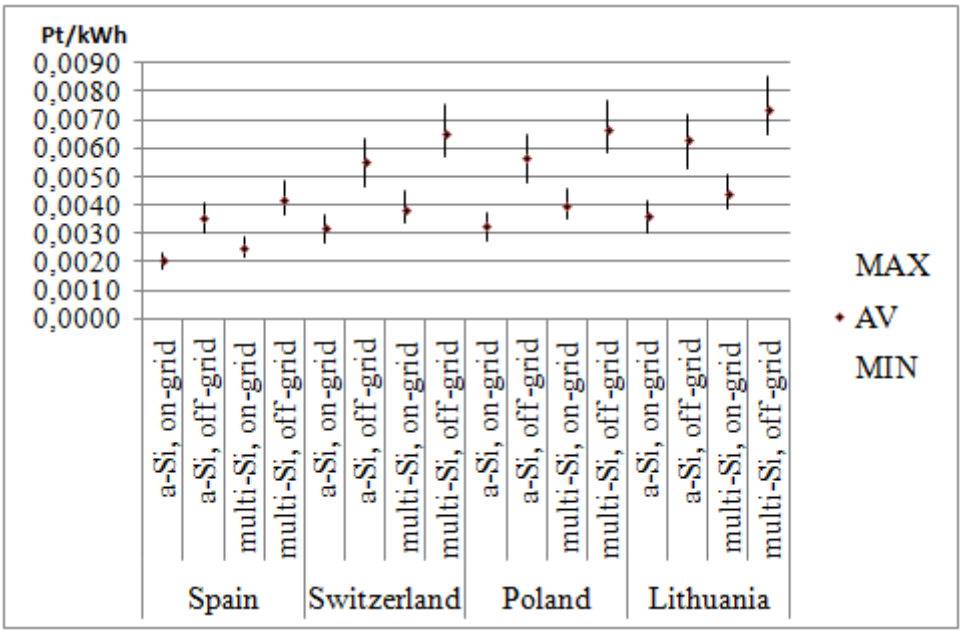


Figure 3. Ecoindicator per functional unit (Pt/kWh) analyzed for selected locations of system

Rysunek 3. Ekowskaźnik na jednostkę funkcjonalną (Pt/kWh) dla wybranych lokalizacji instalacji

In the interpretation of the final results, related to functional unit (Pt/kWh), the location of system was taken into account (Fig. 3). The most important issue is prognosis of system energy generation. In favorable climatic conditions, like Spain, the final Ecoindicator per functional unit vary from 0,002 Pt/kWh for on-grid, a-Si system to 0,0042 Pt/kWh for off-grid, multi-Si system, while in Lithuania it rises to 0,0043 Pt/kWh and 0,0072 Pt/kWh respectively. The another important issue is the energy balance of the analyzed countries and the comparison between PV and conventional energy indicators. According to the recent studies (Asdrubali et al., 2015), the possible environmental benefits from PV systems equal about 90% of reduction of emissions from energy sector; however, as was shown on the above graph, this issue should be considered separately for every location.

The error bars presented in Figure 3 depend on both possible energy gains estimation inaccuracy (± 3%), as well as the Ecoindicator un-

certainty, calculated separately for each technology. The error bars express possible results variation depending on the input data; it is worth to notice that the ranges of common result for different technologies are small in the comparison with total range of error. Therefore, the results of this study may be treated as the base for comparison between analyzed technologies.

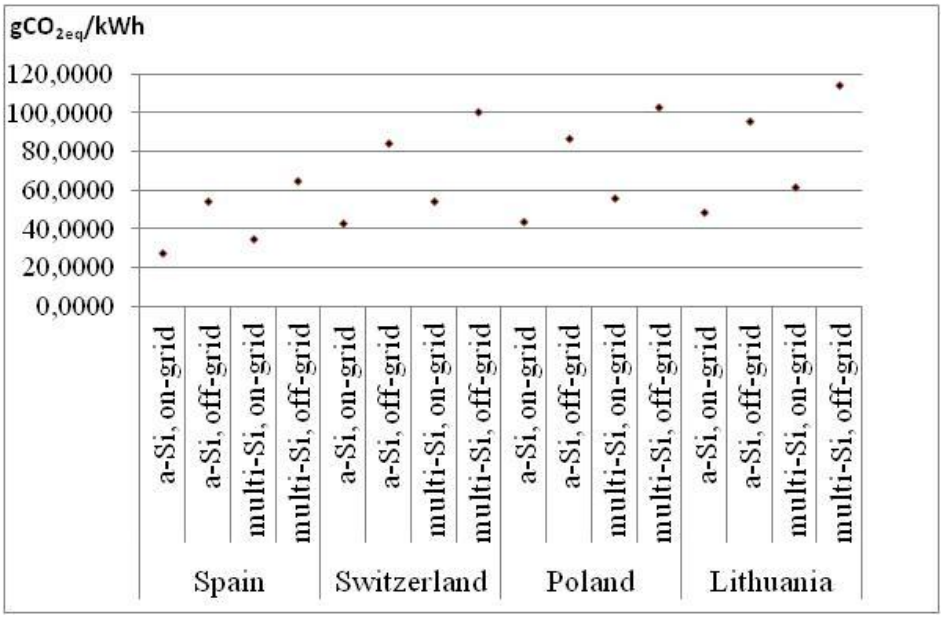


Figure 4. Global Warming Potential per functional unit (gCO_{2eq}/kWh) analyzed for selected locations of system

Rysunek 4. Wskaźnik emisji gazow cieplarnianych na jednostkę funkcjonalną (gCO_{2eq}/kWh) dla wybranych lokalizacji instalacji

The analyze of GWP indicator (Fig. 4) shows that the location, type of cells and type of installation cause high variability of predicted greenhouse gas emission. Grid-connected installations have generally better efficiency and lower energy inputs for system production, therefore the differences between on-grid and off-grid system GHG indicator is quite high. The obtained results (28-117 gCO_{2eq}) are similar to the study carried by Junbluth (Jungbluth et al., 2005) due to the similar analyzed climate conditions and size of the system.

Conclusions

With regard to the analyzed photovoltaic installations, the following conclusions were stated:

1. Reduction of the environmental burdens at the stage of photovoltaic cells production, as well as further technological developments in this field while reducing the energy input and re-use of components may help to reduce the impact on the environment.
2. The element of greatest importance to the potential environmental impact expressed as Ecoindicator is the production of photovoltaic panels. Reduction of the impact at this stage can have significant impact on the final size of the index, also due to the almost maintenance-free operation of the plant. The implementation of thin-film technology and work on improving their efficiency can bring the expected reduction of negative impact on the environment and human health.
3. Systems connected to the grid (on-grid systems) have a lower impact on the environment in relation to the off-grid installations due to the lack of batteries, which are the part of a significant share in the value of the calculated indicators for the installation. On the other hand, the batteries reduce the final efficiency of energy generation, worsening the final result of indicator calculated for functional unit.
4. An important factor in assessing the life cycle of photovoltaic systems is the size of the yield. Therefore the location of a system is a very important factor, which differentiates the results for selected European PV systems in the range of over 300%.
5. The use of life cycle assessment in the case of energy systems aims at broadening the knowledge of their users and potential investors on the chosen technology. This leads to decisions about replacing conventional technologies with modern, environmentally friendly solutions, and thus reducing emissions of pollutants into the environment and reducing the level of consumption of fossil fuels. These are important issues not only from an environmental perspective, but also for the health and quality of people life.

The future studies planned for the PV system will discuss the energy balance differences between the countries, as well as the newest technological solutions. The results of this study are expected to provide useful information to enact reasonable policies and development targets.

Acknowledgement

This work was supported from Statutory Founds of Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

References

1. Asdrubali, F., Baldinelli, G., D'Alessandro, F., Scrucca, F. (2015). Life cycle assessment of electricity production from renewable energies: Review and results harmonization. *Renewable & Sustainable Energy Reviews, 42*, 1113-1122.
2. Cel W., Pawłowski A., Cholewa T. (2010). Ślad węglowy jako miara zrównoważoności odnawialnych źródeł energii / Carbon footprint as the sustainability indicator for renewable energy sources. *Prace Komisji Ekologii i Ochrony Środowiska Bydgoskiego Towarzystwa Naukowego, Vol. IV*, 15-22.
3. Chakraborty S., Sadhu P. K., Goswami U. (2016). Barriers in the Advancement of Solar Energy. *Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development, 11(2)*, 75-80.
4. Czechowska-Kosacka A (2012). *Biomasa jako surowiec energetyczny*, Polska Inżynieria Środowiska : prace. T. 1 Monografie - Polska Akademia Nauk. Komitet Inżynierii Środowiska; nr 99, red. Marzenna Dudzińska, Artur Pawłowski, Lublin, 419 - 426
5. Czechowska-Kosacka A. (2013). Sewage sludge as a source of renewable energy. *Annual Set The Environment Protection / Rocznik Ochrona Srodowiska, vol. 13*, 314-323.
6. Frankl P., Corrado A., Lombardelli S. (2004), *Photovoltaic (PV) systems, final report ECLIPSE*. European Commission.
7. Fthenakis V.M. (2004). Life Cycle Impact analysis of cadmium in CdTe PV production. *Renevable & Sustainable Energy Review, Vol. 8*, 303-334.
8. Fthenakis V.M., Kim H.C., Alsema E. (2008). Emissions from Photovoltaic Life Cycles. *Environmental Science Technology, Vol. 42*, 2168-2174.
9. Grudziński Z., Stala-Szlugaj K., (2015). Wpływ emisji CO_2 na koszty produkcji energii elektrycznej z węgla kamiennego. *Annual Set The Environment Protection / Rocznik Ochrona Środowiska, vol. 17*, s. 2249-2266.
10. Hou, GF., Sun, HH., Jiang, ZY., Pan, ZQ., Wang, YB., Zhang, XD., Zhao, Y., Yao, Q. (2016). Life cycle assessment of grid-connected photovoltaic power generation from crystalline silicon solar modules in China. *Applied Energy, 164*, 882-890.

11. Liu H. (2015). Biofuel's Sustainable Development under the Trilemma of Energy, Environment and Economy. *Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development, 10(1),* 55-59.
12. Ito M., Kato K., Sugihar H., Kichimi T., Song J., Kurokava K. (2003). A preliminary study on potential for very large-scale photovoltaic Power generation system In the Gobi desert from economic and environment al viewpoints. *Solar Energy Materials & Solar Cells 75,* 507-517.
13. Ito, M ., Lespinats, S., Merten, J., Malbranche, P., Kurokawa, K. (2016). Life cycle assessment and cost analysis of very large-scale PV systems and suitable locations in the world. *Progress In Photovoltaics 24,* 159-174.
14. Jarzyna W., Pawłowski A., Viktarovich N., (2014). Technological development of wind energy and compliance with the requirements for sustainable development. *Problemy Ekorozwoju / Problems Of Sustainable Development, nr 1, vol. 9,* 167-177.
15. Jungbluth N. (2005), Life cycle Assessment of crystalline photovoltaics in the Swiss ecoinvent database. *Progress in Photovoltaics Application and research, 13,* 429-446.
16. Kannan R., Leong K.C., Osman R., Ho H.K., Tso C.P. (2006). Life cycle assessment study of solar PV systems: an example of 2,7 kWp distributed solar PV system in Singapore. *Solar Energy 80(5),* 555-563.
17. Kowalska M., Knapik W., Bogusz M. (2016). Farm Education as a Component of Sustainable Development in Selected Countries of the European Union. *Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development, 11(2),* 81-88.
18. Kowalski Z., Kulczycka J., Góralczyk M. (2007). *Ekologiczna ocena cyklu życia procesów wytwórczych (LCA)/Ecological Life Cycle Assessment of manufacturing processes (LCA).* PWN.
19. Pacca S., Sivaraman D., Keoleian G. (1998). Parameters affecting the life-cycle CO_2 emission of residential PV power system with silicon PV module. *Progress in Photovoltaic Research and Applications* , 105-115.
20. Sztumski W. (2016). The Impact of Sustainable Development on the Homeostasis of the Social Environment and the Matter of Survival. *Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development, 11(1),* 41-47.
21. Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E., (2015) Biomasa jako paliwo w energetyce. *Annual Set The Environment Protection / Rocznik Ochrona Srodowiska, vol. 17,* s. 900-913.
22. Żelazna A., Pawłowski A. (2011). Korzyści środowiskowe z wykorzystania systemów solarnych na przykładzie budynku jednorodzinnego. *Proceedings of ECOpole, Vol. 5(2),* , 649.

23. Żelazna A, Gołębiowska J., (2015). The measures of sustainable development – a study based on European monitoring of energy-related indicators. Mierniki rozwoju zrównoważonego – studium oparte na europejskim systemie monitoringu wskaźników związanych z energetyką. *Problemy Ekorozwoju / Problems of Sustainable Development, vol.10, no. 2*, 169-177.

Wpływ wybranych czynników na wskaźniki oddziaływania na środowisko instalacji fotowoltaicznych

Streszczenie

Rosnąca świadomość zagrożeń dla środowiska naturalnego i klimatu powodowanych przez działalność człowieka stała się motorem zmian w sposobie eksploatacji zasobów naturalnych. Wiele porozumień międzynarodowych, począwszy od Deklaracji podsumowującej konferencję Narodów Zjednoczonych z 1972 roku, a skończywszy na Porozumieniu Paryskim (2015) zostało podpisanych w celu minimalizacji negatywnego oddziaływania na środowisko, związanego w szczególności z energetyką. Jednym z podstawowych celów stawianych przed tą branżą jest spełnienie kryteriów rozwoju zrównoważonego. Instalacje fotowoltaiczne są jednym z odnawialnych źródeł energii, dotowanym z budżetu organizacji międzynarodowych oraz poszczególnych państw jako zmniejszające potencjalne oddziaływanie sektora energetycznego na środowisko. Jednakże produkcja, użytkowanie i zagospodarowanie końcowe modułów fotowoltaicznych nie są obojętne dla środowiska, istnieje więc konieczność porównania pozytywnych i negatywnych efektów powodowanych przez wymienione procesy. Bilans środowiskowy tego rodzaju instalacji może zostać oceniony za pomocą Oceny Cyklu Życia (Life Cycle Assessment). Celem pracy jest porównanie aspektów środowiskowych wybranych systemów fotowoltaicznych pracujących w różnych lokalizacjach.

Słowa kluczowe: instalacje fotowoltaiczne, wskaźniki środowiskowe, Ocena Cyklu Życia, ekowskaźnik, gazy cieplarniane
Keywords:
photovoltaic systems, environmental indicators, Life Cycle Assessment, Ecoindicator'99, GHG

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 733–745

Anaerobic Ciliates in Activated Sludge Communities

Roman Babko, Tatiana Kuzmina **, Volodimir Pliashechnik***, Grzegorz Łagód****, Janusz Fyda******

Schmalhausen Institute of Zoology NAS of Ukraine, Ukraine, **Sumy State University, Ukraine, ***Uzhhorod National University, Ukraine, ****Lublin University of Technology, Poland, *** Jagiellonian University, Poland*

1. Introduction

The increased volumes of wastewater have stimulated the introduction of new technologies for more efficient wastewater purification. One of the technology that was recently used at the sewage treatment plants is consists in the alternation of aerobic, anoxic and anaerobic phases (Carucci et al. 1994, Hu et al. 2005, Obaja et al. 2005, Spagni et al. 2007). Such conditions – with a high concentration of oxygen and alternating decrease of its content – influence the species composition and abundance of organisms in the activated sludge. One of the possible structural rearrangements within the activated sludge communities can be the expanded role of microaerophile and anaerobe species, among the latter especially those that are able to withstand a certain time in the oxygenated environment. Apparently, the standard (healthy) composition of the activated sludge community typical for aerobic condition changes its structure; therefore, it requires a correction of the activated sludge quality control system. The relevance of the study of plausible bioindicators in advanced treatment systems is confirmed by some recent works (Perez-Uz et al. 2010, Dubber & Gray 2011, Madoni 2011, Babko et al. 2014, Foissner 2016).

At present, there is a lot of information about the organisms inhabiting the anoxic environments or the environments with low oxygen content. Anaerobic ciliates are known to inhabit marine and freshwater bottom sediments (Fenchel 1993, Finlay et al. 1998, 1999), rice fields (Schwarz & Frenzel 2005), municipal landfills (Finlay & Fenchel 1991), as well as stomachs of ruminants (Newbold et al.1995, Tokura et al. 1999). A few of the anaerobic species can be found in the aerobic wastewater treatment plants (WWTPs) where they are an indicator of high-load activated sludge or insufficient aeration, and the poor performance of the WWTP (Foissner et al. 1995, Foissner & Berger, 1996).

Aiming to conduct a preliminary assessment of possible structural rearrangements in ciliate assemblages under aerobic-anoxic-anaerobic technologies of wastewater treatment, we have analyzed the data from treatment facilities with a complete mixing of activated sludge in aerotanks and advanced biological nutrient removal system with alternating oxygen and oxygen-absence conditions.

2. Materials and methods

The material for this work comprises the samples of activated sludge taken in two periods between 2004-2005 and 2013-2014 from 15 WWTPs in Poland. Fourteen of analyzed WWTPs are conventional plants with completely mixed aeration tanks, and 1 is an advanced biological nutrient removing wastewater treatment plant (BNR WWTP) located in Lublin, south-eastern Poland, with bioreaction chamber incorporating aerobic, anoxic and anaerobic zones, working as a modified 5-stage BARDENPHO system described in our previous papers (Babko et al. 2012, Jaromin-Gleń et al. 2013). Activated sludge from Lublin WWTP was also studied during the experiments conducted with laboratory scale sequencing batch reactors (SBRs) which simulated the aerobic/anoxic/anaerobic phases of wastewater purification process: cycle time = 720 min, number of cycles/day = 2, aeration off = 180 min, aeration on = 420 min, settle = 90 min, draw and fill = 30 min, ratio aerobic/anoxic+anaerobic time = 2.3.

A total of 235 activated sludge samples were analyzed, including 151 samples from conventional WWTPs and 84 from SBRs with changing oxygen concentration.

Total suspended solids and N-NH_3 were determined spectrophotometrically by means of DR 3600 spectrophotometer made by Hach-Lange, according to the standard methodology. In order to monitor the operating conditions, each reactor was equipped with LDO probe for dissolved oxygen measurement controlled by HACH-Lange SC1000 station, and pH as well as Redox potential electrode connected with Hach-Lange HQ 40D.

Microscopic analyzes were carried out with an Olympus CX41 microscope. Species identification was performed using the keys of Foissner et al. (1991, 1992, 1994, 1995), Foissner & Berger (1996), Jankowski (1964). The ciliates were identified with the use of phase contrast or dark-field methods, staining of nuclear apparatus with methyl green, as well as silver impregnation with protargol (Foissner, 1991). The ciliates were counted in the microsamples of 25 μm under an 18x18 mm cover glass. For each activated sludge sample 3-5 drops were analyzed, while in case of low ciliate abundance 7 drops were scanned under 100 x magnification.

Statistical data processing was performed with Past 1.57 software (Hammer et al. 2001). Additionally, the Dice's coefficient was used for the analysis of ciliate assemblage (Ludwig & Reynolds 1988).

3. Results and discussion

A total of 102 species of ciliated protozoa were found in the analyzed samples of activated sludge from the studied WWTPs. From them 82 species were found in the samples from aerotanks, while 52 species derived from aerobic/anoxic/anaerobic system (full scale WWTPs and laboratory scale SBRs). Out of this group, 10 species which are common in anaerobic habitats of natural waters were also identified (Table 1). Anaerobic ciliated protozoa and those tolerant to extremely low O_2 content were found only in 12 of the 151 samples from the aerotanks of conventional WWTPs. Among the 84 examined samples from aerobic/anaerobic/anoxic system, such species have been identified in 31 samples. In both types of wastewater treatment bioreactors anaerobic ciliates were present in low numbers: within 13.3-120.0 ind./ml in aerobic bioreactors, and 5.0-53.3 ind./ml in the devices with alterating aerobic/anaerobic/anoxic phases.

The part of anaerobic ciliates in the total ciliate abundance ranged from 0.1 to 3.8 % in the WWTP aerobic bioreactor. In the aerobic/anoxic/anaerobic conditions during normal functioning with alternate

aeration and oxygen-absence phases it was about the same: 0.2 to 2.7 %, and under the violation of phases with increase the period of anoxia to 1 day, their share increased to 33.3 %. Under the aerobic/anoxic/anaerobic conditions the amount of anaerobic ciliates remains relatively stable. However, due to the decreased number of oxygen ciliate species, share of anaerobic ciliates in the total number of ciliates increases, thereby increasing their importance in communities of activated sludge.

It should be noted that the occurrence of anaerobic species in the activated sludge from aerobic/anoxic/anaerobic system has not increased in comparison with the activated sludge from the aerotanks. Moreover, some anaerobes found in aerotanks, are not registered in the activated sludge from the bioreactors with changing oxygene concentration. Instead of them, two species were found in aerobic/anaerobic/anaerobic laboratory devices with activated sludge seeded from Lublin WWTP, which were not identified in the other treatment plants – *E. vermicularis* and *A. gracilis*. The last species was characterized by a relatively high occurrence (Table 1).

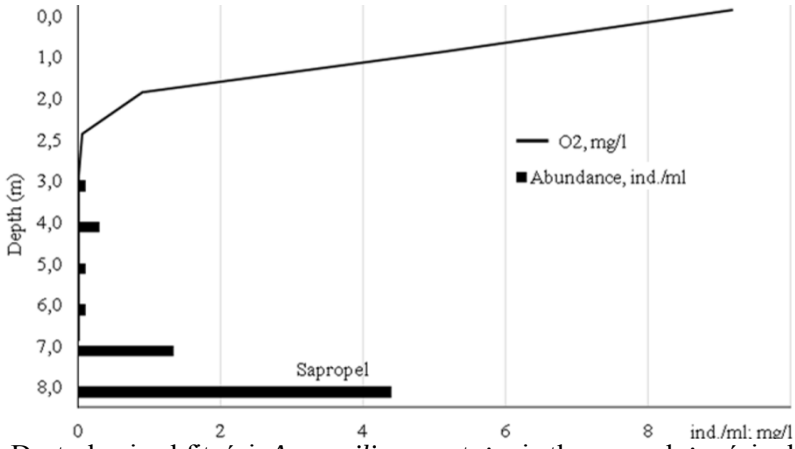
The information about the environmental preferences of this species is scarce. Kahl (1930) indicates that this species, which he calls *Holophrya gracilis* Penard, 1922 than redescribed as *A. gracilis* by Foissner et al., 1994, is an inhabitant of sapropel. According to our own data obtained from the study of lakes in the floodplain of the river Vorskla in the Ukraine (1996-2003), this species is a permanent component of the assembly of anaerobic ciliates being kept in sapropel and anoxic water column. It was recorded during all seasons; the population abundance was 0.1-4.5 ind./ml. The oxygen content and the vertical distribution of *A. gracilis* population in the floodplain lake are show in Fig. 1.

It is obvious that in natural water bodies this species chooses exclusively oxygen-absent habitats. However, it regularly appeared in the activated sludge from WWTPs with aerobic/anoxic/anaerobic conditions. It suggests that this species is able to survive in the environment with low oxygen concentration, and its appearance in the activated sludge was made possible due to the specific conditions provided by the BNR technology with changing aerobic/anoxic/anaerobic conditions.

Tabela 1. Charakterystyka ekologiczna gatunków orzęsków typowych dla warunków beztlenowych w środowisku naturalnym (zgodnie z Foissner et al. 1995, Foissner and Berger 1996, Kahl 1930*, dane własne**) oraz częstotliwość ich występowania w oczyszczalniach ścieków na terenie Polski (dane własne)
Table 1. Ecological characterization of ciliated protozoa species common in anaerobic natural habitats (according to Foissner et al. 1995, Foissner and Berger 1996, Kahl 1930*, author's own data**), and their frequency of occurrence in WWTPs in Poland (author's own data)

Species	Pref. water type	Pref. habitat	Main food	Comm.	Frequency (%)	
					Aero-tanks	ae/ano /ana
Apsiktrata gracilis	S**	Fs*	Al*, Ba**	–	0	32.1
Dexiotricha granulosa	S, F	B, A	Ba	NBE	2.0	1.2
Dexiotrichides centralis	S, F, K	Fs, B	Ba	–	0.7	0
Enchelyomorpha vermicularis	K, F, S	Fs, B	–	MET, HBE	0	1.2
Epalxella sp.	S, F	Fs	Sb	MET	0.7	0
Hexotricha caudata	S, F, K	Fs	Ba	–	1.3	0
Metopus setifer	S, F, K	Fs	Ba, Fl	MET, HBE	0.7	0
Spirostomum teres	S, F	B, P, Fs	Sb, Ba, Al, Ki	COL, HBE	1.3	0
Trimyema compressum	S, F, K	Fs	Ba	MET, COL, HBE	2.0	2.4
Uronema nigricans	F, S	B, A, P, Fs**	Ba, Fl	TRI	0.7	2.4

Preferred water type: F – flowing waters, K – sewage-treatment works (activated sludge plants), S – stagnant water. Preferred habitat: Fs – anaerobic mud and anaerobic zones in the pelagial, B – bottom sediments, A – Aufwuchs (periphyton), P – pelagial. Main food: Ba – bacteria, Sb – sulphur bacteria, Al – algae (except of diatoms), Fl – heterotrophic flagellates, Ki – diatoms. Community: COL – *Colpidietum colpodae*, HBE – high-load and/or oxygen deficient activated sludge, NBE – normal activated sludge, TRI – *Trithigmostometum cucullulae*.

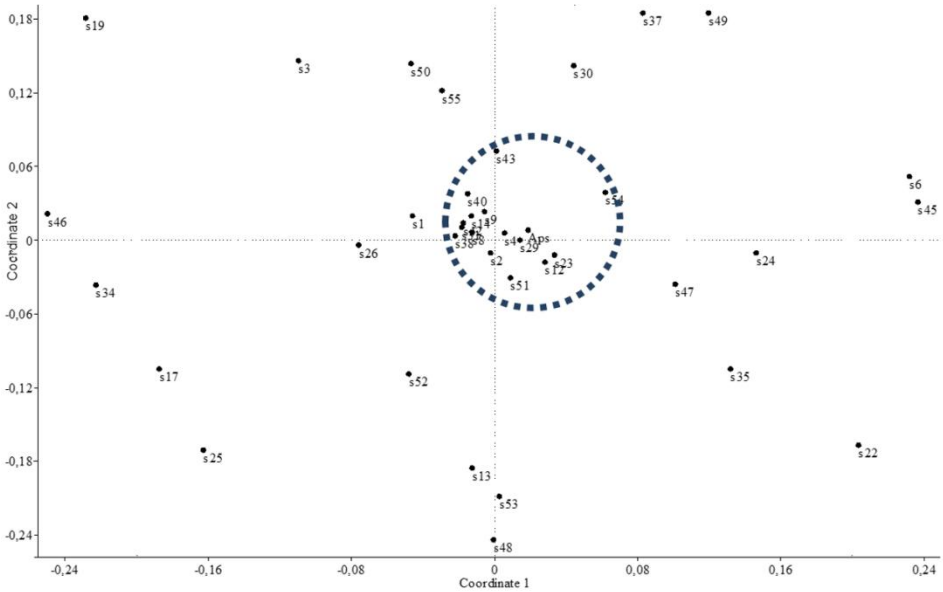


Rys. 1. Dystrybucja obfitości *A. gracilis* oraz stężenie tlenu w zależności od głębokości jeziora zalewowego rzeki Vorskla (średnie dla m. wrz. – paźdź. 1997)
Fig. 1. Distribution of *A. gracilis* and the oxygen concentration by depth in the floodplain lake of the river Vorskla (average data for Sept. – Nov. 1997)

Taking into account the relatively high occurrence of *A. gracilis* in the activated sludge, an attempt to allocate a group of attendant ciliate species was made. Based on the spatial proximity on the plot, some species with the preferences similar to *A. gracilis* were marked (Fig. 2).The cluster analysis was used in order to clarify the species conjugate levels within the selected group (Fig. 3). At the level with over 60 % similarity there are two clusters. In the first cluster, three peritrich ciliates are grouped: *C. polypinum, V. aquadulcis* and *E. coronata*. 10 species form a cluster with three subclusters: *A. gracilis, H. discolor, A. uncinata, A. cicada, A. lynceus, C. margaritaceum, L. lamella, P. rouxi, P. elongata, T. potamophilus. A. gracilis* shows closest connection with *H. discolor* at the level of 90 %.

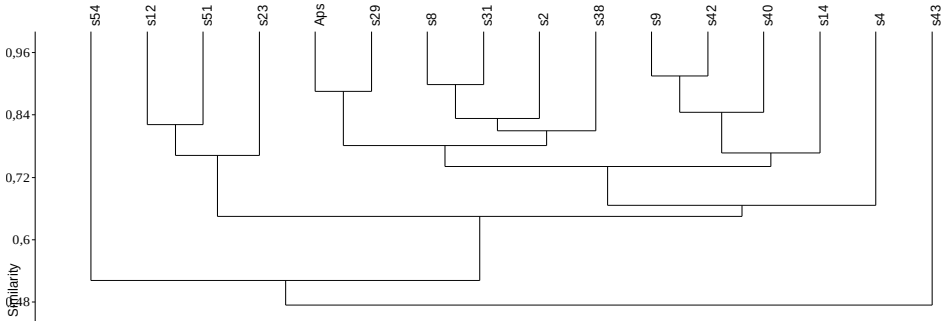
Selected species were analyzed with the use of Canonical correspondence analysis method for their preferences to 4 factors: activity of electrons also known as redox potential (Eh), activity of hydrogen ions (pH), total suspended solid (TSS) and NH_3 (Fig. 4). Among these environmental parameters, the next are dependent on oxygen: Eh, pH and NH_3 concentration. The species, which appeared closest to *A. gracilis* on factors preferences were *A. ornata, C. polypinum, C. margaritaceum, H. discolor, L. lamella, T. potamophilus, Thuricola kellicottiana, V. microstoma, P. elongata, A. lynceus*. Thus, using *A. gracilis* as a marker makes it possi-

ble to identify the group of ciliate species receiving similar preference in the aerobic/anoxic/anaerobic conditions.



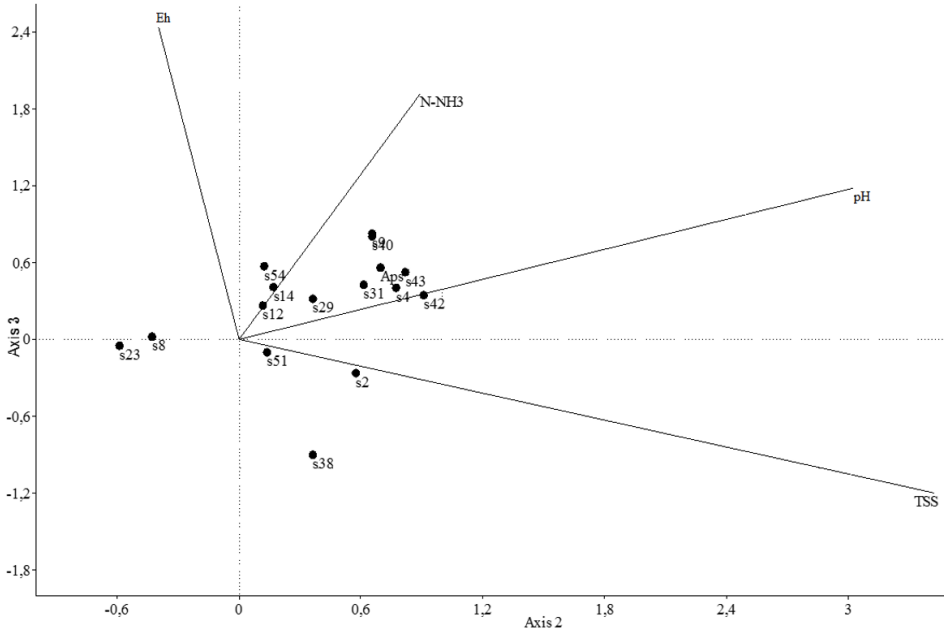
Rys. 2. Diagram ordynacji wykonany metodą skalowania wielowymiarowego 55 gatunków orzęsków w oparciu o współczynnik podobieństwa Dice'a
Fig 2. Ordination of the 55 ciliate species by non-metric multidimensional scaling with Dice coefficient similarity applied

A. gracilis, according to its frequency of occurrence (32 %), is periodically included in this group, when the conditions in aerobic/anoxic/anaerobic phases are optimized for it. At the same time, other species, which receive priority in such circumstances, form quite a stable complex (Table 2). Among selected species, the highest frequency of occurrence was achieved by *H. discolor* – more than 95 %. It enables to consider this species as a proper one. Ciliate species group "*Holophryetum discolorae*" had relatively high similarity to the ciliate species composition, present in a similar bioreactor with activated sludge from extended aeration biological nutrient removal system in the experiments with short-term anoxia (Dubber & Gray 2011) – there represented 31 % of the species selected by us.



Rys. 3. Dendrogram łączenia grup parowanych dla 16 gatunków orzęsków w oparciu o współczynnik podobieństwa Dice'a

Fig. 3. Dendrogram of paired group linkage of the 16 ciliate species using the Dice coefficient similarity



Rys. 4. Diagram ordynacyjny kanonicznej analizy zgodności 16 gatunków orzęsków z czynnikami środowiskowymi: Eh, pH, Z_{og}, N-NH_3

Fig. 4. Canonical correspondent analysis ordination diagram of 16 ciliate species with environmental variables represented by arrows. Environmental variables: Eh, pH, TSS, N-NH_3

Tabela 2.: Występowanie gatunków orzęsków z grupy "*Holophryetum discolorae*" w komorach napowietrzania oraz bioreaktorach ze zmiennym stężeniem tlenu gdzie: x – częstotliwość występowania >50%, * – częstotliwość występowania > 20% oraz ≤50%
Table 2. The occurrence of ciliate species from "*Holophryetum discolorae*" group in aerotanks and bioreactors with changing oxygen concentration; Abreviation: x – frequency of occurrence >50%, * – frequency of occurrence > 20% & ≤50%

Species of *Holophryetum discolorae* group	Code	Aerotanks		Ae/ano/ana	
		All samp.	Samp. with anaerobes	All samp.	Samp. with anaerobes
Acineria uncinata	s2	x	x	x	x
Acineta ornata	s4			*	x
Apsiktrata gracilis	Aps			*	x
Aspidisca cicada	s8	x	*	x	x
Aspidisca lynceus	s9	x		*	x
Carchesium polypinum	s12	x	x	x	x
Cinetochilum margaritaceum	s14		*	*	x
Epistylis coronata	s23	*	*	x	x
Euplotopsis affinis	s26	*		*	x
Holophrya discolor	s29	*	*	x	x
Litonotus lamella	s31			x	x
Plagiocampa rouxi	s38	*	*	x	x
Pseudovorticella elongata	s40			*	x
Thigmogaster potamophilus	s42				x
Vorticella aquadulcis	s51	x	x	x	x
Vorticella microstoma	s54			*	*

An even greater similarity of this assemblage was revealed with the ciliate species composition from advanced WWTPs in Spain: 63 % of species were submitted in anaerobic/anoxic/aerobic WWTP in Barcelona, 40 % – in the oxidation ditch WWTP in Seville and 50 % – in the anoxic/aerobic WWTP in Valencia (Perez-Uz et al. 2010).

Some species which were rare or not very frequent in aerotanks, showed an increase in the frequency of occurrence in aerobic/anoxic/anaerobic system, including: *Acineria incurvata, A. ornata, Epistylis longicaudatum, L. lamella, P. elongata, T. potamophilus, T. kellicottiana, Tokophrya quadripartita, V. microstoma, C. margaritaceum, H. discolor*. On the other hand, the occurrence of some species decreased, as apparent in the case of: *Chilodonella uncinata, Vorticella convallaria, V. infusionum*. This is consistent with the data presented by Dubber& Gray (2011), who noted *C. uncinata* among the species most sensitive to hypoxia. Our data are also consistent with the statement made by the same authors that the species *Opercularia microdiscum, V. microstoma, E. coronata* and *A. uncinata* which are able to successfully survive long periods in anoxic conditions. In our study the *H. discolor* and *P. rouxi* have also demonstrated a broad tolerance to anoxic conditions.

4. Conclusions

Based on the research the following conclusions were formulated:

- In the samples of activated sludge from WWTPs in Poland some species which are common in anaerobic habitats of natural waters, such as *A. gracilis, D. granulosa, D. centralis, E. vermicularis, Epalxella* sp., *H. caudata, M. setifer, S. teres, T. compressum, U. nigricans* were found.
- Anaerobic ciliates have a low incidence in aerotanks as well as aerobic/anoxic/anaerobic systems.
- Species composition of the ciliate assemblage in the changing oxygene conditions is characterized by a stable high frequency of occurrence of *H. discolor, A. uncinata, A. cicada, C. polypinum, E. coronata, L. lamella, P. rouxi, V. aquadulcis, P. elongata*.
- More frequent presence of suctoria in the ciliate assemblage under aerobic/anoxic/anaerobic conditions was noted as well. The most frequently encountered species were *A. ornata* and *T. quadripartita*.

References

1. Babko, R., Kuzmina, T., Jaromin-Gleń, K., Bieganowski, A. (2014). Bioindication assessment of activated sludge adaptation in lab-scale experiment. *Ecological Chemistry and Engineering. S, Vol. 21, No. 4,* 605-616.

2. Babko, R., Łagód, G., Jaromin-Gleń, K.M. (2012). Abundance and structure of ciliated protozoa community at the particular devices of "Hajdów" WWTP. *Annual Set the Environment Protection, Vol. 14*, 56-68.
3. Carucci, A., Majone, M., Ramadori, R., Rossetti, S. (1994). Dynamics of phosphorus and organic substrates in anaerobic and aerobic phases of a sequencing batch reactor. *Water Science and Technology, Vol. 30,* 237-246.
4. Dubber, D., Gray, N.F. (2011). The effect of anoxia and anaerobia on ciliate community in biological nutrient removal systems using laboratory-scale sequencing batch reactors (SBRs). *Water Research, Vol. 45, No. 6,* 2213-2226.
5. Fenchel, T. (1993). Methanogenesis in marine shallow water sediments: the quantitative role of anaerobic protozoa with endosymbiotic methanogenic bacteria. *Ophelia, Vol. 37,* 67-82.
6. Finlay, B.J., Fenchel, T. (1991). An anaerobic protozoon, with symbiotic methanogens, living in municipal landfill material. *FEMS Microbiology Ecology, Vol. 85, No. 2,* 169-180.
7. Finlay, B.J., Esteban, G.F., Fenchel, T. (1998). Protozoan diversity: converging estimates of the global number of free-living ciliate species. *Protist, Vol. 149,* 29-37.
8. Finlay, B.J., Esteban, G.F., Olmo, J.L., Tyler, P.A. (1999). Global distribution of free-living microbial species. *Ecography, Vol. 22,* 138-144.
9. Foissner, W. (1991). Basic light and scanning electron microscopic methods for taxonomic studies of Ciliated Protozoa. *European Journal of Protistology, Vol. 27,* 313-330.
10. Foissner W. (2016). Protists as bioindicators in activated sludge: identification, ecology and future needs. *European Journal of Protistology* In Press, Accepted Manuscript.
11. Foissner, W., Berger, H. (1996). A user-friendly guide to the ciliates (Protozoa, Ciliophora) commonly used by hydrobiologists as bioindicators in rivers, lakes, and waste waters, with notes on their ecology. *Freshwater Biology, Vol. 35,* 375-482.
12. Foissner, W., Berger, H., Kohmann, F. (1992). *Taxonomische und okologische Revision der Ciliaten des Saprobiensystems. Band II: Peritrichida, Heterotrichida, Odontostomatida*. Informationsberichte des Bayer. Landesamtes für Wasserwirtschaft.
13. Foissner, W., Berger, H., Kohmann, F. (1994). *Taxonomische und ökologische Revision der Ciliaten des Saprobiensystems. Band III: Hymenostomatida, Prostomatida, Nassulida*. Informationsberichte des Bayer. Landesamtes für Wasserwirtschaft.
14. Foissner, W., Berger, H., Blatterer, H., Kohmann, F. (1995). *Taxonomische und okologische Revision der Ciliaten des Saprobiensystems. Band*

IV:Gymnostomatea, Loxodes, Suctoria. Informationsberichte des Bayer. Landesamtes für Wasserwirtschaft.
15. Foissner, W., Blatterer, H., Berger, H., Kohmann, F. (1991). *Taxonomische und ökologische Revision der Ciliaten des Saprobiensystems. Band I:Cyrtophorida, Oligotrichida, Hypotrichida, Colpodea*. Informationsberichte des Bayer. Landesamtes für Wasserwirtschaft.
16. Hammer, Ø., Harper, D.A.T., Ryan, P.D. (2001). PAST: *Paleontological statistics software package for education and data analysis. Palaeontolia Electronica,Vol.*4,1-9.http://palaeo-lectronica.org/2001_1/past/issue1_01.htm
17. Hu, Z.Q., Ferraina, R.A., Ericson, J.F., MacKay, A.A., Smets, B.F. (2005). Biomass characteristics in three sequencing batch reactors treating a wastewater containing synthetic organic chemicals. *Water Research,Vol.39,* 710-720.
18. Jankowski, A.W. (1964). Morphology and evolution of Ciliophora. III. Diagnoses and phylogenesis of 53 sapropelebionts, mainly of the order Heterotrichida. *Archiv für Protistenkunde, Vol. 107,* 185-194.
19. Jaromin-Gleń, K., Babko, R., Łagód, G., Sobczuk, H. (2013). Community composition and abundance of protozoa under different concentration of nitrogen compounds at "Hajdow" wastewater treatment plant. *Ecological Chemistry And Engineering S, Vol. 20, No.1,* 127-139.
20. Kahl, A. (1930). Urtiere oder Protozoa I: Wimpertiere oder Ciliata (Infusoria) l. *Allgemeiner Teil und Prostomata.* Tierwelt Dtl.
21. Ludwig, J.A., Reynolds, J.F. (1988). *Statistical ecology: a primer on methods and computing.* New York: A Wiley-Interscience Publication.
22. Madoni, P. (2011). *Protozoa in wastewater treatment processes: A minireview. Italian Journal of Zoology, Vol. 78, No.* 1, 3-11.
23. Newbold, C. J., Lassalas, B., Jouany, J. P. (1995). The importance of methanogens associated with ciliate protozoa in ruminal methane production in vitro. *Letters in Applied Microbiology, Vol. 21, No. 4,* 230-234.
24. Obaja, D., Mace, S., Mata-Alvarez, J. (2005). Biological nutrient removal by a sequencing batch reactor (SBR) using an internal organic carbon source in digested piggery wastewater. *Bioresource technology, Vol. 96,* 7-14.
25. Pérez-Uz, B., Arregui, L., Calvo, P., Salvadó, H., Fernández, N., Rodríguez, E., Zornoza, A., Serrano, S. (2010). *Assessment of plausible bioindicators for plant performance in advanced wastewater treatment systems. Vol. 44, No.17,* 5059-69.
26. Schwarz, M.V.J., Frenzel, P. (2005). Methanogenic symbionts of anaerobic ciliates and their contribution to methanogenesis in an anoxic rice field soil. *FEMS microbiology ecology, Vol. 52, No. 1,* 93-99.
27. Spagni, A., Lavagnolo, M.C., Scarpa, C., Vendrame, P., Rizzo, A., Luccarini, L. (2007). Nitrogen removal optimization in a sequencing batch reactor treating

sanitary landfill leachate. *Journal of Environmental Science and Health Part A,Vol. 42, No. 6,* 757-765.
28. Tokura, M., Chagan, I., Ushida, K., Kojima, Y. (1999). Phylogenetic study of methanogens associated with rumen ciliates. C*urrent microbiology, Vol. 39, No. 3,* 123-128.

Orzęski anaerobowe w osadzie czynnym

Streszczenie

Występowanie wielu gatunków orzęsków beztlenowych w osadzie czynnym oczyszczalni ścieków pracujących w warunkach aerobowych było do tej pory stosunkowo rzadkie. W przypadku orzęsków beztlenowych, ich obecność traktowano jako sygnał informujący o pogorszeniu jakości osadu czynnego lub występowanie sytuacji zagrożenia dla tlenowego procesu biologicznego oczyszczania ścieków. Rozwój technologii biologicznego oczyszczania ścieków w celu zapewnienia skutecznego usuwania związków węgla, azotu oraz fosforu, doprowadził do uruchomienia nowej generacji oczyszczalni z bioreaktorami pracującymi w naprzemiennych warunkach beztlenowych, niedotlenionych i tlenowych. Wraz ze zmianą technologii powstaje pytanie co do konieczności zmian w rozumieniu i interpretacji miejsca i znaczenia orzęsków anaerobowych w zespołach osadu czynnego oraz ich roli jako indykatorów procesów oczyszczania ścieków. Regularne występowanie w osadzie czynnym, pochodzącym ze zmodyfikowanych oczyszczalni, obligatoryjnych lub fakultatywnych gatunków orzęsków anaerobowych, może być ważnym wskaźnikiem bilansu oraz zrównoważenia kolejnych faz procesu oczyszczania ścieków. W oparciu o przeprowadzone badania osadu czynnego z 15 oczyszczalni zlokalizowanych w Polsce można stwierdzić, że częstotliwość występowania orzęsków anaerobowych jest niska. W sumie zidentyfikowano 10 obligatoryjnych i fakultatywnych gatunków anaerobowych. W zmieniających się warunkach tlenowych/ anoksycznych /anaerobowych najczęściej obserwowane były *H. discolor, A. uncinata, A. cicada, C. polypinum, E. coronata, L. lamella, P. rouxi, V. aquadulcis, P. elongata*. Rozwój badań w zakresie ekologii orzęsków anaerobowych, występujących w oczyszczalniach ścieków oraz w różnych systemach laboratoryjnych, pozwoli rozszerzyć możliwości interpretacji ich roli podczas oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego oraz określić ich potencjał jako indykatorów odnośnie występujących warunków procesowych w nowoczesnych oczyszczalniach do zintegrowanego usuwania węgla azotu i fosforu.

Słowa kluczowe: orzęski anaerobowe, osad czynny, biologiczne oczyszczanie ścieków
Keywords: anaerobic ciliates, activated sludge, biological wastewater treatment

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 746–757

Zastosowanie technik chromatograficznych do oznaczania 3,3'-dichlorobenzydyny w powietrzu na stanowiskach pracy

Joanna Kowalska, Anna Jeżewska
Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy

1. Wstęp

3,3'-Dichlorobenzydyna (DCB, CAS 91-94-1) jest chlorowaną pochodną benzydyny, która nie występuje naturalnie w środowisku. Substancja ta została sklasyfikowana wg. Rozporządzenia WE nr 1272/2008 jako substancja rakotwórcza kategorii 1B, ponieważ wykazuje zwiększoną częstość występowania nowotworów u zwierząt. Ze względu na podobieństwo strukturalne do benzydyny, która jest znanym czynnikiem rakotwórczym uważa się, że DCB może wykazywać podobny mechanizm powodowania raka pęcherza u ludzi (IARC 1982, IARC 1987, EPA 2011). Ponadto DCB jest substancją działającą szkodliwie w kontakcie ze skórą i może powodować reakcję alergiczną skóry (WE nr 1272/2008).

3,3'-Dichlorobenzydyna jest ciałem stałym, które może być bezbarwne lub przybierać barwę od beżowej do fioletowej. Masa molowa DCB wynosi 253,13 g/mol, temperatura wrzenia – 402°C, temperatura topnienia – 132 ÷ 133°C, temperatura zapłonu – 350°C, rozpuszczalność w wodzie w 30°C – 0,5 mg/l, a współczynnik podziału n-oktanol/ /woda (log Pow) – 3,51 (GESTIS 2016).

Na skalę przemysłową DCB otrzymuje się przez redukcję 2-nitrochlorobenzenu w obecności kwasów mineralnych. Jako produkt handlowy występuje najczęściej w postaci soli (dichlorowodorku 3,3'-dichlorobenzydyny) ze względu na jej większą stabilność, niż DCB (Schwencke & Meyer 2005).

DCB jest stosowana głównie do produkcji pigmentów do farb drukarskich, papieru, tkanin, gumy, tworzyw sztucznych i innych. Jest dodawana do mieszanek gumowych i do tworzyw sztucznych. DCB jest stosowana (razem z 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianiliną) jako środek utwardzający elastomery poliuretanowe (Stetkiewicz & Szymczak 2006).

W procesie przetwórstwa tworzyw sztucznych, gdzie do barwienia stosowane są pigmenty diarylidowe, w temperaturze powyżej 200°C następuje ich dekompozycja. Powstający w wyniku dekompozycji związek monoazowy jest rozpuszczalny w rozpuszczalnikach i rozcieńczonych kwasach i bardzo łatwo przekształca się w DCB. W zakładach produkujących pigmenty lub stosującym je, jako surowiec do dalszej produkcji, narażenie pracowników na działanie rakotwórcze DCB jest znaczne (Bąkała 2006, Bąkała 2007).

W Polsce DCB występuje w środowisku pracy ale nie ma ustalonej wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) w powietrzu na stanowiskach pracy i nie ma także metod jej oznaczania. Z tego powodu nie jest możliwe przeprowadzenie ilościowej oceny ryzyka zawodowego pracowników narażonych na tę substancję. Liczba pracowników narażonych na 3,3'-dichlorobenzydynę w Polsce, w latach 2005-2012 była zmienna. Najwięcej osób narażonych na DCB zgłoszono do Centralnego Rejestru Danych o Narażeniu na Substancje, Mieszaniny, Czynniki i Procesy Technologiczne o Działaniu Rakotwórczym lub Mutagennym w 2008 r. – 151 osób.

Ze względu na występowanie DCB w środowisku pracy konieczne stało się oznaczanie jej stężeń w powietrzu na stanowiskach pracy na odpowiednio niskim poziomie. W piśmiennictwie dostępne są metody oznaczania DCB w próbkach: wody, moczu i wyrobach włókienniczych (Mazzo i in. 2006, Shin & Ahn 2006, Hurst i in. 1981, Sutthivaiyakit i in. 2005). Do oznaczania DCB w powietrzu środowiska pracy dedykowane są: metoda NIOSH nr 5509 (Seymour 1994) i metoda Ministerstwa Bezpieczeństwa Zawodowego i Zdrowia (Occupational Safety nad Health Administration) OSHA nr 65 (Elskamp 1989).

Metoda NIOSH (Seymour 1994) jest stosowana do oznaczania benzydyny i 3,3'-dichlorobenzydyny. Próbki powietrza pobierano na filtr z włókna szklanego. DCB ekstrahowano z filtra roztworem trietyloaminy w metanolu i tak uzyskany roztwór analizowano z zastosowaniem HPLC

z detekcją UV. Zakres analityczny tej metody wynosi od 20 do 130 μg/m³ dla próbki powietrza 50 l. Obecność 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianiliny przeszkadza oznaczaniu DCB.

W metodzie OSHA nr 65 (Elskamp 1989) powietrze zawierające DCB pobierano na filtry z naniesionym kwasem siarkowym. Zaadsorbowaną substancję wymywano z filtra wodą. Pochodną uzyskaną w wyniku derywatyzacji bezwodnikiem kwasu heptafluorobutyrowego oznaczano z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów (ECD). Granica oznaczalności DCB tą metodą wynosi 40 ng/m^3 dla próbki powietrza 100 l.

Celem niniejszej publikacji jest przedstawienie nowej metody analitycznej, która umożliwi oznaczanie niskich stężeń DCB w powietrzu na stanowiskach pracy.

2. Materiał i metodyka badań

2.1. Odczynniki i materiały

W badaniach wykorzystano następujące odczynniki: 3,3'-dichlorobenzydynę (Supelco, USA), 3,3'-dimetylobenzydnę (Sigma-Aldrich, USA), 3,3'-dimetoksybenzydynę, benzydynę, 4-aminoazobenzen (Fluka, Szwajcaria), anilinę, acetonitryl (Merck, Niemcy), 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianilinę (Riedel-deHaën, Niemcy) toluen (JT Baker, Holandia), kwas siarkowy(VI) o stężeniu 25% (v/v), kwas fosforowy(V) o stężeniu 85% (v/v), wodorofosforan disodu bezwodny (POCh, Polska) i wodę o wysokiej czystości uzyskanej z aparatu Milli-Q (Millipore, USA). Do odparowania toluenu z ekstraktów stosowano azot o wysokiej czystości (99.999%) (Multax s.c., Polska). Do pobierania próbek powietrza używano filtrów z włókna szklanego o średnicy 25 mm (Whatman, Anglia).

2.2. Aparatura i wyposażenie pomocnicze

W badaniach zastosowano chromatograf cieczowy (HPLC) produkcji Agilent Technologies (Niemcy) seria 1200 z detektorem diodowym (DAD) sprzężonym on-line. Próbki wprowadzano za pomocą automatycznego podajnika próbek model G2258-90010 (Agilent Technologies, Niemcy). Do sterowania procesem oznaczania i zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation (Agilent Technologies,

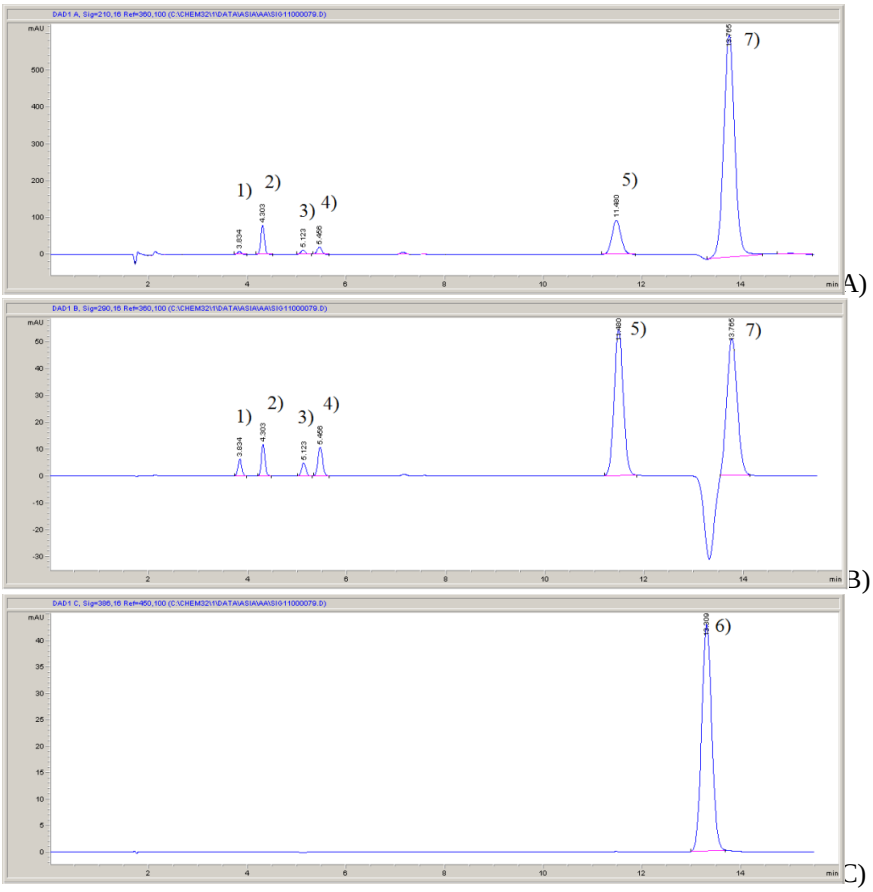
Niemcy). Do badań zastosowano kolumnę chromatograficzną Ultra C18 (250×4,6 mm, 5 μm), z przedkolumną (10×4 mm) (Restek, USA).

Do pobierania próbek powietrza zawierających DCB stosowano aspirator AirChek 2000 (SKC, USA). Filtry umieszczono w oprawkach dedykowanych do pobierania frakcji wdychalnej (Ekohigiena, Polska). Do przeprowadzenia odzysku analitów z filtrów zastosowano wytrząsarkę mechaniczną WL-2000 (JWElectronic, Polska). Wzorce odważano na wadze analitycznej Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA).

2.3. Warunki pobierania próbek i oznaczania chromatograficznego

Na podstawie piśmiennictwa (Elskamp 1989) i badań własnych (Kowalska & Jeżewska 2016) do oznaczania 3,3'-dichlorobenzydyny w powietrzu zastosowano filtry z włókna szklanego pokryte kwasem siarkowym(VI). Filtr umieszczony w oprawce i połączony z aspiratorem ma na celu wyodrębnienie i zatrzymanie DCB ze strefy oddychania pracownika (indywidualny sposób pobierania próbek powietrza). Po pobieraniu próbki powietrza filtry przenoszono do kolb stożkowych i dodawano 2 ml wody destylowanej. Filtry w wodzie pozostawiano na około 1 godz. W temperaturze pokojowej. Po tym czasie dodano 2 ml NaOH o stężeniu 0,135 mol/l i 1 ml toluenu, i wstrząsano zawartością przez 30 min. Roztwory znad filtra przenoszono do probówek i pozostawiano w spoczynku, aż do osiągnięcia stanu równowagi miedzy fazą wodną i toluenową, po czym 0,5 ml warstwy toluenowej przenoszono do naczynek o pojemności 2 ml. Zawartość naczynek odparowywano w strumieniu azotu, a suchą pozostałość rozpuszczano w 0,5 ml acetonitrylu. Tak uzyskany roztwór oznaczano chromatograficznie (HPLC-DAD).

Oznaczanie prowadzono, stosując kolumnę Ultra C18 z przedkolumną. Temperatura kolumny wynosiła 40°C, a natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej – 1 ml/min. Jako fazę ruchomą stosowano acetonitryl:bufor fosforanowy (0,05 mol/l Na_2HPO_4 – H_3PO_4, pH = 7) (50:50, v/v). Objętość dozowanej próbki wynosiła 5 μl. Ustalono warunki oznaczania DCB z zastosowaniem detektora diodowego. Zastosowanie długości fali analitycznej λ = 290 nm umożliwiało oznaczanie DCB w obecności następujących substancji : benzydyny, aniliny, 3,3'-dimetoksybenzydyny, 3,3'-dimetylobenzydyny, 4-aminoazobenzenu i 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianiliny (Rys. 1).



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego DCB w acetonitrylu, w obecności innych substancji: 1) benzydyny, 2) aniliny, 3) 3,3'-dimetoksybenzydyny, 4) 3,3'-dimetylobenzydyny, 5) DCB 6) 4-aminoazobenzenu i 7) 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianiliny. HPLC-DAD: długość fali analitycznej detektora A) 210 nm, B) 290 nm i C) 386 nm

Fig. 1. Chromatogram of standard solution of DCB in acetonitrile, in the presence of: 1) benzidine, 2) aniline, 3) 3,3'-dimethoxybenzidine, 4) 3,3'-dimethybenzidene, 5) 3,3'-dichlorobenzidine, 6) 4-aminoazobenzene and 7) 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline). HPLC-DAD: wavelength of detector A) 210 nm, B) 290 nm and C) 386 nm

3. Wyniki badań

3.1. Pobieranie próbek powietrza

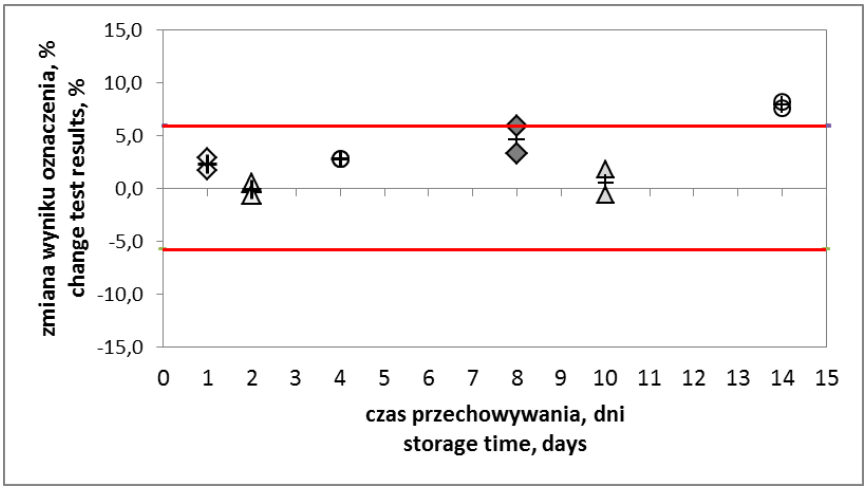
W celu sprawdzenia warunków pobierania próbek powietrza na filtr z włókna szklanego pokryty kwasem siarkowym(VI) naniesiono 85,2 µg DCB. Filtr po wyschnięciu umieszczono w oprawce jako pierwszy, za nim jako drugi umieszczono czysty filtr, tzw. kontrolny. Przez układ – składający się z połączonych szeregowo i umieszczonych w oprawkach filtrów oraz pompy ssącej o regulowanym i kontrolowanym za pomocą rotametru strumieniu objętości powietrza – przepuszczono 720 l powietrza ze strumieniem o objętości 120 l/h. Sprawdzenie warunków pochłaniania wykonano korzystając z trzech takich układów. Po przepuszczeniu próbek powietrza przechowywano w zamrażalniku do następnego dnia. Wykonane z każdego filtra analizy chromatograficzne wykazały obecność DCB na pierwszych filtrach. Na drugich filtrach tzw. kontrolnych nie wykryto obecności DCB.

Na podstawie uzyskanych wyników badań ustalono sposób pobierania próbek powietrza zawierającego DCB: przez filtr o średnicy 25 mm z naniesionym kwasem siarkowym(VI) przepuszcza się 720 l badanego powietrza ze strumieniem o objętości nie większej niż 120 l/h. Taki sposób postępowania umożliwia pobieranie jednej próbki powietrza przez 6 godz. w strefie oddychania pracownika, a więc zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej.

3.2. Badanie trwałości próbek powietrza

Trwałość pobranych próbek powietrza w zależności od czasu ich przechowywania badano w następujący sposób: na filtry z włókna szklanego z naniesionym kwasem siarkowym(VI), naniesiono po 50 µl roztworu DCB o stężeniu 142 µg/ml i po wysuszeniu filtrów przepuszczono powietrze przez 360 min ze strumieniem objętości 120 l/h. Dwie próbki analizowano natychmiast, a pozostałe w kolejnych dniach przechowywania. Na podstawie wyników analizy próbek obliczono parametr – zmianę wyników oznaczenia (w procentach), jako różnicę między średnią wyników próbek analizowanych natychmiast po pobraniu i średnią wyników próbek powtórzeniowych analizowanych po różnym czasie przechowywania. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 2.

Próbki przechowywane w zamrażarce były trwałe, co najmniej dziesięć dni (zmiana wyników oznaczenia nie przekroczyła wyznaczonej wielkości całkowitej precyzji badania (5,85%) (Rys. 2).



Rys. 2. Badanie trwałość próbek DCB przechowywanych w zamrażarce
Fig. 2. Freezer storage test for DCB

3.3. Kalibracja i precyzja

Ze względu na wieloetapowy sposób przygotowania próbki do analizy przyjęto, że krzywa kalibracyjna będzie przygotowywana poprzez nanoszenie roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach DCB na filtry z włókna szklanego pokryte kwasem siarkowym(VI). Przy takim sposobie sporządzana krzywej kalibracji nie ma potrzeby wyznaczania wydajności odzysku, ponieważ filtry z DCB pobraną na stanowiskach pracy są poddawane takiej samej procedurze przygotowania do analizy, jak filtry z substancją naniesioną w laboratorium do sporządzenia krzywej wzorcowej.

Oznaczanie kalibracyjne wykonywano z roztworów uzyskanych po odzysku analitu z filtrów, na które uprzednio naniesiono po 50 µl roztworów wzorcowych roboczych DCB w acetonitrylu o stężeniach: 28,4 µg/ml, 35,5 µg/ml, 71 µg/ml, 142 µg/ml, 284 µg/ml i 568 µg/ml. Roztwory robocze uzyskano przez rozcieńczenie roztworu wzorcowego o stężeniu 2,84 mg DCB w 1 ml acetonitrylu. Kalibrację przeprowadzono w 3 seriach. Roztwory uzyskane z filtrów, po odpowiednim przygotowaniu pró-

bek do analizy oznaczano chromatograficznie. Uzyskane parametry krzywych kalibracji dla 3 serii pomiarowych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry kalibracji dla trzech serii pomiarowych
Table 1. Calibration parameters for the three series of measurements

Parametr	Seria pomiarowa		
	I	II	III
Krzywa kalibracji (y = bx+a)	y = 26,4x-3,03	y = 26,39x–8,02	y = 25,28x–3,28
Współczynnik korelacji (R)	0,9999	0,9998	0,9999
Średnia wartość współczynnika kalibracji	24,76		
Odchylenie standardowe współczynnika kalibracji	1,03		
Współczynnik zmienności współczynnika kalibracji [%]	4,16		

Ocenę precyzji oznaczeń kalibracyjnych wykonano dla 3 serii (po 8 roztworów każda) o stężeniach: 1,775 µg/ml, 7,1 µg/ml i 14,2 µg/ml. Z każdego roztworu wykonano po 2 pomiary chromatograficzne w warunkach identycznych jak przy wykonaniu oznaczeń kalibracyjnych. Z danych uzyskanych z chromatogramów obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Otrzymane współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia DCB wyniosły odpowiednio: 3,97%; 2,65%; 2,18%, i wskazują na bardzo dobrą precyzję oznaczań kalibracyjnych. Całkowita precyzja badania wynosi 5,85%.

3.4. Walidacja

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 482. Dane walidacyjne uzyskane na podstawie wyników przeprowadzonych badań przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Dane walidacyjne metody analitycznej oznaczania 3,3'-dichlorobenzydyny (DCB)
Table 2. Validation data of the analytical method for determination of 3,3'-dichlorobenzidene (DCB)

Parametr	Wartość
Zakres pomiarowy [mg/m^3]	0,002–0,039
Powietrze pobrane do analizy [l]	720
Zakres krzywej wzorcowej [µg/ml]	1,42–28,4
Granica wykrywalności (LOD) [ng/ml]	0,81
Granica oznaczalności (LOQ) [ng/ml]	2,44
Całkowita precyzja badania [%]	5,85
Względna niepewność całkowita [%]	12,69

4. Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań wytypowano sorbent (filtr z naniesionym kwasem siarkowym(VI)) do pochłaniania 3,3'-dichlorobenzydyny z powietrza. Pobrane próbki powietrza są trwałe, co najmniej dziesięć dni. Zaproponowano sporządzanie krzywej wzorcowej z uwzględnieniem w niej etapu przygotowania próbki do analizy. W badanym zakresie stężeń (1,42–28,4 µg/ml) krzywa wzorcowa jest liniowa. Taki sposób prowadzenia analizy skraca czas jej trwania i zmniejsza zużycie odczynników. Przedstawiona metoda może być wykorzystana do oznaczania stężeń 3,3'-dichlorobenzydyny w powietrzu na stanowiskach pracy i przeprowadzenia oceny narażenia pracowników na tę substancję.

Praca została przygotowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach III etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy" finansowanego w latach 2014–2016 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

Literatura

1. Bąkała, A. (2006) *Czy pigmenty diarylidowe to przeszłość?* (dostęp: 2016-03-18 http://www.tworzywa.org/artykuly,6533,1,Czy-pigmenty-diarylidowe-to-przeszlosc.html).
2. Bąkała, A. (2007) *REACH a barwienie tworzyw sztucznych* (dostęp: 2016-03-18 http://www.tworzywa.pl/wiedzopedia/czytelnia/reach-a-barwienie-tworzyw-sztucznych,22.html).
3. Elskamp, C.J. (1989) Benzidine, 3,3'-dicholorobenzidine, 2,4-toluenediamine, 2,6-toluenediamine. *OSHA Method No. 65.* Salt Lake City: OSHA Salt Lake Technical Center.
4. EPA (2011) *3, 3'-Dichlorobenzidine.* EPA (U.S. Environmental Protection Agency), Integrated Risk Information System. 7 March 2011.
5. GESTIS (2016) *Substance database*. Sankt Augustin: BG Institute for Occupational Safety and Health.
6. Hurst, R.E., Settine, R.L., Fish, F., Roberts, E.C. (1981) Analysis of urine for parts-per-trillion levels of aromatic diamines with capillary gas chromatography and selected-ion monitoring mass spectrometry. *Anal Chem, 53,* 2175–2179.
7. IARC (1982) *3,3'-Dichlorobenzidine and its dihydrochloride*. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: Some industrial chemicals and dyestuffs Vol. 29, p. 239-256. Lyon: IARC, WHO.
8. IARC (1987) *3,3'- Dichlorobenzidine.* IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Suppl. 7, p. 193-194. Lyon: IARC, WHO.
9. Kowalska, J., & Jeżewska, A. (2016) Badania nad skuteczną metodą oznaczania 3,3'-dimetylobenzydyny w powietrzu na stanowiskach pracy. *Medycyna Pracy 67(1),* 43–50.
10. Mazzo, T.M., Saczk, A.A., Umbuzeiro, G.A., Zanoni, M. (2006) Analysis of aromatic amines in surface waters receiving wastewater from a textile industry by liquid chromatographic with electrochemical detection. *Anal Lett, 39,* 2671–2685.
11. PN-EN 482+A1:2016-01 Narażenie na stanowiskach pracy -- Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.
12. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG

i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 (ze zm.) (Dz.Urz. UE (2008) L353)
13. Schwenecke, H., & Mayer, D. (2005). *Benzidine and Benzidine Derivatives. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th Ed. New York: John Wiley & Sons.
14. Seymour, M.J. (1994) *Benzidine. Method No 5509.* NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Issue 2, dated 15 August 1994. Cincinnati: National Institute for Occupational Safety and Health.
15. Shin, H.S., & Ahn, H.S. (2006). Analysis of benzidine and dichlorobenzidine at trace levels in water by silylation and gas chromatography-mass spectrometry. *Chromatographia, 63,* 77–84.
16. Stetkiewicz, J., & Szymczak, (2006). 3,3'-Dichlorobenzydyna i jej sole. *Wyt Szac Ryzyka Zdr Czyn Rak, 22,* 5-17.
17. Sutthivaiyakit, P., Achatz, S., Lintelmann, J., Aungpradit, T., Chanwirat, R., Chumanee, S., Kettrup, A. (2005) LC-MS/MS method for the confirmatory determination of aromatic amines and its application in textile analysis. *Anal Bioanal Chem, 381,* 268–276.

The use of chromatographic techniques for the determination of 3,3'-dichlorobenzidine in workplace air

Abstract

3,3'-Dichlorobenzidine (DCB), a chlorinated primary aromatic amine, is a grey to purple crystalline solid at room temperature. It is used primarily for the production of pigments for printing inks, textiles, paints, plastics and crayons. It is added as a compounding ingredient to rubber mixtures and plastics. It can also be used alone and in blends with 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline) as a curing agent for liquid-stable polyurethane elastomers. 3,3-Dichlorobenzidine has been assigned a "Carc. 1B" hazard class, pursuant to Regulation EC No 1272/2008, and it can affect humans when inhaled and by passing through the skin. 3,3'-Dichlorobenzidine occurs in the working environment in Poland; however, there are no established methods for its determination at low concentration levels. Therefore, a sensitive method for the determination of DCB at the workplace air was being developed and presented in the paper.

The sampling method is based on the adsorption of DCB on sulphuric acid-treated glass fiber filters. Sample preparation covers elution of the deposited substance from filter with water followed by sodium hydroxide, carrying out liquid-liquid extraction using toluene in order to enrich the analyte and solvent exchange to acetonitrile, after evaporation of toluene in a nitrogen stream.

Determination of the amine in acetonitrile was carried out by means of liquid chromatography (HPLC) with diode assay detector (DAD). Chromatographic determination was conducted in a reverse phase system on Ultra C18 column (250 mm x 4.6 mm; 5 µm). The method developed in this study enables to determine the content of 3,3'-dichlorobenzidine in the presence of other hazardous substances, such as benzidine, aniline, 3,3'-dimethylbenzidine, 3,3'-dimethoxybenzidine, 4-aminoazobenzene and 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline).

A standard curve was prepared with reference to the sample preparation for the analysis, which shortens the analysis duration time and reduces the consumption of reagents. In the range of concentrations (1.42-28.4 µg /ml), the resulting standard curve is linear. This method makes it possible to determine the concentration of 3,3'-dichlorobenzidine in the air at a workplace within the concentration range of 0.002 to 0.039 mg/m^3 (for air sample volume of 720 L). Air samples are stable for at least ten days. The method is characterized by good overall precision of the examination (5.85%) and meets the criteria for the chemical agents measurement procedures, listed in EN 482. The limit of detection (LOD) amounts to 0.81 ng/ml, whereas the limit of quantitation (LOQ) is 2.44 ng/ml.

The developed quantitative method for the determination of concentrations of 3,3'-dichlorobenzidine in workplace air can be used to assess the occupational risk associated with working in the presence of this carcinogen.

Słowa kluczowe:
3,3'-dichlorobenzydyna, chromatografia cieczowa, metoda analityczna, stanowisko pracy, analiza powietrza, czynnik rakotwórczy

Keywords:
3,3'-dichlorobenzidine, liquid chromatography, analytical method, workplace, analysis of air, carcinogen

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18.	Rok 2016	ISSN 1506-218X	758–769

Experimental and theoretical studies of heat losses from the hot water storage tank

Kinga Dopieralska, Alicja Siuta-Olcha,
Tomasz Cholewa, Monika Studzińska
Politechnika Lubelska
Wydział Inżynierii Środowiska

1. Introduction

Thermal energy storage tanks form a crucial element in solar usable hot water systems, which can considerably improve their efficiency and profitability by enabling a more efficient use of solar collectors, and by adjusting solar energy resources to the actual demand. Thermal stratification is a significant aspect of the heat efficiency of both the tank itself and the entire system. It refers to the occurrence of a vertical temperature gradient in the tank, which makes it possible to divide water by temperature level, whereby hot water is placed in the upper section and cold water in the lower part of the heat storage facility (Pluta 2000). The entire system efficiency grows with an increased degree of thermal stratification. In contrast to full-mixing tanks, this solution enables the delivery of the higher-temperature water to recipients, whereas the lowest-temperature water returns to the collectors, increasing their efficiency.

Heat losses from the tank to the surroundings have the strongest impact on establishing and maintaining thermal stratification. The underlying causes of heat energy losses from tanks include the insufficient thickness of the thermal insulation, and its ruptures and damage, as well as the high conductivity of the material used to build storage tank walls (Furbo 2005). Extensive heat losses are likely to result in the diminished stratification and levelled-off temperature of the stored water.

2. Heat loss determination methods

The amount of heat losses from storage tanks is often used in projecting the heat efficiency of solar systems. The simulation method involves developing a mathematical model which is intended to accurately reflect the physical and thermal conditions found inside the tank. One can distinguish complex multi-dimensional models which enable the demonstration of the tank functioning, along with simpler one-dimensional models that are more common, given their shorter calculation time (Oliveski et al. 2003). In many cases, due to the lack of detailed information, a number of simplifying assumptions are usually made in the model, which can lead to erroneous heat loss calculations. Experimental methods, in contrast, deliver more accurate results, as heat loss values are determined on the basis of measurements obtained through the conducted studies.

3. Testing methodology

Tests were conducted on a usable hot water storage tank located in the laboratory of the Faculty of Environmental Engineering at the Lublin University of Technology. The tank in question forms one of the elements of a solar usable hot water system, and is indirectly connected to a solar collector supplying water to the system. The solar system schema is shown in Figure 1.

The tank is a pressure vessel with a total volume of 350 dm^3 and a fineness ratio of about 3.4. It was planned and constructed according to an individual design, for the purpose of accommodating immersion temperature sensors. The upper part of the tank features a heat exchanger which is a steel spiral heating coil with a diameter of 26.9 x 2.3 mm and a length of 18 m. The internal surface of the tank was coated with epoxy paint suitable for contact with potable water. Type-S235JRG2 4-mm-thick steel sheet was used to construct the tank body, whereas end caps were made of 8-mm-thick steel sheet. The lateral tank surface was thermally insulated with a 10-cm-thick mineral wool layer, and surrounded with an external coating made of 1-mm-thick galvanised steel sheet, covered with polyurethane paint. The upper end cap was insulated with 32-mm-thick lagging, while the lower end cap was left non-insulated.

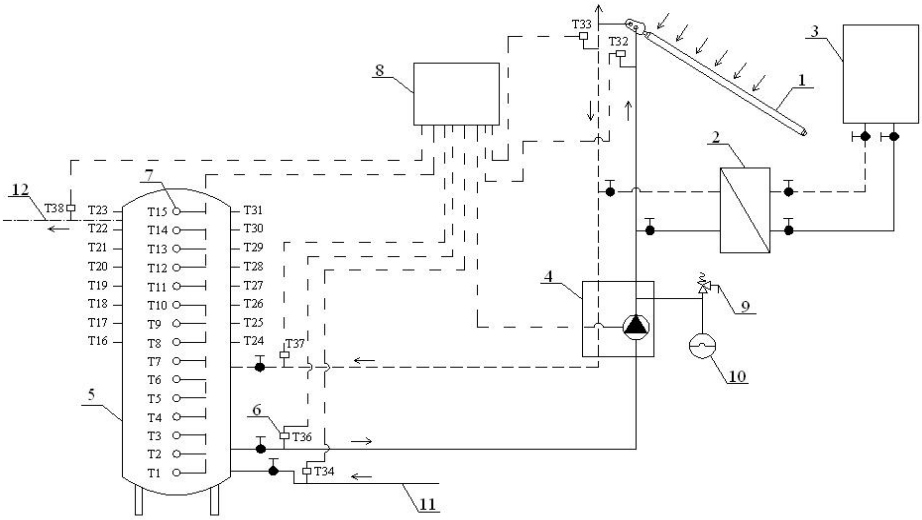


Fig. 1. Schema of solar domestic hot water system, 1 – solar collector, 2 – heat exchanger 3 – ultrathermostat, 4 – pump set, 5 – hot water storage tank, 6 – medium temperature sensor in pipes, 7 – temperature sensor in the tank, 8 – master control, 9 – safety valve, 10 – expansion tank, 11 – cold water inlet, 12 – the flow of hot water

Rys. 1. Schemat badawczej słonecznej instalacji ciepłej wody. 1 – kolektor słoneczny, 2 –wymiennik ciepła 3 – ultratermostat, 4 – zestaw pompowy, 5 – zbiornik magazynujący ciepłą wodę, 6 – czujnik temperatury czynnika w przewodach, 7 – czujnik temperatury wody w zbiorniku, 8 – sterownik, 9 – zawór bezpieczeństwa, 10 – naczynie wzbiorcze, 11 – doprowadzenie wody zimnej, 12 – pobór ciepłej wody

Thirty-one type-Pt500 class-A temperature sensors manufactured by the Alf Sensor company were placed inside the tank, serving the purpose of measuring water temperature. The thermometer was tightly fixed to the measuring plug using a pressure tap. The temperature sensors were divided into three columns at a distance of 120° between them, measured on a horizontal plain. In the first column, holes for 15 sensors were made at the entire container height, at intervals of 10 cm (T1÷T15 starting with the bottom of the tank), with a 50-mm-long cover and a diameter of 6 mm.

In other cases, sensors were placed only in the upper section of the container, above the internal heat exchanger level. The second and third column featured 8 sensors (in each case) situated at intervals of 10 cm. In the

case of the second column, these were T16÷T23 sensors, placed towards the upper tank cover, with a 150-mm-long cover and a diameter of 6 mm. The last column included T24÷T31 sensors, placed towards the upper tank cover, with a 250-mm-long cover and a diameter of 6 mm. Another 6 sensors manufactured by the same company, and of the same type, were used to measure the water temperature inside the pipelines. They were placed in the solar pipelines at the inlet to and outlet from the solar collector (T32 and T33), in front of and behind the heating coil (T37 and T36), and at the cold water pipeline (T34), as well as at the hot water pipeline (T38). Together with the sensors listed above, a type-AF11.PT500.Cu. ambient temperature sensor was also used to measure the air temperature around the tank.

Measuring data recorded by the sensors were sent to the computer, which made their monitoring, archiving and visualisation possible. All temperature measurements, conducted round the clock, were recorded every 5 minutes.

The values of the ambient temperature and the temperature of the water stored in the tank, obtained through sensors T1 to T15, were used to determine both heat losses from the accumulation tank and the UA heat loss coefficient. In this way the tank was divided into 15 sections, with sensor numbers corresponding to section numbers. Temperature values were averaged on an hourly basis.

Only the temperature measures during the night, i.e. between 7.00 pm and 6.00 am, were taken into consideration. For this reason, both the heat flux from the solar collector and the heat flux collected by the user were excluded from the tank-specific heat balance, as neither of them occurred during the night-time hours$\rho_{w,i}$ – water density in the section *i*, [kg/m^3].

4. Results and discussion

Three nights were selected for analytical purposes, i.e. the night of 18-19 June 2011, the night of 10-11 July 2011, and the night of 7-8 August 2011. Based on the measuring data, the dynamics of the stored water temperature changes occurring between 7.00 pm and 6.00 am could be determined.

During the night of 18-19 June, the average water temperature in the lowest tank section dropped at night from 31.29°C to 30.38°C, while in the topmost section it fell from 40.78°C to 35.71°C, which is shown in Figure 2.

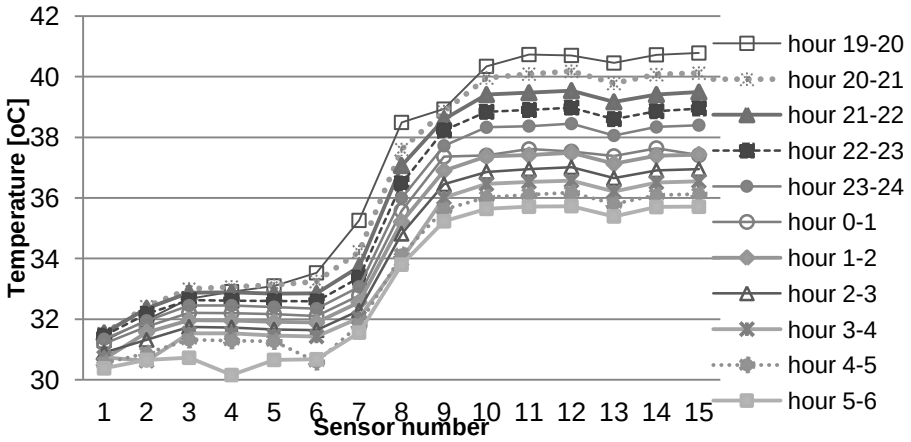


Fig. 2. The development of stored water temperature values during the night of 18-19 June 2011

Rys. 2. Rozkład temperatury wody w zbiorniku w nocy z 18 na 19 czerwca 2011 roku

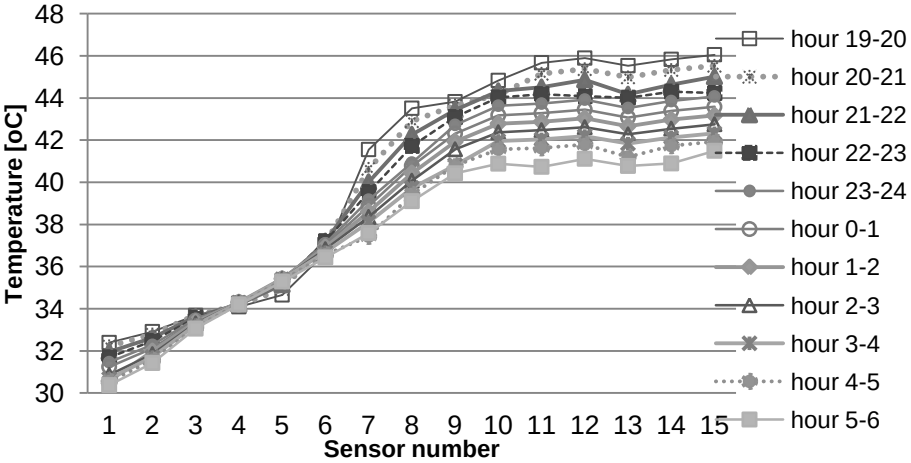


Fig. 3. The development of stored water temperature values during the night of 10-11 July 2011

Rys. 3. Rozkład temperatury wody w zbiorniku w nocy z 10 na 11 lipca 2011 roku

During the night of 10-11 July, the average water temperature in the lower tank section dropped from 32.39°C to 30.37°C, while in the upper section it fell from 46.05°C to 41.49°C (**Fig. 3**).

As regards the night of 7-8 August, the average water temperature in the lowest section reached 33.08°C at the start of the analysed period, eventually falling to 32.08°C, whereas in the topmost section it fell from 45.89°C to 41.43°C. The above mentioned relations are displayed in Figure 4.

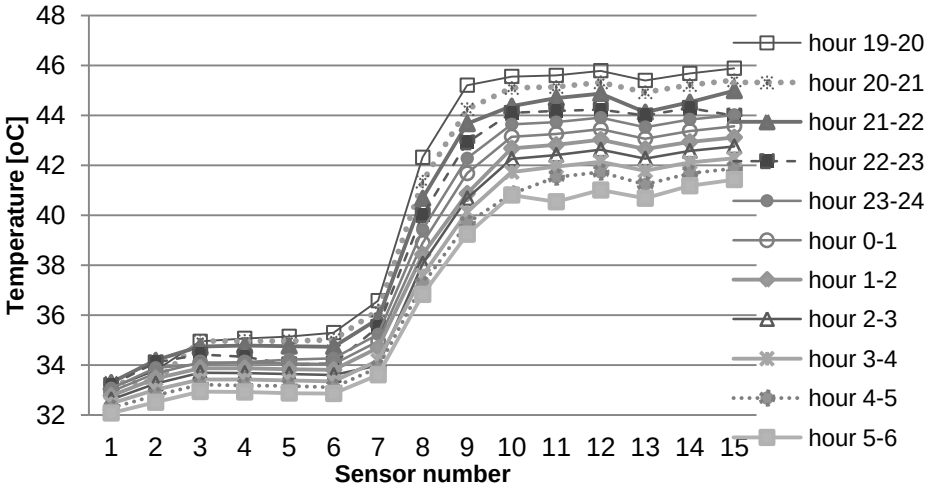


Fig. 4. The development of stored water temperature values during the night of 7-8 August 2011
Rys. 4. Rozkład temperatury wody w zbiorniku w nocy z 7 na 8 sierpnia 2011 roku

Based on the above data, it can be inferred that the cooling rate was the fastest in the upper tank section, in which the water temperature dropped during the night by an average of 5°C, whereas in the lower section the temperature drop ranged between 1÷2°C.

Having compared the three nights under analysis, it was noted that the highest heat loss values pertained to the uppermost and lowermost tank sections, and in the case of the June and the August nights also to the central sections: 6 and 7, respectively. Such considerable heat losses through the outermost tank sections could have resulted from the fact that they also comprise the upper and lower end caps, which make the heat exchange area in these sections much bigger than in the remaining ones. The lack of insulation in the lower end cap, and the insufficiently thick insulation layer of the upper end cap, are also not to be disregarded. Thermal heat bridges formed by screws going through the up-

per end cap, as well as pipelines feeding cold water to the tank and supplying hot water to users, also contribute significantly to the actual heat loss. As regards the central sections, heat loss can stem from the heating coil placement.

Figure 5 presents the aggregated values of heat losses through the tank for individual hours. Based on these data, it can be inferred that neither the heat losses nor the UA coefficient values are constant. The tank loses its heat in an uneven manner. The highest heat loss through the tank occurred in June, and the lowest in July. This leads to the conclusion that the falling water temperature levels also make the loss values drop, though in an uneven manner.

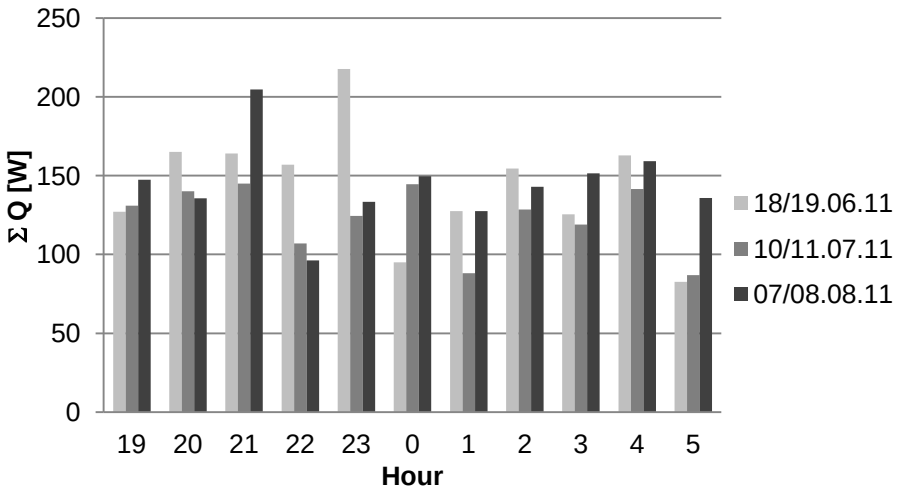


Fig. 5. Total heat losses values for a given hour, for the hot water tank
Rys. 5. Całkowite wartości strat ciepła dla danej godziny dla zasobnika ciepłej wody

With a view to comparing the values of the calculated heat loss coefficient, reference can be made to the studies by Fan and Furbo. In order to analyse the influence of heat losses by means of an experimental method, they made use of a fine 150-litre tank with a diameter of 0.34 m and a height of 1.68 m. The tank was made of stainless steel and insulated with a 5-cm-thick mineral wool layer. The temperature development in the tank was measured using 14 copper/constantan thermocouples (type TT) equally placed from the bottom to the top of the tank. Dur-

ing the measurements, the tank was heated by an electric heating element to a uniform constant temperature. The electric heating element was placed at the very bottom of the tank. The authors determined the heat loss coefficient for three tank sections; for the lower section it amounted to 0.48 W/K, for the upper section to 0.19 W/K and for the lateral surface to 1.83 W/K. The overall heat loss coefficient for the tank was also calculated, amounting to 2.51 W/K (Fan & Furbo 2012).

One can also refer to the studies by Fernández-Seary et al., in which the UA coefficient value for the tank was given as 2.1 W/K. It is a vertical cylindrical tank with a storage capacity of 150 dm^3. The storage tank consists of a vertical cylindrical body and caps of the Klopper type made of 2 mm thick stainless steel sheets. The height and diameter are 870 mm and 480 mm, respectively. The tank is insulated with polyurethane foam (type S Spray). The thickness on the cylindrical surface is of 32 mm and on the upper cap varies according to the cap geometry. The lower cap is only partially insulated because the electric heater is placed vertically at the centre of this cap. The space without insulation corresponds to a circle with 32 cm diameter. The insulation on the lateral, on the top and on the bottom surfaces is covered with plain carbon steel sheets. The thickness of the steel sheets is 1 mm and they are lacquered white externally. The commercial tank is equipped with an electric heater of 2.2 kW. The water temperature distribution inside the tank is measured by using 11 temperature sensors distributed uniformly along the height of the tank (Fernández-Seary et al. 2007).

Figure 6 presents a comparison of the average UA coefficient values with the corresponding values quoted by Fan and Furbo. It can be noted that for the lower and upper tank sections the UA values obtained through our measurements are several times higher than the coefficients presented by the said researchers. This results from the fact that both the lower and upper surface of the tank analysed by Fan and Furbo were insulated with a 50-mm-thick mineral wool layer, whereas the lower end cap of the tank referred to in this study was left non-insulated, and the insulation layer of the upper end cap was 18 mm thinner. Furthermore, the tank analysed by Fan and Furbo had no thermal heat bridges, unlike the other tank being compared, where such bridges were formed by screws going through the upper end cap and significantly increasing heat

losses through the tank. As regards the lateral surface, the average UA coefficient values were smaller than the values given by Fan and Furbo, which might have stemmed from the fact that the lateral surface insulation of the tank analysed by the researchers was weaker. Specifically, the insulation layer was 50% thinner and was not covered by an external coating, in contrast to the other storage tank under comparison.

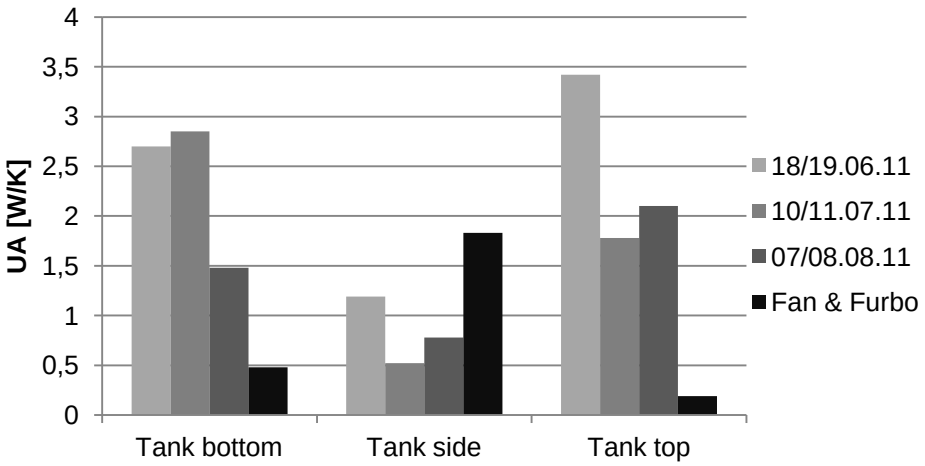


Fig. 6. A comparison of the UA heat loss coefficient values for various tank sections
Rys. 6. Porównanie wartości współczynnika strat ciepła UA dla różnych części zbiornika

Figure 7 shows a comparison of the total UA coefficient values for the tank analysed by Fan and Furbo, as well as by Fernández-Seara et al., with the highest average values of the UA coefficient of the model in question. It reveals that the average heat loss coefficients for the entire tank under analysis were lower than the values quoted both by Fan and Furbo, and by Fernández-Seary et al. This difference can be explained by the fact that these authors made use of smaller tanks, with a volume of 150 dm^3, in the case of which the cooling speed was higher than for the 350 dm^3 tank discussed in this study. Furthermore, the thinner insulation layers used in the smaller tanks also justify such observations.

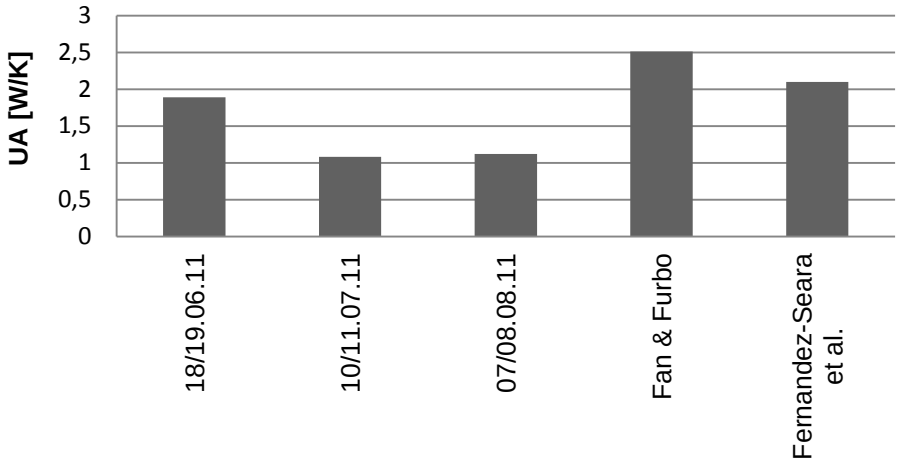


Fig. 7. A comparison of the overall heat loss coefficient values for the tank
Rys. 7. Porównanie wartości ogólnego współczynnika strat ciepła dla zbiornika

5. Conclusions

The study focused on the night-time functioning of the tank, considering the lack of water movement and heat energy supplies during the night hours, which allowed gradual and uninterrupted tank cooling, heat losses and the establishing of thermal stratification. Most of the heat was lost through the upper and lower tank sections, mainly due to thermal heat bridges and insufficient insulation. The heat losses in the central section of the tank might have been caused by the factor flowing through the heat exchanger with a temperature lower than that of the water stored in the tank, being heated up at the cost of the heat energy gathered in the tank. The tank lost its heat in an uneven manner, with the fastest cooling rate observed in the upper section. During the night, water temperature in this section dropped by an average of 5°C, whereas in the lower tank section the temperature drop fell within the range of 1÷2°C. The UA coefficient values, calculated as part of the study, amounted to 3.42 W/K, 1.78 W/K and 2.10 W/K for the upper section, and to 2.70 W/K, 2.85 W/K and 1.48 W/K for the lower one. Lower differences between the coefficient values were found for the lateral tank section, which might prove its good insulation. The UA coefficient for the reference section amounted to 1.19 W/K,

0.52 W/K and 0.78 W/K. However, the UA coefficient for the entire tank was lower than the values given by other researchers which might have stemmed from the fact that tanks of various capacities were compared, displaying different cooling rates. The highest average UA coefficient value for the entire tank reached 1.89 W/K, 1.08 W/K and 1.12 W/K. Based on the analysis conducted, it can be inferred that in all cases heat losses increased along with the increasing water temperature levels.

The research was funded by the project No. S-130/M/WIŚ/2014

Literature:

1. Fan, J., & Furbo, S. (2012). Buoyancy driven flow in a hot water tank due to standby heat loss. *Solar Energy, vol. 86,* 3438 – 3449.
2. Fernández-Seara, J., Uhía, F. J., Sieres, J. (2007). Experimental analysis of a domestic electric hot water storage tank. Part I: Static mode of operation. *Applied Thermal Engineering, vol. 27,* 129 – 136.
3. Fernández-Seara, J., Uhía, F. J., Sieres, J. (2007). Experimental analysis of a domestic electric hot water storage tank. Part II: dynamic mode of operation. *Applied Thermal Engineering, vol. 27,* 137 – 144.
4. Furbo, S. (2005). *Heat Storage for Solar Heating Systems. Educational Note*. Department of Civil Engineering. Technical University of Denmark.
5. Oliveski, R. D. C., Krenzinger, A., Vielmo, H. A. (2003). Cooling of cylindrical vertical tanks submitted to natural internal convection. *International Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 46,* 2015 – 2026.
6. Pluta, Z. (2000). *Podstawy teoretyczne fototermicznej konwersji energii słonecznej*. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej (in Polish).

Badania eksperymentalne i teoretyczne strat ciepła zasobnika ciepłej wody

Streszczenie

Efektywność magazynowania ciepła ma wpływ na efektywność energetyczną instalacji ciepłej wody. Do jej zwiększenia przyczynia się utrzymanie rozwarstwienia termicznego w zasobniku ciepłej wody. Zaburzenie stratyfikacji termicznej może być spowodowane między innymi stratami ciepła ze zbiornika do otoczenia.

W pracy przedstawiono dynamikę zmian temperatury wody w zasobniku o pojemności 350 dm^3, podczas jego wychładzania w godzinach nocnych, na podstawie przeprowadzonych pomiarów temperatury wody magazynowanej na 15 wyróżnionych poziomach.

Dla zasobnika obliczono współczynniki strat ciepła dla części górnej, bocznej oraz dolnej, jak również dla całego zasobnika. Uzyskane wyniki odniesiono do wyników badań innych autorów.

Słowa kluczowe:
współczynnik strat ciepła, zbiornik ciepłej wody, stratyfikacja termiczna

Keywords:
heat loss coefficient, hot water tank, thermal stratification

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 770–782

Zastosowanie metod oceny ekonomicznej efektywności obiektów wodociągowych i kanalizacyjnych

Beata Karolinczak, Rafał Miłaszewski***
**Politechnika Białostocka*
***Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie*

1. Wstęp

Wyzwaniem stawianym współcześnie inżynierii środowiska jest nie tylko rozwiązywanie szerokiego spektrum problemów technicznych, ale również integrowanie aspektów społecznych i ekonomicznych (Boller 1997). Podjęcie każdego przedsięwzięcia inwestycyjnego powinna poprzedzać wielokierunkowa analiza, uwzględniająca jego wpływ na lokalne środowisko, gospodarkę i społeczeństwo. Szczególne znaczenie mają przy tym metody oceny efektywności ekonomicznej, które są ważnymi narzędziami w procesie podejmowania decyzji w zakresie inwestycji kapitałowych (Hunter i in. 2009, Molinos-Senante i in. 2010, Rashid i Hayes 2011).

2. Metody oceny ekonomicznej efektywności inwestycji

2.1. Analiza kosztów i efektów

Badanie ekonomicznej efektywności przedsięwzięcia inwestycyjnego polega na porównaniu ekonomicznych efektów uzyskanych w wyniku realizacji tego przedsięwzięcia z nakładami jakich wymaga. Na powyższych zasadach została oparta analiza kosztów i efektów (*Costs-Benefits Analysis* – CBA) (Molinos-Senante i in. 2010). Jest ona stosowana do oceny efektywności bezwzględnej przedsięwzięć inwestycyjnych, czyli oceny opłacalności ich realizacji. Metody stosowane w ramach analizy kosztów i efektów dzielą się na metody proste i metody

rozwinięte (dynamiczne, dyskontowe). Metody proste ograniczają horyzont czasu przeprowadzanego rachunku do wybranego roku. Nie uwzględniają czynnika czasu ani też rentowności inwestycji po upływie kalkulacyjnego okresu zwrotu. Są one stosowane do wstępnej oceny inwestycji lub oceny ekonomicznej efektywności inwestycji krótkookresowych. W ramach prostych metod najczęściej stosuje się wskaźniki: wartość rocznej nadwyżki (WN), stopę zwrotu nakładów inwestycyjnych (R) i okres zwrotu nakładów inwestycyjnych (T).

Metody rozwinięte uwzględniają czynnik czasu. Obejmują one horyzontem oceny cały okres budowy i założony okres eksploatacji przedsięwzięcia inwestycyjnego. Nakłady i efekty w poszczególnych latach sprowadza się do poziomu porównywalnego, przeliczając je na wspólny rok, najczęściej rozpoczęcie danej inwestycji lub rok analizy. Sprowadzenia wartości nakładów i efektów do wartości porównywalnych, czyli określenie ich wartości zaktualizowanej, dokonuje się przez dyskontowanie. Sprzyja to kompleksowości oceny inwestycji, a jednocześnie stwarza konieczność określenia wartości wszystkich nakładów i efektów (Miłaszewski 2003).

Do wskaźników oceny najczęściej stosowanych w ramach metod rozwiniętych zalicza się: wartość zaktualizowaną netto (*Net Present Value* – NPV), wewnętrzną stopę zwrotu (*Internal Rate of Return* – IRR) i współczynnik efektów i nakładów (*Benefits – Costs Ratio* – BCR).

2.2. Analiza efektywności kosztowej

Modyfikacją analizy kosztów i efektów jest analiza efektywności kosztowej (*Cost - Effectiveness Analysis* – CEA). W analizie tej koszty mierzone są w jednostkach pieniężnych, a efekty nie są wyceniane. Przyjmuje się za nie stały efekt użytkowy, np. ilość oczyszczanych ścieków. Pomija się przy tym pozostałe efekty inwestycji, takie jak np. poprawa jakości środowiska i standardów życia mieszkańców (Miłaszewski 2003).

Wyniki analizy efektywności kosztowej pozwalają na ocenę efektywności względnej inwestycji, tj. wybór najkorzystniejszego wariantu jej realizacji. Wybór jest dokonywany na podstawie wskaźnika kosztu średniorocznego.

3. Przykłady zastosowania analizy kosztów i efektów

3.1. Zastosowanie miernika okresu zwrotu nakładów inwestycyjnych poniesionych na budowę kanalizacji sanitarnej w gminie Baranów

Okres zwrotu nakładów inwestycyjnych pozwala określić ile lat będą realizowane wpływy pieniężne oczekiwane z inwestycji potrzebne do spłaty początkowego nakładu finansowego poniesionego na jej realizację. Można go określić za pomocą wzoru:

$$T = \frac{1}{R} = \frac{I}{Z + I \cdot s}$$

gdzie:
T – okres zwrotu nakładów inwestycyjnych w latach,
Z – roczny zysk netto stanowiący różnicę pomiędzy wartością rocznych efektów a rocznymi kosztami pomniejszoną o należne podatki, zł/rok,
I – całkowite nominalne nakłady inwestycyjne, zł,
s – stopa amortyzacji, rok^{-1}.

Inwestycję należy uznać za efektywną ekonomicznie, gdy otrzymana obliczeniowa wartość okresu zwrotu jest krótsza niż życie gospodarcze inwestycji.

Miernik okresu zwrotu nakładów inwestycyjnych został wykorzystany do oceny efektywności ekonomicznej budowy sieci kanalizacyjnej w gminie Baranów (woj. lubelskie). Wynosi on 72 lata i przewyższa prawie 2,5-krotnie przyjęty okres eksploatacji inwestycji równy 30 lat. Na tej podstawie można wnioskować o braku efektywności ekonomicznej projektowanego przedsięwzięcia (Ścibior A. i in. 2012).

3.2. Zastosowanie miernika relacji rocznych przychodów do rocznego kosztu inwestycji określonego dla biologicznego reaktora beztlenowej stabilizacji osadów ściekowych

Dla zbadania opłacalności stosowania biologicznych reaktorów beztlenowej stabilizacji osadów ściekowych Izba Gospodarcza „Wodociągi Polskie" przeprowadziła analizy oparte o informacje uzyskane od należących do Izby przedsiębiorstw wodociągowo-kanalizacyjnych. Relacja rocznych przychodów do rocznego kosztu inwestycji została określona dla komór beztlenowej stabilizacji osadów, wykorzystywanych w

oczyszczalniach o wielkości od 10 tys. do 50 tys. równoważnej liczby mieszkańców (RLM).

Wysokość rocznego kosztu inwestycyjnego obliczono ze wzoru:

$$C = I \frac{i}{1-(1+i)^{-n}}$$

gdzie:
C – roczny koszt inwestycji, zł/rok,
I – całkowity koszt inwestycji, zł,
i – wewnętrzna stopa dyskontowa (przyjęto 5%),
n – czas spłaty inwestycji, lata (przyjęto 15 lat).

W tabeli 1 zestawiono wyniki obliczeń rocznego kosztu inwestycji C. Czas zwrotu inwestycji obliczono jako iloraz całkowitego kosztu inwestycji i przychodów pomniejszonych o koszty eksploatacji.

Jak wynika z tabeli 1 dla oczyszczalni o wielkości powyżej 20000 RLM wielkość przychodów po odliczeniu kosztów eksploatacji P przewyższa koszt inwestycji C. Jest to wielkość oczyszczalni, od której stosowanie komór beztlenowej stabilizacji osadów staje się opłacalne.

Tabela 1. Całkowity i roczny koszt inwestycji, przychody i czas zwrotu dla reaktora beztlenowej stabilizacji osadów w zależności od wielkości oczyszczalni ścieków
Table 1. Total and annual cost of investment, revenues and payback period for anaerobic reactor of sludge stabilization depending on the size of a wastewater treatment plant

Wielkość oczyszczalni [RLM]	Całkowity koszt inwestycji I [zł]	Roczny koszt inwestycji C [zł/rok]	Przychody po odliczeniu kosztów eksploatacji P [zł/rok]	Czas zwrotu (bez dyskontowania) n [lata]
10 000	1 308 700	126 083	97 215	13,5
20 000	1 851 600	178 387	203 530	9,1
30 000	2 274 000	219 082	312 225	7,3
40 000	2 704 100	260 519	419 920	6,4
50 000	3 318 800	319 741	527 235	6,3

Źródło: Wójtowicz i in. (2013).

3.3. Zastosowanie miernika bezwzględnej efektywności inwestycji określonego dla przykładowej komunalnej oczyszczalni ścieków

W efekcie budowy oczyszczalni ścieków powinno nastąpić zmniejszenie strat spowodowanych zanieczyszczeniem zasobów wodnych, a także uzyskanie określonych produktów (np. biogaz, kompost, inne surowce odzyskiwane ze ścieków). Wielkości te powinny być wprowadzone do formuł oceny efektywności bezwzględnej inwestycji. Przykład takiej formuły przedstawili Poskrobko (1991) oraz Górka i in. (2001):

$$E = \frac{P + S_u}{I(r+s) + K_e}$$

gdzie:
E – wskaźnik bezwzględnej efektywności inwestycji (wielkość bezwymiarowa),
P – efekty produkcyjne obiektów ochrony wód, obejmujące sumę wartości odzyskanych surowców ze ścieków i nowych wytworzonych produktów, na przykład biogazu, kompostu, zł/rok,
S_u – roczne straty w środowisku wodnym, których uniknięto w wyniku realizacji inwestycji ochrony wód, obliczone na podstawie jednostkowych strat ogólnokrajowych, zł/rok,
I – wartość nakładów inwestycyjnych na przedsięwzięcie ochrony wód, zł,
r – stopa dyskontowa, rok^{-1},
s – średnia stopa amortyzacji, rok^{-1},
K_e – przewidywany roczny koszt eksploatacji (bez amortyzacji) obiektów lub urządzeń ochrony wód, zł/rok.

Warunkiem efektywności określonej za pomocą powyższego wzoru jest, ażeby wskaźnik $E \geq 1$.

W tabeli 2 określono wielkość wskaźnika efektywności bezwzględnej dla mechaniczno - biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych z podwyższonym usuwaniem biogenów o przepustowości 25000 m^3/d. Wielkości nakładów inwestycyjnych i kosztów obliczono posługując się metodą wskaźnikową. Obliczenia wielkości strat unikniętych dzięki funkcjonowaniu tej oczyszczalni ścieków dokonano przy użyciu

ogólnokrajowego jednostkowego wskaźnika strat spowodowanych zanieczyszczeniem wód powierzchniowych, wynoszącego s =4,13 zł/m^3 odprowadzanych ścieków nieoczyszczonych.

Obliczony wskaźnik efektywności bezwzględnej E = 3,49 spełnia warunek efektywności bezwzględnej inwestycji ($E \geq 1$). Oznacza to, że realizacja tego projektu inwestycyjnego jest opłacalna dla inwestora.

Tabela 2. Określenie wskaźnika efektywności bezwzględnej dla oczyszczalni ścieków (poziom cen 2010 roku)
Table 2. Absolute effectiveness index for a wastewater treatment plant (price level for 2010)

Elementy rachunku efektywności bezwzględnej				Wskaźnik efektywności bezwzględnej
Całkowite nakłady inwestycyjne I [zł]	Roczne koszty eksploatacji K_e [zł/rok]	Roczne straty uniknione S_u [zł/rok]	Roczne efekty produkcyjne oczyszczalni P [zł/rok]	E [-]
53 248 767	6 623 159	37 686 250	1 210 000	3,49

Źródło: Karolinczak i Miłaszewski (2013)

3.4. Zastosowanie wskaźników NPV i BCR do oceny efektywności wybranych systemów wiejskiej kanalizacji sanitarnej

Wartość zaktualizowaną netto (NPV – ang. *Net Present Value*) przedsięwzięcia inwestycyjnego oblicza się przez zdyskontowanie, oddzielnie dla każdego roku, różnicy pomiędzy wartością efektów a wartością nakładów w okresie objętym rachunkiem i zsumowanie tych wielkości.

Wartość zaktualizowana netto jest obliczana za pomocą wzoru (Miłaszewski 2008):

$$NPV = \sum_{t=0}^{m} a_t \left(W_t - K_{et} - I_t \right)$$

gdzie:

NPV – wartość zaktualizowana netto przedsięwzięcia inwestycyjnego, zł,

W_t – przewidywana w kolejnym roku (t) wartość efektu użytkowego, zł/rok,
K_{et} – przewidywane w kolejnym roku (t) koszty eksploatacji bez amortyzacji, zł/rok,
I_t – przewidywane w kolejnym roku (t) nakłady inwestycyjne, zł/rok,
t – kolejny rok okresu obliczeniowego,
m – liczba lat okresu obliczeniowego obejmująca okres budowy (b) i eksploatacji (n),
a_t – współczynnik dyskontujący obliczony dla kolejnego roku (t) według wzoru:

$$a_t = \frac{1}{(1+r)^t}$$

gdzie:
r – stopa dyskontowa, rok^{-1},
t – kolejny rok okresu obliczeniowego.

Inwestycja oceniana przy wykorzystaniu wskaźnika wartości zaktualizowanej netto jest ekonomicznie efektywna, jeżeli zostanie spełniony warunek $\mathrm{NPV} \geq 0$. W przypadku porównywania różnych wariantów inwestycji najlepszym wariantem jest ten, dla którego wartość zaktualizowana netto jest najwyższa. Przy obliczaniu wartości zaktualizowanej netto należy różnicować w czasie stopę dyskontową, koszty paliwa i materiałów pomocniczych, płace oraz opłaty za użytkowanie środowiska. Przewidzenie ich zmian w perspektywie 20 - 30 lat jest bardzo trudne, a ewentualne niedokładności wpływają na wynik rachunku. Uznaje się to za mankament oceny ekonomicznej efektywności inwestycji przy wykorzystaniu wskaźnika NPV.

Współczynnik efektów i nakładów (BCR) jest określany jako stosunek wartości aktualnej efektów do wartości aktualnej nakładów. Można go przedstawić za pomocą wzoru (Miłaszewski 2008):

$$BCR = \frac{\sum_{t=0}^{m} a_t \cdot W_t}{\sum_{t=0}^{m} a_t \left(I_t + K_t \right)}$$

gdzie:
BCR – współczynnik efektów i nakładów, wielkość bezwymiarowa, pozostałe symbole zostały objaśnione powyżej.

Inwestycja oceniana za pomocą współczynnika efektów i nakładów jest uznawana za efektywną ekonomicznie, jeżeli zostanie spełniony warunek BCR ≥ 1. Współczynnik BCR = l wskazuje na NPV = 0, przy określonej stopie dyskontowej. Różnica pomiędzy NPV i BCR polega na tym, że NPV mierzy wartość przedsięwzięcia inwestycyjnego w sposób bezwzględny w jednostkach wartościowych, a BCR jest stosunkiem dwóch wielkości, dzięki czemu lepiej się sprawdza w analizach porównawczych.

Wartość zaktualizowaną netto oraz współczynnik efektów i nakładów wykorzystano m. in. do oceny efektywności kosztowej wybranych systemów kanalizacji sanitarnej dla wiejskiej jednostki osadniczej (Suchorab i in. 2015). Analizowano systemy kanalizacji grawitacyjnej, ciśnieniowej i podciśnieniowej, odprowadzającej ponad 15 tys. m^3 ścieków/dobę. Za okres obliczeniowy przyjęto średni okres życia inwestycji równy 30 lat. Stopę dyskontową założono na poziomie 5%. Wartości nakładów inwestycyjnych, kosztów eksploatacyjnych (bez amortyzacji) oraz obliczonych wielkości mierników NPV i BCR dla poszczególnych wariantów inwestycji przedstawiono w tabeli 3.

Jak wynika z tabeli 3 obliczona wartość zaktualizowana netto dla wszystkich systemów kanalizacyjnych jest ujemna. Świadczy to o braku opłacalności ekonomicznej inwestycji. Potwierdzają to wyniki analizy przeprowadzone za pomocą wskaźnika efektów i nakładów BCR, który dla wszystkich rozpatrywanych systemów kanalizacyjnych jest mniejszy od 1. Najmniej nieopłacalny jest wariant budowy kanalizacji grawitacyjnej, a najbardziej nieopłacalnym kanalizacji podciśnieniowej. Ocena zasadności budowy sieci kanalizacyjnej powinna uwzględniać nie tylko finansową opłacalność, ale także aspekty społeczne, w tym zwiększenie komfortu życia (Suchorab i in. 2015).

Tabela 3. Nakłady inwestycyjne, koszty eksploatacji (bez amortyzacji), NPV i BCR analizowanych systemów kanalizacji sanitarnej
Table 3. Investment outlays, operating costs (without depreciation), NPV and BCR of the analyzed sanitary sewerage systems

System	Nakłady inwestycyjne netto (zł)	Koszty eksploatacji (bez amortyzacji) (zł/rok)	NPV (zł)	BCR (-)
Kanalizacja grawitacyjna	2 601 164	59 800	- 2 555 366	0,271
Kanalizacja ciśnieniowa	2 176 039	102 344	- 2 774 402	0,255
Kanalizacja podciśnieniowa	2 502 757	107 562	- 3 180 126	0,230

Źródło: Suchorab i in. 2015

4. Przykłady zastosowania analizy efektywności kosztowej

Wskaźnik kosztu średniorocznego dla oczyszczalni ścieków uwzględnia wysokość nakładów inwestycyjnych i kosztów eksploatacji, ale także okres eksploatacji i realną stopę dyskontową, czyli:

$$K_r = I(r+s) + K_e$$

gdzie:
K_r – koszt średnioroczny, zł/rok,
I – nakłady inwestycyjne na budowę oczyszczalni ścieków, zł,
r – stopa dyskontowa, rok^{-1},
s – stopa amortyzacji, rok^{-1},
K_e – roczne koszty eksploatacji oczyszczalni ścieków (bez amortyzacji), zł/rok.

Wskaźnik kosztu średniorocznego został wykorzystany m.in. do oceny efektywności kosztowej różnych rozwiązań przydomowej oczyszczalni ścieków o wydajności $Q_{dśr}$ = 0,25 m^3/d, zaprojektowanej dla czteroosobowego gospodarstwa domowego położonego na gruncie o dobrej przepuszczalności i wodach gruntowych na najmniejszej głębokości 3,5 m p.p.t. (Karolinczak i in. 2015). Obliczone koszty zestawiono z kosztami budowy i eksploatacji dwukomorowego zbiornika bezodpływowego o pojemności

8 m^3, opróżnianego ze średnią częstotliwością raz w miesiącu, z uwzględnieniem stawki 20 zł/m^3 brutto. Założono 20 – letni okres eksploatacji wszystkich urządzeń i stopę dyskontową na poziomie r = 5%. Wyniki analizy przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 4. Zestawienie średniorocznych kosztów oczyszczania ścieków w przydomowych oczyszczalniach (poziom cen 2014 r.)
Table 4. Comparison of investment, operating and total annual costs of sewage treatment (2014 price level)

Wariant technologiczny oczyszczalni	Koszt średnioroczny [zł/rok]
Oczyszczalnia z drenażem rozsączającym	1 023
Oczyszczalnia hydrofitowa	896
Oczyszczalnia ze złożem biologicznym	1 556
Oczyszczalnia z komorą osadu czynnego	2 134
Oczyszczalnia hybrydowa	2 054

Źródło: Karolinczak i in. (2015).

Najbardziej efektywnym pod względem ekonomicznym rozwiązaniem, charakteryzującym się najniższym średniorocznym kosztem oczyszczania ścieków, jest oczyszczalnia hydrofitowa, a najwyższym oczyszczalnia hybrydowa. Średnioroczny koszt oczyszczania ścieków w oczyszczalniach przydomowych jest prawie dwukrotnie niższy od kosztu budowy i eksploatacji szczelnego zbiornika bezodpływowego. Relacja ta w dużej mierze zależy od kosztów opróżniania zbiorników bezodpływowych, które mogą być różne w poszczególnych gminach (Karolinczak i in. 2015).

5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych analiz możliwe było sformułowanie następujących wniosków:

1. Analiza kosztów i efektów jest stosowana do finansowej oceny opłacalności budowy i eksploatacji obiektów wodociągowych i kanalizacyjnych, w tym obiektów służących unieszkodliwianiu osadów ściekowych.
2. Efekt funkcjonowania oczyszczalni ścieków jest trudny do wyrażenia w taki sposób, ażeby obejmował w pełni wszystkie korzyści osiągane dzięki ochronie wód przed zanieczyszczeniem. Do oce-

ny efektywności inwestycji w zakresie oczyszczania ścieków zaleca się stosowanie wskaźnika efektywności bezwzględnej, który po stronie efektów uwzględnia wielkość strat unikniętych w wyniku realizacji inwestycji, a także efekty uzyskane dzięki produkcji biogazu.

3. W sytuacji kiedy występują trudności w wyrażeniu efektu funkcjonowania oczyszczalni ścieków w jednostkach pieniężnych możliwe jest stosowanie analizy efektywności kosztowej. W tej analizie efekt użytkowy jest wyrażony w jednostkach naturalnych, takich jak na przykład ilość oczyszczonych ścieków w m^3. Analiza efektywności kosztowej pozwala na wybór wariantu inwestycyjnego o najniższym koszcie średniorocznym, uwzględniającym nakłady inwestycyjne i koszty eksploatacji.

Literatura

1. Boller M. (1997). Small wastewater treatment plants–a challenge to wastewater engineers. *Wat. Sci. Tech., 35(6),* 1-12.
2. Hunter P.R., Pond K., Jagals P., Cameron J. (2009). An assessment of the costs and benefits of interventions aimed at improving rural community water supplies in developed countries. *Science of Total Environment, 407 (12),* 3681-3685.
3. Karolinczak B., Miłaszewski R. (2013). Ocena ekonomicznej efektywności oczyszczalni ścieków. *Gospodarka Wodna, nr 2,* 53–57.
4. Karolinczak B., Miłaszewski R., Sztuk A. (2015). Analiza efektywności kosztowej różnych wariantów technologicznych przydomowych oczyszczalni ścieków. *Rocznik Ochrony Środowiska, t.17,* 726-746.
5. Miłaszewski R. (2003). *Ekonomika ochrony wód powierzchniowych*, Fundacja Ekonomistów Środowiska i Zasobów Naturalnych. Białystok: Ekonomia i Środowisko, Białystok.
6. Miłaszewski R. (2008). *Ekonomiczna efektywność inwestycji w gospodarce wodno-ściekowej i ochronie wód*, w: Materiały do studiowania ekonomiki zaopatrzenia w wodę i ochrony wód, M. Cygler, R. Miłaszewski (red.). Białystok: Ekonomia i Środowisko, 102-121.
7. Molinos-Senante M., Hernández-Sancho F., Sala-Garrido R. (2010). Economic feasibility study for wastewater treatment: A cost–benefit analysis. *Science of The Total Environment, 408(20),* 4396-4402.

8. Rashid M.M., Hayes D.F. (2011). Needs-based sewerage prioritization: event conventional cost-benefit analysis. *Journal of Environmental Management, 92(10),* 2427-2440.
9. Ścibior A., Widomski M. K., Iwanek M., Musz A. (2012). *Metody oceny efektywności ekonomicznej inwestycji w projektowaniu gminnej sieci kanalizacji sanitarnej*, Polska Inżynieria Środowiska: prace, tom 1, monografia nr 99, M.R. Dudzińska, A. Pawłowski (red.), Lublin, 289-298.
10. Suchorab P., Iwanek M., Głowacka A. (2015). Ocena efektywności ekonomicznej wybranych systemów kanalizacji sanitarnej. *Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury, t. XXXII,* z. 62 (3/I/15), 447-456.
11. Wójtowicz A., Jędrzejewski C., Bieniowski M., Darul H. (2013). *Modelowe rozwiązania w gospodarce osadowej*. Izba Gospodarcza Wodociągi Polskie.

Application of assessment methods of the economic effectiveness of water supply and sewerage facilities

Abstract

The objective of the article is to evaluate two methods used for assessing the economic efficiency of investments in water supply and sewerage systems investment projects. The assessment methods discussed are cost-benefits analysis and cost-effectiveness analysis. Simple and developed indices are used in the cost-benefits analysis.

The examples of cost-effectiveness analysis using simple indices are discussed. They include the payback period of capital outlays incurred on the construction of a sanitary sewerage system and the annual revenue to annual cost of investment ratio specified for a biological reactor of a wastewater treatment plant with anaerobic sludge stabilization. In order to assess the economic effectiveness of a sample municipal wastewater treatment plant, an absolute investment effectiveness index was used. The paper also presents an example of using such developed indices as NPV and BCR to assess the effectiveness of selected rural sanitary sewerage systems.

The index of annual average cost was used in the cost effectiveness analysis. It allowed for the selection of the most effective variant of an on-site wastewater treatment plant.

These examples confirmed the possibility of using of the cost-benefits analysis to assess the financial feasibility of constructing water supply and sewerage systems. In order to evaluate the efficiency of investment of wastewater

treatment plants, it is recommended to use the absolute investment effectiveness index, which takes into account the level of avoided losses of the carried out investment, as well as the end results of the investment. In turn, the cost-effectiveness analysis, which uses the rate of the average annual unit cost, allows for the selection of an investment variant with the lowest total cost, taking into account both investment and operating costs.

Słowa kluczowe:
efektywność ekonomiczna, analiza kosztów i efektów, analiza efektywności kosztowej

Key words:
economic effectiveness, Costs-Benefits Analysis, Cost-Effectiveness Analysis

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 783–793

Wpływ sposobu stabilizacji chemicznej na zmiany form Zn i Cu w osadach przefermentowanych

Ewa Wiśniowska, Maria Włodarczyk-Makuła, Rafał Nowak
Politechnika Częstochowska

1. Wstęp

Zgodnie z obowiązującymi przepisami przefermentowane osady ściekowe mogą być wykorzystywane m.in. w rolnictwie (Rozporządzenie 2015 a). Wiąże się z koniecznością spełnienia przez te odpady wymagań rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Rozporządzenie 2015 b). W rozporządzeniu wprowadzono limity całkowitej zawartości w osadach ściekowych dla wybranych metali ciężkich, w tym cynku i miedzi, co nie jest miarodajne, ponieważ nie pozwala na określenie ich biodostępności dla roślin. Biodostępność jest definiowana jako całkowita zawartość zanieczyszczenia w matrycy, np. osadzie ściekowym, która nie jest z nią stale związana i w związku z tym zanieczyszczenie może być pobrane przez rośliny (Oleszczuk 2007). Biodostępność metali ciężkich zależy od formy chemicznej, w jakiej występują one w osadach ściekowych. Formy te zależą od właściwości metali oraz od charakterystyki osadów (Dąbrowska 2012). Najczęściej w osadach ściekowych badacze wyróżniają cztery lub pięć form chemicznych (frakcji) metali ciężkich. Według jednej z częściej stosowanych klasyfikacji, wg Tessiera, wyróżnia się pięć frakcji: I - wymienne, II - związane z węglanami, III - związane z uwodnionymi tlenkami Fe i Mn, IV- związane z materią organiczną i siarczkami, V - pozostałe (Dąbrowska 2012). Biodostępne są formy metali ciężkich, związane z frakcją I. Najmniejszą biodostępnością charakteryzują się metale związane z frakcją V (Gawdzik & Gawdzik 2012, Wilk & Gworek 2009). Na biodostępność metali wpływają takie procesy, jak m.in.: wymiana jonowa, strącanie i współstrącanie, tworzenie związków kompleksowych, adsorpcja (Gawdzik & Gawdzik 2012, Wilk & Gworek 2009).

Cynk i miedź w osadach ściekowych występują w największych, w porównaniu z innymi metalami ciężkimi, stężeniach. W większości osadów ściekowych stężenie cynku mieści się w zakresie 1000 ÷ 2000 mgZn/kg s.m., ale stężenia tego metalu sięgać mogą nawet > 5000 mgZn/kg s.m. (Wilk & Gworek 2009). Miedź występuje w mniejszych stężeniach, tj. od 0,3 do 1340 mgCu/kg s.m., średnio 200 mgCu/kg s.m. (Siuta 2002). Miedź łatwo tworzy związki kompleksowe, cynk natomiast połączenia z siarką oraz związkami organicznymi, a także wytrąca się w postaci siarczków (Dąbrowska 2012). W osadach ściekowych do 60% cynku jest wiązane z frakcją tlenków Fe i Mn, natomiast ok. 25% to połączenia ze związkami organicznymi oraz węglanami (Wilk & Gworek 2009). Cynk jest uważany za metal stosunkowo łatwo wymywany z osadów ściekowych (Wilk & Gworek 2009). Jego rozpuszczalność zależy od odczynu środowiska i w roztworach wodnych zmniejsza się wraz ze wzrostem pH (Wilk & Gworek 2009). Miedź jest unieruchamiana w osadach przez kwasy huminowe, białka oraz torfową substancję organiczną. Powstające podczas rozkładu materii organicznej, prostsze związki organiczne o niskim ciężarze zwiększają natomiast jej mobilność (Dąbrowska 2012). Miedź jest także stosunkowo łatwo wiązana przez minerały ilaste. Wytrąca się w postaci siarczków, siarczanów i węglanów. Ze względu na łatwe tworzenie trudno rozpuszczalnych połączeń oraz wiązanie ze związkami humusowymi miedź w osadach występuje przede wszystkim w formie trudno biodostępnej (Wilk & Gworek 2009). Interesującym rozwiązaniem jest wykorzystanie osadów ściekowych do intensyfikacji produkcji biogazu na wysypiskach (Pawłowska i Siepak 2006, Staszewska i Pawłowska 2011).

2. Cel badań

Celem wykonanych badań była ocena wpływu stabilizacji chemicznej za pomocą tlenku wapnia, odczynnika Fentona i kwasu nadoctowego na biodostępność Zn i Cu w osadach przefermentowanych.

3. Metodyka badań

3.1. Materiały wykorzystane w badaniach

Osad przefermentowany pobrano z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków wykorzystującej technologię niskoobciążonego osadu czynnego. Osady wstępny i nadmierny są zagęszczane, mieszane, a następ-

nie stabilizowane w zamkniętej wydzielonej komorze fermentacyjnej. Pobrane próbki wstępnie ujednolicano poprzez przesianie przez sito gęste o średnicy oczek 1 mm. Tak przygotowane osady przeznaczane były do badań technologicznych stabilizacji chemicznej. W osadach wykonano analizy podstawowych właściwości chemicznych, oraz zawartości wybranych metali ciężkich, w tym analizę specjacyjną.

3.2. Badania technologiczne

Do przefermentowanych osadów ściekowych ujednoliconych w sposób wskazany powyżej wprowadzono:

- Tlenek wapnia CaO w postaci stałej. W dawce 1 gCaO/1g s.m. osadu.
- Odczynnik Fentona (Fe^{2+} + H_2O_2). Jony Fe^{2+} dawkowano w postaci 10% roztworu $FeSO_4$, natomiast H_2O_2 w postaci 30% roztworu. Dawka odczynnika Fentona była następująca: 6g Fe^{2+}/dm^3 osadu oraz 2,5 $cm^3 H_2O_2/dm^3$ lub 25 cm^3 H_2O_2/dm^3 osadu. Dawkę tę ustalono na podstawie danych literaturowych (Wiśniowska 2008). Początkowy odczyn środowiska korygowano do pH = 5,0.
- Kwas nadoctowy (CH_3COOOH). Dawka kwasu nadoctowego wynosiła 2,5 oraz 25 cm^3/dm^3 osadu.

Po wprowadzeniu regentów chemicznych do osadów, próbki mieszano przez 60 minut, a następnie odstawiono na 23 godziny. Po tym czasie wykonano oznaczenia ogólnej zawartości jonów wybranych metali ciężkich oraz analizę specjacyjną. Próbkę kontrolną stanowił osad przefermentowany, do którego nie wprowadzano odczynników chemicznych.

3.3. Metody analityczne

Analiza wybranych właściwości chemicznych osadów ściekowych

Oznaczono podstawowe właściwości chemiczne osadów ściekowych wykorzystanych w badaniach. Analizy wykonywano zgodnie z następującą metodyką:

- pH - potencjometrycznie według PN EN 12176; niepewność wykonania oznaczenia ± 0,1 jednostki pH,
- sucha pozostałość, straty przy prażeniu metodą wagową; niepewność metody ± 10% w całym zakresie analizy według PN-EN 12880:2004 oraz PN-EN 12879:2004.

Analiza ogólnej zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych

Ogólną zawartość Zn i Cu w osadach ściekowych oznaczono po uprzedniej mineralizacji w 120°C w wodzie królewskiej. Ilościowo analizę metali ciężkich wykonano przy pomocy spektrofotometru absorpcji atomowej (spektrofotometr novAA 400, Analytic Jena). Oznaczenia ogólnej zawartości metali wykonywano w trzech równoległych powtórzeniach.

Analiza specjacyjna metali ciężkich

Analizę specjacyjną metali ciężkich przeprowadzono zmodyfikowaną metodą Tessiera (Janosz-Rajczyk i in. 2007). Do analizy przeznaczono naważkę 1 g wysuszonego substratu. Oznaczenia poszczególnych frakcji wybranych metali wykonywano w trzech równoległych powtórzeniach.

Analizę specjacyjną form wybranych metali przeprowadzono w następujący sposób:

- Frakcja I - formy wymienialne metali. Do naważki wprowadzano 10 cm^3 1M CH_3COONH_4. Skorygowano odczyn do pH = 7. Wytrząsano na wytrząsarce poziomej przez 1 godz. (w temp. 20 ± 1ºC). Następnie do próbek dodawano 10 cm^3 wody redestylowanej i wytrząsano w tych samych warunkach przez kolejną godzinę. Próbki odwirowano (15 min., 9000 obr./min).
- Frakcja II - jony metali związane z węglanami. Do pozostałego osadu wprowadzono 20 cm^3 1M CH_3COONa, zakwaszono kwasem octowym do pH = 5. Mieszaninę wytrząsano przez 4 godz. W temperaturze 20 ± 1ºC, a następnie odwirowano (15 min., 9000 obr./min).
- Frakcja III - metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu. W celu oznaczenia frakcji III do osadu pozyskanego w wyniku wirowania wprowadzono 20 cm^3 0,04 M $NH_2OH{\cdot}HCl$ w 25% (v/v) CH_3COOH. Mieszaninę wytrząsano przez 4 godziny w łaźni wodnej (w temp. 95ºC). Następnie próbki odwirowano (15 min., 9000 obr./min). Do oznaczenia zawartości Zn i Cu we frakcji III przeznaczano otrzymaną ciecz nadosadową
- Frakcja IV - metale związane z materią organiczną i siarczkami. Do pozostałości po oznaczeniu frakcji III dodano 5 cm^3 0,02 M HNO_3

i 5 cm^3 30% H_2O_2. Próbki wytrząsano przez 2 godziny w temperaturze 85ºC, ponownie dodawano 5 cm^3 H_2O_2 (30%) i wytrząsano w tej samej temperaturze przez kolejne 3 godziny. Następnie do próbek wprowadzono 10 cm^3 3,2 M CH_3COONH_2 w 20% (v/v) HNO_3. Wytrząsano przez 0,5 godz. w temperaturze pokojowej. Tak przygotowane próbki odwirowano (15 min., 9000 obr./min).

– Frakcja V - frakcja pozostała. Do pozostałości z oznaczania frakcji IV dodano 3 cm^3 10 M HNO_3, oraz trzykrotnie po 2 cm^3 30% H_2O_2. Próbki wytrząsano przez 1 godz. w temp. Wrzenia, dodawano 10 cm^3 wody destylowanej i wytrząsano pół godziny w temperaturze wrzenia.

4. Wyniki badań

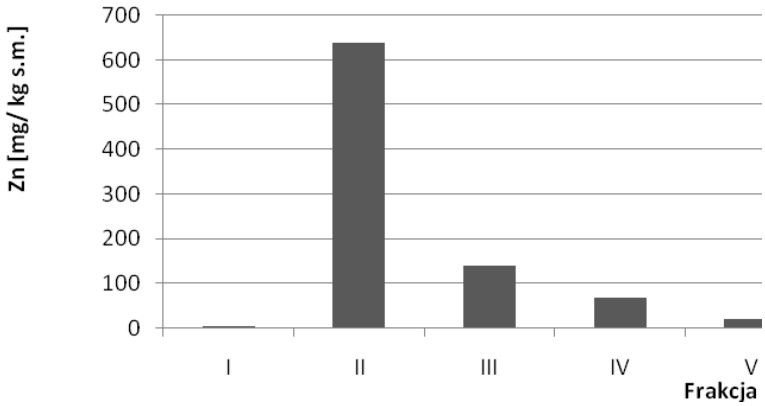
Wybrane właściwości chemiczne osadu wykorzystanego w badaniach przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wybrane właściwości chemiczne osadów ściekowych wykorzystanych w badaniach
Table 1. Selected chemical properties of sewage sludge used in the study

Parametr	Jednostka	Osad przefermentowany	Osad stabilizowany CaO	Osad stabilizowany kwasem nadoctowym		Osad stabilizowany odczynnikiem Fentona	
				2,5 cm^3	25 cm^3	2,5 cm^3 + 6 g Fe^{2+}	25 cm^3 + 6 g Fe^{2+}
pH	-	6,9	10,8	6,1	4,2	4,9	4,7
Sucha pozostałość	g/dm^3	215,1	389,2	208,1	216,3	213,5	210,6
Straty przy prażeniu	% s.m.	48,6	32,1	47,2	46,5	47,3	45,8

4.1. Analiza specjacyjna form cynku i miedzi w osadach przefermentowanych

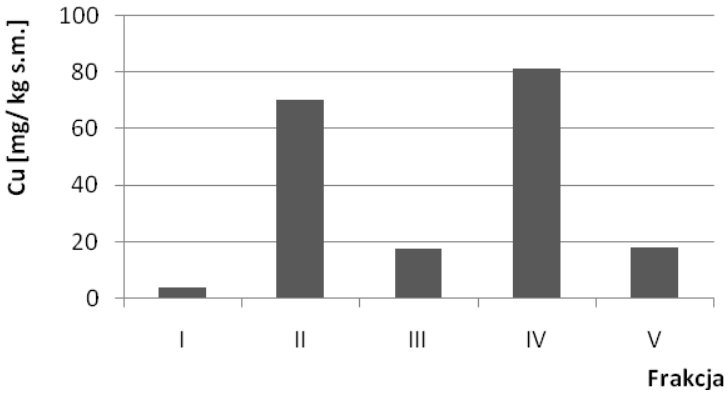
Zawartość cynku w poszczególnych frakcjach w osadzie przefermentowanym (osad kontrolny) przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Zawartość Zn w poszczególnych frakcjach w osadzie kontrolnym)
Fig. 1. Zn content in individual fractions of control sludge

Sumaryczna zawartość cynku w tym osadzie wynosiła 863,5 mgZn/kg s.m. Zn występował przede wszystkim we frakcji II (74%) oraz III (16%). We frakcji IV było 8% Zn. Frakcja V stanowiła natomiast jedynie 2% ogólnej ilości Zn. Z frakcją I, wymywaną, związane były znikome (< 0,1% zawartości sumarycznej) ilości tego metalu. Uzyskane wyniki potwierdzają badania innych autorów (Wilk & Gworek 2009, Dąbrowska 2012), którzy wskazują, że w osadach cynk wiązany jest przez tlenki żelaza i manganu (frakcja III), węglany (frakcja II) oraz związki organiczne (frakcja IV). Jednak w porównaniu do wyników badań innych autorów zaobserwowano inne proporcje pomiędzy tymi frakcjami. Jak podaje Dąbrowska w osadzie przefermentowanym cynk związany był w największej ilości z frakcją organiczno-siarczkową, a w następnej kolejności z pozostałościową i tlenków Fe i Mn (Dąbrowska 2012). W badaniach własnych dominującą formą był cynk związany we frakcji węglanowej. W porównaniu z badaniami Dąbrowskiej osad użyty w badaniach własnych charakteryzował się mniejszą wartością strat przy prażeniu, oraz ok. dwukrotnie większym stężeniem cynku, oraz pobrany był z innej oczyszczalni ścieków, co miało wpływ na uzyskane wyniki.

Miedź (rys. 2) w osadzie kontrolnym występowała w największej ilości we frakcji IV (42,5%).



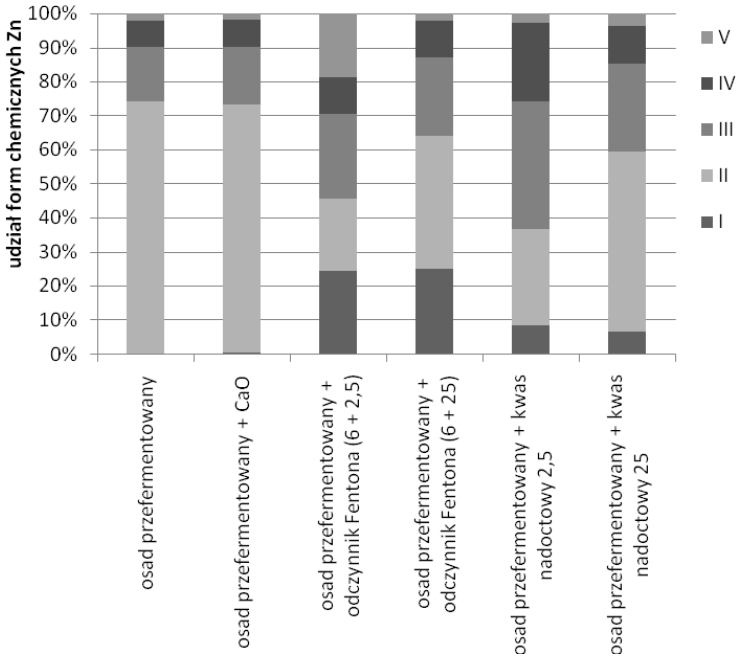
Rys. 2. Zawartość Cu w poszczególnych frakcjach w osadzie kontrolnym
Fig. 2. Cu content in individual fractions of control sludge

Mniejszy udział miała we frakcji II (37%). We frakcjach III i V miedź występowała w podobnej ilości, stanowiąc odpowiednio 9 i 9,5% ogólnej zawartości. We frakcji I natomiast zawartość jonów miedzi była najmniejsza i nie przekraczała 2% ogólnej zawartości. Sumaryczna zawartość miedzi wyniosła 190,8 mg/kg s.m.

W porównaniu z wynikami uzyskanymi dla cynku, miedź w większym stopniu była związana z frakcją organiczną i siarczkami (frakcja IV). Według Garcii-Delgado i in. (2007) jony miedzi w osadach związane są w dużym stopniu z materią organiczną i siarczkami (5 - 25%), a większość (do 60%) występuje we frakcji V. Wyniki uzyskane przez tych autorów wskazują także na dużą zmienność udziału form chemicznych tego metalu w osadach.

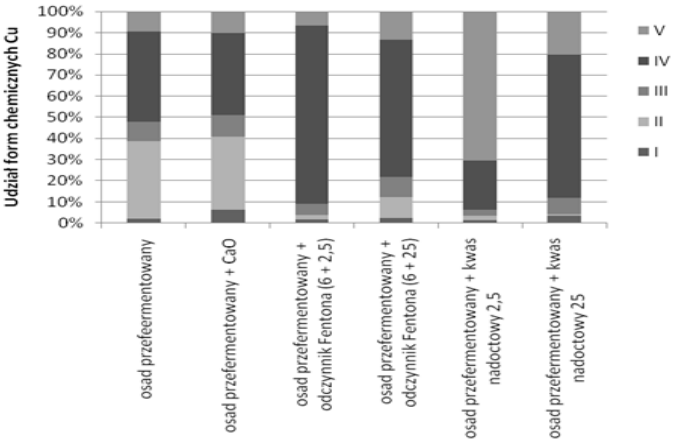
4.2. Analiza specjacyjna form cynku i miedzi w osadach przefermentowanych i stabilizowanych chemicznie

Stabilizacja chemiczna osadów przefermentowanych z wykorzystaniem CaO nie spowodowała istotnych zmian form chemicznych Zn w osadzie (rys. 3).



Rys. 3. Zmiany zawartości Zn w osadach stabilizowanych chemicznie w porównaniu z osadem kontrolnym
Fig. 3. Changes of Zn content in chemically stabilised sewage sludge compared to control sample

W przypadku, gdy osady przefermentowane były stabilizowane z wykorzystaniem odczynnika Fentona oraz kwasu nadoctowego zwiększał się udział frakcji wymiennej Zn w sumarycznej zawartości tego metalu w osadzie. Równocześnie malał udział Zn we frakcji węglanowej. Obniżenie zawartości cynku we frakcji węglanowej było przewidywalne ponieważ metale w formie węglanów lub współstrącone z węglanami są uwalniane w warunkach spadku odczynu pH środowiska (Wilk & Gworek 2009), a odczyn podczas stabilizacji chemicznej był w zakresie 4,2 - 6,1 (kwas nadoctowy) i 4,7 - 4,9 (odczynnik Fentona). Uwolnione metale mogą następnie ulegać adsorpcji fizycznej i chemisorpcji na powierzchni cząstek osadów zwiększając udział metalu we frakcji wymienialnej. Podobne zależności zaobserwować można w przypadku Cu (rys. 4).



Rys. 4. Zmiany zawartości Cu w osadach stabilizowanych chemicznie w porównaniu z osadem kontrolnym
Fig. 4. Changes of Cu content in chemically stabilised sewage sludge compared to control sample

Wymieszanie osadu przefermentowanego z tlenkiem wapnia nie spowodowało zmian w udziałach procentowych Cu w poszczególnych frakcjach, w tym w węglanowej. Można wytłumaczyć to faktem, że przy niewielkim udziale Cu we frakcji wymiennej w osadzie przefermentowanym dostępność wymienialnych jonów miedzi, które mogłyby ulec strąceniu lub współstrąceniu w postaci węglanów była niewielka. Tym samym zawartość Cu we frakcji węglanowej pozostała na podobnym poziomie. Ze względu na stosunkowo wysokie pH (10,8) nie następowało także wymywanie Cu z osadu. W procesie stabilizacji osadu z wykorzystaniem silnych utleniaczy nastąpił także znaczący spadek zawartości Cu w osadzie we frakcji II czemu towarzyszył równoczesny wzrost udziału procentowego Cu we frakcjach IV i V. Stabilizacji chemicznej osadów ściekowych towarzyszyło wymywanie metali z osadów do cieczy osadowych. Podobną zależność obserowano w przypadku Zn. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że oddziaływanie silnymi utleniaczami chemicznymi na osady w dawkach zastosowanych w badaniach powoduje wymywanie Zn i Cu głównie z frakcji węglanowej. Nie uwalnia natomiast metali silnie związanych z osadami. Zmiany form chemicznych Cu i Zn nie następowały proporcjonalnie do zwiększenia dawki. Może to wynikać z heterogenności osadów ścieko-

wych, jak również ze zmian chemicznych, które zachodziły w środowisku reakcji pod wpływem dodanych odczynników chemicznych. Reagenty do stabilizacji chemicznej wprowadzone do osadów w przyjętych dawkach nie wywołały na tyle istotnych zmian w strukturze osadów ściekowych, aby spowodować uwolnienie Cu i Zn związanych z frakcją IV i V. Metale ciężkie wymywane były głównie z frakcji węglanowej.

5. Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że w dawkach zastosowanych w badaniach odczynnik Fentona oraz kwas nadoctowy spowodowały przede wszystkim wymywanie jonów Zn i Cu związanych z węglanami. Nie następowała natomiast destrukcja połączeń organicznych (frakcja IV) ani też pozostałych związków (frakcja V). Zastosowanie tlenku wapnia CaO w dawce przyjętej w badaniach nie wywołało istotnych zmian zawartości Zn i Cu w poszczególnych frakcjach.

Badania finansowano w ramach BS-BP-402-301/11

Literatura

1. Dąbrowska, L. (2012). *Wpływ termofilowej i mezofilowej fermentacji metanowej na skład frakcyjny metali ciężkich w osadach ściekowych*. Częstochowa: Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej.
2. Garcia-Delgado, M., Rodriguez-Cruz, M.S., Lorenzo, L.F., Arienzo, M., Sanchez-Martin, M.J. (2007). Seasonal and Time Variability of Heavy Metal Content and of Its Chemical Forms in Sewage Sludges from Different Wastewater Treatment Plants. *Science of the Total Environment, 387,* 82-92 (cytowano za Wilk & Gworek 2009).
3. Gawdzik, J., Gawdzik, B. (2012). Mobility of Heavy Metals in Municipal Sewage Sludge from Different Thrughput Sewage Treatment Plants, *Polish Journal of Environmental Studies, 21, 6,* 1603-1611.
4. Janosz-Rajczyk, M., Dąbrowska, L., Rosińska, A., Płoszaj, J., Zakrzewska, E. (2006). *Zmiany ilościowo-jakościowe PCB, WWA i metali ciężkich w kondycjonowanych osadach ściekowych stabilizowanych biochemicznie*. Częstochowa: Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej.
5. Oleszczuk, P. (2007). Biodostępność i bioakumulacja hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych. Część I. Informacje ogólne, *Biotechnologia, 1 (76),* 9-25.
6. Pawłowska, M., Siepak, J. (2006). Enhancement of methanogenesis at a municipal landfill site by addition of sewage sludge. *Environmental Engineering Science 23(4),* 673-679.

7. PN-EN 12176. Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie wartości pH.
8. PN-EN 12879:2004. Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie strat przy prażeniu suchej masy osadu.
9. PN-EN 12880:2004. Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie suchej pozostałości i zawartości wody.
10. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 20 stycznia 2015 r. w sprawie procesu odzysku R10, Dz.U. 2015, poz. 132.
11. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, Dz.U. 2015, poz. 257.
12. Staszewska, E., Pawłowska, M. (2011). *Environment Protection Engineering 37(4),* 119-130.
13. Wilk, M., Gworek, B. (2009). Metale ciężkie w osadach ściekowych, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 39,* 40-59.
14. Wiśniowska, E. (2008). Effect of Chemical Stabilisation of Sewage Sludge on the Fate of PAHs, *Archives of Environmental Protection, 34, 3,* 249-257.

Effect of chemical stabilisation method on Zn and Cu forms in digested sewage sludge

Abstract

The aim of the study was to evaluate the bioavailability of Zn and Cu in digested sewage sludge chemically stabilised with CaO, Fenton's reagent or peracetic acid. Sewage sludge samples were taken from closed fermentation chamber of municipal wastewater treatment plant. Calcium oxide (CaO), Fenton's reagent or peracetic acid were added into the sludge. Total reaction time was equal to 24 h. After stabilisation, total Zn and Cu content in the sludge was analysed. Speciation of chemical forms of heavy metals was also done. Speciation of heavy metals was done by modified Tessier method. Five fractions were separated. Total concentration of Zn in sewage sludge was equal to 863.5 mgZn/kg s.m. Zn in control sludge was mainly present in fraction II (74%). Total concentration of Cu in sewage sludge was equal to 190.8 mg/kg s.m. Cu in control sludge was mainly present in fractions IV (42.5%) and II (37%). Chemical stabilisation with CaO did not cause important changes in Zn and Cu content in individual fractions. Stabilisation with Fenton's reagent and peracetic acid decreased these metals content in fraction II (bonded with carbonates). The use of advanced oxidation processes did not release Zn and Cu from fractions IV and V.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, stabilizacja, CaO, odczynnik Fentona, kwas nadoctowy
Key words: sewage sludge, stabilization, CaO, Fenton's reagent, peracetic acid

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 794–802

Zastosowanie krajowych i europejskich rozwiązań w ocenie jakości zapachowej powietrza na obszarach w pobliżu obiektów gospodarowania odpadami

Izabela Sówka, Agnieszka Grzelka
Politechnika Wrocławska

1. Wprowadzenie

Emisja odorów do powietrza atmosferycznego z obiektów przemysłowych i obiektów gospodarki komunalnej, w tym gospodarowania odpadami stanowi znany od wielu lat problem, w związku z którym organy ustawodawcze w wielu krajach wysokorozwiniętych podejmują się tworzenia regulacji prawnych, które wyznaczyłyby dopuszczalne wielkości emisji zanieczyszczeń zapachowych. Na wybór metody pomiaru uciążliwości zapachowej ma wpływ kilka czynników, przede wszystkim są to charakterystyka i skład emitowanych gazów, zakres i cel przeprowadzanego monitoringu, wymagany stopień szczegółowości pomiarów, lokalizacja miejsca pomiarów i wymagana częstość dokonywania pomiarów. Wśród metod stosowanych w ocenie jakości zapachowej powietrza atmosferycznego, wyróżnić można między innymi metody sensoryczne – olfaktometrię dynamiczną, inspekcje terenowe oraz obliczenia modelowe (Sówka 2011).

W Unii Europejskiej dokumentem, który opisuje sugerowaną metodykę przeprowadzania badań emisyjnych jest norma EN 13275:2003 z poprawką z 2006 r. Norma ta została wprowadzona w Polsce jako PN-EN 13725:2005 Jakość powietrza. Oznaczanie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej i zastąpiona w 2007 r. normą PN-EN 13725:2007. Wytyczne w niej zawarte sugerują stosowanie olfaktometrii

dynamicznej jako metody oznaczania stężenia zapachowego w próbkach wonnych gazów. (PN-EN 13725:2007, Sówka 2011).

Z kolei badania intensywności, jakości hedonicznej oraz charakteru/rodzaju zapachu w punktach receptorowych na obszarach położonych w pobliżu obiektów będących źródłem emisji odorów w Polsce oraz w Europie w głównej mierze opierają się na przeprowadzaniu inspekcji terenowych. W przypadku oceny zapachowego oddziaływania, dokonywanej w ten sposób, w Europie często stosowane są normy Stowarzyszenia Inżynierów Niemieckich VDI – norma VDI 3940, która określa zasady wykonywania pomiarów terenowych w siatce oraz w smudze (Sówka 2011, VDI 3940 B.1 2006, VDI 3940 B.2 2006). W ocenie uciążliwości zapachowej obiektów gospodarowania odpadami zastosowanie mają także obliczenia modelowe. Wśród modeli stosowanych w celu prognozy oddziaływania uciążliwości zapachowych dominującą rolę odgrywają modele wywodzące się od modelu Gaussa (Neumann 2005). Obowiązujące w Polsce Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 26 stycznia 2010 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu zawiera opis metodyki obliczania przygruntowych stężeń zanieczyszczeń gazowych pochodzących ze źródeł punktowych, która znajduje zastosowanie w modelowaniu rozprzestrzeniania się odorantów. Jako bazę obliczeń Rozporządzenie określa model referencyjny – gaussowski model smugi zanieczyszczeń (Sówka 2011).

W pracy dokonano przeglądu metod pomiarowych, które stosuje się w ocenie jakości zapachowej powietrza oraz przedstawiono przykłady wyników badań przeprowadzonych z ich wykorzystaniem dla pięciu wybranych obiektów gospodarowania odpadami. Dokonano oceny możliwości oraz zakresu zastosowania podanych metod w ocenie oddziaływania zapachowego w Polsce.

2. Metody oceny zapachowej jakości powietrza

2.1. Olfaktometria dynamiczna

Metodą sugerowaną w Polsce do pomiaru uciążliwości zapachowej, zgodnie z normą PN-EN 13725:2007, jest olfaktometria dynamiczna. Uważa się, że procedura narzucana przez tę normę jest stosunkowo obiektywna, a wyniki dzięki niej uzyskiwane charakteryzuje powtarzalność i odtwarzalność – pomimo że funkcję czujnika pomiarowego pełni

w niej grupa ludzi, która ocenia zapach (Kośmider 2007). Metoda ta polega na ilościowej identyfikacji substancji zapachowych przez określenie ich stężenia zapachowego (Sówka 2011, Sówka 2013).

W pomiarach stężenia zapachowego bierze udział zespół, składający się przynajmniej z czterech osób, z których każda musi spełniać określone kryteria, które dotyczą wrażliwości węchowej. Wymagane jest, aby każdy członek zespołu przeszedł selekcję, która polega na wykonaniu oznaczenia indywidualnego progu wyczuwalności zapachu dla substancji wzorcowej – n-butanolu. Zespół powinien przestrzegać zasad takich, jak zakaz jedzenia i picia (z wyjątkiem czystej wody) oraz palenia papierosów na 30 minut przed i w trakcie pomiarów. Nie należy również używać wonnych kosmetyków. Pomieszczenie przeznaczone do przeprowadzania pomiarów powinno być komfortowe pod względem panującej w nim temperatury, obecności niepożądanego hałasu oraz zapachu. Zadaniem zespołu oceniającego jest sygnalizowanie, przy jakim prezentowanym im rozcieńczeniu zapach jest dla nich wyczuwalny (PN-EN 13725:2007, Sówka 2013).

2.2. Obliczenia modelowe

Obliczenia prognozowania zapachowego oddziaływania obiektu na otoczenie bazują na ogólnych metodach stosowanych do modelowania dyspersji zanieczyszczeń w powietrzu, czyli określania charakterystyki pola stężeń odorów wokół emitora (Kiełbasa i in. 2013, Neumann 2005). Zalecany do stosowania zgodnie z polskim prawodawstwem model Gaussa jest znany także jako model smugi Pasquilla. Gaussowskie modele smugi zakładają, że smuga rozprzestrzeniająca się ze źródła emisji nie jest zmienna w czasie, a rozkład stężeń w smudze obliczany jest w płaszczyźnie prostopadłej do uśrednionej wartości kierunku wiatru. Najwyższe wartości stężeń substancji występują w osi smugi, a w miarę oddalania się od niej maleją zgodnie z krzywą rozkładu normalnego Gaussa, dążąc do wartości zerowej, którą osiągają dopiero w nieskończoności (Neumann 2005, Kiełbasa 2013)

Obliczenia uzyskane w wyniku zastosowania modelowania mogą być pomocne w oszacowaniu oddziaływania zapachowego emitorów, jednakże metoda ta pozwala na uzyskanie wyników uśrednionych w dłuższych skalach czasowych, które nie zawsze ukazują rzeczywistą uciążliwość zapachową badanego obiektu. W związku z tym, zaleca się,

aby uzyskiwane tą metodą wyniki były poparte badaniami terenowymi (Sówka 2011).

2.3. Inspekcje terenowe

W Europie badania terenowe przeprowadza si m.in. zgodnie z wytycznymi VDI 3940 (VDI 3940 B.1 2006, VDI 3940 B.2 2006, VDI 3940 B.3 2008), które opisują metodykę wykonywania pomiarów w siatce i w smudze. W obu przypadkach pomiary wykonywane są przez przeszkolony zespół oceniających, spełniających wymogi zawarte w normie oraz znający określony zapach, pochodzący z zakładu. Badania przeprowadzane w siatce polegają na cyklicznym wykonywaniu przez określony czas oceny występowania odorów na wyznaczonej dookoła zakładu siatce pomiarowej, której środek pokrywa się ze źródłem emisji. Na podstawie uzyskanych wyników możliwe jest wyznaczenie tzw. „godzin odorowych”- liczby godzin oddziaływania odorów w ciągu roku. W przypadku pomiarów wykonywanych w smudze możliwe jest uzyskanie informacji o oddziaływaniu zapachu w zasięgu smugi, na której kształt wpływ mają panujące warunki meteorologiczne – kierunek i prędkość wiatru, obecność opadów, mgły (Sówka 2010, Sówka 2011). Podczas dokonywania oceny każdy członek grupy testerów dokonuje oceny intensywności odczuwanego zapachu zgodnie ze skalą proponowaną przez normę VDI 3940 B.3, w której 0 oznacza brak zapachu, 1- bardzo słaby zapach, 2- słaby zapach, 3- wyraźny zapach, 4- mocny zapach, 5- bardzo mocny zapach, 6- skrajnie mocny zapach, oraz charakteru zapachu przypisując odpowiedni kod spośród wcześniej ustalonych rodzajów zapachów (VDI 3940 B.3 2008, Sówka 2011).

3. Przykładowe wyniki badań i ich dyskusja

Z działalnością zakładów gospodarowania odpadami nieodzownie związana jest emisja odorów, które mogą powstawać praktycznie na wszystkich etapach przetwarzania odpadów. Głównymi źródłami emisji związków zapachowo czynnych są: składowiska odpadów, sortownie oraz obiekty mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów (Kulig i in. 2010).

W Tabeli 1. zestawione zostały wyniki uzyskane dla trzech zakładów zajmujących się gospodarowaniem odpadami, dla których przeprowadzone zostały pomiary stężenia zapachowego metodą olfaktometrii

dynamicznej oraz obliczenia modelowe. Na podstawie stężeń zapachowych wyznaczona została całkowita emisja dla zakładów oraz zasięg ich oddziaływania. Działalność Obiektu I obejmuje gospodarowanie odpadami innymi niż niebezpieczne i obojętne, w szczególności jej zadania polegają na obsłudze systemu selektywnej zbiorki odpadów oraz ich sortowaniu. Ponadto, na terenie zakładu prowadzony jest odzysk odpadów wielkogabarytowych oraz przekazywane są wydzielone frakcje nadające się do recyklingu. Obiekt II zajmuje się odzyskiem odpadów innych niż niebezpieczne, natomiast przedmiotem działalności Obiektu III jest przetwarzanie odpadów komunalnych. Z przeprowadzonej analizy wyników pomiarów i obliczeń wynika iż największym zasięgiem oddziaływania zapachowego charakteryzował się Obiekt nr I na którego terenie zlokalizowane jest źródło powierzchniowe w postaci bryły składowiska o powierzchni 2,75 ha, co w znaczący sposób wpływa na zasięg odziaływania zapachowego.

Tabela 1. Zestawienie uzyskanych wyników stężenia zapachowego, emisji zapachu i zasięgu oddziaływania zapachowego dla przykładowych obiektów gospodarowania odpadami
Table 1. Summary of the results of odor concentration, odor emissions and odour range of influence for the sample of waste facilities

Nazwa obiektu	Stężenie zapachowe	Całkowita emisja zapachu	Zasięg oddziaływania zapachowego (granica 1 ou_E/m^3)
	ou_E/m^3	ou_E/s	m
Obiekt I	2333	1 443 475	1000
Obiekt II	969	42152	225
Obiekt III	3178	7482,3	240

W Tabeli 2 zestawiono przykładowe wyniki uzyskane dla obiektów gospodarowania odpadami w wyniku przeprowadzania badań terenowych, na podstawie których określony został zasięg odziaływania zapachowego zakładu oraz charakter emitowanego z niego zapachu oraz jego intensywność (w skali 0-6).

Tabela 2. Zestawienie uzyskanych wyników z przeprowadzonch badań terenowych dla przykładowych obiektów gospodarowania odpadami.
Table 2. Summary of results from the field research for the exemplary waste management facilities.

Nazwa obiektu	Zasięg oddziaływania zapachowego	Charakter zapachu	Intensywność zapachu			Częstość występowania
	m	-	-	*przedział*	*max*	%
Obiekt IV	2300	Rodzaje zapachów: A- brak zapachu B- kompostowanie C- chemiczny (słodki z dezodoryzacji) D- odpady komunalne E- odpady zielone F- odpady budowlane G- spaliny samochodowe H- paleniska domowe I-inne	A	0	0	57,40
			B	1-6	6	10,98
			C	0	0	0,00
			D	1-5	5	10,39
			E	1-3	3	2,06
			F	1-4	4	0,10
			G	1-4	4	13,33
			H	1-4	4	4,31
			I	1-2	2	1,42
Obiekt V	1000		A	0	0	57,22
			B	1-2	2	0,56
			C	1-4	4	5,00
			D	1-6	6	10,91
			E	1-3	3	0,63
			F	0	0	0,00
			G	1-6	6	5,40
			H	1-4	4	8,41
			I	1-2	2	11,87

Przedmiot działalności Obiektu IV stanowi zagospodarowanie odpadów komunalnych i surowców wtórnych w trzech instalacjach przetwa-

rzania odpadów: na składowisku, w instalacji mechaniczno-biologicznego przetwarzania zmieszanych odpadów komunalnych (MBP) i w kompostowni przetwarzającej odpady zielone. Natomiast Obiekt V zajmuje się głównie mechaniczno-biologicznym przetwarzaniem zebranych odpadów, ich zaawansowaną segregacją i kompostowaniem. Z przeprowadzonych pomiarów oraz obliczeń wynika iż maksymalne wartości intensywności zapachów dla zidentyfikowanych rodzajów zapachów odnotowywane były dla Obiektu IV w odległościach od 50 do 100 m od zakładu oraz dla Obiektu V w odległości od 50 do 100 m.

4. Podsumowanie

Dostępne w Polsce, jednak w przeważającej części stosowane na świecie rozwiązania w zakresie oceny zapachowego oddziaływania obiektów gospodarki komunalnej, w tym obiektów gospodarowania odpadami obejmują zarówno pomiary u 'źródła' emisji odorów, jak i w ich otoczeniu. Pomiar stężenia zapachowego oraz określenie emisji zapachu, następnie wykonanie obliczeń modelowych pozwala na wyznaczenie stężeń odorów w siatce punktów receptorowych na wybranym obszarze lub w punktach/ miejscach zamieszkałych i wskazywanych przez mieszkańców jako zapachowo uciążliwych. Wykonanie tego typu analiz wymaga jednak wykonania precyzyjnych i reprezentatywnych badań w obiektach będących źródłem emisji odorów, co nie zawsze ze względów formalno-prawnych w naszym kraju jest możliwe. W związku z tym, po wykonaniu rzetelnego rekonesansu terenowego, alternatywą stosowaną w ocenach zapachowego oddziaływania mogą być inspekcje terenowe. Wymagają one jednak czasochłonnych i kosztownych serii badań. Opracowywane zatem rozwiązania w zakresie ocen oddziaływania zapachowego powinny uwzględniać propozycje procedur i tryb administracyjny umożliwiający dostęp do obiektów będących przyczyną uciążliwości zapachowej celem wykonania reprezentatywnych badań, szczególnie w terminach oraz przypadkach, gdy ilość skarg w otoczeniu źródła emisji odorów jest znacząca.

Praca współfinansowana z badań statutowych S50-563

Literatura

1. Kiełbasa T. i in. (2013). *Narzędzia modelowe w ocenie zasięgu zapachowego oddziaływania obiektów gospodarki komunalnej (OGK),* [w:] Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska Tom 3: Praca zbiorowa pod red. Teodory M. Traczewskiej i Bartosza Kaźmierczaka, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 261–268.
2. Kośmider J. (2007), Pomiary stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej zgodnie z PN-EN 13725:2007. *Wodociągi – Kanalizacja, nr 10,* 34-35.
3. Kulig A. i in. (2010). *Identyfikacja, inwentaryzacja i charakterystyka źródeł odorantów w gospodarce komunalnej w Polsce*, [w:] Współczesna problematyka odorów, pod red. M. Szynkowskiej, J. Zwoździaka. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo- Techniczne.
4. Neumann M. (2005). *Modelowanie jakości zapachowej powietrza atmosferycznego. Przegląd Komunalny, nr 11*, 114-119.
5. PN-EN 13725:2007 (2007). Jakość powietrza. Oznaczanie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej.
6. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 26 stycznia 2010 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu.
7. Sówka I. i in. (2010). *Charakterystyka wybranych metod badań terenowych stosowanych w ocenie zapachowej jakości powietrza wokół obiektów przemysłowych,* [w:] Współczesna problematyka odorów, pod red. Małgorzaty I. Szynkowskiej i Jerzego Zwoździaka. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo Techniczne, 86–111.
8. Sówka I. (2011), *Metody identyfikacji odorotwórczych gazów emitowanych z obiektów przemysłowych*, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej 90, Seria: Monografie 55. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej,.
9. Sówka I. i in. (2013). *Warunki i wymogi niezbędne do prawidłowego funkcjonowania Laboratorium Badań Olfaktometrycznych*. *Rocznik Ochrona Środowiska, Tom 15,* 120-1215.
10. Sówka I. i in. (2011). *Zastosowanie niemieckich rozwiązań w ocenie uciążliwości zapachowej w Polsce*. *Rocznik Ochrona Środowiska, Tom 13*, 1275-1288
11. VDI 3940 B.1 (2006), *Measurement of odour impact by field inspections – Measurement of the impact frequency of recognizable odours- Grid measurement.* Berlin: Verein Deutscher Ingenieure.

12. VDI 3940 B.2 (2006), *Measurement of odour impact by field inspections – Measurement of the impact frequency of recognizable odours- Plume measurement.* Berlin: Verein Deutscher Ingenieure.
13. VDI 3940 B.3 (Draft) (2008), *Measurement of odour in ambient air by field inspections – Determination of odour intensity and hedonic odour tone.* Berlin: Verein Deutscher Ingenieure.

Application of national and European solutions in the assessment of odour air quality in the vicinity of waste facilities

Abstract

Numerous methods are employed all over the world in order to assess the odour air quality, including, among others, analytical chemistry, sensory, olfactometric and sensory-instrumental methods. Basic procedures for collecting of gas samples from point and area sources, and the determination of odour concentration by dynamic olfactometry are described in the PN-EN 13725 standard: 'Air Quality. Determination of odour concentration by dynamic olfactometry'. The main purpose of the standard is to ensure the consistency of the assessment of odour emissions in the European Union. In the case when other methods (field inspections, modelling) are used and in the case of odour standards in European countries, own solutions are applied. In Poland, there is still a lack of legislation in this area. The work comprises an overview of the measurement methods used in the evaluation of the odour air quality with examples of test results, among others, for measurement and modeling of odour concentration, and field inspections for the five selected waste facilities. The possibility of applying the selected methods in olfactory impact assessments of the waste facilities in Poland is presented.

Słowa kluczowe:
Uciążliwość zapachowa, olfaktometria dynamiczna, modelowanie, badania terenowe

Keywords:
Odour nuisance, dynamic olfactometry, modelling, field inspections

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 803–814

Zmienność wybranych parametrów gleb ornych w okresie cyklu wegetacyjnego roślin

Małgorzata Widłak
Politechnika Świętokrzyska

1. Wstęp

W skutek działalności gospodarczej człowieka oraz wielu czynników degradujących środowisko następuje zaburzenie wielu procesów zachodzących w glebie. Zmiana pojedynczego czynnika środowiskowego zazwyczaj wpływa na występujące zależności fizyko-chemiczne i biologiczne. Niekorzystne procesy mogą doprowadzić do zubożenia gleb użytkowanych rolniczo poprzez zakłócenie proporcji składników pokarmowych dla roślin. Szacowanie wartości i przydatności gleby zależy od jej zasobności, żyzności i urodzajności, czyli potencjalnej dostępności dla roślin składników mineralnych, wody i powietrza oraz określenie czynników degradowanych (Jada 2009). Do jednych z ważniejszych parametrów zaliczamy: zasobność w składniki mineralne, odczyn (pH) oraz właściwości sorpcyjne. Gleba powinna charakteryzować się odpowiednią strukturą i zasobnością we wszystkie niezbędne składniki pokarmowe.

2. Parametry chemiczne i fizykochemiczne gleb

2.1. Odczyn

Podstawowym wskaźnikiem żyzności gleby jest jej odczyn określany wielkością pH. Od pH gleby zależą w dużym stopniu jej właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne. Odczyn dostarcza szeregu informacji o kierunkach procesów zachodzących w glebie, co w konsekwencji bezpośrednio decyduje o warunkach wzrostu i rozwoju roślin oraz jest jednym z podstawowych wskaźników żyzności gleby.

2.2. Sorpcyjne właściwości gleb

Podstawowym wskaźnikiem jakości gleb jest próchnica, która stanowi ok. 90% materii organicznej i która wpływa na ich właściwości fizyczne, fizykochemiczne i chemiczne. Związki próchniczne wpływają na zdolności sorpcyjne i na kształtowanie się zasobności gleb, zwiększają jej zdolności buforowe, regulują i stabilizują odczyn gleby.

Zdolności sorpcyjne gleb warunkują magazynowanie substancji pokarmowych, unieruchomienie składników potencjalnie toksycznych, odpowiadają za retencję wody w glebie oraz za obieg i biodostępność pierwiastków śladowych (Bednarek i in. 2004). Do oceny zdolności sorpcyjnych gleby można wykorzystać parametr, jakim jest liczba jodowa (LJ). Dotychczasowe dane literaturowe informują o wykorzystaniu tego parametru do oceny zdolności sorpcyjnych mieszanek grunt-osad ściekowy i jego możliwości stosowania zostały w pełni potwierdzone (Bezak-Mazur, Dańczuk 2013). Wartości liczby jodowej maleją wraz z obniżeniem zawartości materii organicznej.

2.3. Pierwiastki glebowe

Sód do roztworu glebowego uwalniany jest w wyniku wietrzenia podłoża. Wpływa on na gospodarkę wodną roślin, ma właściwości zastępowania potasu w roślinie.

Potas reguluje gospodarkę wodną, obniża zdolność do pęcznienia gleb gliniastych i ilastych, korzystnie wpływając na strukturę gleby. Proces pobierania jonów potasu utrudniony jest przez niewłaściwe natlenienie systemu korzeniowego (Burzyńska, Pietrzak 2010; Sparks 2012).

Magnez jest pierwiastkiem bardzo ruchliwym, przechodzi w głąb profilu glebowego, dlatego też, wyższe jego zawartości występują w głębszych warstwach gleby. Jego pobieranie może być ograniczone przez wysokie stężenie w roztworze glebowym jonów K^+ i NH_4^+. Zawartość magnezu zwiększa się wraz z zawartością substancji organicznej.

Wapń reguluje wartość pH gleby, spełnia ważną rolę w prawidłowym wzroście i rozwoju roślin. Wpływa na gospodarkę wodną, węglowodanową i białkową (Raport Puławy 2012).

Glin jest podstawowym składnikiem większości minerałów pierwotnych i wtórnych, które w środowisku kwaśnym ulęgają rozkładowi, uwalniając go do profilu glebowego. Duże stężenie glinu w profilu gle-

bowym, może stanowić toksyczne zagrożenie dla roślin. Jego toksyczne ściśle zależą od pH gleby (Ščančar, Milačič 2006).

Fosfor jest pierwiastkiem niezbędnym do prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin, bierze udział w podstawowych procesach metabolicznych organizmów. Najkorzystniejszy odczyn gleby, to obojętny lub lekko kwaśny. Formą bezpośrednio pobieraną przez korzenie roślin jest $H_2PO_4^-$, a najczęściej występującą w środowisku postać tego pierwiastka stanowią fosforany (V) dość łatwo rozpuszczalne (Ciereszko 2000).

Azot warunkuje prawidłowy rozwój roślin uprawnych, pobudza wzrost części podziemnych i nadziemnych roślin. Na formę aktywną - bezpośrednio dostępną dla roślin - składa się azot azotanowy (NO_3^-) i duża część azotu amonowego (NH_4^+), które znajdują się w roztworze glebowym. Azot wydłuża okres wegetacji i reguluje zużycie innych składników pokarmowych, takich jak np.: potas czy fosfor (Czuba 2000).

2.4. Charakterystyka badanych gleb

Zróżnicowanie środowiskowe województwa świętokrzyskiego ma bezpośredni wpływ, na jakość gleb ze względu na różnorodność budowy geologicznej oraz skał macierzystych, z których się wytworzyły. W części północno-zachodniej i zachodniej przeważają gleby bielicoziemne, na południowym zachodzie i południu rozwinęły się rędziny i pararędziny. We wschodniej części województwa zalegają na podłożu lessowym czarnoziemy i gleby brunatne, a w obrębie Gór Świętokrzyskich występują płytkie gleby inicjalne (Widłak 2013). Na obszarach wytypowanych do badań występują gleby kwaśne, lekko kwaśne i obojętne są użytkowane rolniczo na potrzeby własne i eksportowe.

Rędzina, gleba zasobna w wapń i próchnicę wytworzona w procesie wietrzenia skał wapniowych, węglanowych i gipsowych. Rozwinięta na wapieniach o słabo zasadowym odczynie wykorzystywana w rolnictwie, ze względu na wysoki poziom próchnicy. Rędziny są bogate w dwuwartościowe kationy – wapniowe i magnezowe. Ze względu na odczyn bliski obojętnemu, znaczny udział w zasobach przyswajalnego dla roślin azotu mają jony azotanowe, podczas gdy w glebach kwaśnych typowa jest przewaga jonów amonowych. Bufor wodorowęglanowy gleb wapiennych ma właściwości neutralizujące zakwaszenie.

Gleby brunatne są dość żyzne i zasobne w próchnicę, wykazują odczyn zazwyczaj słabo kwaśny lub obojętny. Powstają one najczęściej na skałach osadowych, iłach, glinach i utworach pyłowych różnego pochodzenia. W profilu takiej gleby wyraźnie widoczne jest brunatne zabarwienie powstałe w wyniku wietrzenia skały i uwalniania tlenków żelaza. Gleby brunatne mają wysoką pojemność sorpcyjną, kompleks sorpcyjny w znacznym stopniu wysycony kationami o charakterze zasadowym (głównie wapnia i magnezu).

3. Materiały i metody

Badania oparto na analizie gleby z dwóch regionów województwa świętokrzyskiego: zachodnio- południowego i środkowo-wschodniego w 2014r. W regionie A: zachodnio- południowym pobrano glebę w 6 miejscowościach, powiatu włoszczowskiego i jędrzejowskiego; w regionie B: środkowo-wschodnim w 10 miejscowościach, powiatu opatowskiego i ostrowieckiego. Gleby regionu A to rędziny, z obszaru B to gleby brunatne. Z każdego punktu badawczego pobrano materiał glebowy z warstwy ornej, trzykrotnie w ciągu roku, przed nawożeniem wiosennym, po letnich zbiorach i przed nawożeniem zimowym. Analizie poddawano próbki gleby powietrznie suchej, zgodnie z metodyką analiz laboratoryjnych gleb i roślin (Karczewska, Kabała 2008). Z właściwości chemicznych gleby oznaczano odczyn pH w 1n KCl - potencjometrycznie, kwasowość wymienną i glin wymienny metodą Sokołowa, liczbę jodową wg normy PN - 83/C97555.04., węgiel organiczny metodą Tiurina. Formy przyswajalne pierwiastków oznaczano w wyciągu po ekstrakcji 0,01 molowym kwasem octowym (Nowosielski 1974). Analizę statystyczną wykonano za pomocą programu Statistica 9 PL. Do interpretacji uzyskanych wyników zastosowano analizę głównych składowych (Mazlum i in.1999; Wunderlin i in. 2001). Dają one możliwość określenia wpływu poszczególnych parametrów ujętych w modelu na wartość prognozowaną.

Celem podjętych badań było porównanie wybranych parametrów chemicznych i fizykochemicznych gleb dwóch różnych regionów woj. świętokrzyskiego, ze względu na położenie i rodzaj gleby, w okresie jednego cyklu wegetacyjnego.

4. Wyniki i dyskusja

W badanym okresie, kwiecień - październik 2014r., odczyn, w trzymiesięcznych i sześciomiesięcznych odstępach czasowych pobierania próbek, dla badanych gleb kształtował się w zakresie odczynu kwaśnego, lekko kwaśnego i obojętnego.

Tabela 1. Średnia zawartość pierwiastków w glebach mineralnych, przed nawożeniem wiosennym, letnim i jesiennym 2014r., na wybranych obszarach woj. świętokrzyskiego
Table 1. The average content of elements in mineral soils, before fertilization in spring, summer and autumn 2014., on selected areas of Swietokrzyskie Voivodeship

Numer obszaru No area	Lokalizacja, ilość pobranych próbek Location, the number of samples	Zawartość [mg/100g] Content [mg/100g]	Termin oznaczenia Time of indication		
			Wiosna Spring	Lato Summer	Jesień Autumn
A	Rejon zachodnio-południowy *(120 próbek)* south-west region (120 samples)	K-K_2O	21,90	14,10	10,70
		P-P_2O_5	8,48	10,91	8,34
		N-NO_3+N-NH_4	9,33	8,17	12,92
B	Rejon środkowo-wschodni *(80 próbek)* east-central region (80 samples)	K-K_2O	18,60	9,90	10,30
		P-P_2O_5	10,69	14,45	6,25
		N-NO_3+N-NH_4	4,95	7,25	8,29

Dla regionu A: pH 4,56-7,55; regionu B: pH 4,41-7,76; średnie wartości pH dla regionów obrazuje rys.2. Analizując powyższe wyniki (tab.1) można stwierdzić, że badane gleby wykazują niewystarczający poziom zawartości pierwiastków przyswajalnych dla właściwego rozwoju roślin. Zasobność gleb, w przyswajalne formy potasu w regionie A: zachodnio-południowym mieściła się w przedziale 10,70 – 21,90 mg/100g oraz wskazywała się niską zawartością fosforu (ok.10 mg P_2O_5 $100g^{-1}$). W regionie B: środkowo-wschodnim zasobność gleby w potas

była na poziomie 9,90 – 18,60 mg/100g; w fosfor na poziomie 6,25-14,45 mg/100g (tab.1, rys.5,6). Z badań IUNG (Raport Puławy 2012) wynika, że średnia zasobność potasu w glebach w woj. świętokrzyskiego wynosi 13,54 mg/100g, fosforu 9,56 mg/100g. Bogate w azot ($N\text{-}NO_3$+$N\text{-}NH_4$) rędziny wykazywały wyższą jego zawartość w stosunku do gleb brunatnych o ok.30% (tab.1, rys.7). Optymalną produkcję roślinną warunkuje szybkość pobierania fosforu z gleby w okresie wiosny (kwiecień) i jego akumulacja w całym okresie wegetacji. Azot wydłużając okres wegetacji reguluje także zużycie innych składników pokarmowych, takich jak np.: potas czy fosfor (Łukowiak 2016).

Zawartość węgla organicznego gleby w regionie A: zachodnio-południowym mieściła się na poziomie 0,63%, w regionie B: środkowo-wschodnim na poziomie 0,54% (rys.3). Średnia zasobność gleby woj. świętokrzyskiego w węgiel organiczny wynosi 0,9% (Raport Puławy 2012).

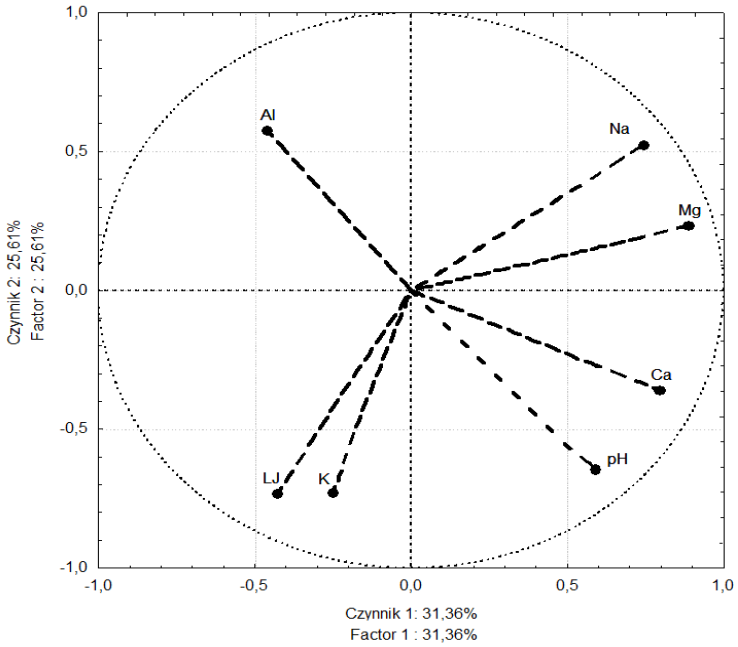
Analizowane gleby brunatne i rędziny wykazują zróżnicowane pH, zawartość węgla organicznego i zdolności sorpcyjne (rys.2,3,4).

Tabela 2. Wektory własne macierzy korelacji
Table 2. Eigenvectors of the correlation matrix

Zmienna variable	Al	K	Ca	Mg	pH	LJ	Na
Czynnik 1 factor 1	-0,46	-0,21	0,69	0,82	0,53	-0,39	0,59
Czynnik 2 factor 2	0,58	-0,59	-0,32	0,21	0,59	-0,66	0,41
Czynnik 3 factor 3	-0,32	0,60	-0,18	-0,30	-0,16	-0,38	0,49

W celu identyfikacji korelacji między poszczególnymi zmiennymi (liczba jodowa, pH, Al, Ca, Mg, Na, K) wyznaczonych dla okresu letniego (sierpień) i jesiennego (październik) wykonano analizę głównych składowych. Ze względu na nieporównywalne analizowane zmienne (tj. mają inne jednostki) wyznaczono macierz korelacji, i wektory własne macierzy korelacji . Wartości wektorów analizowanych zmiennych względem głównych składowych ilustruje tabela 2 i rys.1. Na wartość pierwszej składowej decydujący wpływ ma stężenie Ca, Mg i Na, na drugą składową Al, K, pH i LJ. Wzrost stężenia wapnia oraz pH prowadzi do spadku stężenia glinu. Wzrost stężenia Al^{3+} nie powoduje zaburzenia w pobieraniu potasu. Ta forma, uwa-

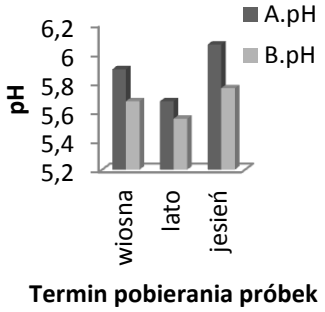
żana jest za główny czynnik ograniczający plony na glebach kwaśnych. Jego szkodliwość polega przede wszystkim na sorpcji chemicznej fosforanów i antagonizmie jonu Al^{3+} do jonów Ca^{2+} i Mg^{2+}.



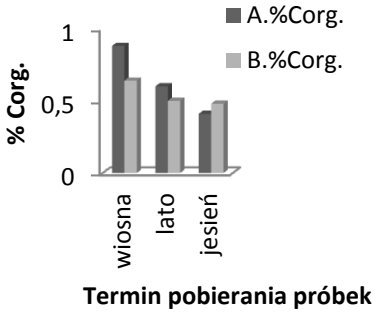
Rys. 1. Konfiguracja wektorów ładunków czynnikowych analizowanych zmiennych (Al, Na, Mg, Ca, K, pH, LJ) względem dwóch pierwszych składowych głównych (I i II)
Fig. 1. Configuration of factor loadings vectors for analyzed variables (Al, Na, Mg, Ca, K, pH, LJ) relative to the first two principal components (I and II)

Spadek stężenia potasu i liczby jodowej spowodowane jest wzrostem stężenia sodu lub magnezu. Analizując kąty między promieniami wodzącymi i ich długości można stwierdzić wpływ stężenia potasu na liczbę jodową. Wartości liczby jodowej (LJ) badanych obszarów kształtowały się: dla gleb brunatnych, średnio 45,8 mg/g; dla rędzin 62,5 mg/g (rys.4). Wartości liczby jodowej, w badanym obszarze, wskazują na gleby o średnich właściwościach sorpcyjnych. Ponadto, wzrost pH prowadzi do wzrostu stężenia wapnia.

Uzyskane wartości Al wymiennego w kwietniu 2014r. kształtowały się na poziomie 0,09 - 6,30 mg/100g, w sierpniu 2014r. 0,09 - 7,20 mg/100g , a w październiku 2014r. 0,36 – 5,04 mg/100g. W każdym z trzech okresów pobierania próbek: kwiecień, sierpień i październik, zaobserwowano pH gleby poniżej 4,6. Tak niskie wartości odnotowano 6. krotnie, w cyklu wegetacyjnym. Przy tak niskim pH jest tendencja, do występowania rozpuszczalnych związków glinu, co oznacza, że zostały tam przekroczone dopuszczalne zawartości tego pierwiastka i mogą stanowić toksyczne zagrożenie dla większości roślin.



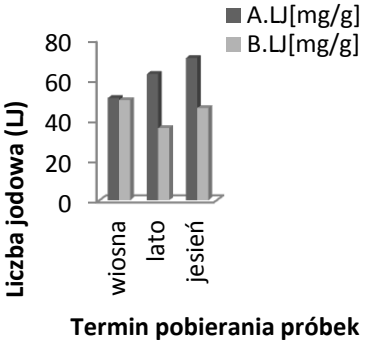
Rys. 2.

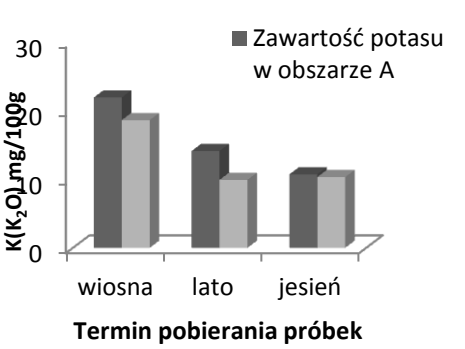


Rys. 3.

Rys. 2. Odczyn (pH) w warstwie mineralnej gleby badanych rejonów (A: rejon zachodnio-południowy; B: rejon środkowo-wschodni) woj.świętokrzyskiego; wiosną, latem i jesienią 2014r.
Fig. 2. The pH in mineral layer of the soil in selected regions of the Swietokrzyskie Voivodeship (A: south-western region, B: central-eastern region), in spring, summer and autumn 2014

Rys. 3. Zawartość węgla organicznego (% Corg.) w warstwie mineralnej gleby: wiosną, latem i jesienią 2014r., badanych rejonów (A: rejon zachodnio-południowy; B: rejon środkowo-wschodni) woj.świętokrzyskiego
Fig. 3. The organic carbon content (% Corg.) in the mineral layer of soil in spring, summer and autumn of 2014., in selected regions of the Swietokrzyskie Voivodeship (A: south-western region, B: central-eastern region)





Rys. 4. Rys. 5.

Rys. 4. Zdolność sorpcyjna gleby wyrażona liczbą jodową (LJ) w warstwie mineralnej gleby: wiosną, latem i jesienią 2014r., badanych rejonów (A: rejon zachodnio-południowy; B: rejon środkowo-wschodni) woj.świętokrzyskiego
Fig. 4. The absorbing capacity of the soil expressed in iodine number (LJ) in the mineral layer of soil in spring, summer and autumn of 2014., in selected regions of the Swietokrzyskie Voivodeship (A: south-western region, B: central-eastern region).

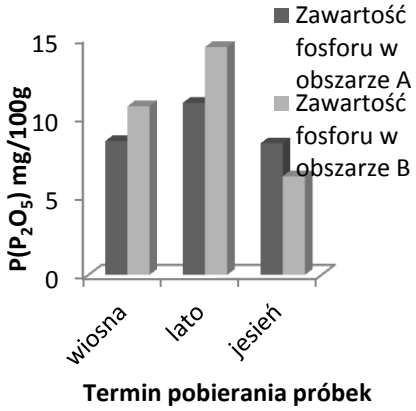
Rys. 5. Zawartość potasu (K) K_2O mg/100g w warstwie mineralnej gleby: wiosną, latem i jesienią 2014r., badanych rejonów (A: rejon zachodnio-południowy; B: rejon środkowo-wschodni) woj.świętokrzyskiego
Fig. 5. The potassium content (K) K_2O mg/100g in the mineral layer of soil in spring, summer and autumn of 2014., in selected regions of the Swietokrzyskie Voivodeship (A: south-western region, B: central-eastern region)

5. Podsumowanie

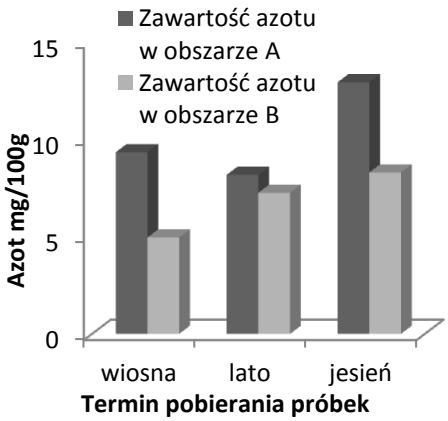
Odczyn (pH) gleby, w okresie badawczym, był nieznacznie zróżnicowany. Niższe pH wykazywały gleby brunatne. Średnia wartość pH w regionach A i B znajdowała się w zakresie odczynu lekko kwaśnego.

Wartości liczby jodowej (A: 62,5mg/g i B: 45,8 mg/g) wskazują na gleby o średnich właściwościach sorpcyjnych. Sorpcyjność rędzin nieznacznie wzrasta, gleb brunatnych maleje w okresie wiosna – jesień.

Zawartość węgla organicznego w badanych glebach zdecydowanie maleje w okresie wiosna – jesień i kształtuje się poniżej wartości dla woj. świetokrzyskiego. Wyższe właściwości próchnicze wykazują rędziny.



Rys. 6.



Rys. 7.

Rys. 6. Zawartość fosforu (P) P_2O_5 mg/100g w warstwie mineralnej gleby: wiosną, latem i jesienią 2014r., badanych rejonów (A-rejon zachodnio-południowy; B – rejon środkowo-wschodni) woj.świętokrzyskiego

Fig. 6. The phosphorus content (P) P_2O_5 mg/100g in the mineral layer of soil in spring, summer and autumn of 2014., in selected regions of the Swietokrzyskie Voivodeship (A: south-western region, B: central-eastern region)

Rys. 7. Zawartość azotu ($N\text{-}NO_3^-$+ $N\text{-}NH_4^+$) mg/100g w warstwie mineralnej gleby: wiosną, latem i jesienią 2014r., badanych rejonów (A: rejon zachodnio-południowy; B: rejon środkowo-wschodni) woj.świętokrzyskiego

Fig. 7. The nitrogen kontent ($N\text{-}NO_3^-$+ $N\text{-}NH_4^+$) mg/100g in the mineral layer of soil in spring, summer and autumn of 2014., in selected regions of the Swietokrzyskie Voivodeship (A: south-western region, B: central-eastern region)

W czasie wzmożonego zapotrzebowania, w okresie wzrostu, na pierwiastki biogenne (fosfor, azot) oraz potas, odczyn badanej gleby hamująco wpływał na ich pobieranie i przyswajalność. Wzrost stężenia Al^{3+} nie powodował zaburzenia w pobieraniu potasu, zmniejszał natomiast pobieranie wapnia. Wzrost stężenia sodu powoduje zmniejszenie stężenia potasu i wartości liczby jodowej odpowiedzialnej za sorpcyjne właściwości gleby.

Powyższe wyniki wskazują że, w okresie jednego roku wegetacyjnego parametry chemiczne i fizykochemiczne badanych gleb pozostawały na mało zróżnicowanym poziomie. Wskazane jest monitorowanie zakwaszenia gleby, ze względu na przyswajalność składników pokarmowych.

Literatura

1. Bednarek R., Dziadowiec H., Pokojska U., Prusinkiewicz Z. (2004). *Badania ekologiczno– gleboznawcze.* Warszawa: PWN.
2. Bezak-Mazur E., Dańczuk M. (2013). Sorption capacity of conditioned sewage sludge in environmental conditions. *Archives of Waste Management and Environmental Protection, 15, 1,* 87-92.
3. Burzyńska I., Pietrzak S. (2010). Ocena zawartości rozpuszczalnych form potasu i RWO w warstwie gleby stanowiącej podłoże długoletniego składowania obornika. *Woda Środowisko Obszary Wiejskie, 10, 4 (32),* 23–32.
4. Cieciorko I. (2000). Wzrost i metabolizm rośli w warunkach deficytu fosforu. *Kosmos, 49 (1-2),* 179-189.
5. Czuba R. (2000). *Potas - niezbędny składnik pokarmowy zbóż kształtujący wielkość i jakość plonów*. International PotashInstitute, Coordinator Centra/Easten Europe.
6. Jada C.D., Fukler M.H. (2009). Phytoremediation of heavy metals: Recent techniques. *African Journal of Biotechnology, 8,* 921-929.
7. Karczewska A.,Kabała C. (2008). *Metodyka analiz laboratoryjnych gleb i roślin*. Wrocław, Wydanie 4.
8. Łukowiak R., Grzebisz W., Sassenrath G.F. (2016). New insights into phosphorus management in agriculture — A crop rotation approach. *Science of the Total Environment, 542B,* 1062-1077
9. Mazlum N., Ozer A, Mazlum S. (1999). Interpretation of water quality data by Principal Components Analysis. *Journal of Environmental Science, 23,* 19 - 36.
10. Nowosielski O. (1974) *Metody oznaczania potrzeb nawożenia*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, 1-91.
11. PN-83/C-975555.04. Węgle aktywne. Metody badań. Oznaczanie liczby adsorpcji jodu.
12. Raport Puławy IUNG (2012). Monitoring chemizmu gleb ornych w Polsce w latach 2010-2012.
13. Ščančar J., Milačič R. (2006). Aluminium speciation in environmental samples: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry, 368,* 999-1012.
14. Sparks D.L. (2012). *Bioavailability of soil potassium. in. Handbook of Soil Sciences,* ed.Pan Ming Huan, Yuncong Li, Malcom e. Summer: CRC Press, Taylor& Francis: Chapter, 11-37.
15. Widłak M. (2013). Ocena zawartości glinu wymiennego i wybranych parametrów gleb województwa świętokrzyskiego. *Proc.of ECOpole, 7(1),* 413-420.
16. Wunderlin D.A, Diaz D.A., Ame M.D.P., Pasce S. F., Hued A. C., Bistoni M. D., (2001). Patternrecognitation techniques for the evaluation of spatial and temporal variation in water quality. A case study: Suquia River Basin (Cordoba – Argentina). *Water Research, 35,* 2881 - 2894.

The variability of selected parameters of arable soils during the vegetation cycle of plants

Abstract

The aim of this study was to evaluate the content of soil elements and parameters such as pH and iodine value in a period of one vegetation cycle. Soil samples were collected from the topsoil to a depth of 30cm, in April - before spring fertilization, August - after the summer harvest and October - before winter fertilization 2014. During the whole research period soils showed on average, a slightly acidic pH (5.6 - 6.2). The increase in calcium concentration leads to decrease in aluminum concentration, which at the highest content is in the range 1,02mg/100g and does not exceed the allowable concentration. However, increasing the sodium amount and magnesium concentration causes the decrease of potassium concentration and iodine value. In the central-eastern region dominate brown soils characterized by a lower iodine value (LJ) than in the south-western region where occurrendzina and pararendzina. The low level of nutrient microelements in studied soils obliges farmers to phosphorus fertilization and potassium supplement in order to obtain expected yields.

Słowa kluczowe: pierwiastki glebowe, gleby brunatne i rędziny, odczyn gleby, właściwości sorpcyjne, zawartość składników pokarmowych

Keywords: soil elements, brown soils and rendzinas, soil pH, sorption properties, nutrient content

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 815–827

Ocena mikrobiologiczna osadów wodociągowych, na przykładzie wybranego Systemu Zaopatrzenia w Wodę

Agnieszka Szuster - Janiaczyk
Politechnika Poznańska

1. Wprowadzenie

Stabilność chemiczna i biologiczna oraz właściwości korozyjne wody, są to trzy główne wskaźniki, w istotny sposób wpływające na jakość wody już w trakcie jej dystrybucji w sieci wodociągowej oraz mechanizmy i prędkość formowania osadów wodociągowych. W odniesieniu do parametrów hydraulicznych pracy Systemu Dystrybucji Wody (SDW) tj. wieku wody, gradientu ciśnienia, gradientu prędkości oraz prędkości przepływu oraz użytych materiałów konstrukcyjnych, stanowią one istotne kryterium decydujące o ilości, rodzaju oraz strukturze osadów wodociągowych formowanych w SDW.

Celem niniejszej pracy jest dokonanie oceny osadów wodociągowych pod kątem ich parametrów mikrobiologicznych dla wybranego Systemu Zaopatrzenia w Wodę (SZwW), w odniesieniu do jakości wody w sieci.

2. Obiekt badań

Badania, na potrzeby niniejszej pracy, prowadzono w skali technicznej, w wybranym SZwW. System ten zaopatruje w wodę 5 miast, 2 miasto-gminy oraz 3 gminy, co daje w sumie ponad 350.000 jej odbiorców. Zaopatrzeniu w wodę, takiej ilości odbiorców, służy 1.744,30 km sieci wodociągowej oraz 37.264 przyłączy wodociągowych. Większa część zaopatrywanego w wodę obszaru jest zwarta, natomiast jeden obszar (usytuowany maksymalnie na południu) jest wyraźnie wyodrębniony od reszty. Ponieważ

Przedsiębiorstwo Wodociągowe, zarządzające badanym SDW, nie eksploatuje własnych ujęć i stacji uzdatniania wody, zakup wody odbywa się u dwóch dostawców (D-1 i D-2). Zakupywana woda, jest wodą powierzchniową, pochodzącą z sześciu ujęć wody, uzdatnianą w czterech różnych Zakładach Uzdatniania Wody (ZUW-I, ZUW-II, ZUW-III, ZUW-IV), w sześciu, częściowo powiązanych ciągach technologicznych. W artykule przeanalizowano dane pochodzące z pięciu ujęć, i trzech ZUW (ZUW-I, ZUW-II i ZUW-III), gdyż, obszar zasilany w wodę przez ZUW-IV jest na stałe wyodrębniony (zamknięte zasuwy wodociągowe), z przedmiotowego SDW i nie został objęty planem badań w ramach niniejszej pracy. W ZUW I woda pochodząca z dwóch niezależnych ujęć powierzchniowych: U-1 I U-2, poddawana jest procesom uzdatniania. Początkowo proces uzdatniania odbywa się na dwóch niezależnych ciągach technologicznych A (ozonowanie, koagulacja objętościowa, sedymentacja, filtracja) i B (ozonowanie, koagulacja, filtracja). Po procesie filtracji woda z obu ciągów A i B, kierowana jest do pompowni międzyobiektowej, gdzie następuje jej zmieszanie. Z budynku pompowni woda przetłaczana jest do komór ozonowania pośredniego i dalej na filtry węglowe. Po filtrach węglowych woda uzdatniona wpływa do terenowych zbiorników wody czystej. W rurociągach dopływowych do zbiorników, dozowana jest woda chlorowa w celu dezynfekcji. Ze zbiorników terenowych, woda tłoczona jest dwoma odrębnymi magistralami przesyłowymi: MI (poprzez pompownię nr 1) i MII w kierunku północnym. Do ZUW II trafia woda z ujęcia powierzchniowego U-3. W pierwszej kolejności woda ta jest odpowietrzana w zbiornikach wstępnych wody, gdzie odbywa się również wytrącenie z wody grubszej zawiesiny. Ze zbiorników woda grawitacyjnie spływa do budynku filtrów. Filtry zostały wykonane jako filtry kontaktowe i w ich przestrzeni, w razie potrzeby, odbywa się koagulacja wody przy użyciu siarczanu glinu. Po procesie filtracji woda spływa do zbiorników wody czystej. Do zbiorników doprowadzana jest woda chlorowa wytworzona w chlorowni na bazie chloru gazowego. Stąd woda, poprzez pompownie II^0, trafia do magistralnego rurociągu żelbetowego, przepływając grawitacyjnie na odcinku ok. 32 km do pompowni nr 2. W Zakładzie ZUW III funkcjonują dwa niezależne ciągi technologiczne uzdatniania wody. W ciągu A, woda poddawana jest procesom: filtracji, koagulacji, sedymentacji i dezynfekcji. Ciąg B bazuje na wodzie pochodzącej z ujęć infiltracyjnych i ujmowana woda jest poddawana tylko procesom dezynfek-

cji. W ZUW III możliwy jest przerzut wody z ciągu technologicznego B do A i w razie potrzeby odbywa się to tuż przed procesem dezynfekcji.

Magistrale przesyłowe zbudowane są ze stali, żeliwa szarego i sferoidalnego, betonu zbrojonego (żelbetu), polietylenu oraz żywicy epoksydowej wzmacnianej włóknem szklanym (GFK), żeliwa sferoidalnego z wykładziną cementową i rur stalowych z trójwarstwową powłoką polietylenową na zewnątrz i ścianami cementowanymi wewnątrz. Zakres średnic przedmiotowych magistral to od Ø400 mm do Ø1600 mm.

Zasilanie w wodę badanego obszaru z magistral przesyłowych, odbywa się w 21 punktach (P1÷P21), będących często jednocześnie miejscami redukcji (reduktorowanie) lub podnoszenia (pompownie) ciśnienia wody. W 8 z 21 punktów zakupowych, za pomocą odpowiednich instalacji, dozowane są do wody fosforanowe inhibitory korozji. Wewnętrzna sieć magistral i sieć rozdzielcza zbudowana jest z wielu rodzajów materiałów (głównie stal, PE, żeliwo, PVC) o różnej strukturze wiekowej (od 3 do ponad 40 lat). Na badanym terenie, w ścisłym centrum aglomeracji miejskiej znajduje się obszar, w którym dochodzi w sieci do mieszania się wody pochodzącej z dwóch źródeł. Funkcjonują w nim dwie strefy ciśnienia: (I) - o ciśnieniu 0,4÷0,5 MPa, obejmująca cały obszar miasta oraz (II) - o ciśnieniu 0,7÷1,0 MPa, obejmująca budynki wysokie, powyżej 5-ciu kondygnacji, w obszarze Śródmieścia. Na obszarze miejskim eksploatuje się sieć w układzie pierścieniowym o średnicach ∅600÷250mm, oraz sieć rozdzielczą w układzie pierścieniowo-rozdzielczym, o średnicach ∅100 (PE ∅90)÷∅200mm.

Wody tłoczone do SDW były wodami nienasyconą w stosunku do $CaCO_3$ i miały właściwości agresywne. Charakteryzowały się również brakiem stabilności biologicznej, przy towarzyszącej mu nieskutecznej dezynfekcji (Bylka, Szuster-Janiaczyk, 2016).

3. Metodyka badań

W ramach monitoringu, analizie poddano osady wodociągowe pochodzące z 5 punktów, zlokalizowanych na sieci wodociągowej badanego SZwW. Osady pobrano w ciągu jednego roku kalendarzowego, z miejsc zlokalizowanych równomiernie w przedmiotowym SDW, z materiałów o zbliżonym okresie eksploatacji (około 20 lat). W Tabeli 1

podano ilość pobranych prób, ich symbol, datę poboru prób oraz lokalizację punktów poboru prób osadów wodociągowych.

Badania osadów prowadzono w akredytowanym laboratorium badawczym. Transport próbek do laboratorium odbywał się w temperaturze zbliżonej do temperatury wody pochodzącej z sieci. Próbki, przez cały proces pobieranie oraz transportu zanurzone były w wodzie wodociągowej, pobranej w badanym obszarze, tak, aby zminimalizować procesy utleniania zachodzące na powierzchni osadów, przed wykonaniem konkretnej analizy.

Analiza bakteriologiczna próbek obejmowała określenie: ogólnej liczby bakterii mezofilnych (rosnących w temperaturze 37°C), psychrofilnych (rosnących w temperaturze 22°C), grupy *coli, coli* typu kałowego (termotolerancyjne) lub *E. coli*, paciorkowców kałowych, *Clostridium perfingens*, bakterii rodzaju *Pseudomonas*, bakterii wytrącających żelazo, bakterii beztlenowych redukujących siarczany (SRB- inicjujących procesy korozji), promieniowców i grzybów stanowiących ewentualne zanieczyszczenie glebowe.

Badania podstawowe prowadzono zgodnie z obowiązującymi normami, metodą filtrów membranowych oraz metodą posiewu powierzchniowego lub wgłębnego próbki nierozcieńczonej i z rozcieńczeń dziesiętnych, na odpowiednie podłoża odżywcze i selekcyjne.

Z osadu, zdjętego z powierzchni wewnętrznej rury przygotowano zawiesiną wyjściową w oparciu o normę PN-EN ISO 6887-1 2000. Z zachowaniem sterylności materiałów i warunków pracy (komora z laminarnym nawiewem), odważono 1 g osadu i zawieszono w 9 cm^3 wody z dodatkiem Tweedu 80, który zmniejsza napięcie powierzchniowe i zapewnia równomierne rozmieszczenie drobnoustrojów zawartych w osadzie. Ogólna liczbę drobnoustrojów oznaczono metodą posiewu wgłębnego (agar odżywczy inkubowany w temp. 22° i 37°C). Posiew powierzchniowy, w ilości 0,1 cm^3 próbki wody lub zawiesiny osadu oraz kolejnych dziesiętnych rozcieńczeń, stosowano w przypadku agarowych podłoży selektywnych dla rodzaju *Pseudomonas,* bakterii wytrącających żelazo, promieniowców, grzybów pleśniowych i drożdży. Określenie najbardziej prawdopodobnej liczby (NPL), bakterii beztlenowych redukujących siarczany, prowadzono metodą posiewu próbki wody lub zawiesiny wyjściowej osadu i kolejnych rozcieńczeń, w systemie trzech probówek z selekcyjnym podłożem ZB. Beztlenowe warunki wzrostu, zapieniono przez zalanie podłoża warstwa płynnej sterylnej parafiny, lub umieszczenie próbek w komorze z systemem GENbox

anaer firmy bioMérieux. Próbki inkubowano w kontrolowanej temperaturze, wynoszącej 30°C±2. Ocenę wzrostu SRB prowadzono po 3, 7, 21 dniach odnotowując liczbę probówek z każdego rozcieńczenia, w których pojawiło się zaczernienie podłoża. NPL bakterii odczytywano z tablic statystycznych.

Tabela 1. Zestawienie danych dotyczących analizowanych prób osadów wodociągowych.
Table 1. Summary of data concerning analyzed samples of deposits.

Lp.	Lokalizacja punktu poboru próby osadów wodociągowych	Rodzaj materiału konstrukcyjnego, z jakiego pobrano osady	Symbol próbki osadów	Miesiąc poboru próby
1	Obszar O5/E+H	żeliwo	(I)	styczeń
2	Obszar O4/D	tworzywo	(II)	styczeń
3	Obszar O3/C	żeliwo	(III)	marzec
4	Obszar O2/B	azbesto-cement	(IV)	październik
5	Obszar O2/B	żeliwo	(V)	grudzień

Naważkę osadu, pobranego z rury, suszono do stałej wagi próbki, a uzyskane wyniki oznaczeń mikrobiologicznych, przeliczono i podano na 1 g suchej masy osadu.

Inkubację płytek, prowadzono w temperaturze, optymalnej dla danej grupy mikroorganizmów. Bakterie wyrosłe na podłożach w ilości 15 do 300 kolonii, charakterystycznych dla danego rodzaju, liczono w okresie inkubacji wynoszącym od 24h do 72h. Kolonie grzybów wyrosłych na podłożu selekcyjnym liczono po 5-7 dniach inkubacji.

Bakterie z rodzaju *Pseudomonas o*znaczano na podłożu Flo Agar firmy BECTON DICKINSON – podłoże przygotowane zgodnie z zaleceniami producenta.

Promieniowce oznaczano na podłożu POCHONA o składzie: asparagina-0,05g, nystatyna-0,1g, skrobia rozpuszczalna-2g, agar-20g, roztwór standardowy soli Winogradskiego-50cm^3. Po rozpuszczeniu składników, podłoże jałowiono trzykrotnie, w aparacie Kocha, w odstępach 24h przez 30 minut. SRB oznaczono na podłożu ZB o składzie K_2HPO_4 - 0,2g, $MgSO_4x7H_2O$ - 0,2g, Na_2SO_3 - 0,1g, $Fe(NH_4)(SO_4)_2$

x $12H_2O$ - 0,1g, mleczan wapnia - 3,5g, kwas askorbinowy - 0,1g, Bactopeptone - 1,0g, Yeast extract - 1,0g, Bactro-agar - 3,0g, H_2O dest. - 1000cm^3, roztwór rezazuryny 0,1% - 1cm^3. Składniki rozpuszczano, zachowując kolejność dodawania. Podłoże jałowiono w autoklawie, przez 30 minut w 121°C. Pozostałe podłoża przygotowano zgodnie z przepisami zamieszczonymi w normach -Tabela 2.

Tabela 2. Metodyka oznaczeń mikrobiologicznych osadów wodociągowych.
Table 2. Methodology for microbiological analisis of deposits.

L.p.	Oznaczany parametr	Użyta metoda badawcza
1	Wykrywanie i oznaczenie ilościowe bakterii grupy coli, bakterii grupy coli termotolerancyjnych i domniemanych *Escherichia coli*	PN-EN ISO 9308-1:2014-12 - wersja polska
2	Ogólne zasady oznaczania bakterii grupy *coli*	PN-ISO 4832:2007-wersja polska
3	Oznaczanie paciorkowców kałowych metodą filtrów membranowych i metodą probówkową	PN-82C- 04615/25
4	Wykrywanie i oznaczanie ilościowe przetrwalników beztlenowców redukujących siarczany (clostridia)	PN-EN 26461-1:2001-wersja polska
5	Oznaczanie żywych mikroorganizmów. Określenie ogólnej liczby kolonii na agarze odżywczym metoda posiewu powierzchniowego lub wgłębnego.	PN-EN ISO 6222:2004 - wersja polska
6	Ogólne zasady oznaczania drożdży i pleśni.	PN-ISO 7954:1999 - wersja polska
7	Oznaczanie grupy heterotroficznych bakterii wytrącających żelazo, metodą hodowli na pożywce płynnej-modyfikacja własna z pożywką płynną zestaloną agarem.	PN-80 C-04615.24
UWAGA: Przygotowanie próbek zawiesiny wyjściowej i rozcieńczeń dziesięciokrotnych do badań mikrobiologicznych dokonano w oparciu o PN-EN ISO 6887-1		

Z podłoży selekcyjnych izolowano charakterystyczne kolonie różniące się morfologią i pasażowano, w celu uzyskania czystych hodowli. Wstępna identyfikacje prowadzono przez barwienie metodą Gra-

ma i obserwacje mikroskopowe. W przypadku bakterii Gram-ujemnych, oznaczano występowanie oksydazy cytochromowej, testem REF, firmy bioMérieux. Szczepy wykazujące obecność oksydazy, identyfikowano do gatunku w systemie ATB-Expression, na podstawie analiz 32 cech biochemicznych, obecnych w teście ID32GN.

Identyfikacje grzybów, prowadzono w obserwacjach mikroskopowych, w oparciu o powszechnie stosowane w laboratoriach mikrobiologiczne klucze i opracowania. Zastosowane metody badawcze zestawiono w Tabeli 2.

Ponadto, w badaniach osadów wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy, typ 1430 firmy LEO (obecnie Ziess-Niemcy), z cyfrowym zapisem obrazu, sprzężony z mikroanalizatorem dyspersji energii promienia rentgenowskiego typu ISIS 300, firmy Oxford Instruments, (dla obserwacji w zakresie od kilkudziesięciu do 26.000 x).

4. Wyniki badań

W próbkach osadów, pobranych z rur w styczniu, stwierdzono wyższą liczebność bakterii wyhodowanych w temp. 22°C i 37°C aniżeli w próbkach wody pobranych w tym samym czasie (odpowiednio $1{,}7x10^{1} \div 1{,}2x10^{2}$ oraz $1{,}2x10^{1} \div 1{,}2x10^{4}$). W przypadku próbek pobranych z rury z tworzywa sztucznego, liczebność bakterii, wyhodowanych w dwóch temperaturach, była wielokrotnie wyższa, aniżeli w przypadku próbek pobranych z rury żeliwnej. W próbce osadów, pobranej z tworzywa, liczebność bakterii wyhodowanych w obydwu temperaturach, wielokrotnie przekraczała dopuszczalne wartości dla wody. W przypadku, wszystkich badanych próbek, wśród kolonii bakterii wyrosłych na agarze odżywczym, dominowały bakterie z rodzaju *Bacillus*. Pozostałe kolonie bakterii należały do gatunków, których nie można było oznaczyć w systemie ATB-Expression.

Wyniki analizy mikrobiologicznej osadów wodociągowych, zestawiono w Tabeli 3.

Tabela. 3. Wyniki analizy mikrobiologicznej osadów wodociągowych.
Table 3. The results of microbiological analysis of deposits.

Symbol próby /Materiał	Liczba kolonii wyrosłych na agarze odżywczym z 1g suchego osadu, po czasie		Liczba mikroorganizmów w 1 g osadu (w przeliczeniu na sucha masę)					
	24 godz. w 37°C	72 godz. w 22°C	Bakterie mezofilne	Bakterie z rodzaju Pseudomonas	Bakterie wytrącające żelazo	Bakterie redukujące siarczany SRB	Bakterie rodziny Enterobacteria-ceae	Promieniowce, grzyby pleśniowe i drożdże
(I) /żeliwo	$6,3x10^2$	$3,7x10^2$	-	0	$2,7x10^4$	$1,4x10^2$	-	0
(II) /tworzywo	$2,0x10^5$	$6,4x10^7$	-	0	$1,4x10^3$	$2,4x10^2$	-	0
(III) /żeliwo	-	-	$2,2x10^5$	$4,0x10^4$	$8,8x10^3$	$9,2x10^2$	0	-
(IV) /azbestocement	-	-	-	-	-	-	-	-
(V) /żeliwo	-	-	$3,3x10^4$	$1,3x10^4$	0	$1,2x10^3$	0	-

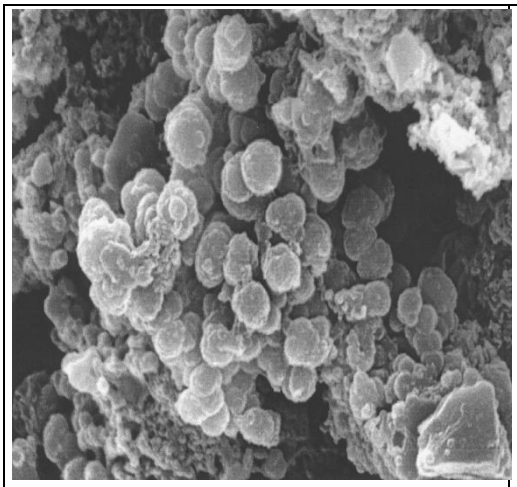
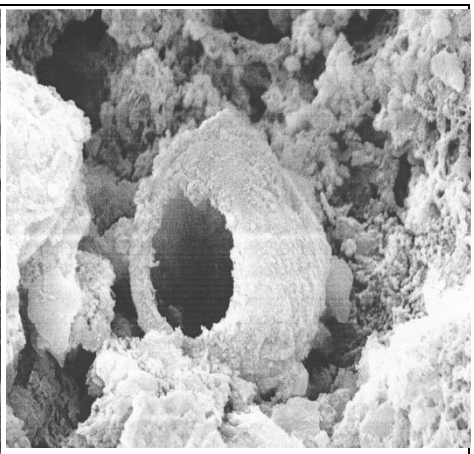
W próbkach osadów, z marca oraz grudnia, stwierdzono liczne kolonie bakterii mezofilnych. W obu próbkach, dominowały bakterie rodzaju *Pseudomonas*, odpowiedzialne za formowanie błony biologicznej. Nie zidentyfikowano wśród nich, chorobotwórczego gatunku *Pseudomonas aeruginosa*. W próbce z grudnia dominowały *Pseudomonas fluorescens.*

We wszystkich próbkach, oprócz tej z grudnia obecne były bliżej niezidentyfikowane bakterie, grupy wytrącającej żelazo. W osadach, stwierdzono ponadto obecność beztlenowych bakterii redukujących siarczany (SRB), odpowiedzialnych między innymi, za procesy korozyjne metali.

W próbkach z marca i grudnia nie stwierdzono bakterii z rodziny Enterobakteriaceae.

W próbkach, w których wykonywano oznaczenia, nie stwierdzono obecności bakterii wskaźnikowych – promieniowców i grzybów, świadczących o zanieczyszczeniach pochodzących z gleby.

Fotografie 1 i 2 przedstawiają zdjęcia osadów wykonanych za pomocą mikroskopu elektronowego.

	
Fot. 1. Żelaziste osady pochodzenia biologicznego – Próba (I)- powiększenie 8000 razy **Photo. 1.** Ferric deposits of biological origin - Sample (I) - 8,000 times larger	**Fot. 2.** Okrzemka widoczna na tle osadów wodociągowych –Próba (II)- powiększenie 9000 razy **Photo. 2.** The diatom visible on the background of deposits - Sample (II) - 9000 times larger

5. Dyskusja i wnioski

Wyniki badań mikrobiologicznych wykazały, iż na powierzchni rur rozwinął się biofilm, stanowiący znaczny rezerwuar mikroorganizmów, co jest zjawiskiem często występującym w systemach dystrybucji wody (Zacheus et al. 2001; Lethola, 2002; Huck et al. 2004; Ndingue, 2005). Fakt ten powinien zostać uwzględniony, przy opracowywaniu planu zapewnienia bezpieczeństwa mikrobiologicznego, w trakcie dozowania fosforanowych inhibitorów korozji. W przeciwnym wypadku, uwalniające się osady i produkty korozji, mogą przyczynić się do niekontrolowanego uwalniania do wody organizmów zasiedlających biofilm.

W przypadku próbek osadów, pobranych z rury z tworzywa sztucznego, liczebność bakterii, wyhodowanych w dwóch temperaturach, była wielokrotnie wyższa, aniżeli w przypadku próbek pobranych z rury żeliwnej - Tabela 3. W próbce wody pobranej z tworzywa, liczebność bakterii wyhodowanych w obydwu temperaturach, wielokrotnie przekraczała dopuszczalne wartości dla wody. Uzyskane wyniki są spójne z wnioskami Heim'a i współautorów, Hallam'a i współautorów, Zacheus'a i współautorów oraz Lethola i współautorów (Zacheus et al., 2000; Hallam et al., 2001; Lethola et al., 2004b; Heim et al., 2007), mówiących, miedzy innymi, że to właśnie w przypadku rur z tworzywa, dochodzi do uwalniania największej ilości TOC, a to sprzyja rozwojowi biomasy. Podobne wnioski, w swojej publikacji prezentują Momba i Makala (Momba et al. 2004). Natomiast Niquette i współautorzy przedstawiają przeciwne rezultaty badań, (Niquette et al. 2000), wskazując PE i PVC, jako materiały, dla których przyrost biomasy w porównaniu z innymi materiałami (stal, azbesto-cement, żeliwo), był najniższy. Kluczową rolę, w uzyskiwanych sprzecznych wynikach badań, odgrywały prawdopodobnie warunki prowadzonych badań: jakość wody i badanych materiałów oraz warunki hydrauliczne.

Wykonywana równolegle z analizą osadów, analiza jakości wody w badanym Systemie Zaopatrzenia w Wodę wykazała, że osady biologiczne, tzw. biofilm, jest poważnym źródłem zanieczyszczenia mikrobiologicznego wody. Procesom formowania biofilmu w badanym SDW, sprzyjał brak stabilności biologicznej wody tłoczonej do sieci oraz brak prowadzenia skutecznej dezynfekcji wody - na większości badanego obszaru, średnie dawki chlory nieznacznie przekraczały średnie stężanie 0,00 $mgCl_2/dm^3$ (Bylka, Szuster-Janiaczyk, 2016).

Spis literatury

1. Bylka J., Szuster-Janiaczyk A. (2016). *The effect of the mixing of water from different sources in the water supply system on tap water quality – a full-scale technical investigation case study*. 8th Eastern European Youg Water Professionals Conference, IWA, 11-14 May 2016, Gdansk, Poland
2. Hallam N.B., West J.R., Forster C.F., Simms J. (2001). The potential biofilm growth in water distribution systems. *Water Research, vol. 35, no. 17*, p.4063-4071

3. Heim T.H, Dietrich A.M. (2007). Sensory aspects and water quality impacts of chlorinated and chloraminated drinking water in contact with HDPE and cPVC pipe. *Water Research 41*, p. 757-764.
4. Huck P.M., Gagnon G.A. (2004). *Understanding the distribution system as a bioreactor: a framework for manging hertertotrophic plate count levels. International Journal of Food Microbiology 92*, p, 347-353
5. Lethola M.J. (2002). *Microbially available phosphorus in drinking water,* National Public Heaalth Institute, Kuopio, Finland, www.ktl.fi
6. Lethola M.J. (2004). Removal of soft deposits from the drinking systems improves the drinking water quality. *Water Research, 38*, p.601-610
7. Momba M., Makala N.(2004). Comparing the effect of various pipe materials on biofilm formation in chlorinated and combined chlorine-chloraminated water systems. *Water SA Vol. 30, no 2.*
8. Ndingue S., Huck P.M., Slawson R.M. (2005). Effects of temrature and biodegradable organic matter on control of biofilms by free chlorine in a model drinking water sistribution system. *Water Reaserch, Vol. 39, Issue 6*, p.953-964.
9. Niquette P., Servais P., Savoir R. (2000). *Impact of pipe materials on densities of fixed bacterial biomass in a drinking water distribution system. Water Research, vol. 34, no 6*, p.1952-1956.
10. PN-EN ISO 6887-1 2000- Mikrobiologia żywności i pasz - Przygotowanie próbek, zawiesiny wyjściowej i rozcieńczeń dziesięciokrotnych do badań mikrobiologicznych - Ogólne zasady przygotowania zawiesiny wyjściowej i rozcieńczeń dziesięciokrotnych
11. PN-EN ISO 9308-1:2014-12 - wersja polska - Jakość wody - Oznaczanie ilościowe Escherichia coli i bakterii grupy coli - Część 1: Metoda filtracji membranowej do badania wód o małej ilości mikroflory towarzyszącej
12. PN-ISO 4832:2007-wersja polska - Mikrobiologia żywności i pasz - Horyzontalna metoda oznaczania liczby bakterii z grupy coli - Metoda płytkowa
13. PN-82C- 04615/25 - Oznaczanie paciorkowców kałowych metodą filtrów membranowych i metodą probówkową
14. PN-EN 26461-1:2001-wersja polska - Jakość wody - Wykrywanie i oznaczanie ilościowe przetrwalników beztlenowców redukujących siarczyny (clostridia) - Część 1: Metoda namnażania w podłożu płynnym
15. PN-EN ISO 6222:2004 - wersja polska - Jakość wody - Oznaczanie ilościowe mikroorganizmów zdolnych do wzrostu - Określanie ogólnej liczby kolonii metodą posiewu na agarze odżywczym
16. PN-ISO 7954:1999- Mikrobiologia - Ogólne zasady oznaczania drożdży i pleśni - Metoda płytkowa w 25 stopniach C

17. PN-80 C-04615.24 – Woda i ścieki. Badania mikrobiologiczne. Oznaczanie grup heterotroficznych grup wytracających żelazo, metoda hodowli na pożywce płynnej.
18. Zacheus O.M, Iivanainen E.K., Nissinen T.K., Lethola M.J., Martikainen P.J. (2000). Bacterial biofilm formation on polyvinyl chloride, polyethylene and staineless steel exposed to ozonated water. *Water Research, vol. 34, no. 1,* 63-70,
19. Zacheus O.M., Lethola M.J., Korhonen L.K., Martikainen P.J. (2001). Soft deposits, the key site for microbial growth in drinkind water distribution networks. *Water Research, Vol. 35, no 7,* 1757-1765.

The microbiological evaluation of deposits come from water network on the example of selected water supply system

Abstract

The study described herein was carried out on a technical scale on a water supply system servicing approximately 350 thousand inhabitants. The total length of the water mains and distribution pipelines in the area under review approximates 1 744 km and 37 264 water supply connections. The greater part of the water supply area is compact, and a region (a maximum located to the south) is clearly separated from the rest. Because the Waterworks Company, which manages the examined SDW, does not exploit its own intakes and water treatment plants, it has to purchase the water from two external suppliers (D-1 and D-2). The studied area is supplied with water from water mains through 21 points (P1÷P21) which, in many cases, are also points of water pressure reduction (reduction stations) or elevation (pumping stations). In 8 of the 21 points of purchase, through appropriate installations, phosphate corrosion inhibitors are dispensed to the water. In an article, the microbiological evaluation of deposits collected from five points in the water distribution system was conducted. The analyzed deposits were located at three different materials: cast iron, plastic, and asbestos cement, which in terms of age ranged from 3 to 40 years. Samples of deposits were collected using the same method for various months during one calendar year. Bacteriological analysis of samples included determination of: total number of mesophilic bacteria (growing at 37°C), psychrophilic (growing at 22°C), coliform, faecal coliform (thermotolerant) or *E. coli*, fecal streptococci, *Clostridium perfingens*, bacteria of the *Pseudomonas* genus, bacteria precipitating iron, anaerobic bacteria sulfate reducing (SRB-

initiate corrosion processes), actinomycetes and fungi which are the possible contamination of the soil.

Results of microbiological testing showed that the surface of the pipes developed biofilm, which is a significant reservoir of microorganisms, which is a phenomenon often occurring in water distribution systems. The analysis showed a variety of deposits in terms of microbiological, depending on the type of material which they were originally placed on. In the case of sediment samples taken from the plastic pipe, the size of the bacteria grown in the two temperatures was several times higher than in the case of samples taken from the cast iron pipe. In the case of the water sample taken from the plastic, the size of bacteria grown at both temperatures exceeded the limit values for water several times.

Słowa kluczowe:
osady wodociągowe, biofilm, stabilność chemiczna i biologiczna wody, korozja

Keywords:
deposits, biofilm, chemical and biological water stability, corrosive properties

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18.	Rok 2016	ISSN 1506-218X	828–837

Strefowość ekshalacji radonowych w rejonie Nałęczowa

Lucjan Gazda, Bernard Połednik**, Marzenna Dudzińska**, Krzysztof Kozak***, Jadwiga Mazur****
** Politechnika Lubelska, Wydział Inżynierii Środowiska*
*** Politechnika Lubelska, Wydział Budownictwa i Architektury*
***Instytut Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie*

1. Wstęp

Badania ekshalacji radonowych w Uzdrowisku Nałęczów zapoczątkowano już ponad 100 lat temu (Orgelbrand, 1909) w ramach podejmowanych w tym okresie prób rozszerzenia potencjału leczniczego Uzdrowiska o modne w tym czasie kuracje „radjoczynne". Radon (^{222}Rn) w tym okresie, za jego odkrywcą, którym był Friedrich Ernst Dorn w 1900 roku, określany był pojęciem emanacji. Przeprowadzone wówczas badania wód w Nałęczowie przy użyciu fontaktoskopu wykazały aktywność (oryginalnie czynność) na poziomie 0,6 jednostek Mache´a (Orgelbrand, 1909). Badania wykonano dla wody źródła żelazistego (ujęcie Celińskiego), wody zwykłej (ujęcie Miłość) oraz dla borowin pozyskiwanych w dolinie rzeki Bystra. Uzyskane wyniki pozwoliły opracować procedury balneologiczne dla Uzdrowiska Nałęczów. Kuracji radonowych nigdy jednak tu nie podjęto i praktycznie do 2009 roku nie przeprowadzano w Nałęczowie i okolicach szerszych badań ekshalacji radonowych. To, że takich badań tu nie przeprowadzano wydaje się być uzasadnione z uwagi na wyników przesiewowych pomiarów wykonanych w okolicach Lublina, które nie wykazały znacząco wysokich ekshalacji radonowych z gruntu (Komosa, 2005). Nie sprzyjały też temu bardziej ogólne badania i analizy dotyczące występowanie w strefie hipergenicznej radu (^{226}Ra), będącego naturalnym prekursorem radonu (Atlas radiologiczny

Polski, 2012). Przeprowadzone przez zespół autorski badania w latach 2009–2011 wykazały występowanie anomalnie podwyższonych stężeń radonu w gruncie i środowisku wewnętrznym (Gazda i in., 2012). Wykonane badania w strefie ujęć wody Uzdrowiska Nałęczów oraz w rejonie zabudowy mieszkaniowej w dolinie Bystrej i w obszarze rowu tektonicznego w miejscowości Kocianów pozwoliły na wstępne opracowanie uwarunkowań geologicznych (petrograficznych, tektonicznych i hydrogeologicznych) stwierdzonej strefowości anomalnych stężeń radonu w Nałęczowie i w jego najbliższej okolicy.

2. Metodyka badań

Pomiary stężenia radonu w powietrzu wykonano metodą pasywną za pomocą dozymetrów śladowych CR-39 w okresie jesieni i zimy 2009/2010 roku. Pomiary stężenia radonu metodą aktywną wykonano za pomocą miernika Alpha GUARD PQ 2000 PRO (Laboratorium Ekspertyz Radiometrycznych Instytutu Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie) w listopadzie 2011 roku. Badania radonowe przeprowadzono powyżej poziomu wód podziemnych na głębokościach od 1 m do 5 m poniżej poziomu terenu (piwnice, studnie, podziemne wyrobiska górnicze).

W Uzdrowisku Nałęczów detektory umieszczono powyżej poziomu wodonośnego, w rurach osłonowych ujęcia Celińskiego (A) i ujęcia Barbara (B) (lecznicza woda żelazista) oraz ujęcia Miłość (C) (woda pitna, wodorowęglanowa). Dodatkowo oznaczono zawartość radonu w wodzie na wypływie z ujęcia Miłość.

Dolinę Bystrej opomiarowano w strefie przykrawędziowej, na południe od uzdrowiska do ujścia rzeki Czerki, w rejonie miejscowości Gaj Nowy, gm. Wojciechów. Dozymetry umieszczono w komorze wyrobiska skał paleogenu (Gazda i Gazda, 2005), w piwnicach domów mieszkalnych oraz w studniach powyżej poziomu wodonośnego. Dodatkowo w dwóch lokalizacjach wykonano pomiary stężenia radonu w powietrzu glebowym oraz pomiary zawartości radonu w wodzie.

Trzeci poligon pomiarowy założono w miejscowości Kocianów, gm. Poniatowa, w strefie odpreparowanego przez kopalnię piasku rowu tektonicznego utworzonego w skałach paleogenu (Gazda i Szydeł, 2002; Harasimiuk i in., 2007). Detektory umieszczono w piwnicach obiektów gospodarskich zlokalizowanych w osi rowu tektonicznego wypełnionego

30 metrową warstwą piasków, a także na skrzydle zawieszonym o płytko występujących skałach paleogenu.

3. Wyniki badań i dyskusja

W Uzdrowisku Nałęczów wykorzystywane są lecznicze wody żelaziste ujmowane w samowypływie (ujęcie Żelaziste-Celińskiego) i w odwiercie (ujęcie Barbara). Wykorzystywane są także zwykłe bezżelaziste wody o podwyższonej mineralizacji ujmowane na samowypływie w ujęciu Miłość (Dybkowski i Zawiślak, 2012). Są to wody tego samego poziomu wodonośnego, które występują w uszczelinowionym górotworze kredowo-paleogeńskim. Ujęcia wymienionych wód rozdzielone są doliną rzeki Bochotniczanka, prawobrzeżnego dopływu Bystrej. Ten sam poziom piezometryczny, ale różny chemizm wód w ujęciach pozostających w bliskim sąsiedztwie wynika z odmiennych stref ich zasilania. Chemizm, a w szczególności zawartość żelaza w wodach jest efektem różnic tła geochemicznego strefy aeracji w rejonach zasilania ujęć. Wody żelaziste napływają z rejonów o grubych (ponad 30 m) pokrywach osadów plejstoceńskich (lessy, piaski i żwiry oraz gliny zwałowe). Wody zwykłe napływają z rejonów występowania jedynie pokryw lessowych lub wychodni skał paleogeńskich i kredowych (Knyszyński, 2000). W tym kontekście szczególnie ciekawie wyglądają wyniki pomiarów zawartości radonu w wodzie w ujęciach naturalnych źródeł (punkt pomiarowy C w Tabeli 1).

Tabela 1. Radon w rejonie Uzdrowiska Nałęczów.
Table 1. Radon in Heath Resort Naleczow.

Punkt pomiarowy		Stężenie radonu w powietrzu [Bq/m^3]	Zawartość radonu w wodzie [Bq/dcm^3]
A	ujęcie Żelaziste-Celińskiego	60	no
B	ujęcie Barbara	1250	no
C	ujęcie Miłość	2190	4,5

no – nie oznaczano

Rozpatrywane źródła dokumentują występowanie stref uszczelinowionego tektonicznie górotworu. Strefy te zapewniają zbliżone warunki filtracji wody (czas przepływu), w tym podobne warunki dla transportu radonu. Ujęcie Barbara (punkt B) jest otworem wiertniczym, który stwarza własny

model migracji radonu, co na obecnym etapie badań nie upoważnia do dokonywania porównań. Stężenie radonu w powietrzu nad zwierciadłem źródła żelazistego (punkt A) stanowi jedynie niecałe 3% stężenia radonu w powietrzu nad ujęciem wody zwykłej (punkt C). Zdecydowanie wyższe stężenia radonu w powietrzu nad poziomem naturalnych bezżelazistych wód Uzdrowiska Nałęczów pozwalają doszukiwać się występowania radu i korzystniejszych warunków emanacji radonu raczej w skałach paleogeńsko-kredowych - w strefie aktywnej wymiany wód sięgającej maksymalnie do głębokości 120–150 m, niż w infiltrowanych przez wody opadowe osadach plejstoceńskich (Knyszyński, 2000). Nie rozstrzygniętą, choć nie dającą się wykluczyć na tym etapie badań pozostaje kwestia współzależności pomiędzy zawartościami radonu i żelaza w wodzie, która może wynikać z hydrodynamiki lub hydrogeochemii. Z reguły występuje spadek zawartości radonu wraz ze wzrostem mineralizacji wody. Zawartość radonu w wodzie w źródle Miłość (Punkt C) na poziomie 4,5 Bq/dcm^3 klasyfikuje ją jako ubogą w radon (Przylibski, 2005). W rejonie doliny Bystrej wykonano pomiary stężenia radonu w powietrzu, w wodziei powietrzu glebowym wzdłuż jej strefy krawędziowej.

Tabela 2. Radon w rejonie doliny Bystrej.
Table 2. Radon in Bystra river valley.

Punkt pomiarowy		Stężenie radonu w powietrzu [Bq/m^3]	Zawartość radonu w wodzie [Bq/dcm^3]	Stężenie radonu w powietrzu glebowym [Bq/m^3]
A	Charz	110	no	
B	Wyrobisko komorowe (grota)	3250–3820	no	13730
C	Słowicza (1)	2987–4535	8,1–11,7	20260
D	Słowicza (2)	59	no	no
E	Nowy Gaj (1)	120	no	no
F	Nowy Gaj (2)	190	no	no
G	Nowy Gaj (3)	42	4,5	no
H	Nowy Gaj (4)	70	no	no
I	Nowy Gaj (5)	130	no	no

no – nie oznaczano

Anomalnie wysokie stężenia radonu udokumentowano w rejonie ostro zarysowanej, krawędziowej, prawobrzeżnej doliny Bystrej (Tabela

2) oraz w obrębie górniczego wyrobiska komorowego i obiektów (piwnica, studnia) przy ulicy Słowiczej (1). Wyniki te szerzej omówiono w pracy Gazda i in. (2012).

W przeprowadzonym monitoringu radonowym pasywnymi detektorami śladowymi uzyskano wyniki stężeń radonu w zakresie od 42 do 4535 Bq/m^3. Rezultaty uzyskane w niektórych piwnicach, studniach, jak i w wyrobisku górniczym znacznie przewyższają średnie stężenia radonu zmierzone w piwnicach w innych rejonach Lubelszczyzny (Kozak i in., 2012; Połednik, 2013). Górne ich wartości przewyższały anomalnie wysokie stężenia radonu (do 3000 Bq/m^3) w powietrzu piwnic niektórych rejonów południowo-zachodniej Polski, które uznawane są za tereny znaczącego zagrożenia radonowego (Brunarski, 1998).

Wyniki dotychczas przeprowadzonych pomiarów stężenia radonu w powietrzu należą do dwóch wyraźnie rozróżnialnych grup. Pierwsza zawiera stężenia w zakresie 42–190 Bq/m^3, które uznano za poziom tła. W drugiej grupie stężenia radonu mają wartości powyżej 1130 Bq/m^3 (maksymalnie do 14 110 Bq/m^3) i te przyjęto za anomalnie podwyższone. Wodę w studni przy ul. Słowiczej (1) można już uznać za niskoradonową (Przylibski, 2005). W wodzie samowypływu w Nowym Gaju (punkt G) zmierzono zawartość radonu w ilości 4,5 Bq/m^3. Jest to woda bardzo silnie żelazista. Budowa geologiczna - rodzaj skał i układ warstw są bardzo zbliżone w prawobrzeżnej (punkty B–F) i lewobrzeżnej (punkty A oraz G–I) strefie krawędziowej Bystrej. Wyjątkiem jest punktu D, który lokalizowany jest w obrębie aluwiów plejstoceńskich i holoceńskich głęboko wypełniających dolinę Bystrej. Od powierzchni do głębokości ok. 2–3 m są to pyły i gliny lessopodobne oraz piaski plejstoceńskie, a poniżej - do głębokości kilkudziesięciu metrów są to gezy paleogenu. Pomiary stężenia radonu w piwnicach i studniach wykonywane były praktycznie z poziomu skał paleogenu, analogicznie jak w komorze (grocie) poeksploatacyjnej. W takiej sytuacji źródło emanacji radonu, który rejestrowano we wszystkich punktach pomiarowych powinno się znajdować w górotworze paleogeńskim lub w leżących niżej skałach kredowych, a mierzone stężenie radonu jest tylko zależne od swobody jego transportu (ekshalacji). Transport ten jest ułatwiony w strefach spękanych i uszczelinowionych stref tektonicznych. Strefowość uzyskanych wyników w ogólnych zarysach odpowiada obrazowi tektonicznemu rozpatrywanego obszaru (Knyszyński, 2000). W rejonie

stwierdzonych anomalnych stężeń radonu (punkty B i C) przecinają się trzy kierunki nieciągłości i spękań tektonicznych.

Zależność poziomu stężeń radonu od tektoniki dobrze dokumentują pomiary wykonane w Kocianowie (Tabela 3), gdzie w kopalni piasku odsłonięte są struktury tektoniczne znajdujące odzwierciedlenie w obrazie tektonicznym regionu (Harasimiuk i in., 2007).

Tabela 3. Radon w rejonie rowu tektonicznego Kocianów.
Table 3. Radon in rift fault Kocianow.

	Punkt pomiarowy	Stężenie radonu w powietrzu [Bq/m^3]	Zawartość radonu w wodzie [Bq/dcm^3]
A	Piwnica w osi rowu	2460	no
B	Piwnica na skrzydle zawieszonym	1130	no

no – nie oznaczano

Stężenie radonu zmierzone w punkcie A zlokalizowanym w osi rowu tektonicznego było ponad dwukrotnie wyższe niż w punkcie B, który znajdował się na skrzydle poza strefą rozluźnień ułatwiających transport tego gazu.

Pomiary wykonane metodą aktywną w trybie FLOW (0,3 dcm^3/min) w otwartych szczelinach skalnych dały wyniki w zakresie od 590 do 14 110 Bq/m^3. Relatywnie duży rozrzut uzyskanych rezultatów może być efektem niestałej drożności uprzywilejowanych dróg (spękań, szczelin) migracji radonu oraz zmiennej dynamiki mieszania gazów środowiska gruntowego z powietrzem atmosferycznym.

4. Wnioski

Na obecnym etapie badań można powiązać strefy podwyższonych stężeń radonu ze strefami rozluźnień tektonicznych skał paleogenu. Miąższość paleogenu w okolicach Nałęczowa wynosi 30–70 m. Skały te są cienko- lub gruboławicowe z licznymi spękaniami ciosowymi i szczelinami. Ułożone są poziomo lub prawie poziomo. Spękania ciosowe są efektem tektoniki alpejskiej oraz neotektoniki plejstoceńskiej i holoceńskiej. Skały paleogenu, wykształcone jako gezy z wkładkami twardych wapieni i miękkich

margli, pozbawione są minerałów urano- i toronośnych, a także minerałów zawierających podwyższone ilości potasu (np. skaleni). Najbardziej prawdopodobnym źródłem radonu ^{222}Rn jest rad pochodzący z rozpadu uranu zawartego w piaskach glaukonitowych z fosforytami mastrychtu górnego. W rozpatrywanych okolicach Nałęczowa stanowią one strop granicy mezozoiku i kenozoiku (paleogenu). Granica ta jest stwierdzana w istniejących otworach studziennych. Między innymi jest udokumentowana w ujęciu wody „Nałęczowianka". Transport radonu do poziomu terenu i piwnic obiektów budowlanych mobilizuje i kierunkuje lokalna tektonika i spękania górotworu oraz przepływy wód w ich obrębie. Ciekawym zjawiskiem jest duża różnica poziomu ekshalacji źródeł żelazistych i wód normalnie zmineralizowanych, pozostających w podobnych warunkach hydrodynamicznych. Określenie współzależności pomiędzy zawartością jonów żelaza i zawartością radonu w wodzie wymaga dalszych szczegółowych badań, szczególnie, że problem ten nie był dotychczas rozpatrywany, pomimo udokumentowanego wpływu mineralizacji ogólnej na zawartość radonu w wodzie. Niemniej istotnym zagadnieniem jest stwierdzenie występowania stężeń radonu na poziomie przekraczającym uznane wartości dopuszczalne w obiektach stałego pobytu (Dyrektywa Europejska 2013/59/EUROATOM rekomenduje poziom referencyjny dla średniorocznego stężenia radonu w pomieszczeniach 300 Bq/m^3) Nałęczowa i okolic. Nie bez uzasadnionych racji jest także podjęcie powtórnie, po 100 latach badań nad możliwością balneologicznego wykorzystania radonu w Uzdrowisku Nałęczów, włączenia go do procedur (inhalacji) realizowanych tu kuracji.

Literatura

1. Atlas radiologiczny Polski. (2012). Biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa.
2. Bilska, I., Połednik, B., Dudzińska, M.R. (2012). *Parametry powietrza wewnętrznego, a stężenie radonu w klimatyzowanym pomieszczeniu dydaktycznym*. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, 99, 79-88.
3. Brunarski, L. (1998). *Metody i warunki wykonywania pomiarów stężenia radonu w powietrzu w pomieszczeniach budynków przeznaczonych na stały pobyt ludzi*. Warszawa: Instytut Techniki Budowlanej.
4. Dybkowski, K. i Zawiślak, J. (2012). Wody żelaziste i zwykłe na terenie Uzdrowiska Nałęczów. *Inżynieria ekologiczna, 30,* 48-59.

5. Gazda, L. i Gazda, B. (2005). *Górnictwo skalne Nałęczowa.* Materiały konferencyjne, Historia i współczesność górnictwa na terenie Lubelszczyzny. Kazimierz Dolny, 37-43.
6. Gazda, L., Kozak, K., Polednik, B. (2012). *Morphogenesis of lublinite in indoor environment.* Healthy Building Conference, Brisbane, Australia, 8D.9.
7. Gazda, L. i Szydeł, R. (2002). *O potrzebie zmian metodyki poszukiwania złóż kruszyw naturalnych na Wyżynie Lubelskiej*. Aktualia i Perspektywy Gospodarki Surowcami Mineralnymi. PAN IGSMiE nr 56.
8. Harasimiuk, M., Huber, M., Kołodyńska-Gawrysiuk, R., Warowna, J., Jezierski, W., Gajek, G. (2007). *Tektoniczny rów wypełniony osadami plejstoceńskimi w Kocianowie*. In. red. M. Harasimiuk i in.Budowa geologiczna regionu lubelskiego i problemy ochrony litosfery,235-244.
9. Knyszyński, F. (2000) *Mapa Hydrogeologiczna Polski w skali 1:50000*, arkusz Nałęczów wraz z objaśnieniami. Warszawa: MŚ.
10. Komosa, A. (2005). *Badania stężeń radonu w okolicach Lublina, doświadczenia Zakładu Radiochemii w tej dziedzinie*. Materiały konferencyjne: II Ogólnopolska Konferencja Radon w środowisku. Kraków, 12-13.
11. Kozak, K., Dudzińska, M.R., Mazur,J., Polednik, B., Grządziel, D. (2012). *Radon exposures in premises in the Lublin region, eastern Poland*. Healthy Building Conference, Brisbane, Australia, 2B.10.
12. Orgelbrand, S. (1909). *Rezultat badań źródeł nałęczowskich w kierunku radjoczynności.* In. red. Z. Kożuchowski. 1925. Z dziejów dawnego i współczesnego Nałęczowa, 96-97.
13. Przylibski, T.A. (2005). *Wody radonowe Sudetów: Przyrodnicze, radiologiczne oraz balneologiczne i górnicze aspekty ich występowania*. In. Materiały konferencyjne: II Ogólnopolska Konferencja Radon w środowisku, Kraków, 48-49.
14. Połednik, B. (2013). *Zanieczyszczenia a jakość powietrza wewnętrznego w wybranych pomieszczeniach*. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska, Lublin: PAN, vol. 116.
15. Polednik, B., Dudzinska, M.R., Kozak, K., Mazur, J., Gazda, L. (2012). *The impact of the indoor air parameters on the dynamics of radon and its decay products concentration changes*. Healthy Building Conference, Brisbane, Australia, 2B.8.

Zone-related variability of radon exhalations in Nałęczów region

Abstract

The studies on the radioactivity of waters in health resorts around the world have been conducted for over a hundred years. At first, they were strictly connected with the use of radioactive radon ^{222}Rn for the purpose of treating patients. In Health Resort Nałęczów, the first studies on the content of radon in water were carried out in 1909. Encouraged by promising results, an attempt was made to expand the treatment possibilities/potential of this resort. Balneological treatment procedures were devised; however, they were not implemented in practice. In the following years, no research on the radioactivity of waters in Nałęczów was conducted. In 2005, pilot measurements of radon exhalations were carried out in the vicinity of Lublin. Their results showed no significant concentrations of radon in the air.

The paper presents the results of radon studies performed in the years 2009-2011 in the water intake area of the resort and its proximity. The measurements of radon exhalations and its content in water were conducted. The former were carried out using the CR-39 passive dosimeters at the underground level, above the aquifer. Measurements of radon concentrations in soil air and water were performed in selected locations. In the areas in which abnormally high radon exhalations were detected, additional measurements were made using active methods by means of an Alpha GUARD PQ 2000 PRO meter. The performed studies enabled to determine the background exhalation values as 42-190 Bq/m^3. According to the contemporary knowledge, these values correspond to the concentrations detected in other regions of Lubelskie Voivodeship and the strip of Polish low- and highlands. In the water intake area of the resort, as well as selected parts of Bystra river valley and the Kocianow rift fault, the radon concentrations of 1130-4535 Bq/m^3 were detected. Such high concentrations should be considered abnormally high, and have not been previously noted in the Lubelskie Voivodeship. These concentrations are comparable to the ones in Sudety mountains and certain parts of Carpathian Mountains. Radon exhalations in the underground mining excavation measured with active method in open crevices and cracks of paleogene rocks reached the value as high as 14110 Bq/m^3. Locally, water in the zones of elevated radon exhalation levels (except for the resort) can be considered as radon-poor. Zone-related variability of radon exhalations connected with the local tectonic, lithological, and hydrogeochemical conditions of rock mass in this part of Lublin Upland, was determined in the paper. Most probably, the source of radon constitutes

glauconite layers with phosphorites from the borderline of Cretaceous and Paleogene. The transportation of radon to the ground level and building cellars is induced and directed by the local tectonics, cracks in rock mass and the flow of water within. Significant difference in the ^{222}Rn-saturation level of iron springs and normally-mineralized waters in similar hydrodynamic conditions, is an interesting phenomenon. Determining a possible influence of ferric ions on the emanation coefficient requires further research, especially as this issue has not been previously investigated. Another important problem is the detection of radon concentrations (over 200 Bq/m^3) in the existing and designed objects in Nałęczów and its vicinity. Repeating the research on the prospective balneological use of radon in Health Resort Nałęczów – which was conducted a hundred years ago – seems justified as well.

Słowa kluczowe:
Radon; Ekshalacje radonowe; Rów tektoniczny; Uzdrowisko

Keywords:
Radon; Radon exhalations; Rift fault; Resort

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 838–849

Wpływ ścieków oczyszczonych odprowadzanych z Zakładu Przemysłu Mięsnego na jakość wody rzeki Szkwa

Józefa Wiater, Mariusz Rynkiewicz
Politechnika Białostocka

1. Wstęp

Na ilość i jakość ścieków z przetwórstwa żywności znaczny wpływ ma: branża, technologia i sezonowość produkcji, a także ilość zużytej wody. Wśród ścieków przemysłu spożywczego duży problem stanowią ścieki pochodzące m. in. z przedsiębiorstw przemysłu mięsnego, ponieważ powstają one na różnych etapach procesów technologicznych. W przemyśle spożywczym wg Nawirskiej i Szymańskiego (2002) woda zużywana jest głównie na cele:

- technologiczne (surowiec chemiczny do otrzymania różnych produktów),
- energetyczne (nośnik ciepła w procesie ogrzewania i chłodzenia),
- gospodarcze, sanitarne i higieniczne (czynnik myjący, czyszczący),
- przeciwpożarowe

Gospodarka wodno-ściekowa w zakładach przemysłu mięsnego różni się w znaczny sposób od gospodarki komunalnej w miastach czy innych gałęziach przemysłu. W danym zakładzie powinna być dostosowana do specyfiki i kierunku produkcji. Istnieją następujące modele gospodarki wodno-ściekowej:

- przepływowy (otwarty), w którym całe zapotrzebowanie na wodę pokrywane jest z ujęcia lub wodociągu, woda zużywana jest do celów produkcyjnych a następnie, jako ściek opuszcza zakład,

- szeregowy, w którym woda wykorzystywana jest w następujących po sobie działach zakładu, a ścieki, których nie można powtórnie wykorzystać są odprowadzane z zakładu,
- obiegowy (zamknięty), w którym ta sama woda znajdująca się w obiegu, jest stale wykorzystywana, a woda świeża z ujęcia pokrywa jedynie straty,
- kombinowany (mieszany), w którym działy lub urządzenia zaopatrywane są w wodę za pomocą różnych systemów.

Przedstawione modele realizowane są poprzez odpowiednie systemy wodno-ściekowe, składające się z urządzeń i przewodów doprowadzających wodę oraz układu odprowadzającego ścieki [Nawirska i Szymański 2002, Malińska 2005].

Racjonalne prowadzenie gospodarki ściekowej w zakładach przetwórstwa mięsnego na pierwszym miejscu powinno objąć minimalizację zużycia wody i minimalizację produkcji odpadów przedostających się do ścieków [Kubicki i Niewiadomska 1999, Tomczak-Wandzel i in. 2004].Może to zapoczątkować w zakładach przemysłu spożywczego poprawę oraz zwiększenie efektów ekonomicznych, a także również w ogromnym stopniu poprawić wizerunek przedsiębiorstwa, który stosuje technologie i wytwarza produkty przyjazne środowisku naturalnemu [Tomczak-Wendzel i in. 2004, Malińska 2005].

Celem pracy była analiza wpływu ścieków oczyszczonych odprowadzanych z zakładu przemysłu mięsnego do kanału Kaczor,a następnie do rzeki Szkwa i wpływ na jakość wody tego cieku i rzeki. Prowadzone badania dotyczyły sprawdzenie stopnia samooczyszczania ścieków na odcinku zakładu do rzeki.

2.Metodyka badań

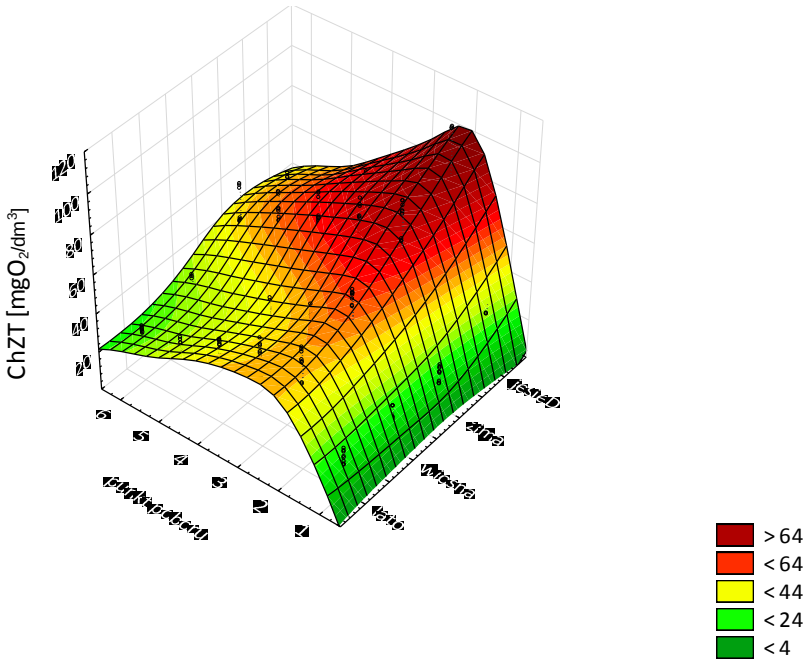
W celu określenia wahań składu fizyczno-chemicznego i stopnia samooczyszczania wody w rowie melioracyjnym i kanale melioracyjnym próbki pobierano w sześciu punktach. Punktem pierwszym był rów melioracji podstawowej kanał Kaczor 200m przed połączeniem z rowem melioracji szczegółowej i stanowił punkt odniesienia dla pozostałych punktów. W punkcie drugim znajduje się wylot ścieków z ZPM „JBB" do rowu melioracji szczegółowej. Punkt trzeci to wlot rowu melioracji szczegółowej do kanału Kaczor. Dwa następne punkty wyznaczono

w pobliżu dróg gminnych. Ostatni szósty punkt wyznaczono przy ujściu kanału Kaczor do rzeki Szkwy. Wszystkie punkty otoczone były łąkami lub pastwiskami.

Badania wykonano w trzech powtórzeniach dla każdej próbki. Następnie wyniki pogrupowano na pory roku i podano jako średnie kwartalne. Otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej z wykorzystaniem programu *STATISTICA 10* (StarSoft, Inc, 2011). Różnice oceniono przy użyciu testu Tukeya na poziomie istotności α=0,05; wykorzystując pakiet ANOVA.

2. Omówienie wyników badań i dyskusja

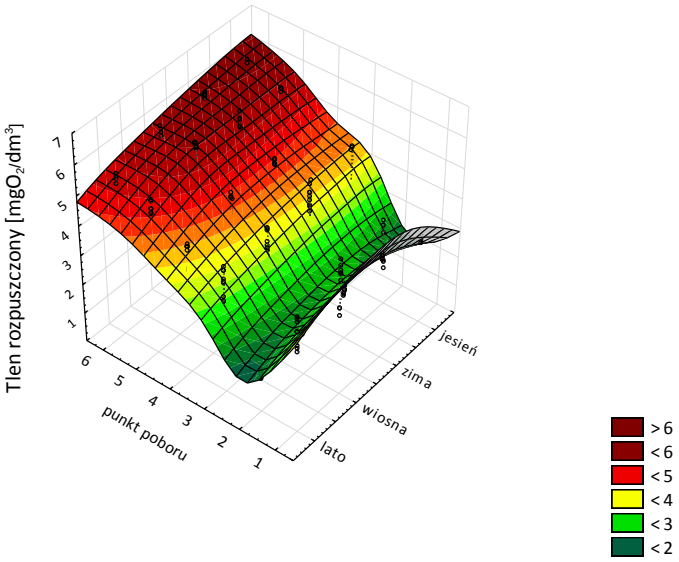
Skład wód powierzchniowych jest funkcją wielu parametrów, których udział charakteryzuje się dużą zmiennością w czasie i przestrzeni oraz różnorodnością substancji w nich występujących. Kurek (2004), Królak i in.(2011) na podstawie badań twierdzą, że na wysokość wartości ChZT w wodach rzek wpływała nieuporządkowana gospodarka ściekowa w ich zlewniach, Najwyższe wartości ChZT na poziomie 73,36 mgO_2/dm^3 zarejestrowano dla prób z drugiego punktu poboru tj. wylotu ścieków z ZMP „JBB". Wartość ChZT była zdecydowanie niższa w pierwszym punkcie kontrolnym tj. w rowie melioracji podstawowej, przed wylotem rowu melioracji szczegółowej i wynosiła 19,05 mgO_2/dm^3. ChZT dla wody z pozostałych punktów kontroli pomiarowej (3-6) wskazuje na jego obniżenie w miarę wzrostu odległości od punktu w którym następował zrzut ścieków oczyszczonych z zakładu , w stronę ujścia kanału Kaczor do rzeki. Wartość tego wskaźnika w wodzie punktu szóstego uległa obniżeniu o połowę w stosunku do wody z punktu drugiego. Proces samooczyszczania zanieczyszczeń wód następował zarówno w rowie melioracji szczegółowej jak i podstawowej w Kanale Kaczor. Wartość ChZT zależała również od pory roku, przy czym niższe wartości zanotowano w sezonie wiosna–lato (36,14 – 38,82 mgO_2/dm^3), a znacznie wyższe w sezonie jesień – zima (59,54 – 63,77 mgO_2/dm^3). Analiza statystyczna potwierdziła, że różnice w ChZT w sezonie wiosennym i letnim nie były statystycznie istotne, podobny rezultat otrzymano dla wartości zmierzonych w sezonie jesiennym i zimowym. jesiennym i zimowym.



Rys. 1. Zmiana ChZT [mgO_2/dm^3] w zależności od punktu poboru prób i pory roku
Fig. 1. COD changes [mgO_2/dm^3] depending on the sampling point and seasons

Drugim ważnym wskaźnikiem tlenowym jest stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie. Tlen decyduje m.in. o procesach chemicznych i biochemicznych, rozkładzie podczas oczyszczania ścieków oraz warunkach życia wodnych organizmów żywych. Najniższe średnie roczne stężenie tlenu było w drugim punkcie i wynosiło 1,48 mgO_2/dm^3, natomiast najwyższe w punktach 5 i 6 odpowiednio 5,37 i 5,43 mgO_2/dm^3 (rys.2). Analiza statystyczna z wykorzystaniem testu Tukeya potwierdziła, że uzyskane wartości stężenia tlenu rozpuszczonego różniły się istotnie dla kontrolowanych punktów poboru, przy czym nie stwierdzono różnic istotnych dla wody z punktów 5 i 6 . Badania wykazały, że stężenie tlenu w wodzie badanego cieku było niższe w sezonie letnim, nieco wyższe wartości odnotowano w sezonie wiosennym, jesiennym i zimowym. Prawidłowość ta powodowana jest tym, że w wyższej temperaturze zmniejsza się rozpuszczalność tlenu (Siemieniuk 2009, Szczykowska i Siemieniuk 2009).Poza tym, zwiększa się szybkość procesów biochemicznych, które zużywają tlen. Stężenie tlenu uległo zmia-

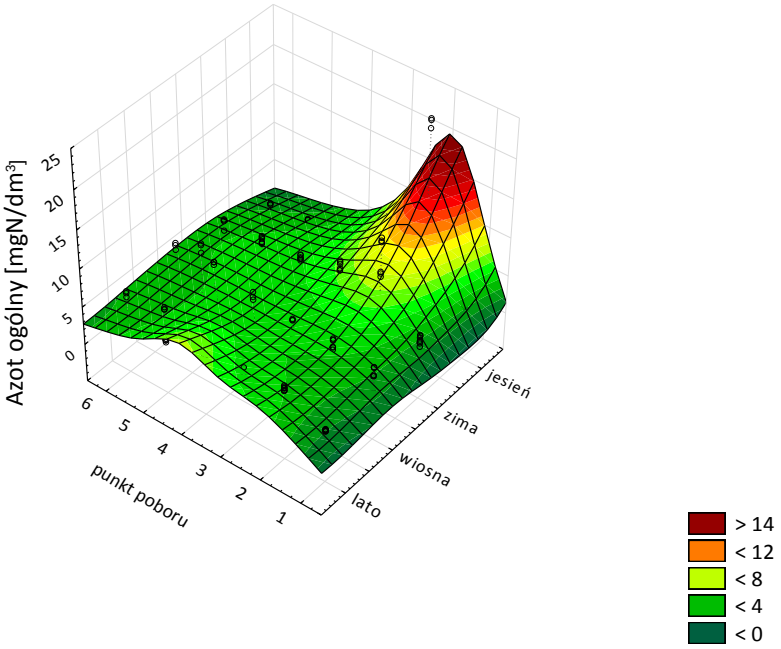
nom w zależności od pory roku, ale zmiany te nie były statystycznie potwierdzone.



Rys. 2. Zmiana stężenia tlenu rozpuszczonego [mgO_2/dm^3] w zależności od punktu poboru prób i pory roku
Fig. 2. Dissolved oxygene changes [mgO_2/dm^3] depending on the sampling point and seasons

Stężenia substancji biogennych (azotu i fosforu) przedstawiono na rysunkach 3 i 4. Najniższe średnioroczne stężenie azotu zarejestrowano w punkcie pierwszym, przed zrzutem ścieków z ZPM „JBB" (2,61 mg N_2/dm^3). Najwyższe stężenie azotu ogółem było w wodzie pobranej w punkcie zrzutu ścieków (7,48 mgN_2/dm^3), po czym wraz z przemieszczaniem się wód cieku i oddalaniem od ZPM, stężenie azotu zmniejszało się i w punkcie 6 osiągnęło wartość 3,59 mg N/dm^3, co świadczy o procesie pobierania form azotu przez rośliny i zmniejszaniu jego stężenia w wodzie (Kiryluk i Wiater 2004). Analiza statystyczna stężenia azotu ogółem w wodach analizowanego cieku, nie wykazała istotnych różnic w punktach poboru 3 a 4 oraz 5 a 6. Natomiast duże wahania wartości omawianego parametru w danym sezonie, spowodowały, że różnice te również nie były istotne dla kolejnych pór roku. Stężenie azotu ogólnego w wodzie pobranej w jesieni było najwyższe wśród analizowanych i wynosiło 6,67 mg N/dm^3, a wiosną było najniższe i wynosiło 3,8mg N/ dm^3. Zwiększone stę-

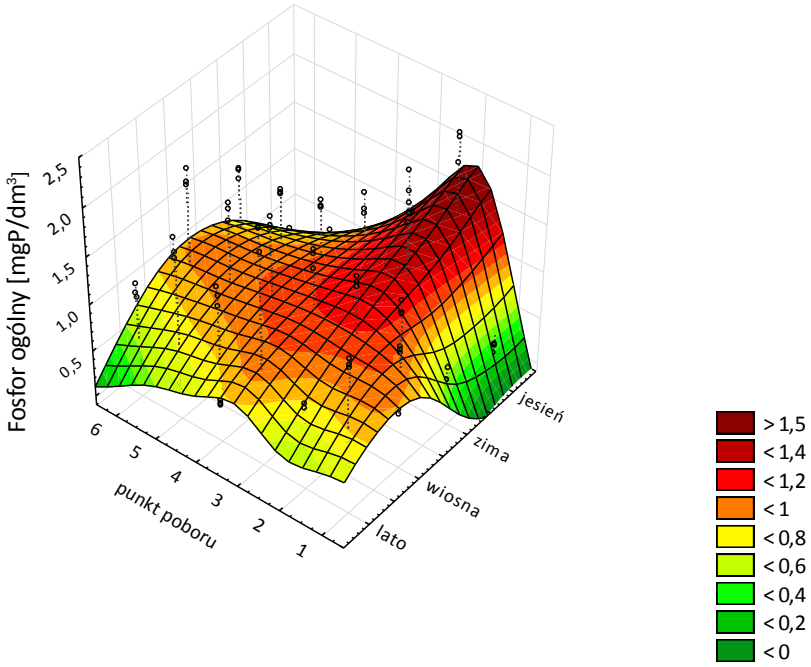
żenie tego biogenu mogła wynikać nie tylko z naturalnych procesów zachodzących w glebach, ale również działalności człowieka oraz wielkości opadów atmosferycznych [Rauba M. 2009]. Jesienią mamy do czynienia z ubytkami masy zielonej, co niejako również przekłada się na wysokie stężenie azotu ogółem w wodach, ponieważ występuje jego zmniejszone pobieranie przez rośliny. Rafałowska [2008] twierdzi, że na obszarach wiejskich głównym źródłem azotanów w wodzie jest działalność rolnicza. Niewykorzystane przez rośliny składniki nawozowe, a szczególnie azot, mogą przenikać do wód podziemnych i powierzchniowych, powodując ich zanieczyszczenie.



Rys. 3. Zmiana azotu ogólnego [mgN/dm^3] w zależności od punktu poboru prób i pory roku

Rys. 3. Total nitrogen changes [mgN/dm^3] depending on the sampling point and seasons

W badanej wodzie stężenie fosforu nie podlegało znaczącym wahaniom sezonowym i wynosiło od 0,75 do 1,02 mg/dm^3. Najwyższym stężeniem fosforu (1,19 i 1,10 mgP/dm^3) charakteryzowały się próbki wody pobrane przy wylocie ścieków z zakładu (punkt 2) oraz wlocie rowu melioracji szczegółowej do kanału Kaczor (punkt 3). Zatem źródłem fosforu w wodzie w dużej mierze były ścieki oczyszczone. Najniższe wartości (0,72 i 0,73 mgP/dm^3) zarejestrowano w rowie melioracji podstawowej, przed zrzutem ścieków (punkt 1) i w miejscu ujścia kanału do rzeki Szkwy (punkt 6).



Rys. 4. Zmiana fosforu ogólnego [mgP/dm^3] w zależności od punktu poboru prób i pory roku.

Fig. 4. Total phosphorus changes [mgP/dm^3] depending on the sampling point and seasons

Oprócz ścieków oczyszczonych źródłem fosforu dla wody w badanych ciekach są także odchody zwierząt wypasanych w ich pobliżu (Sapek 1996, Oenema i Roest 1998, Mainstone i Parr 2002).Wysokie stężenie fosforu wiosną, gdy brak jest pełnej wegetacji roślin jest typowe dla wód powierzchniowych. Innym wyjaśnieniem może być nawożenie fosforem, stosowane na wiosnę, zwykle przed wykonaniem uprawek przedsiewnych. Najniższe stężenie fosforu w badanych wodach było latem, co należy wiązać z poborem tego biogenu przez rośliny rosnące w rowie melioracji szczegółowej i podstawowej(Siemieniuk, Szczykowska 2007, Koster 2001). Zbyt wysoki ładunek związków fosforu doprowadzany przy ujściu kanału Kaczor, wpływa negatywnie na jakość wody rzeki Szkwy, co może przyczynić się do jej eutrofizacji. Wielu autorów podaje, że kumulacja substancji biogennych, a głównie fosforu w wodzie stwarza wiele zagrożeń, m.in. przyczynia się do jej eutrofizacji i szybkiego wzrostu trofii (Jorgensen, 2001, Carpenter 2008, Fraterrigo i Downing 2008, Jachniak 2013)

Ścieki zrzucane z ZPM „JBB" wpłynęły na wzrost wartości takich wskaźników jak: ChZT, azot ogólny, fosfor ogólny oraz zmniejszenie tlenu rozpuszczonego na odcinku od wylotu z zakładu do miejsca wlotu rowu melioracji szczegółowej do kanału Kaczor. Na podstawie wartości analizowanych wskaźników obserwowano oczyszczanie się wody na odcinku od ujścia kanału do rzeki Szkwy. Analizowane wody w oparciu o stężenie tlenu rozpuszczonego, azotu ogólnego do I klasy czystości. Jakość wody pogarsza wskaźnik ChZT oraz stężenie fosforu, przy czym obserwowano, że stężenie tego biogenu zmniejszyło się w lecie i jesienią w porównaniu z sezonami zimowym i wiosennym. Prawdopodobnie wpływ na zachodzący proces samooczyszczania miała temperatura wody i związane z tym duże pobieranie fosforu przez mikroorganizmy obecne w wodzie oraz rośliny w okresie wzmożonej wegetacji. Porastająca brzegi roślinność pobierała znaczne ilości związków azotu i fosforu, co przełożyło się na poprawę jakości wody w sezonie letnim. W okresie czerwca kanał, na całym odcinku, był również wykoszony i częściowo odmulony. Kiryluk [2013] twierdzi, że prace konserwacyjne prowadzone w rowach i kanałach melioracyjnych wpływają na różnorodność gatunkową flory tych specyficznych siedlisk oraz zmniejszenie stężenia biogenów w wodzie. Prawdopodobnie wykaszanie stworzyło dogodne warunki rozwoju dla gatunków niskich takich jak: *Ranunculus repens, Poaceae, Cyperaceae*, zaś na odcinku między punktem poboru 4 i 5

- *Phalaris arundinacea*. Miejscami wstępowały trawy średniowysokie takie jak *Glyceria fluitans* oraz zagnieżdżała się lokalnie *Typha latifolia*, co być może nie było bez znaczenia mając na uwadze poprawę jakości wody w kanale Kaczor. Kiryluk i Wiater [2004] oraz Zhon i wsp. (2005) stwierdzili, że ekosystemy łąkowe z wielogatunkowymi zbiorowiskami roślinnymi mogą pełnić istotną rolę w ochronie wód gruntowych i powierzchniowych na obszarach wiejskich. Ostrowska [2010] stwierdziła, że stężenia związków biogennych podlegają sezonowej zmienności na skutek wpływu zmiennych warunków hydrologicznych, sezonu wegetacyjnego i działalności antropogenicznej. Poziom stężenia fosforanów w wodzie rzek kształtuje gospodarka wodno-ściekowa zlewni. Wielkość stężenia azotanów jest uwarunkowana czynnikami naturalnymi (opady, okres wegetacji roślin). Niskie przepływy, retencyjność kanału cieku, stan rozwoju roślinności zwiększa możliwość wiązania tych substancji. Analizując zmienność stężenia biogenów w wodzie zaobserwowano, że ich najniższe stężenie występowało latem, kiedy rośliny intensywnie pobierają składniki pokarmowe, co zbieżne jest z wynikami innych autorów (Hajduk, Banasik 2008, Kiryluk, Wiater, 2002, Siemieniuk 2009, Szczykowska i Siemieniuk 2009).

3. Podsumowanie

Na podstawie uzyskanych wyników badań laboratoryjnych dotyczących wpływu ścieków oczyszczonych odprowadzanych z ZPM „JBB" w Łysych do kanału Kaczor, na jakość wody tego cieku, zaobserwowano, że wartość oraz stężenie poszczególnych parametrów jakościowych istotnie zależała od punku poboru prób oraz nieznacznie od pory roku. Nie odnotowano wyraźnego pogorszenia jakości wody na stanowiskach zlokalizowanych po zrzucie oczyszczonych ścieków z zakładu mięsnego. Analizy wykazały, że woda kanału Kaczor odpowiadała I klasie jakości, dla takich parametrów jak: tlen rozpuszczony, azot ogólny. Natomiast ze względu na wysokie wartości ChZT oraz podwyższone stężenie fosforu, należy zaliczyć ją do II klasy czystości. Obserwując zmienność parametrów w trakcie jednego roku stwierdzono, że stężenie wszystkich wskaźników zanieczyszczeń w oczyszczonych ściekach w poszczególnych miesiącach, nie przekroczyło dopuszczalnych wartości wymienionych w pozwoleniu wodno-prawnym dla tej oczyszczalni.

Literatura

1. Carpenter S.R. (2008). Phosphorus contro lis critical to mitigating eutrophication. *Proceedings of the National Academy of Science 105,*, 11039-11040
2. Fraterrigo J.M., Downing J.A., (2002). The influence of land use on lake nutrients varies with watershed transport capacity. *Ecosystems*, DOI:10,1007/s10021-008-9176-6.
3. Hajduk L., Banasik K., (2008). Zmienność i stężenia fosforu w górnej części zlewni rzeki Zagóżanki. *Przegląd naukowy Inżynieria i Kształtowanie Środowiska XVII, 4(45)*, 57-63.
4. Jachniak E., (2013). Związki biogenne a proces eutrofizacji wód Goczałkowickiego zbiornika wodnego. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich,* PAN,Oddział w Krakowie 3/III, 31-48
5. Jorgensen S.E., 2001. Water quality. The impact of eutrophication. *Lake and Reservoir 3,* 15-18
6. Kiryluk A. (2013). Wpływ robót konserwacyjnych na gatunki roślin w rowach melioracyjnych na pobagiennym obiekcie łąkowym. *Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska, 62*, 374–381
7. Kiryluk A., Wiater J. (2002). Monitoring wód gruntowych i powierzchniowych na zmeliorowanym i różnie użytkowanym obiekcie łąkarskim. *Rocz.AR Poznań 342 Melior. Inz. Środ. 23*, 193-199.
8. Kiryluk A., Wiater J. (2004). Stężenie składników pokarmowych w wodach odpływających z ekstensywnych ekosystemów łąkowych. *Woda-Środowisko-Obszary wiejskie. T.4 z.2a(11),* 445-453
9. Koster T. (2001).The productivity and nutrient cycle of natural grasslands. *Zesz.Probl. Post. Nauk Roln.z.48*, s. 265-274
10. Królak E., Korycińska M., Diadik K., Gudziku S. (2011). Czy lokalne oczyszczalnie ścieków wpływają na jakość wód w ich odbiornikach. *Ochrona środowiska i zasobów naturalnych, 48*, 343-352
11. Kubicki M. Niewiadomska U. (1999). Minimalizacja ilości ścieków i ich zanieczyszczenia w zakładach mięsnych. *Gospodarka Mięsna. 2(19)*, 44-50
12. Kurek Z. (2004). Jakość wód rzeki Biała na tle warunków sanitarnych środowiska wiejskiego. *Woda-Środowisko-Obszary wiejskie. T.4 z.2a* (11): 409-428
13. Mainstone C.P.,Parr W. (2002). *Phosphorus in rivers –Ecology and Management*. The science of the Total Environment 282-283,25-47.
14. Malińska K. (2005). *Problemy ochrony środowiska w przedsiębiorstwach przemysłu spożywczego*. www.srodowiskoazdrowie.pl/wpr/Aktualnosci/Czestochowa/Referaty/Malinska.pdf

15. Nawirska A. Szymański L. (2002). *Gospodarka wodno-ściekowa w zakładach przemysłu spożywczego.* Wrocław: Wydawnictwo Akademii Rolniczej we Wrocławiu
16. Oenema O., Roest C.W.J. (1998). Nitrogen and phosphorus losses from agriculture into Surface waters; the effect of policies and measures in the Netherlands. *Water Science and Technology* 37,19-30.
17. Ostrowska M. (2010). Zmienność stężenia biogenów w wodzie rzeki Mała Panew pod wpływem opadów atmosferycznych i przepływów w rzece. *Problemy Ekologii. 14 (3),* 139-143
18. Rafałowska M. (2008). Ocena zawartości azotanów w wodach powierzchniowych obszaru szczególnie zagrożonego zanieczyszczeniami ze źródeł rolniczych. *Proceedings of EC Opole. 2(2),* 473-478
19. Rauba M. (2009). Zawartość związków azotu i fosforu w wodach gruntowych zlewni użytkowanej rolniczo na przykładzie zlewni rzeki Śliny. *Ochrona środowiska i zasobów naturalnych,* 40, 505-512.
20. Sapek A. (1996). Udział rolnictwa w zanieczyszczeniu wody składnikami nawozowymi. *Zeszyty edukacyjne(1), IMUZ,* Falenty:9-34
21. Siemieniuk A. (2009). Variability of physicochemical parameters in selected retention reservoirs in Podlasie region. *Polish Journal of Environmental Studies, Series of Monographs. Vol.3,* 66-68.
22. Szczykowska J., Siemieniuk A. (2009). Analiza czynników determinujących jakość wód wybranych zbiorników małej retencji na Podlasiu. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych. Nr.40,* 483-490.
23. Tomczak-Wandzel R. Mędrzycka K., Matyskiewicz E. (2004). Podczyszczanie ścieków z zakładów mięsnych metodą filtracji przez złoża torfowo-kredowe. *Gospodarka Mięsna. 6,* 24-27
24. Zhon A., Tang H., Wang D. (2005). Phosphorus adsorption on natural sediments. Modeling and of and sediment composition. *Water Research 39,* 1245- 1254.

The impact of treated wastewater discharge from MPP on the quality of water in a collection reservoir on the Szkwa River

Abstract

The aim of the study was to analyze impact of treated wastewater discharged from the MPP on the receiver water quality, which constituted a drainage ditch. In addition, carried out studies were related to verification of water self-purification degree at the 15-km ditch section. The direct receiver of dis-

charged treated domestic and industrial wastewater, rinsing waters form water treatment plant, precipitation and snowmelt waters discharged from facility area is specific drainage ditch that flows into the channel, which is the primary drainage ditch.The final receiver of discharged sewage and water, along the route from outlet and further drainage ditches system, is the river Szkwa.

In order to determine fluctuations in water composition and its physico - chemical parameters as well as self-purification degree in drainage ditch and in drainage channel following indications were made: indicators of oxygen (COD, dissolved oxygen), nutrients (total nitrogen, total phosphorus). Samples were collected 3 times in a month, for 10 months period from November 2013 to August 2014. The monitoring of water from the receivers was implemented in six measuring points: one before inflow from sewage treatment facility, four points were deployed at ditch and canal, while the last point was located before the discharge to river.

The obtained results showed that wastewater discharged from MPP increased the values of COD, nitrogen, phosphorus and decreased dissolved oxygen concentration in water from the outlet of facility specific drainage to ditch inlet drainage canal. On the basis of these indicators, self- purification of water was observed in watercourse on the canal mouth to river Szkwa. Water at the mouth of the River, was qualified to the first class of purity on the basis of dissolved oxygen, total nitrogen, pH and temperature value. Water quality was deteriorated by COD and phosphorus concentration. The concentration of this nutrient comparing to winter and spring seasons was the lowest in summer. Self- purification process was probably impacted by water temperature and correlated with larger absorption of phosphorus by microorganisms present in water as well as by plants in increased vegetation period. Plants growing at the edges were accumulating large amount of nitrogen and phosphorus compounds which resulted in water quality improvement in summer season.

Słowa kluczowe:
oczyszczanie ścieków, przetwórstwo mięsa, związki biogenne, samooczyszczanie

Key words:
wastewater treatment, meat processing, nutrients, self-purification

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18.	Rok 2016	ISSN 1506-218X	850–860

Sposoby eliminacji odorów w procesie kompostowania

Monika Gałwa-Widera, Anna Kwarciak-Kozłowska
Politechnika Częstochowska

1. Wstęp

1.1. Odoraty powstające podczas kompostowania odpadów

Gospodarka odpadami komunalnymi jest jednym z głównych źródeł emisji wielu zanieczyszczeń, w tym substancji odorotwórczych do powietrza atmosferycznego. Do najważniejszych zanieczyszczeń odorotwórczych należą lotne związki organiczne (LZO). LZO charakteryzują się nie tylko uciążliwością zapachową, ale również toksycznością i znaczną szkodliwością dla środowiska. Ponadto wśród związków odorotwórczych znajduje się grupa związków nieorganicznych takich jak związki siarki czy azotu (Szklarczyk 1991).

Do powstawania związków zapachowych dochodzi na wszystkich etapach technologicznych unieszkodliwiania odpadów. W pierwszej kolejności generowane są odory z biomasy kierowanej do kompostowania, a unoszący się zapach jest charakterystyczny dla odpadów komunalnych. Po przygotowaniu masy kompostowej i umieszczeniu jej w odpowiednim, przygotowanym miejscu (pryzmy, reaktory, hale) rozpoczyna się proces kompostowania. W pierwszej fazie procesu emitowane są odory gnilne oraz odory będące efektem przemian tlenowo-beztlenowych. Jest to faza mezofilowa trwająca zazwyczaj kilka dni (Kwarciak-Kozłowska i Bańka 2014; Wierzbińska 2010). W fazie termofilnej, w której następuje szybki rozkład materii organicznej, dochodzi do powstawania substancji silnie wydzielających zapachy. Szczególnie intensywny zapach gazów odlotowych podczas kompostowania pojawia się, gdy temperatura procesu przekracza 60°C (Kwarciak-Kozłowska i Bańka 2014).

Poszczególne fazy ukierunkowanego już procesu wiążą się ze zmianami składu gazów, a co za tym idzie jakością i ilością odorantów w nich zawartych.

Stężenie odorów w gazie powstającym podczas kompostowania często przekracza 180 000 ou/m^3. Spośród szerokiej gamy odorogennych związków do najbardziej nieprzyjemnych należą amoniak (NH_3) oraz siarkowodór (H_2S). Emisja amoniaku podczas kompostowania organicznych frakcji odpadów komunalnych waha się od 18 do 150 g NH_3/Mg odpadów (Kwarciak-Kozłowska i Bańka 2014).

Wielkość emisji H_2S czy merkaptanów można stosunkowo łatwo ograniczyć przez odpowiednie prowadzenie procesu (napowietrzanie, przerzucanie pryzm). Nie ma natomiast możliwości zapobiegania powstawaniu kwasów organicznych czy aldehydów (Kwarciak i Bańka 2014).

1.2. Biofitracja – metoda dezodoryzacji

Do usuwania odorantów z gazów odlotowych stosuje się najczęściej metody absorpcyjne, adsorpcyjne kondensacyjne. Dobór techniki usuwania odorów zależy od wielu czynników, takich jak rodzaj źródła emisji czy właściwości emitowanych gazów i zawartych w nich zanieczyszczeń. Część z tych metod niesie za sobą niestety powstawanie wtórnych zanieczyszczeń, które również należy unieszkodliwić. Ciekawą alternatywą do metod fizycznych i chemicznych są procesy biologiczne, które są metodami praktycznie bezodpadowymi (Van Groenestijn i Kraaman 2005; Szklarczyk 1991). W metodach biologicznych zanieczyszczenia są absorbowane w fazie ciekłej, a następnie ulegają biodegradacji przez mikroorganizmy. Prowadzi to nie tylko do oczyszczenia gazu, ale także samoregeneracji sorbentu (van Groenestijn i Kraaman 2005).

Do substancji odorotwórczych należą przede wszystkim związki organiczne (alifatyczne, aromatyczne, aldehydy, ketony), a także siarkowodór i amoniak (Kapusta 2007). Wszystkie te substancje mogą być z powodzeniem usuwane z wykorzystaniem metod biologicznych. Szczególnie dobre efekty eliminacji drogą biofiltracji uzyskuje się do w stosunku do siarkowodoru. Biologiczne utleniania H_2S do siarki elementarnej przez wyspecjalizowaną grupę mikroorganizmów z rodziny *Thiobacillus* zachodzi wg reakcji:

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O \qquad (1)$$

Bakterie te wykorzystują ditlenek węgla z biogazu jako źródło węgla. Produktem przemian jest siarka elementarna oraz siarczany.

Aktualnie stosuje się różne typy biofiltrów pod względem konstrukcyjnym, jak i stosowanych w nich wypełnień, czy też dodatków i zabiegów mających wpływać na zwiększenie skuteczności oczyszczania gazów.

Ze względów technologicznych dla prawidłowej pracy biofiltra ważne są takie parametry, jak: czas kontaktu gazu ze złożem, obciążenie złoża, porowatość i powierzchnia właściwa, opory przepływu. Czas przebywania gazu w biofiltrze zależny jest od rodzaju zanieczyszczeń i ich rozpuszczalności w wodzie (Sówka 2011). Kolejnym, równie ważnym elementem jest odpowiedni dobór materiału filtracyjnego, który ma zapewniać dużą porowatość (np. torf: 90%, a kompost: 40-60%) i dużą powierzchnię właściwą oraz, ze względów ekonomicznych, jak najmniejsze opory przepływu (Szklarczyk 1991). Na wydajność procesu biofiltracji wpływają też warunki fizyko-chemiczne panujące w złożu. Maja one wpływ na kondycję i ilość mikroorganizmów odpowiedzialnych za proces oczyszczania gazów. Istotne jest zatem zapewnienie środowiska optymalnego dla ich rozwoju. Efekty oddziaływania danego czynnika mogą być różne w zależności od jego rodzaju i natężenia, a także od cech gatunkowych organizmu. Do najważniejszych czynników wpływających na wzrost, rozmnażanie, przeżywalność oraz aktywność metaboliczną mikroorganizmów należą: temperatura, stężenie jonów wodorowych, potencjał oksydoredukcyjny, zawartość wody w środowisku, dostępność pokarmu oraz szkodliwe substancje chemiczne. Temperatura ma bezpośredni wpływ na procesy życiowe drobnoustrojów. Optymalna temperatura wynosi 25-40oC. W różnym zakresie temperatur aktywność swoją wykazują różne mikroorganizmy, zatem należy brać pod uwagę jakość oczyszczanego gazu, rodzaj usuwanych związków i tak zoptymalizować temperaturę złoża by w danym przypadku mikroorganizmy wykazywały się największą skutecznością. W wyniku aktywności mikrobiologicznej mogą być wydzielane duże ilości ciepła, powodujące wzrost temperatury w złożu filtracyjnym. W zimie temperatura wewnątrz biofiltrów może być wyższa od temperatury otoczenia o 10-20°C (Burgess i in. 2001, Adamiak i in. 2012). Równie ważnym czynnikiem wpływającym nie tylko na żywotność organizmów, ale także absorpcję zanieczyszczeń z fazy gazowej jest wilgotność. Z tego względu gazy zanim trafią na złoże filtracyjne są wstępnie nawilżane (Adamiak i in.2012). Aktywność

życiowa mikroorganizmów jest silnie uzależniona od stężenia jonów wodorowych. Optymalnym jest odczyn neutralny, jednak podczas procesu biofiltracji gazów zawierających np. siarkowodór może dochodzić do zakwaszenia podłoża, co może wpływać na zmniejszenie aktywności bakterii (Adamiak in. 2012; Ulfig K., 2010).

W trakcie przepływu gazu przez warstwę materiału filtracyjnego dochodzi do rozprzestrzeniania zanieczyszczeń z fazy gazowej do aktywnej warstwy pokrytej biofilmem mikroorganizmów. W fazie ciekłej, w której znajdują się zarówno rozpuszczone zanieczyszczenia, mikroorganizmy, jak i enzymy, następuje rozkład zanieczyszczeń gazowych z wytworzeniem CO_2, H_2O i biomasy. Dzięki biomasie bogatej w substancje odżywcze dochodzi do rozwoju mikroorganizmów, które w konsekwencji „przetwarzają" większą ilość zanieczyszczeń. W mineralizowaniu zanieczyszczeń organicznych biorą udział przede wszystkim bakterie, a także promieniowce, grzyby i mikotroficzne glony, takie jak sinice. Rezultatem rozkładu biologicznego pochłoniętych w biowarstwie zanieczyszczeń jest samoregeneracja materiału filtracyjnego, na powierzchni którego znajduje się biofilm.

2. Metodyka prowadzonych badań pilotażowych

2.1. Charakterystyka procesu kompostowania

Badania miały charakter pilotażowy i prowadzono je w skali półtechnicznej. Skupiono się głównie na eliminacji odorów pochodzenia nieorganicznego (siarkowodoru i amoniaku) powstających podczas kompostowania odpadów komunalnych.

Sam proces kompostowania prowadzono w komercyjnej kompostowni działającej w systemie „MUT". Bioreaktor kontenerowy składał się z 5 modułów każdy o pojemności roboczej 25 m^3. Kontenery wypełniono w 75%. Bioreaktor kontenerowy był termoizolowany i możliwe było prowadzenie w nim sztucznego napowietrzania i zraszania mieszaniny kompostowej. Przebieg procesu monitorowano poprzez zestaw czujników tj. temperatury, tlenu, odczynu i wilgotności. Poziom aeracji wynosił 4 dm^3/min.

Proces kompostowania prowadzono przez 5 tygodni. Wszystkie jego parametry utrzymywano zgodnie z wymaganiami zawartymi w wytycznych dotyczących wymagań dla procesów kompostowania,

fermentacji i mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów Ministerstwa Środowiska (Dz. U. z 2013 r. poz. 21). W tabeli 2 zestawiono wartości parametrów procesowych.

Tabela 1. Parametry prowadzenia procesu kompostowania i biofiltracji
Table 1. Parameters of composting and biofiltration processes

Parametr	Wartość
pH mieszaniny kompostowej	5,8 – 7,5
pH złoża filtracyjnego	6-7
Wilgotność względna mieszaniny kompostowej	45%-60%
Wilgotność względna złoża filtracyjnego	50%-60%
C/N (mieszanina kompostowa)	24-30:1

Mieszaninę kompostową stanowiły odpady kuchenne z selektywnej zbiorki na terenie jednej z gmin woj. śląskiego oraz organiczna frakcja odpadów komunalnych. Materiał strukturotwórczy stanowiły zręby drzewne. Średni stosunek C/N wynosił 27:1.

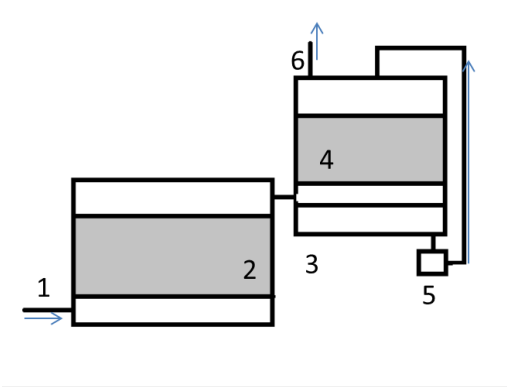
2.2. Charakterystyka biofiltra

Eksperymentalny biofiltr zainstalowano na ostatniej jednostce bioreaktora kontenerowego. Składał się on z obudowy oraz warstwy wypełniającego go materiału filtracyjnego, zasiedlonego przez mikroorganizmy przystosowane do rozkładu zanieczyszczeń. Objętość biofiltra wynosiła $2m^3$. Jego wpracowanie polegało na zasiedlaniu złoża preparatem komercyjnym.

Eksperyment prowadzono z wykorzystaniem dwóch rodzajów wypełnienia- torfu oraz trocin.

Zanieczyszczone gazy z układu bioreaktorów doprowadzano bocznie do biofiltra (rys.1). Zainstalowane zawory kulowe pozwalały na pobór gazu przed i po biofiltrze w celu określenia efektywności jego pracy.

W zastosowanym rozwiązaniu istnieje możliwość zawracania kondensatu zgromadzonego na ścianach biofiltra. Może on być wykorzystany do ponownego zraszania złoża.



1- Doprowadzenie powietrza do reaktora,2- Reaktor kontenerowy do kompostowania, 3- Biofiltr, 4- Złoże, 5-Odciek kondensatu, 6-Czyste powietrze

Rys 1. Schemat układu zastosowany w eksperymencie
Fig 1. Schematic system used in the experiment

2.3. Zastosowane oznaczenia

Do analizy powstających gazów podczas kompostowania wykorzystano przenośny analizator biogazu serii GA 5000 certyfikowany ATEX II 2G Ex ib IIA T1 Gb (Ta =-10°C do +50°C) IECEx, CSA.

W składzie mieszaniny kompostowej oznaczono suchą masę i straty przy prażeniu (PN – EN 12879 i PN – EN 128800). Określono również zawartość azotu ogólnego (PN – EN 12176), fosforu ogólnego (PN – EN 14672) i węgla ogólnego w kompoście z wykorzystaniem analizatora TOC Multi N/C 2100.

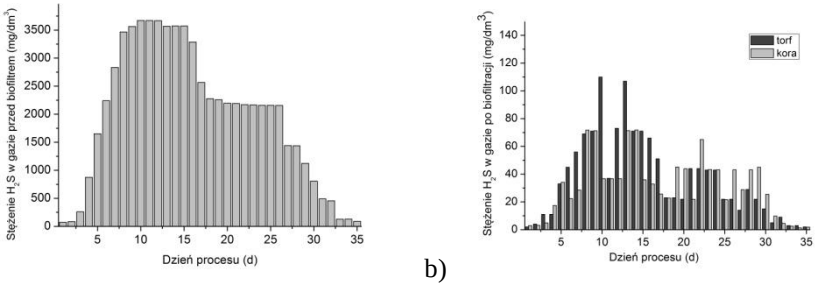
3. Omówienie wyników badań

Przyjąć należy, że optymalny zakres temperatur w biofiltrze wynosi 25-33°C. W okresie zimowym temperatura wewnątrz biofiltrów jest wyższa od temperatury otoczenia o 10- 20°C. Jest to spowodowane faktem wydzielania dużych ilości ciepła w procesach mikrobiologicznych. Ponadto sam proces kompostowania jest procesem wytwarzającym wysoką temperaturę, zwłaszcza w ciągu pierwszych 14 dni. Dzięki temu procesowi powietrze odprowadzane z reaktora trafia do biofiltra już w formie ogrzanej. W trakcie prowadzonego eksperymentu prowadzono ciągły monitoring zmian temperatury.

Dla większości bakterii optymalną wartością jest pH 7,0-7,5. Spadek pH do wartości poniżej 4 oraz wzrost powyżej 11 powoduje znaczne zmniejszenie aktywności bakterii, podobnie jak częste i gwałtowne zmiany odczynu środowiska. Niektóre gatunki mają zdolność do aktywnego oddziaływania na pH zewnętrzne i zmieniają je do wartości dla nich korzystnych. Stwierdzono, że w przeprowadzonych badaniach pilotażowych pH nie ulegało gwałtownym zmianą i utrzymywało się w zakresie 5,8-7,5.

W badaniach zastosowano i porównano wyniki jakie otrzymano przy wykorzystaniu dwóch materiałów filtracyjnych- trocin oraz torfu. Analiza gazów przed i po biofiltracji wykazały, iż bardziej skuteczne usuwanie związków odorowych następuje w biofiltrze wypełnionym torfem. Spowodowane jest to prawdopodobnie większą porowatością materiału a tym samym większą powierzchnią zasiedlaną przez mikroorganizmy. Dolna warstwa biofiltra została wypełniona grubszym materiałem filtracyjnym w postaci zrębów drewnianych. Stanowiło to pierwszy etap adaptacji oczyszczanego biogazu. Również jakość materiału filtracyjnego ma wpływ na rozwijanie biofiltra. Posiewowe analizy mikrobiologiczne wykazały, iż na powierzchni torfu rozwijanie biofilm następuje szybciej niż w przypadku trocin. Bioróżnorodność składników pokarmowych zawartych w torfie pozytywnie wpłynęła na szybkość zasiedlania złoża.

Czas przepływu biogazu przez złoże ustalony był wymuszonym obiegiem powietrza.

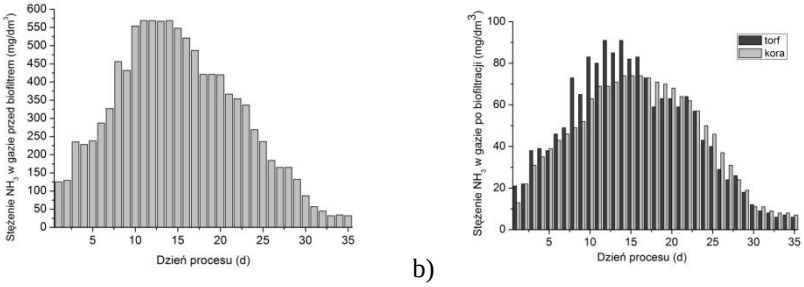


a) b)

Rys.2 Stężenie siarkowodoru zawartego w gazach odlotowych z procesu kompostowania (a) oraz po przejściu przez złoże (b)

Fig. 2. The concentration of hydrogen sulfide contained in the flue gases from the composting process (a) and after the passage of gas through the filter (b)

Rysunki 2a i 2b przedstawiają poziom stężenia siarkowodoru w gazie odprowadzanym z procesu kompostowania. Największa emisja pojawia się w fazie wysokotemperaturowej. Po przejściu zanieczyszczonego gazu przez złoże zaobserwowano znaczny spadek stężenia siarkowodoru. Większy stopień usunięcia zarejestrowano w większości dla złoża torfowego.



a) b)

Rys.3 Stężenie amoniaku zawartego w gazach odlotowych z procesu kompostowania (a) oraz po przejściu przez złoże(b)
Fig. 3 The concentration of ammonia contained in the flue gases from the composting process (a) and after the passage of gas through the filter.(b)

Rys. 3a przedstawia poziom emisji amoniaku gazowego powstającego w procesie kompostowania. Podobnie jak w przypadku siarkowodoru największy poziom emisji pojawia się w fazie termofilowej procesu. Poziom usunięcia zanieczyszczeń z gazów odlotowych przedstawiono na rys 3b. Pierwotnie złoże torfowe wykazuje większą skuteczność eliminacji (rozkładu) odorantu. Przy obniżeniu się temperatury procesu na złożu z kory zaobserwowano większą aktywność mikroorganizmów. Prawdopodobnie jest to związane z większa przestrzenią wolną i dłuższym w stosunku do kory zatrzymaniem biogazu w złożu.

Tabela 3. Skuteczność usuwania związków odorowych przy użyciu biofiltra z wypełnieniem torfowym
Table 3. Efficiency of removing odorous compounds using a peat-filled biofilter

Zanieczyszczenie	Średnie stężenie przed biofiltrem mg/m^3	Średnie stężenie po przejściu przez złoże mg/m^3	Skuteczność usuwania, %
Siarkowodór	3670	37	99
Amoniak	560	44	94

Tabela 4. Skuteczność usuwania związków odorowych przy użyciu biofiltra z wypełnieniem trocinowym
Table 4. Efficiency of the removing odorous compounds using a sawdust-filled biofilter

Zanieczyszczenie	Średnie stężenie przed biofiltrem mg/m^3	Średnie stężenie po przejściu przez złoże mg/m^3	Skuteczność usuwania, %
Siarkowodór	3588	180	95
Amoniak	570	80	86

Badania wykazują, ze zastosowanie biofiltracji w procesach technologicznych wiąże się z szeregiem korzyści, jednocześnie jest to metoda prosta i nie wymagająca w trakcie stosowania nadmiernych nakładów finansowych. Z uwagi, iż odory to nie tylko siarkowodór i amoniak badania zakładają dalsze analizy i selekcjonowanie złoża do uzyskania optymalizacji procesu.

4. Podsumowanie

Obiekty kompostowni są potencjalnymi źródłami odorów, jednakże ich uciążliwość można skutecznie zmniejszać poprzez hermetyzację urządzeń oraz stosowanie metod dezodoryzacji. Coraz popularniejsze stają się metody biologiczne, a w szczególności biofiltracja, ze względu na swoją prostotę oraz niskie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne, przy jednoczesnej możliwości uzyskiwania wysokich skuteczności oczyszczania. Ważny jest jednak odpowiedni dobór parametrów urządzeń oraz właściwa eksploatacja, zapewniająca ich sprawne działanie.

Metody biologiczne, a wśród nich biofiltracja, są powszechnie stosowane w procesach dezodoryzacji odorotwórczych gazów, szczególnie w obiektach gospodarki komunalnej (oczyszczalnie ścieków, składowiska odpadów). Prowadzone badania wskazują, że biofiltracja jest skuteczną metodą oczyszczania gazów odlotowych. Uzyskiwane skuteczności oczyszczania gazów, w zależności od zawartych w nim substancji, mieszczą się w przedziale od 40 do 100%. Istotnym zagadnieniem związanym z prawidłowym funkcjonowaniem biofiltrów, oprócz zastosowania odpowiednich rozwiązań konstrukcyjnych, wstępnego oczyszczania i kondycjonowania gazów, jest zapewnienie optymalnych warunków dla rozwoju i aktywności degradacyjnej mikroorganizmów. Zapewnienie określonych reżimów, dotyczących m.in.

temperatury czy wilgotności, wpływa na stabilną pracę biofitra oraz zwiększenie skuteczności oczyszczania gazów ze związków odorotwórczych.

Badania realizowano w ramach BS/PB-401-301/11

Literatura

1. Adamiak W., Kita U., Sówka I., Szklarczyk M. (2012) *Rola selekcji mikroorganizmów w procesie biodegradacji benzene*, Przemysł Chemiczny, vol. 91, no. 5, 655-659.
2. Burgess J.E., Parson S.A., Stuetz R.M. (2001) *Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review,* Biotechnology Advances,vol.11, nr 1, 35-63
3. Kapusta K. (2007) *Ochrona zapachowej jakości powietrza. Doświadczenia światowe w świetle potrzeby unormowań prawnych w Polsce*, Prace Naukowe GIG, 31-50
4. Kwarciak-Kozłowska A, Bańka B. (2014) Biofiltracja jako metoda unieszkodliwiania odorów powstających podczas procesów przemiany materii organicznej, Inżynieria i Ochrona Środowiska, tom 17, nr 4, str. 625-639
5. McNevin D., Barford J., (2000) *Biofiltration as an odour abatement strategy,* Biochemical Engineering Journal, 5(3):231-242
6. Ramirez A., Garcia-Aguilar B. (2012) Jones P., Heitz M., *Improvement of methane biofiltration by the addition of non-ionic surfactants to biofilters packed with inert materials,* Process Biochemistry, 47 (1), 76-82
7. Sówka I., Zwoździak P, Zwoździak A., Zwoździak J. (2008) *Problemy uciążliwości zapachowej wybranych obiektów gospodarki komunalnej*, Ekotoksykologia w Ochronie Środowiska, 409-414
8. Sówka I., (2011) *Metody identyfikacji odorotwórczych gazów emitowanych z obiektów przemysłowych*, Oficyna wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław
9. Sówka I. Miller U., Sobczyński P. (2014) *Emisja odorów z procesów kompostowania odpadów komunalnych,* Przemysł Chemiczny,nr 1; 93(15), 1000-1003
10. Szklarczyk M., (1991) *Biologiczne oczyszczanie gazów odlotowych*. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław
11. Szynkowska M. I., Zwoździak J., (2010) *Współczesna problematyka odorów*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa
12. Ulfik K. (2010) *Biofiltracja lotnych związków organicznych za pomocą bakterii i grzybów mikroskopowych*, [w:] Współczesna problematyka odorów, pod red. I.M. Szynkowskiej i J. Zzwoździaka, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa

13. Wieczorek A. (1998*) Wpływ emisji lotnych związków organicznych na zapach gazów odlotowych z kompostowni odpadów,* Ochrona Środowiska, 1(68), 33-35
14. Wierzbińska M. (2010) *Zastosowanie metod biofiltracji do dezodoryzacji gazów odlotowych przy wykorzystaniu złóż włóknistych. cz. II – Czynniki warunkujące optymalizację procesu biofiltracji*, Ochrona powietrza i problemy odpadów
15. Van Groenestijn J.W. Kraakman N.J.R. (2005) *Recent developments in biological waste gas purification in Europe*, Chemical Engineering Journal, 113(2):85-91
16. Dz. U. z 2013 r. poz. 21.

Methods for elimination of odor in the composting process

Abstract

Composting is a process that allows the elimination of pathogenic microorganisms, and includes biological sludge stabilization in aerated heaps or in sealed chambers with the addition of supplementary substances. An organic substance that is converted into compost is a good product for soil improvement and land reclamation. Compost is a good organic fertilizer used as manure in rural agglomerations.

Organic matter included in the compost affecst the properties of the soil, improves the relationship between water and air, as well as soil rich in nutrients. Compost has the additional properties for improving the structure of light and heavy soils. The temperature of the resulting compost pile can reach up to 70oC. Hight temperature affects the removal of pathogenic microorganisms. In wastewater treatment plants, where the processing of sludge includes dewatering process and fermentation composting can be used as the final sludge processing operation, which is a valuable material intended to be used in nature (assuming that it meets the requirement pertaiting to heavy metal content).

Treatment processes significantly influences the type of emitted odorant. During the anareobic process different and more intense odors are produced than under aerobic conditions. Odors are often emitted furing the biological treatment processes. They may be released during storage and transportation of raw materials, during the compost and-in each phase of the composting process.

Słowa kluczowe: kompostowanie, odory , biofiltracja, mikroorganizmy
Keywords : composting, odors , biofiltration , microorganisms

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 861–872

Removal of boron from groundwater by filtration through selected filter bed materials

Iwona Skoczko, Janina Piekutin,
Ewa Szatyłowicz, Marta Niedźwiecka
Bialystok University of Technology
Faculty of Civil and Environmental Engineering

1. Introduction

In recent years, there has been a significant increase in boron concentration in surface water and groundwater as a result of both natural and anthropogenic factors (Wolska, Bryjak 2013). Natural sources of boron emission are weathering rocks, volcanic eruptions, etc. In addition, anthropogenic factors are associated with human activities through emissions, effluents, or wastewater from industrial plants. Salts of boric acid and boron (BO_2^-, $B_4O_7^{2-}$, BO_3^{3-}, $H_2BO_3^-$ and H_4BO_4) are widely applied in many industrial branches (Hilal et al. 2011; Turek, Dydo 2013). Boron is used in the manufacture of borosilicate glass, fiber glass, enamel, soaps and detergents, flame-retardants, glaze, porcelain, preservatives for the production of high-concentrated herbicides and artificial fertilizers in small doses. Scientists and technologists are still looking for such methods for boron removal from water, which, with low investment costs, would not lead to secondary environmental pollution. According to the WHO boron concentration should not reach 0.5 mg/l (WHO 1998). Therefore, the aim of the study was to analyze the efficiency of boron removal from groundwater using unit water treatment processes that are successfully applied for water purification at each industrial station.

2. Methods

Studies were carried out on different filter bed materials, different in structure, composition and properties. Four filter beds were selected

for the experiment: activated carbon, particles – 0.6-1.5 mm; quartz sand, particles – 0.3-0.9 mm; mixed bed made of two different aluminosilicates – modified and natural zeolite, particles - 0,3-1,5 mm; pyrolusite, particles – 0.6-1.5 mm. The raw water samples were taken from deep wells of about 25 m depth.

Analytical methodology: Color was measured by using UV-Visible spectrophotometry method in accordance with PN-EN ISO 7887, turbidity was determined by nephelometric method in accordance with PN-EN ISO 7027, pH was measured by potentiometric method based on PN-EN ISO 10523,chloride concentration was determined by using silver nitrate titration, in the presence of dichromate as an indicator (Mohr method) in accordance with PN-ISO 9297, electrolytic conductivity was measured by using conductometric method based on PN-EN 27888, iron concentration measured by using spectrophotometry method with ammonium thiocyanate, manganese concentration determined by using spectrophotometry method with ammonium persulfate (Hermanowicz et. al.1999), COD-Mn was made by using potassium permanganate (VII) in accordance with PN/C-04578.02, total hardness measured by using EDTA titrimetric method in accordance with PN-ISO 6059, total alkalinity and mineral alkalinity measured by using titrimetric method based on PN-EN ISO 9963-1, the boron concentration was measured by using the carmine method in concentrated sulfuric acid (VI) and azomethine-H method (HACH Co., Ltd., USA, method 8015 and method 10274). Table 1 presents the results of pollution level for raw water.

Table 1. Raw water parameters
Tabela 1. Parametry fizyko - chemiczne wody surowej

Parameter	Concentration	Unit
Color	20	mg Pt/l
Turbidity	1.7	NTU
pH	7.85	-
Conductivity	384.7	µS/cm
Chlorides Cl^-	0.5	mg Cl^- /l
Concentration of Fe	1.1	mg Fe/l
COD-Mn	7	mg O_2/l
Concentration of B	2.1	mg B/l
Total alkalinity At	275.22	mg $CaCO_3$/l
Total hardness	200.16	mg $CaCO_3$/l
Concentration of Mn	0.5	mg Mn/l

The study was conducted in three test series. The test samples were collected once a day, every 24 hours. Statistical analysis based on a calculation of the Pearson correlation coefficient was performed using licensed software Statistica 12.5. The results of statistical analyzes were based on 95% confidence level. Pearson correlation coefficients were calculated between boron concentrations and all measured parameters in samples of water after filtration on each of the four filtration materials.

3. Results and Discussion

According to the Regulation of Minister of Health from 13th November 2015, the concentration of boron in drinking water should not exceed 1 mg B/l, and WHO sets 0.5 mg B/l. The raw water used for the research contained boron at the concentration of 2.1 mg B/l. The experiments were carried out in three research series. Each of them was completed with the deposit clogging and necessity of their backwash. It was realized by using water fed in counter-current with double intensity in relation to normal operation and for 30 minutes. The first series of tests made it possible to achieve the best results of boron removal from water on all tested filtration materials (Table 2). Boron concentration from 2.1 mg B/l decreased to 0.034 mg B/l on activated carbon, 0.45 mg B/l on pyrolusite, 0.45 mg B/l on quartz sand, and 0.05 mg B/l on mixed zeolite bed (Figure 1). The maximum sorption capacity of activated carbon relative to boron is 1 59 mg B/g (Pieńczak, Warchoł 2013). In comparison maximum sorption capacity to boron for fly ash reaches similar level (Osturk N., Kavak D. 2005) and over 200 mg/g for waste sepiolite (Osturk N., Kavak D. 2004). Both in the second and third series, boron concentration greatly increased, as compared to the one in raw water, amounting respectively to: 2.85 and 2.60 mg B/l on activated carbon, 3.45 and 3.116 mg B/l on pyrolusite, 2.316 and 2.211 on quartz sand, as well as 2.91 and 1.92 mg B/l on mixed bed. Molecules of boron compounds retained during the first series began to separate from deposit particles, resulting in the secondary deterioration of water flowing through the filters. The most effective filtration material for the removal of boron compounds proved to be the active carbon and mixed bed, on which the average efficiency amounted to 13% and 21%, respectively

(Figures 1 and 2). In contrast, the efficiency of boron removal on quartz sand was about 8% on average.

Figure 1: Boron concentration in raw and filtrated water
Rysunek 1: Stężenie boru w wodzie surowej i przefiltrowanej przez wybrane masy filtracyjne

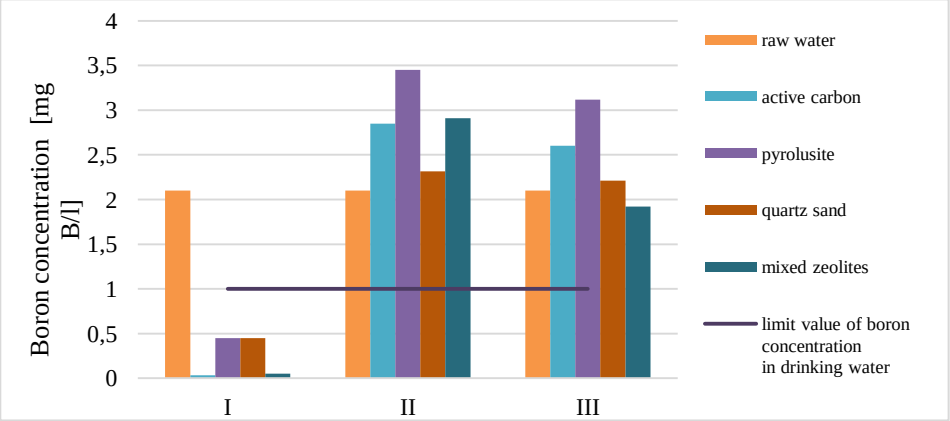
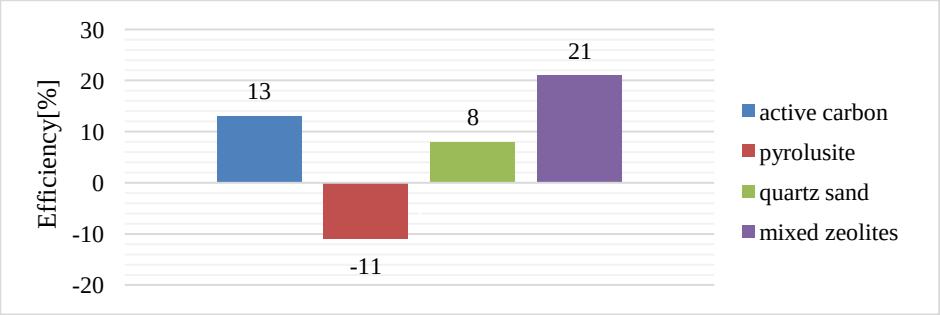


Figure 2: Final efficiency of boron removal from the water through different filter bed materials
Rysunek 2: Porównanie średniej efektywności usuwania boru metodą filtracji na wybranych złożach filtracyjnych



In order to assess the relationship between boron concentration and other water quality parameters after filtration, the Pearson correlation coefficients were calculated (Table 3).

Table 2. Filtrated water parameters through selected filtration materials
Tabela 2. Parametry fizyko-chemiczne wody po procesie filtracji na wybranych złożach

Parameter	unit	Raw water	I series				II series				III series			
			*1	*2	*3	*4	*1	*2	*3	*4	*1	*2	*3	*4
Color	mg Pt/l	25	1	8	7	0	7	22	16	10	6	3	23	15
Turbidity	NTU	2,0	0.98	0.66	1.5	1.2	0.64	0.76	1.37	1.11	2.2	1.25	3.03	2.55
pH	-	7.98	7.51	8	7.8	8.18	8.5	8.5	8.3	8.67	8.06	7.95	8.37	8.07
Cond.	µS/cm	415	337	347.5	367.5	490	355.7	366	378.5	514	326.3	324.5	450.2	335.8
Cl^-	mg Cl^-/l	10	10	10	10	10	3	3	2	1	15	5	6	5
Fe	mg Fe/l	0.9	0.011	0.016	0.037	0.018	0.031	0.022	0.05	0.02	0.044	0.034	0.088	0.058
COD-Mn	mg O_2/l	5.5	0.5	1	1.8	1	0.3	0.5	1	0.3	0.3	0.5	1	0.2
B	mg B/l	**2.1**	**0.034**	**0.45**	**0.45**	**0.05**	**2.85**	**3.45**	**2.316**	**2.91**	**2.6**	**3.116**	**2.211**	**1.92**
Z_p	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Z_m	mg $CaCO_3$/l	200.2	25.02	100.08	150.12	275.22	120.1	220.18	220.18	270.2	125.1	200.2	200.2	250.2
Hard.	mg $CaCO_3$/l	1000	700.6	820.66	780.66	1301.1	240.19	160.13	180.14	280.2	900.7	920.7	200.2	1481
Mn	mg Mn/l	0.3	0	0	0.002	0	0	0	0.001	0	0.001	0	0	0.005

*1 – activated carbon, 2 – pyrolusite, 3 – sand, 4 – mixed zeolites

Table 3. Pearson coefficients of correlations between boron and the rest of water pollutants

Tabela 3. Współczynniki korelacji Pearsona między stężeniem boru a innymi parametrami wody po filtracji na złożach filtracyjnych

R	Active carbon	Pyrolusite	Sand	Mixed zeolite
	Conc.B	Conc. B	Conc.B	Conc. B
Color	**0.9971***	0.3604	**0.8768***	0.7768
Turbidity	0.2324	0.5488	0.3922	0.1197
pH	**0.9289***	0.5168	**0.9868***	0.6429
Conductivity	0.2339	0.0392	0.5059	-0.0514
Cl^-	-0.1753	**-0.9840***	**-0.8900***	**-0.9938***
Fe	**0.8861***	0.6855	0.6604	0.4783
COD-Mn	**-0.9968***	**-0.9948***	**-0.9987***	**-0.8948***
At	**0.9922***	**0.9985***	**0.9736***	-0.3584
Hardness	-0.2993	-0.4829	**-0.9998***	-0.6684
Mn	0.4289	0.0000	**-0.8399***	0.1749

*strong correlation

It was noticed that a strong positive correlation occurs between boron concentration vs. color when filtration takes place on activated carbon, quartz sand, and mixed bed. The highest Pearson correlation coefficient was recorded for filtration on activated carbon r = 0.9971, while the lowest – on pyrolusite r = 0.3604, where correlation is virtually absent. Efficiency of water color purification applying filtration on different materials was documented earlier in literature (Skoczko et al. 2015; Kaleta et al. 2009). The color concentration decreased after each filtration procedure. Permissible value in drinking water was exceeded during filtration on pyrolusite in the second series and on quartz sand in the second and third series of tests. Such strong correlation between boron concentration and color may result from the fact that boron molecules can form color compounds with other contaminants present in water.The Pearson coefficient between boron concentration and turbidity was below 0.5 indicating that there is no correlation between these traits. Efficiency of turbidity removal from water on different filtration materials was earlier described in literature (Skoczko et al. 2015, Kaleta et al. 2009). Analysis of the dependence between water pH and boron concentration in water after filtration on various beds reveals that almost complete positive correlation occurs on activated carbon and quartz sand. Correlation coefficient is: r = 0.9289 and r = 0.9868, respectively. Whereas dependence of boron concentration on pH after filtration on pyrolusite and mixed bed is quite weak for respective. Dependence of

boron concentration on water pH can be explained by a conversion of boron form in water. At pH value increased to about 8, boric acid in molecular form prevails (Bodzek, Konieczny 2011). For majority of sorption materials, the maximum sorption capacity can be obtained for pH = 9 or above, where bivalent anion $H_{10}(BO_3)_4^{2-}$ dominates. Minerals that better absorb boron in acidic environment are an exception. Lemarchand et al. (2005) reported that boron sorption by humic acids reaches the maximum at 5<pH<9 and suddenly decreases at pH>9. This was confirmed by tests performed within frames of the present study.

Pearson coefficient between boron concentration and electrolytic conductivity amounted to less than 0.5, indicating that no dependence between these two traits was observed. Therefore, insoluble or neutral boron forms predominated in treated water, which was confirmed by pH value about 8.

Correlation between boron and iron concentration is at the moderate level or does not occur at all. The lowest Pearson coefficient was achieved in filtration on mixed bed r = 0.4783. In the case of quartz sand and pyrolusite, average r coefficient was about 0.68, whereas on activated carbon r = 0.8861. In every case, it was the positive correlation. According to Table 2, iron concentration in water treated on particular filtration materials oscillated from 0.01 mg Fe/l to 0.06 mg Fe/l.

Table 3 shows that there is a very large negative correlation between the concentration of boron and COD-Mn. In any case, the Pearson coefficient is greater than 0.8. Negative values indicate that parameters were changed in the opposite direction. In each test series, the concentration of boron increases, which is probably due to the exhaustion of the adsorption properties towards boron compounds and the concentration of organic and certain inorganic compounds expressed as COD-Mn is reduced in each of the three series. The highest correlation was obtained on activated carbon r = -0.9987, and the lowest during filtration on a mixed bed r = -0.8948. Permissible COD-Mn concentration in drinking water was exceeded only in raw water, while after filtration, this value substantially decreased. The highest COD-Mn concentration was achieved on quartz sand and the lowest on activated carbon. Mean value of COD-Mn ranged from 0.37 mg O_2/l to 1.27 mg O_2/l. This water parameter decreased due to filtration on all analyzed beds as compared to boron concentration, because of bio-sorption processes. Microorganisms colonizing the activated carbon or quartz sand decompose organ-

ic compounds, thus COD-Mn gets decreased in the treated water. Taking into account the correlation coefficients due to bio-sorption, boron-containing compounds were not removed, because boron concentration increased as compared to the COD-Mn value (Kaleta 2005, Prus et al. 2009).

The relationship between the boron concentration and alkalinity in three cases – filtration on activated carbon, pyrolusite and sand – is characterized by a positive value of the Pearson coefficient, while on mixed bed, a negative correlation is shown. In each of the correlations, Pearson coefficient is close to 1, which indicates a very strong dependence between boron and alkalinity. This fact is related to the change in the form of boron present in water, depending on the nature of the aqueous medium. In natural waters, boron occurs most often in the form of not dissociated boric acid in molecular form, which depends largely on the pH of water (Bodzek, Konieczny 2011).

According to the correlation coefficients between the boron and manganese concentrations, a positive relationship can be observed in two cases: on activated carbon and mixed bed, while a strong negative correlation was obtained on quartz sand. Pearson correlation coefficient r = 0 was recorded after filtration process on pyrolusite. The highest manganese concentration was observed in the third series on mixed bed – 0.005 mg Mn/l and in the first series on activated carbon – 0.003 mg Mn/l. Other test samples revealed the absence of manganese or its concentration below 0.002 mg Mn/l. The high negative correlation on quartz sand is probably due to the high affinity of the absorbent material to adsorbed manganese, which reduced the concentration of this parameter, and resulted in an increase in boron concentration as a result of blocking the active coating of filter bed particles.

4. Summary

Therefore, the trial to assess the effectiveness of boron removal during the process of filtration on selected filtration beds, was undertaken within frames of the present study. It was confirmed that the final effect of boron compounds removal from water flowing through a deposit depends on many factors, including: granulation of bed particles, porosity, filtration rate, type and size of contaminants particles, etc. The experiments prove that not every bed that is able to remove boron from water, and is sensitive to elevated values of this parameter. Bed composed of two aluminosilicates, as well as

activated carbon appeared to be the most effective (Figure 2). Mean efficiencies amounted to 21% and 13%, respectively, taking into account all test series. Both beds are materials with improved sorption capacity. Boron was adsorbed within their pores and not only on their surface like in the case of other tested beds. Due to large dimensions of boron complex particles, it was difficult to elute it from bed pores, which resulted in lower efficiency in subsequent series. Another tested bed that allowed for partial retaining the boron compounds was quartz sand (mean efficiency 8%). Pyrolusite appeared to be completely useless for boron removal. The average boron concentration resulting from three series of filtration increased by 11% in treated water. When analyzing only the first series of tests, activated carbon appeared to be the most effective with the efficiency of boron removal reached up to 98.4%, while quartz sand removed 79% of boron. In subsequent series, there was a secondary release of retained boron into the water. Boron concentration increased in the second series by 36%, and in third by 23%, as compared to the raw water. Zeolite mixed bed used in the first series allowed for achieving 97.6% efficiency, while in the second series, boron concentration increased respectively by 38%, and in the third series, slight efficiency at the level of only 8.6% was recorded. According to some researchers (Pieńczak, Warchoł 2013), boron removal efficiency on various filtration materials depends on their structure (porosity, specific surface) as well as type of functional groups responsible for complexation of boron ions present in filtered water. The latter phenomenon determined the worsening of the filtrate quality in subsequent test series realized in the present study. The first series allowed for an efficient retaining of boron, while in the subsequent ones a secondary release of boron into the water occurred. It indicates that rinsing the beds should not be performed using only the tap water. When it is known that water subject to treatment contains elevated concentrations of boron, the washing agent should at first alter the pH of water and form of boron retained on a bed. Dogan (2007) observed that pH value determines the protonation and de-protonation of functional groups of a sorbent, as well as the type and concentration of boron forms in a solution, which remarkably affects the removal efficiency. According to Wang et al. (2013), for most of sorption materials, maximum sorption effectiveness can be obtained for pH = 9 or above, for which where bivalent anion $H_{10}(BO_3)_4^{2-}$ dominates. Minerals that better absorb boron in acidic environ-

ment are an exception. On the other hand, Lemarchand et al. (2005) reported that boron sorption by humic acids reaches the maximum at 5<pH<9 and suddenly decreases at pH>9. It indicates that efficient rinsing should be made in two stages: firstly, using strongly alkaline means that convert molecular boron onto ionic form (reaction of rinsing solution should be greater than 9), and then using tap water.

Based on the study, a conclusion was drawn that better efficiency of boron removal can be achieved in the process of filtration on analyzed beds using a multi-stage filtration. The described experiments indicate that the single-stage filtration is ineffective. Similarly, Kluczka et al. (2007) found that achievement of a high degree of water purification from boron compounds can be realized by means of applying a series of columns filled with activated carbon. This theory is confirmed by studies performed by Piecuch (Piecuch et al. 2000), who proved higher efficiency of multi-stage filtration when studying the efficiency of industrial sewage treatment on carbon deposit. A single-stage filtration should not be applied at higher boron concentrations in water. The use of multi-stage filtering enables the elimination of an ion exchange process, in which the post-regeneration washings generate large costs associated with disposal of these solutions (Kluczka et al. 2007). The authors of the present study tested sand bed, pyrolusite, mixed zeolite, and carbon filter. Typical water treatment station includes these combined in a series of technological system, which means that they are usually used as multi-stage filtration. Considering the conducted experiments from this point of view, overlapping boron removal efficiency can be achieved, which will reduce its concentration to the normative values.

References

1. Bodzek M., Konieczny K. (2011). *Removal of Inorganic Impurities from Water Environment by Membrane Methods*. Warszawa: Seidel-Przywecki.
2. Doğan A. (2007). Potential Boron Pollution in Surface Water, Crop, and Soil in the Lower Buyuk Menderes Basin. *Environmental Engineering Science 24*, 1273-1279.
3. Dydo P., Turek M. (2013). Boron transport and removal using ion-exchange membranes: A critical review. *Desalination 310*, 2–8.
4. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W. (1999). *Physical and chemical analyses of water and wastewater*. Warsaw: Arkady

5. Hilal N., Kim G.J., Somerfield C. (2011). Boron removal from saline water: A comprehensive review. *Desalination 273*, 23–35.
6. Kaleta J. 2005. Evaluation of usability of selected adsorbents for removing of organic pollutants from water, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, 32: 79-186.
7. Kaleta J. (2005). *Evaluation of usability of selected adsorbents for removing of organic pollutants from water*. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, *32*, 79-186.
8. Kluczka J., Trojanowska J., Zolotajkin M. (2015). Utilization of fly ash zeolite for boron removal from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment 54*, 1839–1849.
9. Kluczka J., Trojanowska J., Zolotajkin M., Ciba J., Turek M., Dydo P. (2007). Boron removal from wastewater using adsorbents. *Environmental Technology, 28*, 105-113.
10. Lemarchand E., Schott J., Gaillardet J. 2005. Boron isotopic fractionation related to boron sorption on humic acid and the structure of surface complexes formed. *Geochimica et Cosmochimica Acta 69*, 3519–3533.
11. Osturk N., Kavak D. (2005). Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials 127*, 81–88
12. Osturk N., Kavak D. (2004). Boron Removal from Aqueous Solutions by Adsorption on Waste Sepiolite and Activated Waste Sepiolite Using Full Factorial Design. *Adsorption 10*, 245-257
13. Piekarski J., Piecuch T., Bartkiewicz B. (2000). Practical Aspects of Extending Working Time of Sorptional Column without Assist and with Assist of Preceding Filtration Bed. *Annual Set The Environment Protection, 2*, 297-316.
14. Pieńczak J., Warchoł J. (2013). Absorbents used to remove B (III) from aqueous solutions. *Journal of Civil Engineering, Environment and Architecture, 60*, 139-156.
15. Regulation of the Minister of Health on the quality of water intended for human consumption of 13 November 2015. (Dz.U. 2015 nr 0 poz. 1989).
16. Skoczko I., Piekutin J., Roszczenko A. (2015). Removal of the water of iron and manganese. *Annual Set The Environment Protection, 17*, 1587–1608.
17. Tomaszewska B., Bodzek M. (2013). Desalination of geothermal waters using a hybrid UF-RO process. Part I: Boron removal in pilot-scale tests. *Desalination 319*, 99–106.
18. Turek M., Dydo P., Trojanowska J., Bandura B. (2007). Electrodialytic treatment of boron-containing wastewater. *Desalination, 205*, 185–191.

19. Wang B., Guo X., Bai P. (2014). Removal technology of boron dissolved in aqueous solutions—A review. *Colloids and Surfaces A 444*, 338– 344.
20. WHO (1998). International Programme on Chemical Safety Environmental Health Criteria 204 – Boron, Geneva.
21. Wolska J., Bryjak M. (2013). Methods for boron removal from aqueous solutions—A review. *Desalination 310*, 18–24.
22. PN-EN ISO 7887 - Water quality - Examination and determination of color
23. PN-EN ISO 7027 - Water quality - Determination of turbidity
24. PN-EN ISO 10523 - Water quality - Determination of pH
25. PN-ISO 9297 - Water quality - Determination of chloride - Silver nitrate titration method in the presence of chromate as indicator (Mohr's method)
26. PN-EN 27888 - Water quality - Determination of the electrical conductivity
27. PN/C-04578.02 - Determination of the chemical oxygen demand (COD) by permanganate
28. PN-ISO 6059 - Water quality - Determination of total calcium content and magnesium - EDTA titration method
29. PN-EN ISO 9963-1 - Water quality - Determination of alkalinity – Part 1: Determination of alkalinity and total alkalinity to phenolphthalein

Usuwanie z wody związków boru metodą filtracji na wybranych złożach

Streszczenie

Obecnie na skutek intensywnej działalności antropogenicznej wody powierzchniowe i podziemne zagrożone są poważnym skażeniem związkami boru. Większość stacji uzdatniania nie projektuje specjalnych technologii tylko do jego usuwania. W związku z tym celem prowadzonych prac badawczych była analiza efektywności usuwania boru z wód podziemnych za pomocą takich metod uzdatniania, które są wykorzystywane na typowych stacjach. W pracy porównano skuteczność filtracji na wybranych masach różniących się składem i właściwościami takich jak: węgiel aktywny, piasek kwarcowy, złoże mieszane zeolitowe oraz piroluzyt. Sprawdzono też korelacje pomiędzy innymi zanieczyszczeniami wody a borem. Przeprowadzone w trzech seriach badania pokazały, iż można skutecznie usuwać bor z wody prawidłowo wykonanych płukaniach związkami o charakterze alkalicznym a następnie wodą. W przeciwnym przypadku w kolejnych seriach filtracyjnych następuje wtórne uwalnianie boru oraz znaczny spadek efektu oczyszczania.

Słowa kluczowe: bor, złoża filtracyjne, woda podziemna, filtracja
Keywords: boron, filter bed, underground water, filtration

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 873–884

Laboratory and numerical studies of water flow through selected fittings installed at copper pipelines

Oktawia Pliżga[1], Beata Kowalska[2], Anna Musz-Pomorska[2]
[1] Graduate of the Lublin University of Technology,
[2] Lublin University of Technology,
Faculty of Environmental Engineering

1. Introduction

Minor losses in domestic installations, water supply or heating, directly connected to the pipelines materials and applied fittings, may cause significant pressure losses. The proper and exact determination of minor losses may become a serious engineering task. Numerous scientific reports (Cisowska et al. 2004; Chern et al. 2007; Strzelecka & Jeżowiecka-Kabsch 2008, 2010; Shirazi et al. 2012; Widomski et al. 2012) showed that traditional methodology, based on former PN-M-34034:1976 standard, repeated also e.g. in the actual PE-EN 1267:2012, applied to installations consisting of pipelines and fittings of various materials (metals and polymers/plastics) often gave results far from the actual, measured values. Nowadays, determination of minor losses during designing of modern domestic installations based on plastic pipelines is generally performed on the basis of values of coefficients supported by the producers of pipelines and fittings (Piechurski et al. 2009; Widomski et al. 2012; Janowska et al. 2013).

There are still unanswered questions concerning how the supported values meet the complicated and multivariate cases of various fittings at flow of different Reynolds numbers.

Table 1 presents standards values of minor loss coefficients for 90º long elbow and full crossover reported in literature or suggested in technical guidelines.

Tabela 1. Wartości literaturowe oporów miejscowych dla łuku i odsadzki
Table 1. Literature values of minor loss coefficients for long elbow and full crossover

Source	Górecki et al. 2009	Strzeszewski 2010	COBRTI Instal 2004	DIN 1988	PCPM 2013
Long elbow	1.0	1.0	0.7	0.7	1.0
Full crossover	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

As it can be seen in Tab. 1, known technical guidelines, standards and literature reports suggest constant value of minor loss coefficient, despite the fact that variable flow conditions may occur inside water supply or heating domestic installation.

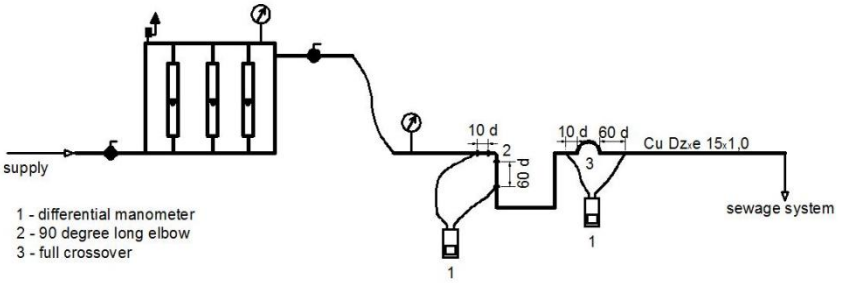
Numerical modeling based on Computational Fluid Dynamics (CFD) seems to be a useful tool in the assessment of phenomena occurring during water flow through various piping and fittings and determination of minor loss coefficients for variable Re number. CFD was successfully applied in many benches of science and technology, including numerical modeling of hydraulic parameters for water flow inside water supply installations and networks (Musz et al. 2009; Widomski et al. 2012; Janowska et al. 2013; Musz et al. 2015). The commercial Fluent, Ansys Inc. is a worldwide known CFD computing software popularly used in various studies concerning water flow (Ahmad et al. 2005; Liu &Peng 2005; Norton & Sun 2006).

This paper presents results of laboratory and numerical studies concerning pressure losses at variable Reynolds number for the selected fittings installed at copper installation pipes. Our studies were conducted for 90º long elbow and full crossover 15x1mm installed at pipeline by soft soldering. Numerical calculations performed in Fluent, Ansys Inc., were used to analyze the distribution of flow velocity magnitude and turbulence intensity during water flow through the studied fittings, as well as to calculate the minor loss coefficient for a given volumetric flow rate and Reynolds number.

2. Materials and methods

Studies concerning values of minor pressure loss related to water flow rate were performed for copper 90 degree long elbow DN 15x1 and copper full crossover DN 15x1. Both tested fittings were installed at the pipeline by soft soldering.

Laboratory measurements of water flow through the tested fittings were performed at the laboratory setup specially constructed for this purpose, presented in Fig. 1. The spatial arrangement of pressure measurements points and length of the used straight segments of pipelines before and after the tested fittings were based on the literature reports (Siwiec et al. 2002; Cisowska & Kotowski 2004, 2006; Grajper & Smołka 2010; Strzelecka & Jeżowiecka-Kabsch 2010; Wienerowska-Bords 2014; Dul et al. 2015) and met the requirements of PN-EN 1267:2012; they are longer than the required ≥2D before and ≥10D after the location of minor pressure loss. The applied measurement installation was consisting of set of rotameters, copper pipelines DN 15x1, tested fittings, air removal valve and pressure measurement unit, i.e. differential manometer of accuracy 0.01 mH_20. Measurements were performed for increasing and decreasing volumetric flow rate within the range of 100 to 1400 $dm^3 \cdot h^{-1}$, with the step of 50 $dm^3 \cdot h^{-1}$.



Rys.1. Schemat stanowiska pomiarowego
Fig. 1. Scheme of laboratory setup

Numerical calculations of water flow through the tested fittings were performed in CFD computing software FLUENT 6, ANSYS 12.0.16 Inc., USA, on the basis of the finite volume method. The developed geometrical models, reflected water body filling the tested installa-

tion, taking into consideration the precise mapping of tested fittings and applied joins in the scale of similarity 1:1.

In both cases, the 3D discretization based on pyramidal finite elements/volumes shape was applied to evolve the finite elements mesh. The number of developed elements and nodes reached the level of approx. 160 000 and 34 500 for long elbow and 1 200 000 and 240 000 for full crossover, respectively.

The applied numerical calculations of water flow through the tested fittings were based on the standard two-equation k-epsilon turbulence model (Launder & Spalding 1974). The described numerical calculations of water flow through the long elbow and full crossover were performed for variable Reynolds number, greater than 20 000, i.e. for volumetric flow rate within the range 1000-1400 $dm^3 \cdot h^{-1}$. The applied input data for numerical modeling covered density of water in range 998.3-998.9 $kg \cdot m^{-3}$ and viscosity 0.001 do 0.0011 $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$, both in relation to observed water temperature during measurements. The assumed boundary conditions at the inflow to the developed model covered variable mass flow rate, static gage pressure equal to 1.2 bar and variable initial turbulence intensity. Wall boundary condition was determined as pipe wall material roughness equal to $1.5 \cdot 10^{-3}$ mm. The outflow boundary condition required the value of atmospheric pressure to be assigned; hence, the standard atmospheric pressure equal to 101325 Pa was set.

The assumed as inflow boundary condition turbulence intensity was determined according to the equation below (Wesseling 2000):

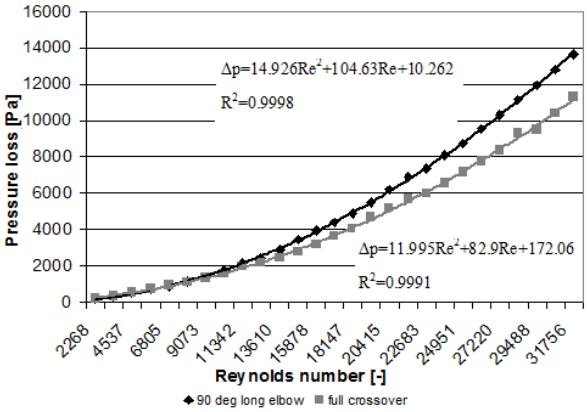
$$I = 0.16 \cdot \mathrm{Re}^{-\frac{1}{8}} \tag{1}$$

where: I – turbulence intensity [%].

Determination of coefficient of minor loss for tested fittings, obtained by both applied methods, laboratory measurements and numerical modeling, was based on a transformed Bernoulli's equation for straight, horizontal pipeline of constant diameter. Value of friction factor for Darcy-Weisbach equation was determined separately for each case by iteration method according to Colebrook-White equation.

3. Results and discussion

Results of laboratory measurements of pressure loss, in relation to Reynolds number, during water flow through the tested fittings were presented in Fig. 2. A clear relation between value of Reynolds number, resulting from increasing flow rate, and the measured value of pressure loss for each of the studied fitting is visible in Fig. 2. The greater increase of pressure loss was observed for the studied 90º long elbow. The maximum observed pressure loss was equal 13.7 kPa for Reynolds number Re=30794 (v=3.1 $m \cdot s^{-1}$).

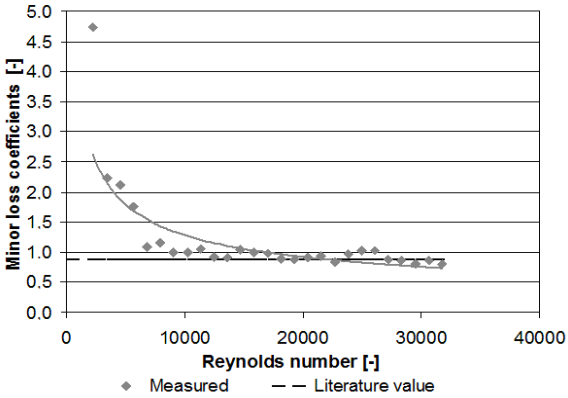


Rys. 2. Pomierzone wartości straty ciśnienia w funkcji liczby Reynoldsa
Fig.2. Measured pressure drop for the tested long elbow and full crossover as function of Reynolds number

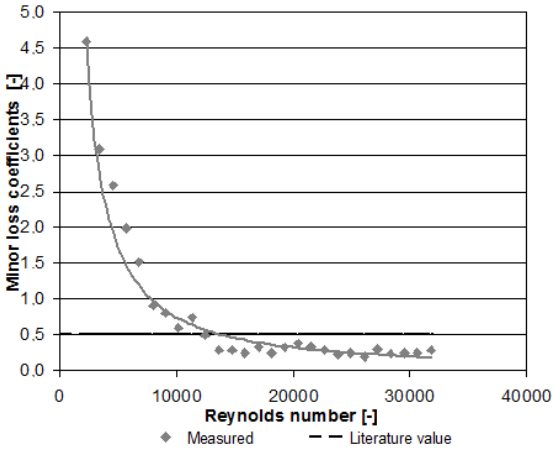
Fig. 3 and Fig. 4 present measured values of minor loss coefficient for 90º long elbow and full crossover as a function of Reynolds number.

Results of the performed laboratory measurements showed a clear relation between Reynolds number (Re<10 000, mean inflow velocity value equal 2.09 $m \cdot s^{-1}$) and the observed pressure loss, as well as the coefficients of minor losses. The type of flow reflected by the value of the Reynolds number as well as value of the resultant friction pressure losses may affect the minor pressure loss at low values of Re number. In our case, for Re<10 000, taking into account that k/D ratio for the applied pipes was approx. equal to $1 \cdot 10^{-4}$, the studied pipeline may be treated as nearly hydraulically smooth (as it is presented in the Nikuradse's graph)

for which the constant reduction in the value of friction factor for the increasing Re number may be observed. Thus, decreasing value of the measured coefficient of minor pressure loss for Re <10 000 is comprehensible.



Rys. 3. Pomierzone i obliczone wartości współczynników strat miejscowych dla łuku 90 º; linia ciągła — funkcja aproksymacyjna
Fig. 3. Results of modeled and measured minor loss coefficients for 90º long elbow; where solid line — is an approximated function

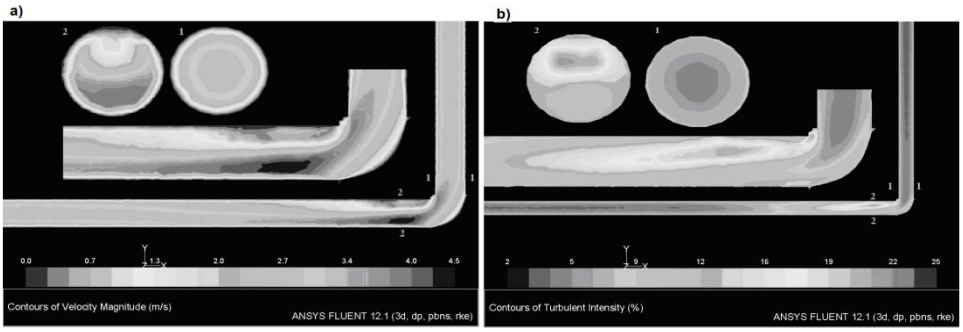


Rys. 4. Pomierzone i obliczone wartości współczynników strat miejscowych dla odsadzki; linia ciągła — funkcja aproksymacyjna
Fig. 4. Results of modeled and measured minor loss coefficients for full crossover; where solid line — is an approximated function

For the water flow characterized by approx. Re>10 000, the measured coefficients of minor loss for both tested fittings showed a nearly constant value (0.92 for long elbow and 0.31 for full crossover).

Thus, in case of 90º long elbow, the presented value of minor loss for Re>10 000 is greater by 0.02, i.e. 2.2%, than the average literature value, while for full crossover it was lower by 0.2, i.e. 38% of difference.

The results of the performed numerical modeling for high Reynolds number, i.e. Re>20 000 fully confirmed the presented observations. The exemplary visualizations of numerical modeling results of velocity of flow magnitude and turbulence intensity for long elbow were presented in Fig. 5.



Rys.5. Układ przestrzenny wypadkowej prędkości [$m \cdot s^{-1}$] w dwóch przekrojach podłużnych (a) oraz rozkład intensywności turbulencji (b) dla łuku, dla natężenia przepływu 1400 $dm^3 \cdot h^{-1}$

Fig.5. Contours of velocity magnitude [$m \cdot s^{-1}$] for two longitudinal cross sections (a) and spatial distribution of turbulent intensity (b) of the tested long elbow for flow rate equal to 1400 $dm^3 \cdot h^{-1}$

The spatial distributions of velocity magnitude and turbulent intensity for exemplary volumetric flow rate equal to 1400 m^3/h presented in Fig. 5 explain the reasons of minor loss generation for tested fittings and joints. The maximum values of velocity magnitude and turbulence intensity observed reached the values of 4.5 m/s and 22% for the 90º long elbow and 4.7 m/s and 21% for the full crossover, respectively. The value of turbulence intensity equal to 5% is a typical value assumed for undisturbed water flow (Wesseling 2000; Minkowycz et al. 2009). Thus, momentum changes and additional turbulences caused by changes of flow

stream shape, stream contraction and boundary layer separation, visible in Fig 5, result in a local pressure drop.

The full range of variability of maximum modeled local velocity magnitude, turbulence intensity and obtained values of minor loss coefficients for all modeled values of volumetric flow rate characterized by Re>20 000.

Tabela 2. Wyniki obliczeń modelowych obejmujące maksymalną prędkość, intensywność turbulencji i współczynnik strat ciśnienia dla badanych natężeń przepływu

Table 2. Results of numerical modeling covering maximum velocity magnitude, turbulence intensity and minor pressure loss coefficient for the tested volumetric flow rates

Flow		Long elbow			Full crossover		
Q [$m^3 \cdot h^{-1}$]	Re [-]	v_{max} [$m \cdot s^{-1}$]	I_{max} [%]	ζ [-]	$v_{ma.x}$ [$m \cdot s^{-1}$]	I_{max} [%]	ζ [-]
1000	21996	3.2	16	0.92	3.3	16	0.23
1050	23096	3.3	16	0.92	3.5	16	0.22
1100	24195	3.5	17	0.94	3.6	17	0.20
1150	25295	3.7	18	0.93	3.8	18	0.27
1200	26395	3.8	19	0.91	4.0	18	0.23
1250	27495	4.0	19	0.92	4.2	20	0.31
1300	28595	4.2	20	0.88	4.4	20	0.16
1350	29694	4.3	21	0.93	4.5	21	0.20
1400	30794	4.5	22	0.91	4.7	21	0.23

Results of numerical studies presented in Tab. 2 confirm the observations from laboratory part of our research that for high values (mean inflow velocity values were in range 2.09 and 2.93 $m \cdot s^{-1}$) of flow velocity and rate, the observed values of minor loss coefficient were nearly constant, despite the increased turbulence intensity. The mean values of modeled minor loss coefficient were equal to 0.92 and 0.23 for the tested long elbow and full crossover, respectively.

The results of numerical modeling were validated by the comparison of calculated values of minor loss coefficients to values obtained by the performed laboratory measurements. Table 3 presents the results of model validation.

Tabela 3. Wyniki walidacji opracowanego modelu
Table 3. Validation results for developed numerical model

Selected fittings	RSME	R^2	NSE
90 deg long elbow	0.03	0.97	0.978
Full crossover	0.02	0.79	0.798

The presented results of model validation, based on RSME, R^2 and NSE calculations, showed a satisfactory and acceptable agreement between the modeled and measured values.

4. Conclusions

The performed laboratory and modeling studies concerning the water flow through DN 15x1 mm Cu 90º long elbow and full crossover showed that values of pressure loss and coefficients of minor pressure losses are in some part related to water flow rate and, as it could be expected, to Reynolds number. A clear decreasing relation between minor loss coefficient and Reynolds number for approx. Re<10 000 was observed. Measured values of minor pressure loss for Reynolds number within range 2000 - 10 000 decreased from 4.73 to 1.0 for long elbow and from 4.59 to 0.79 for full crossover, respectively. Then, for Re>10 000, the values of determined coefficients of minor losses stabilized at the level of approx. 0.92 for long elbow and 0.31 for full crossover and were different than the values available in literature and designing guidelines. The obtained results suggest that assumption of constant values of minor loss coefficients for designing calculations for Re<10 000 may result in significant differences between the calculated and actual values of pressure loss.

Results of our numerical studies confirmed a nearly constant value of minor pressure loss coefficient for significant values of flow velocity and flow rate, resulting in Re>20 000. Thus, the increasing value of pressure loss for tested fittings for high Re numbers is a result of an increased turbulence intensity triggered by the increase of velocity of flow.

Validation of numerical modeling, based on the comparison of laboratory measurements and numerical modeling results and RSME, R^2

and NSE calculations, showed a satisfactory agreement between the modeled and measured values.

References

1. Ahmad, A.L, Lau, K.K, Bakar, A., Shukor, A. (2005). Integrated CFD simulation of concentration polarization in narrow membrane channel. *Computers and Chemical Engineering, 29*, 2087–2095.
2. Chern, M.J., Wang, C.C., Ma, C.H. (2007). Performance test and flow visualization of ball valve. *Experimental Thermal and Fluid Science, 31*, 505-512.
3. Cisowska, I., Kotowski, A. (2004). Straty ciśnienia w układach kształtek z polipropylenu. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 10*, 340-345.
4. Cisowska, I., Kotowski, A. (2006). Studies of hydraulic resistance in polypropylene pipes and pipe fittings. *Foundations of Civil and Environmental Engineering, 8*, 37-57.
5. COBRTI Instal, Wytyczne techniczne, zeszyt 10. (2004). *Wytyczne projektowania i stosowania instalacji z rur miedzianych.* Warszawa: Instal (TIB).
6. *DIN 1988-300:2012-05 Technische Regeln für Trinkwasser-Installationen–Teil 300: Ermittlung der Rohrdurchmesser*, Technische Regel des DVGW.
7. Dul, K., Widomski, M.K., Musz, A. (2015). Analiza numeryczna przepływu wody przez zawór kulowy zamontowany na przewodzie PEX-AL.-PEX. *Instal, 11*, 36-39.
8. Górecki, A., Fedorczyk, Z., Płachta, J., Płuciennik, M., Rutkiewicz A., Stefański W., Zimmer, J. (2009). *Instalacje wodociągowe, ogrzewcze i gazowe na paliwo gazowe wykonane z rur miedzianych. Wytyczne stosowania i projektowania*. Polskie Centrum Promocji Miedzi.
9. Grajper, P., Smołka, J. (2010). Eksperymentalne i numeryczne określenie miejscowych strat ciśnienia w kolanach 90º instalacji wodociągowych. *Gaz, Woda i technika Sanitarna, 7-8*, 13-19.
10. Janowska, J., Widomski, M.K., Iwanek, M., Musz, A. (2013). *Numerical modeling of water flow through straight globe valve.* In: Environmental Engineering IV: Conference on Environmental Engineering IV; [Eds:] Pawłowski Artur, Dudzińska Marzenna, Pawłowski Lucjan - Boca Raton: CRC Press-Taylor & Francis Group: 41-49.
11. Launder, B.E., Spalding, D.B. (1974). Application of the Energy Dissipation Model of Turbulence to the Calculation of Flow Near a Spinning Disc. *Letters in Heat and Mass Transfer, 1(2)*, 131-138.
12. Liu, S.X., Peng, M. (2005). Verification of mass transfer simulation with CFD using highly accurate solutions. *Computers and Electronics in Agriculture, 49*, 309–314.
13. Minkowycz, W.J., Abraham, J.P., Sparrow, E.M. (2009). Numerical simulation of laminar breakdown and subsequent intermittent and turbulent flow in parallel-plate channels: Effects of inlet velocity profile and turbulence intensity. *International Journal of Heat and Mass Transfer, 52*, 4040-4046.

14. Musz, A., Kowalska, B., Widomski, M.K. (2009). Some issues concerning the problems of water quality modeling in distribution systems. *Ecological Chemistry and Engineering S, 16 (S2),* 175-184.
15. Musz, A., Widomski, M.K., Kowalska, B. (2015). Benzene propagation during turbulent flow in PE-HD water supply pipes. *Environment Protection Engineering, 41(4),* 5-16.
16. Norton, T., Sun, D.W. (2006). Computational fluid dynamics (CFD) e an effective and efficient design and analysis tool for the food industry: A review. *Trends in Food Science & Technology, 17,* 600-620.
17. Piechurski, F.G. (2009). *Badanie wpływu połączeń na wzrost współczynnika strat liniowych λ, oraz współczynnika chropowatości bezwzględnej k dla rur instalacyjnych z polipropylenu.* Instalacje wodociągowe i kanalizacyjne. III Konferencja Naukowo-Techniczna, Warszawa-Dębe.
18. PN-76-M-34034 Rurociągi - Zasady obliczeń strat ciśnienia.
19. PN-EN 1267:2012 Armatura przemysłowa - Badanie oporu przepływu wodą.
20. Polskie Centrum Promocji Miedzi. (2013). Instalacje wodociągowe, ogrzewcze i gazowe na paliwo gazowe, chłodnicze, klimatyzacyjne gazów medycznych oraz próżni wykonane z miedzi i stopów miedzi. Wytyczne stosowania i projektowania. Wrocław.
21. Shirazi, N.T., Azizyan, G.R., Akbari, G.H. (2012). CFD analysis of the ball valve performance in presence of cavitation. *Life Science Journal, 9(4),*1460-1467.
22. Siwiec, T., Morawski, D., Karaban, G. (2002). Eksperymentalne badania oporów hydraulicznych w zgrzewanych kształtkach z tworzyw sztucznych. *Gaz, Woda i technika Sanitarna, 2,* 49-50 and 63-68.
23. Strzelecka, K., Jeżowiecka-Kabsch, K. (2008). Rzeczywiste wartości współczynnika oporów miejscowych podczas przepływu wody przez skokowe rozszerzenie rury. *Ochrona Środowiska, 30(2),*29-33.
24. Strzelecka, K., Jeżowiecka-Kabsch, K. (2010). Rzeczywiste wartości współczynnika strat miejscowych podczas przepływu wody przez nagłe rozszerzenie rury. *Ochrona Środowiska, 32(1),*33-37.
25. Strzeszewski, M. (2010). *Obliczenia hydrauliczne instalacji centralnego ogrzewania. Materiały do zajęć z ogrzewnictwa.* Warszawa: Politechnika Warszawska.
26. Weinerowska-Bords, K. (2014). Eksperymentalna analiza współczynników oporów lokalnych dla wybranych kształtek i złączek w systemach rur wielowarstwowych. *Instal, 6,* 42-49.
27. Wesseling, P. (2000). Principles of Computational Fluid Mechanics. *Springer* Series in Computational Mathematics, *29,* 167-188.
28. Widomski, M.K., Kowalska, B., Kowalski, D. (2012). Model Investigations into the Propagation of Butylated Hydroxytoluene (BHT) Migrating from High Density Polyethylene Pipes (HDPE) to Water. *Ochrona Środowiska, 34(3),* 33-37.

Laboratoryjne i modelowe badania przepływu wody przez wybrane opory miejscowe na przewodach miedzianych

Streszczenie

Praca przedstawia badania laboratoryjne oraz analizę numeryczną warunków przepływu wody przez łuk 90º oraz odsadzkę o średnicy 15x1 mm wykonanych z miedzi i połączonych z przewodem miedzianym za pomocą lutu miękkiego. Badania laboratoryjne zrealizowano na specjalnie do tego celu wykonanym stanowisku laboratoryjnym przy natężeniu przepływu wody z zakresu 100-1400 dm^3/h. Badania modelowe przeprowadzono z wykorzystaniem komercyjnego pakietu obliczeniowego CFD Ansys Fluent. Wykonane wariantowe badania modelowe obejmowały obserwacje przestrzennego pola prędkości, układu strug, rozkładu intensywności turbulencji oraz określenie straty ciśnienia i współczynnika oporu miejscowego dla zmiennej liczby Reynoldsa. Przeprowadzono obliczenia numeryczne dla przepływów o Re>20 000, tj. dla natężeń przepływu z zakresu 1000-1400 dm^3/h. Wyniki badań laboratoryjnych wykazały wyraźną zależność pomiędzy liczbą Reynoldsa a zaobserwowanymi stratami ciśnienia oraz współczynnikiem straty miejscowej dla badanych oporów miejscowych. Analiza wyników badań modelowych uwypukliła zależność pomiędzy wielkością straty ciśnienia a układem i osiąganymi wartościami prędkości przepływu oraz intensywności turbulencji dla zmiennej liczby Reynoldsa. Walidacja modelu wykazała zadowalającą zgodność wyników symulacji z wynikami zaobserwowanymi w czasie pomiarów laboratoryjnych.

Słowa kluczowe:
łuk 90º, odsadzka, rury miedziane, straty miejscowe, modelowanie numeryczne

Keywords:
long elbow 90º, full crossover, copper pipes, minor pressure loss, numerical modeling

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 885–896

Usuwanie azotu ze ścieków komunalnych z wykorzystaniem zewnętrznego źródła węgla organicznego

Piotr Maciołek[*], *Beata Janowska*[**], *Kazimierz Szymański*[**]
[*]Miejskie Wodociągi i Kanalizacja Sp. z. o. o. w Koszalinie;
[**]Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

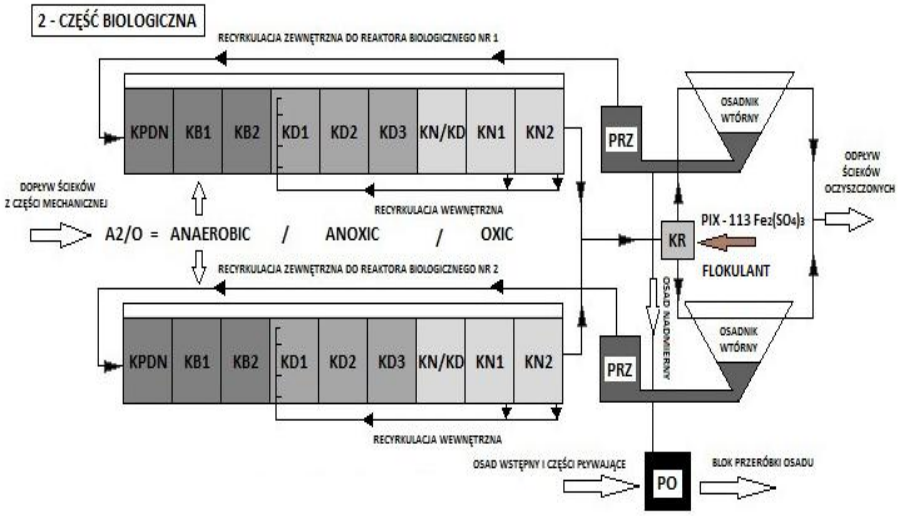
Utrzymanie dopuszczalnych zawartości związków azotu w ściekach oczyszczonych wymaga zapewnienia optymalnych warunków przebiegu procesów biochemicznych takich jak nitryfikacja i denitryfikacja (Fernandez-Nava i in. 2010). Efektywność procesu denitryfikacji jest zależna od zawartości łatwo przyswajalnego źródła węgla w ściekach. Zapotrzebowanie na węgiel organiczny do procesu denitryfikacji wynosi 3,5g BZT_5/g N oraz 5-10 g ChZT/g N_{NO3} (Swinarski i in. 2009). Jako źródła łatwo przyswajalnego węgla organicznego, wspomagającego proces denitryfikacji, stosuje się metanol, etanol, kwas octowy, octan sodowy, glukozę. Najczęściej stosowany jest metanol ze względu na jego niski koszt oraz dobrą przyswajalność przez bakterie denitryfikacyjne (Fernandez-Nava i in. 2010, Ignatowicz i in. 2015).

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań dotyczące usuwania związków azotu ze ścieków z zastosowaniem zewnętrznego źródła węgla organicznego, jakim jest komercyjny preparat. KEM–CARBO GCM 95. Mając na uwadze dalszą eliminację stężenia azotu ogólnego w ścieku oczyszczonym, w roku 2014 i 2015 przeprowadzono testy, z wykorzystaniem zewnętrznego źródła węgla – preparatu KEM–CARBO GCM 95, jako czynnika wspomagającego eliminację związków tego pierwiastka (Chrzanowska & Kozak 2012, Maciołek 2015, Piaskowski & Kołacz 2011).

2. Część doświadczalna

Współczesne oczyszczalnie ścieków komunalnych bardzo często wykorzystują technologię polegająca na stosowaniu wielofazowego procesu A2/O, wspomaganego chemicznym strącaniem fosforu. Przykładem może być oczyszczalnia ścieków w Koszalinie (rys.1). Projektowana przepustowość hydrauliczna oczyszczalni określona została na poziomie 40 000 m^3/d. Aktualna ilość ścieków dopływających do oczyszczalni kształtuje się na poziomie ok. 20 500 m^3/d. Wspomniana oczyszczalnia osiąga wysoki stopień eliminacji poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń. Zawartość azotu ogólnego w odpływie z oczyszczalni oscyluje w górnych granicach wartości (ok. 10 mg N/dm^3) dopuszczanych ostatnim pozwoleniem wodnoprawnym. (tabela 1).

Punkt poboru ścieków surowych znajduje się poniżej krat automatycznych, a więc w miejscu wymieszania się ścieków, głównie bytowych, dopływających ze zlewni miejskiej z odciekami z gospodarki osadowej (rys.1).



Rys. 1. Schemat technologiczny części biologicznej oczyszczalni ścieków
Fig.1. Scheme of the biological part of sewage treatment plant

Tabela 1. Maksymalne wartości wskaźników ścieków oczyszczonych ujęte w pozwoleniu wodnoprawnym
Table 1. The maximum values of treated waste water index included in the water permit

Lp.	Parametr	Jednostka	Rok wydania					
			1994.	1998	1999	2002	2003	2013
1	Przepływ	m^3/d	54.000	54.000	40.000	40.000	40.000	36.000
2	BZT_5	mg O_2/dm^3	15	15	15	15	15	15
3	ChZT	mg O_2/dm^3	-	-	-	150	125	125
4	Azot ogólny	mg N/dm^3	-	30	10	30	10	10
5	Azot amonowy	mg	-	6,0	6,0	6,0	-	-
6	Fosfor ogólny	mg P/dm^3	1,5	1,5	1,5	1,5	1,0	1,0
7	Zawiesina ogólna	mg/dm^3	35	35	35	35	35	35

Odcieki te wnoszą zawsze znaczny ładunek zanieczyszczeń. Charakterystyczna ciemna barwa świadczy o dużym stężeniu zawiesin w ściekach pochodzących z gospodarki osadowej (rys. 2). Ilość i jakość odcieków z gospodarki osadowej oczyszczalni uzależniona jest od wielu czynników, wynikających ze zróżnicowanej pracy wielu urządzeń, w tym: pracy zespołu wirówek, dehydratorów elektroosmotycznych oraz suszarni taśmowej. Znaczna ilość ładunku zanieczyszczeń z gospodarki osadowej pochodzi również z zagęszczaczy grawitacyjnych osadów wstępnych i osadu nadmiernego. Ładunek zanieczyszczeń z zagęszczaczy uzależniony jest od zmiennej ilości i jakości osadów z części mechanicznej i biologicznej oczyszczalni (Kocwa-Haluch & Woźniakiewicz 2011).

Dodatkową, istotną rolę w określeniu składu chemicznego ścieków odgrywa moment poboru próbek ścieków do badań, zmieniających swój skład w zależności od czasu pracy lub postoju pomp, kierujących odcieki z terenu gospodarki osadowej na początek układu oczyszczania. Zauważono, że pobór próbek ścieków w trakcie pracy pomp osadowych, rzutuje na wzrost stężenia badanych zanieczyszczeń: azotu ogólnego i fosforu ogólnego.

Rys. 2. Miejsce poboru próbek ścieków surowych
Fig. 2. Thesampling place of the raw wastewater

3. Metodyka badań

Oznaczenie wartości poszczególnych wskaźników fizyko-chemicznych w ściekach surowych i oczyszczonych wykonano w akredytowanym Laboratorium Badania Ścieków, znajdującym się na terenie obiektu. Oznaczenie ChZT, BZT_5, azotu ogólnego, fosforu ogólnego oraz zawiesiny ogólnej wykonano zgodnie z obowiązującymi w tym zakresie metodykami. W celu zapewnienia zawartości azotu ogólnego na poziomie określonym w pozwoleniu wodnoprawnym zdecydowano się na zastosowanie w 2014 i 2015 roku preparatu KEM-CARBO GCM 95, jako zewnętrznego źródła węgla (Czerwionka 2015). W 2014 roku aplikowano ten preparat w trzech różnych terminach, każdorazowo na dobę przed rozpoczęciem poboru prób (tabela 2). W 2015 roku powtórzono badania w okresie od 15.08.2015 r. do 18.08.2015 r. Preparat dozowano do dwóch reaktorów biologicznych (komór denitryfikacji) z wydajnością 22 dm^3/h za pomocą pomp dozujących typu JESCO.

Wielkość zapotrzebowania na wymieniony preparat oszacowano w następujący sposób:

- wymagane obniżenie stężenia azotanów o 5 g/ m^3,
- średniodobowy przepływ ścieków: 20 500 m^3/d,
- jednostkowe zapotrzebowanie związków organicznych na poziomie 5 g ChZT/g NO_3^-.

Dobowe zapotrzebowanie na preparat wyniosło:

$$Ł_{Kem\text{-}Carbo} = 5 \times 20\,500 \times 5 = 512\,500 \text{ g ChZT/d}$$

Wskaźnik ChZT (zawartość związków organicznych potrzebnych do procesu denitryfikacji) zastosowanego preparatu KEM–CARBO wynosi 950 g/dm^3. Zatem jego dobowe zapotrzebowanie wynosiło:

$$512500 / 950 = 539 \text{ dm}^3\text{/d (ok. 22,4 dm}^3\text{/h).}$$

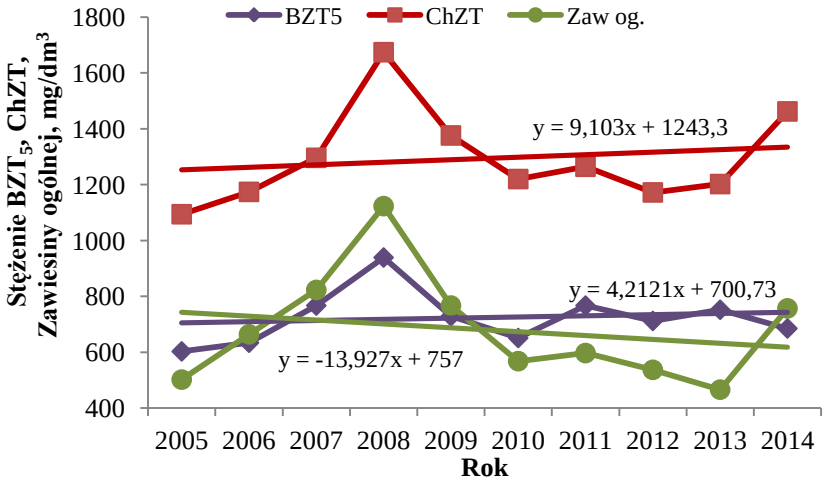
4. Wyniki badań i dyskusja

Wartości głównych parametrów fizyko-chemicznych, opisujących właściwości chemiczne ścieków surowych przedstawiono na rysunkach 3 i 4. Średnie roczne stężenie zawiesiny ogólnej w próbkach badanych w latach 2005-2014 zawierało się w przedziale od ok. 500 mg/dm^3 do 1100 mg/dm^3. Wskaźnik ChZT przyjmował wartości od 1100 mg/dm^3 do ok.1700 mg/dm^3, a średnia roczna wartość BZT_5 wynosiła od 600 mg/dm^{3}do ok. 950 mg/dm^3 (rys. 3).

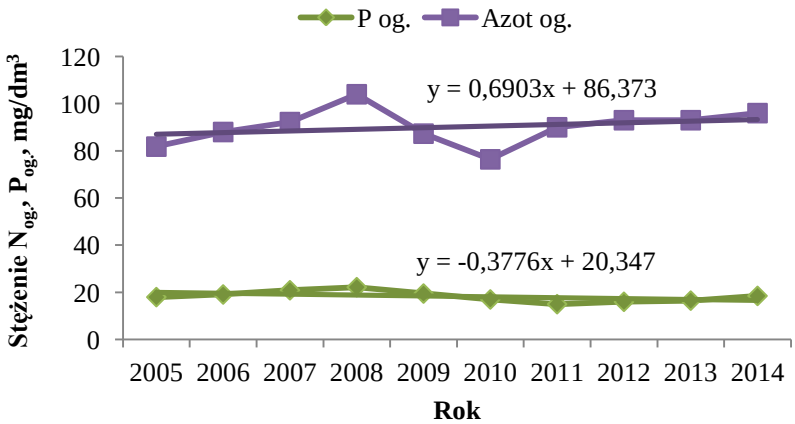
Średnia roczna zawartość azotu ogólnego w ściekach surowych w badanym okresie wynosiła od 80 mg/dm^3 do ok. 110 mg/dm^3. Średnie stężenia fosforu ogólnego obecnego w ściekach charakteryzuje się stałą wartością wynoszącą ok. 20 mg/dm^3 (rys. 4).

Jak wynika z przedstawionych na rysunkach danych, obniżenie ilości ścieków (tabela 1), dopływających do oczyszczalni powoduje nieznaczne tendencje wzrostowe takich wskaźników zanieczyszczeń jak azot ogólny, BZT_5 oraz ChZT (rys. 3). W przypadku stężeń fosforu ogólnego i zawiesiny ogólnej obserwujemy w badanym okresie nieznaczną tendencję spadkową (rys. 3, 4). Można zaobserwować dwa okresy: początkowego wzrostu zawartości zanieczyszczeń do 2008 roku i ponownego ich spadku do 2013 roku.

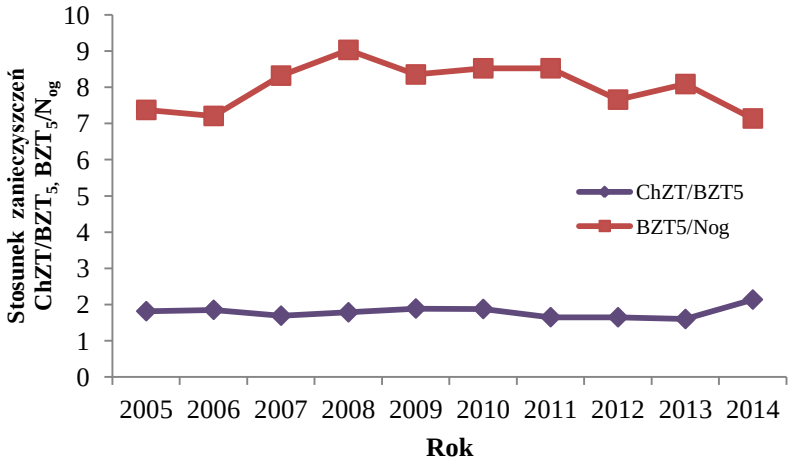
Stosunek zanieczyszczeń organicznych w ściekach ChZT/BZT_5 charakteryzuje się, w badanym okresie, wyraźną stabilnością i kształtuje się na poziomie ok. 2,0. Natomiast wysoki stosunek BZT_5/N_{og} wynoszący >7,0 w całym okresie badań, wskazuje na dobrą podatność ścieków na biologiczne usuwanie azotu na drodze denitryfikacji (rys. 5). Jednak uwzględniając obniżenie zawartości zawiesin po osadnikach wstępnych o około 70 %, redukcję stężenia BZT_5 powyżej 40 % oraz ChZT > 45%, stosunek ten ulega zmianie do poziomu około 5 (Chrzanowska & Kozak 2012).



Rys. 3. Średnie wartości wskaźników: ChZT, BZT_5 i zawiesiny ogólnej w ściekach surowych dopływających do oczyszczalni w latach 2005-2014
Fig. 3. The average values of COD, BOD and total suspended solids in raw wastewater flowing to the waste water treatment plant in years 2005-2014



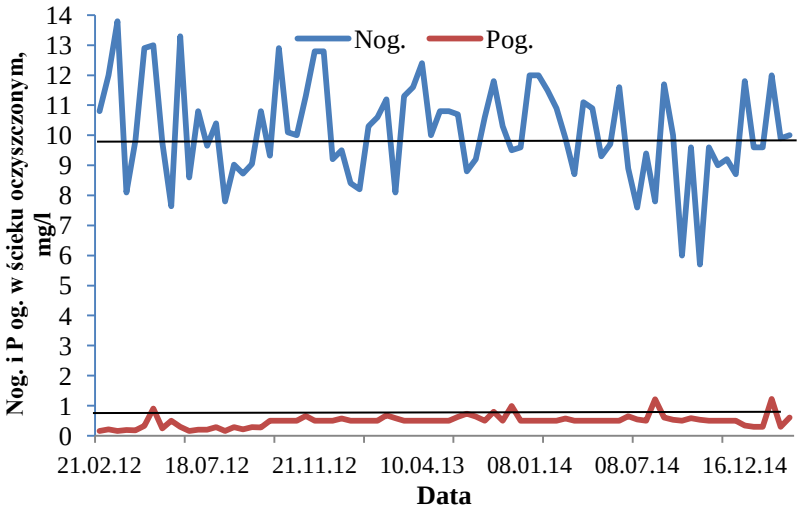
Rys. 4. Średnie wartości stężenia fosforu i azotu ogólnego w ściekach surowych dopływających do oczyszczalni w latach 2005-2014
Fig. 4. The average concentrations values of the total phosphorus and total nitrogen in raw wastewater flowing to the waste water treatment plant in years 2005-2014



Rys. 5. Średnioroczny stosunek ChZT/BZT_5 oraz BZT_5/Nog. w latach 2005-2014
Fig. 5. The average annual ratio COD/BOD and BOD/TN in years 2005-2014

Wyniki badań zmiany zawartości fosforu ogólnego oraz azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych, prowadzone w latach 2012-2014, zilustrowano na rysunku 6. Zawartość fosforu ogólnego w badanym okresie, w większości próbek, nie przekraczała stężenia określonego w pozwoleniu wodnoprawnym. Wyższe wartości stężenia P_{og} obserwowano w miesiącach letnich niż zimowych.

Zawartość azotu ogólnego w badanych próbkach w latach 2012-2013 zawierała się w granicach od ok. 7,5 do 14 mgN/dm^3. Natomiast w 2014 roku, w większości próbek, stężenie azotu ogólnego wynosiło od 6 do 12 mgN/dm^3 (rys. 6). Wyższe stężenia azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych zanotowano w okresach zimowych. W ostatnich latach, w miesiącach zimowych, temperatura ścieków osiągała wartości powyżej 10°C. W tych warunkach procesy nitryfikacji i denitryfikacji mogły przebiegać z większą wydajnością, co rzutowało na zmniejszenie stężenia azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych (rys. 6). Efektywność usuwania azotu w procesie denitryfikacji zależy bowiem od temperatury ścieków (Elefsiniots & Li 2006). Stwierdzono również, że w temperaturze niższej niż 10°C procesy nitryfikacji i denitryfikacji ulegają zahamowaniu (Yao i in. 2013).



Rys. 6. Wartości stężeń azotu i fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych w latach 2012 do 2014
Fig. 6. The concentration values of the total nitrogen and total phosphorus in treated wastewater in years 2012- 2014

W celu uzyskania wysokiej efektywności usuwania związków azotu do poziomu stężeń określonych w pozwoleniu wodnoprawnym zastosowano zewnętrzne źródło węgla - komercyjny preparat KEM – CARBO GCM 95.

Wyniki wskaźników zanieczyszczeń zawartych w ściekach oczyszczonych w trakcie aplikacji zewnętrznego źródła węgla (ZŹW) w 2014 roku zestawiono w tabeli 2.

Średnioroczne stężenie azotu ogólnego w próbkach ścieków oczyszczonych w 2014 r., kształtowało się na poziomie 12,2 mg/dm^3. Natomiast średnioroczne stężenie azotu ogólnego, z wybranych analiz do rozliczeń kontrolno - środowiskowych, czyli z dwóch pomiarów w miesiącu (wykonanych w równych odstępach czasu) wynosiło 9,5 mg/dm^3. Zastosowanie preparatu KEM-CARBO, jako tzw. „zaworu bezpieczeństwa" w 2014 roku zapewniło średnie obniżenie zawartości azotu ogólnego do poziomu 7,3 mg/dm^3. Zatem stężenie azotu ogólnego w odpływie z oczyszczalni zmalało o 2,2 mg/dm^3 i 4,9 mg/dm^3 w stosunku do w/w średniorocznych wartości azotu ogólnego.

W 2015 roku powtórzono badania z użyciem preparatu KEM-CARBO. Stwierdzono wyraźną eliminację (poniżej 10 mg/dm^3) azotu azotanowego, zwłaszcza w reaktorze biologicznym nr 1.

Tabela 2. Wyniki badań poszczególnych parametrów zanieczyszczeń w ścieku oczyszczonym po aplikacji KEM-CARBO w 2014 roku
Table 2. Pollutants parameters in the treated wastewater after application of the KEM-CARBO in 2014

Lp.	Badany parametr w ściekach oczyszczonych	Jednostka	Dopuszczalna wartość wg pozwolenia	Data poboru prób		
				13/14.04	16/17.06	31.08/1.09
				Uzyskane wyniki		
1	BZT_5	mg O_2/dm^3	15	6,2	3,4	4,3
2	ChZT	mg O_2/dm^3	125	27,0	28,0	27,0
3	Azot ogólny	mg N/dm^3	10	7,2	6,6	8,0
4	Fosfor ogólny	mg P/dm^3	1	0,2	0,2	0,7
5	Zawiesina ogólna	mg/dm^3	35	5,9	6,6	12,0

Średnioroczne stężenie azotu ogólnego w próbkach ścieków oczyszczonych w 2014 r., kształtowało się na poziomie 12,2 mg/dm^3. Natomiast średnioroczne stężenie azotu ogólnego, z wybranych analiz do rozliczeń kontrolno - środowiskowych, czyli z dwóch pomiarów w miesiącu (wykonanych w równych odstępach czasu) wynosiło 9,5 mg/dm^3. Zastosowanie preparatu KEM-CARBO, jako tzw. „zaworu bezpieczeństwa" w 2014 roku zapewniło średnie obniżenie zawartości azotu ogólnego do poziomu 7,3 mg/dm^3. Zatem stężenie azotu ogólnego w odpływie z oczyszczalni zmalało o 2,2 mg/dm^3 i 4,9 mg/dm^3 w stosunku do w/w średniorocznych wartości azotu ogólnego.

W 2015 roku powtórzono badania z użyciem preparatu KEM-CARBO. Stwierdzono wyraźną eliminację (poniżej 10 mg/dm^3) azotu azotanowego, zwłaszcza w reaktorze biologicznym nr 1.

Oczyszczalnia wyposażona jest w szereg urządzeń oraz aparaturę kontrolno–pomiarową do prowadzenia zapisów „on-line" wybranych wskaźników fizyko–chemicznych, co ułatwia w dużym stopniu nadzór i monitoring pracy oczyszczalni (APHA, AWWA, WEF 2005). Oprócz opomiarowania ilości dopływających ścieków, ilości osadu z recyrkulacji zewnętrznej i wewnętrznej oraz ilości osadu nadmiernego, mierzona jest

również zawartość azotu amonowego i azotanowego na końcu komór nitryfikacji. Pomiar ten realizowany jest za pomocą cyfrowych sond ISEmax CAS40D Endress+Hauser z graficzną rejestracją wartości stężenia azotanów i jonów amonowych. Na podstawie cotygodniowych analiz laboratoryjnych można stwierdzić, że około 90 % zawartości azotu ogólnego w odpływie z oczyszczalni stanowi azot azotanowy (Bieniowski 2008).

5. Podsumowanie

Z przeprowadzonej modernizacji technologii oczyszczania ścieków komunalnych oraz wykorzystania zewnętrznego źródła węgla wynika, że:

- Utrzymywanie zawartości azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych na poziomie dopuszczalnym w pozwoleniu wodnoprawnym wymaga stałej kontroli procesu oczyszczania ścieków.
- Monitoring zapisów „on-line" stężenia jonów azotanowych i amonowych jest przydatnym instrumentem w prognozowaniu zawartości azotu ogólnego w odpływie z oczyszczalni.
- Jedną z praktycznych metod pozwalających na utrzymywanie właściwego stężenia azotu ogólnego w odpływie z oczyszczalni, oprócz zwiększania stopnia recyrkulacji wewnętrznej, jest równomierny rozdział ścieków na ciągi biologiczne.
- Zastosowanie zewnętrznego źródła węgla organicznego, zdecydowanie poprawia pracę oczyszczalni w zakresie eliminacji nieorganicznych związków azotu ze ścieków.

Literatura

1. APHA, AWWA, WEF (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21st ed. Baltimore, Maryland: Port City Press.
2. Bieniowski M. (2008). Usuwanie azotu. Po pierwsze recyrkulacja wewnętrzna. *Forum Eksploatatora,39,* 26-27.
3. Chrzanowska H., Kozak M. (2012). *Zastosowanie wielopunktowego chemicznego strącania na Oczyszczalni Ścieków „JAMNO"*. Mat. Seminarium Kemipol, „Nowoczesne systemy aplikacji chemii na obiektach komunalnych i przemysłowych". Dolina Charlotty, 26-28 września., 133-140.

4. Czerwionka K. (2015). Ocena możliwości zastosowania preparatu Kem-Carbo w oczyszczalni w Wielkim Klinczu, Gmina Kościerzyna, woj. Pomorskie. *Wodny Świat, 1,* 3-4.
5. Elefsiniotis P., Li, D. (2006). The effect of temperature and carbon source on denitrification using volatile fatty acids. *Biochemical Engineering Journal, 28,* 148–155.
6. Fernández-Nava Y., Marañón E., Soons J., Castrillón L. (2010). Denitrification of high nitrate concentration wastewater using alternative carbon sources. *Journal of Hazardous Materials, 173 (1-3),* 682-688.
7. Ignatowicz K., Piekarski J., Kozłowski D. (2015). Wspomaganie procesu denitryfikacji preparatem Brenntaplus VP1 jako zewnętrznym źródłem węgla. *Rocznik Ochrona Środowiska, 17,* 1178-1195.
8. Kocwa-Haluch R., Woźniakiewicz T. (2011). Analiza mikroskopowa osadu czynnego i jej rola w kontroli procesu technologicznego oczyszczania ścieków. *Czasopismo Techniczne. Środowisko, 108 (6),* 141-162.
9. Maciołek P. (2015). Ekspansja osadu czynnego. Część 1. *Wodnik Koszaliński, 30,*16-17.
10. Piaskowski K., Kołacz K. (2011). Zmienność ilościowo – jakościowa ścieków surowych w oczyszczalni ścieków komunalnych. *Forum Eksploatatora,54 (3),* 62-69.
11. Swinarski M., Makinia J., Czerwionka K., Chrzanowska M. (2009). Industrial wastewater as an external carbon source for optimization of nitrogen removal at the "Wschod" WWTP in Gdansk (Poland). *Water Science & Technology, 59(1),* 57- 63.
12. Yao S., Ni J.R., Che Q., Borthwick A.G.L. (2013). Enrichment and characterization of a bacteria consortium capable of heterotrophic nitrification and aerobic denitrification at low temperature. *Bioresource Technology, 127,*151-157.

Removal of nitrogen from municipal wastewater using an external carbon source

Abstract

Discharge of raw wastewater which contains nutrients (nitrogen and phosphorus) can be hazardous for environment, due to its potential to cause eutrophication, oxygen reduction, and also toxicity in water bodies. Thus, it is needed to treat polluted water in terms of nutrient removal before discharging in environment.

The study was conducted in the municipal wastewater treatment plant in Koszalin. It is one of the largest facilities in the Middle Pomerania. The planned flow capacity is about 40000 m^3 per day. The average daily flow rate entering the plant is 20 500 m^3 per day. This wastewater treatment plant operates with activated sludge systems. It utilizes high efficiency system for carbon, nitrogen and phosphorous removal from municipal wastewater. Currently, the total nitrogen content in the treated wastewater is approx. 10 mgN / dm^3.

In order to improve the efficiency of N removal within the existing capacities, the denitrification process can be enhanced by adding external carbon sources. The article presents the technological solutions aiming to improve the quality of treated wastewater. The research has proven that the use of an external carbon source, which was a commercial product KEM-CARBO GCM95, resulted in approx. 23% reduction in total nitrogen concentrations in treated wastewater. Preparation was dosed into the chambers of the denitrification a yield of 22 dm^3/h. The results of studies were conducted in 2014. External carbon source was dosed at three different times – in April, June and late August. In 2015 were repeated.

The ratio of organic pollutants in wastewater COD/BOD_5 was approx. 2.0. On the other hand, the high ratio of BOD_5/Nog ratio > 7.0 (the entire study period), indicating good susceptibility of wastewater on biological nitrogen removal in the process of denitrification. The use of preparation KEM-CARBO GCM 95, resulted in approx. 23% reduction in total nitrogen concentrations in treated wastewater. One of the practical methods to obtain required concentration of total nitrogen in treated wastewater is to increase the degree of internal recirculation. The practical method to obtain proper concentration of total nitrogen in treated wastewater is to increase the degree of internal recirculation and uniform distribution of wastewater on biological rectors.

Słowa kluczowe: ścieki komunalne, azot ogólny, zewnętrzne źródło węgla organicznego
Keywords: municipal wastewater, total nitrogen, external carbon source

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 897–908

Dobór parametrów konstrukcyjnych rotacyjnego złoża biologicznego metodą znacznikową

Joanna Szulżyk-Cieplak, Aneta Duda, Klaudiusz Lenik
Politechnika Lubelska, Wydział Podstaw Techniki

1. Wstęp

Poziom infrastruktury w zakresie gospodarki ściekowej w Polsce jest wciąż niezadowalający, zwłaszcza na obszarach gmin wiejskich (Szulżyk-Cieplak i in. 2015). Duże rozproszenie zabudowy wymusza konieczność budowy długich kolektorów tranzytowych do zbiorczych oczyszczalni ścieków lub zastosowanie grupowych oczyszczalni lokalnych. Wymienione rozwiązania, z uwagi na wysokie nakłady inwestycyjne w przeliczeniu na jednostkę uzyskanej przepustowości, są nieefektywne ekonomicznie i energetycznie. Rozwiązaniem problemu może być zastosowanie niekonwencjonalnych systemów, do których należy system jednoczesnego odprowadzania i oczyszczania ścieków z rotacyjnym złożem biologicznym (Duda i in. 2014).

Rotacyjne złoża biologiczne (RBC) są stosowane w oczyszczaniu zarówno ścieków bytowych, jak i przemysłowych. Stanowią alternatywną do konwencjonalnej metody osadu czynnego technologię oczyszczania ścieków (Patwardhan 2003, Ghawi i in. 2009, Pathan i in. 2015). Efektywność biodegradacji w złożach obrotowych uzależniona jest od zawartości tlenu rozpuszczonego w ściekach, natężenia przepływu ścieków, zawartości związków organicznych, prędkości obrotowej elementu ruchomego złoża oraz konfiguracji układu (Waskar i in. 2012, Mba i in. 2007, Celenza 1999, Pradeep i in.2011, Borghi i in. 1985). Istotnym parametrem decydującym o wydajności obrotowych złóż biologicznych jest czas retencji, będący miarą średniej długości czasu zatrzymania w reaktorze przepływającej przez niego masy. Zwiększenie czasu retencji

przekłada się na wzrost efektywności degradacji zanieczyszczeń (Calenza 1999).

Biologiczne złoże rotacyjne o dwukierunkowym wzdłużnym przepływie stanowi nowatorskie rozwiązanie w zakresie konstrukcji złóż obrotowych. (Lenik i in. 2015). Rotor – główny element urządzenia - zapewnia korzystne warunki napowietrzające do zasiedlania przez mikroorganizm, jak również służy jako ruchome złoże biologiczne. Celem prowadzonych badań była ocena parametrów konstrukcyjnych rotora w aspekcie zapewnia efektywnej jego pracy.

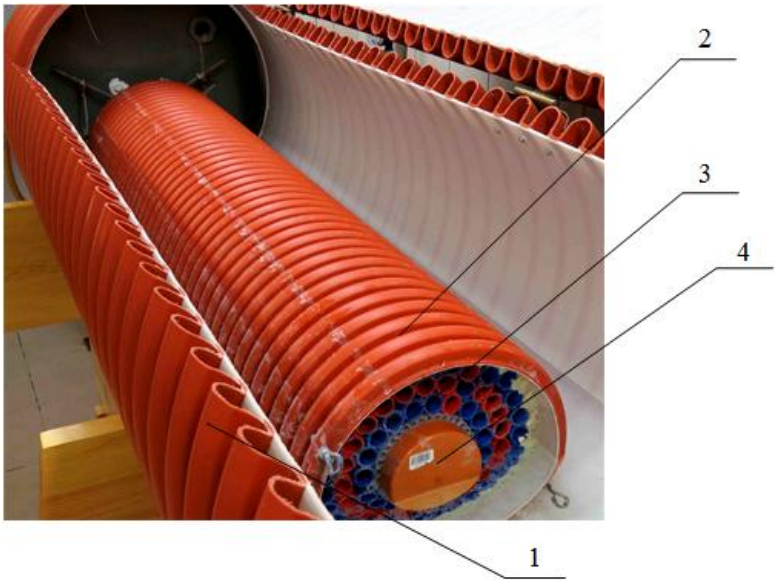
2. Materiały i metody badawcze

Istotą podjętych prac była analiza i ocena wpływu wybranych parametrów konstrukcyjnych urządzenia na czas retencji przepływającego przez złoże medium. W celu wyboru układu, dla którego czas retencji cieczy przez złoże jest najdłuższy, przeprowadzono badania metodą znacznikową dynamiki przepływu przez urządzenie dla różnych rozwiązań konstrukcyjnych rotora oraz porównano pracę rotora w przypadku obrotów lewoskrętnych i prawoskrętnych.

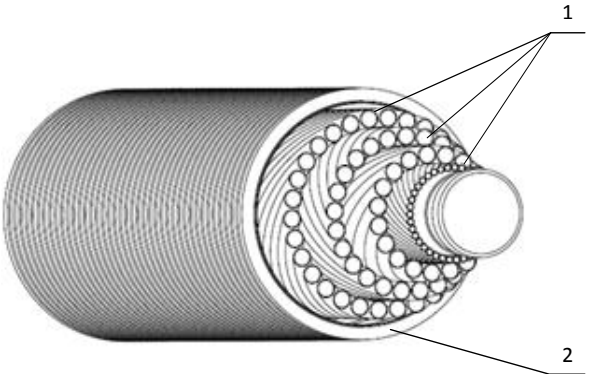
2.1. Rotacyjne złoże biologicznego o dwukierunkowym wzdłużnym przepływie

Złoże rotacyjne o dwukierunkowym wzdłużnym przepływie (fot 2.1) umieszczone jest w wykonanym z żywicy poliestrowej zbiorniku (1). Podstawowym elementem złoża jest rotor (2) zbudowany z wielu warstw karbowanych rur typu peszel (3) nawiniętych cylindrycznie wokół jego osi, w której usytuowany jest pływak(4).

Wykorzystując metodę MES dobrano konstrukcję rotora, a w szczególności kąty nawinięcia peszli o zmiennym kierunku i zwrocie, co zapewniło założony przepływ i napowietrzenie medium (Duda i in. 2014, Lenik i in. 2013). Nawinięcie peszli (rys. 1) pozwala na dwukierunkowy przepływ medium płynnego. Przepływ w warstwach jest naprzemienny, tzn. gdy ciecz w pierwszej warstwie płynie w jednym kierunku, to w następnej warstwie kierunek jej przepływu jest przeciwny.



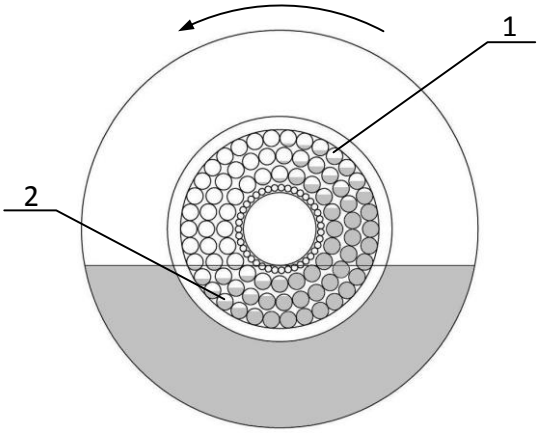
Fot. 1. Model laboratoryjny złoża rotacyjnego o dwukierunkowym wzdłużnym przepływie: 1 – obudowa złoża, 2 – rotor, 3 –układ karbowanych rur (peszli), 4 – pływak
Photo 1. Laboratory model of a rotating biological contactor with bidirectional longitudinal flow: 1 – housing, 2 – rotor, 3 – corrugated pipes, 4 – float



Rys. 1. Układ peszli w rotorze o dwukierunkowym wzdłużnym przepływie: 1 – cylindrycznie nawinięte warstwy peszli, 2 – obudowa rotora
Fig. 1. The arrangement of corrugated pipes in a bi-directional longitudinal flow rotor: 1 – cylindrically wound layers of corrugated pipes, 2 – rotor housing

Peszle pełnią podwójne zadanie: zapewniają napowietrzanie osadu czynnego oraz powierzchnia stanowi podłoże do rozwoju błony biologicznej. Podczas obrotu rotora w ściekach następuje jednoczesne opróżnianie i napełnianie złoża ściekami.

Schematycznie przedstawiono chwilowe ułożenie rotora w trakcie obrotów i oznaczono napowietrzanie medium płynnego, które jest intensyfikowane poprzez zróżnicowany zwrot i kierunek ruchu cieczy w zależności od danej warstwy peszli. Kąty nawinięcia kanałów karbowanych, ilość oraz sposób przeplotu wpływają na hydrodynamikę wymieszania powietrza ze ściekami. (rys.2)



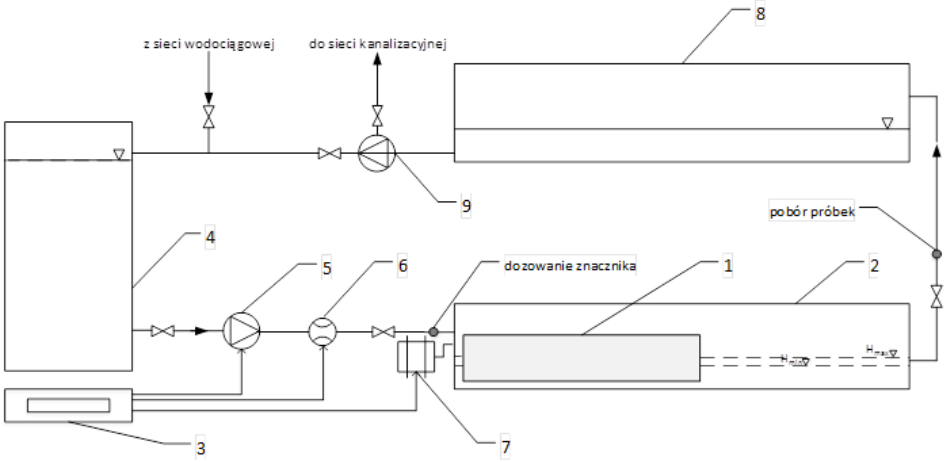
Rys. 2 Napowietrzanie ścieków w trakcie obrotu rotora: 1 – napowietrzenie cieczy w określonych warstwach peszli przez pobranie powietrza, 2 – odpływ medium z określonych warstw peszli

Fig. 2 Aeration of wastewater during the rotation of the rotor: 1 – fluid aeration in the given layers of corrugated pipes through the intake of air, 2 – draining of medium from the given layers of corrugated pipes

2.2. Stanowisko badawcze

Zaprojektowano i wykonano w skali laboratoryjnej instalację badawczą (rys. 2.3) z modelem złoża o zróżnicowanej konstrukcji odnośnie elementu głównego, tj. rotora. W skład instalacji (rys. 2.3) wchodzi złoże rotacyjne z elementem obrotowym typu rotor (1) połączone przewodem ze zbiornikiem zawierającym ciecz (4). Ciecz tłoczona jest ze zbiornika (4) pompką perystaltyczną o regulacji natężenia przepływu w zakresie do 7 dm3/min. Rotor obracany jest za pomocą układu

napędowego poprzez motoreduktor (7) z możliwością płynnej regulacji obrotów w zakresie 0 ÷ 10 obr/min. Ciecz ze złoża płynie przewodem do zbiornika pośredniego (8), może być przetłoczona pompą hydroforową (9) do zbiornika (4) i wówczas układ pracuje w obiegu cyrkulacyjnym lub doprowadzona do sieci kanalizacyjnej. Stanowisko wyposażono w przepływomierz elektromagnetyczny (6) kontrolujący natężenie przepływu cieczy dopływającej do złoża. Elementy układu, takie jak pompa (5), motoroeduktor (7) oraz przepływomierz połączone są torami pomiarowymi z panelem sterującym (3).



Rys. 3. Schemat stanowiska laboratoryjnego: 1 – rotor, 2 – obudowa złoża, 3 – panel sterujący, 4 – zbiornik z medium badawczym, 5 – pompa perystaltyczna, 6 – przepływomierz elektromagnetyczny, 7 – układ napędowy, 8 – zbiornik pośredni , 9 – pompa hydroforowa

Fig. 3. Schematic diagram of the laboratory stand: 1 – rotor, 2 – RBC housing, 3 – control panel, 4 – tank with the test medium, 5 – peristaltic pump, 6 – electromagnetic flow meter, 7 – drive system, 8 – intermediate tank, 9 – hydrophore pump

Ciecz doprowadzana jest do zbiornika, stanowiącego obudowę złoża (2) do założonego poziomu wysokości rotora (1), co stanowi minimalny poziom zanurzenia gwarantując stały dopływ powietrza do peszli. W fazie rozruchowej stosuje się maksymalne obroty rotora w celu napełnienia złoża cieczą i przygotowania do ciągłej pracy. Proces ciągłej pracy zaczyna się gdy rotor unosząc się dzięki własnej wyporności będzie mak-

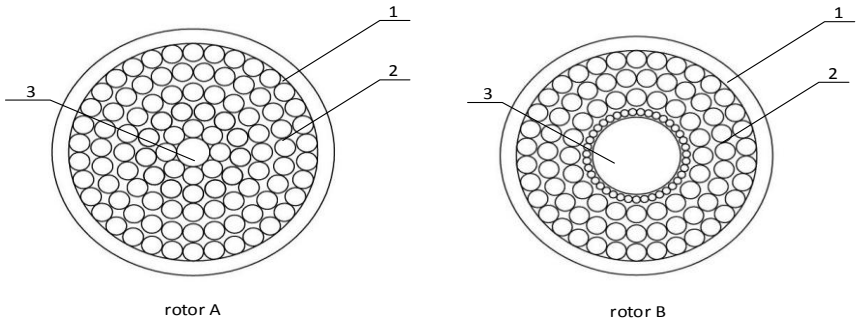
symalnie napełniony cieczą. Założono, że poziom ścieków nie może przekroczyć wysokości osi wału napędowego, a zarazem połowy średnicy złoża.

2.3. Metodologia badawcza

Metody znacznikowe są powszechnie stosowaną techniką wyznaczania charakterystyki hydrodynamicznej komór biologicznych (Battaglia i in. 1993, Mansouri i in. 2012). Badanie procesów zachodzących w przepływie cieczy polega na wprowadzeniu do przepływającego medium zachowującej się identycznie substancji tzw. trasera, lecz posiadającej określoną właściwość, wyróżniającą ją z oznakowanej partii materiału. Ta specyficzna cecha umożliwia detekcję znacznika, polegającą na rejestracji jego stężenia w funkcji czasu. Uzyskane w ten sposób przebiegi czasowe stanowią podstawę do analizy procesów zachodzących w badanym układzie. Ciecz badawczą stanowiła woda wodociągowa o temperaturze $t_0 \approx 15°C$ i zasoleniu początkowym $S_0 \approx 0.352$ g/dm3. Jako traser zastosowano roztwór solanki (NaCl) o stężeniu $C_0 = 300$ g/dm^3. Uwzględniając geometryczne i kinematyczne parametry pracy układu przyjęto do dalszych badań początkowe stężenie $C_0 = 100$ g/dm^3. Uzyskano wyniki przedstawiające prawidłowe obrazy dynamiki cieczy w układzie, czyli wyraźne rozgraniczenie wartości stężenia na wylocie ze złoża w funkcji pracy rotora. Znacznik był wprowadzany określonymi porcjami na wlocie do złoża. Stężenie NaCl rejestrowano na wylocie ze złoża miernikiem wieloparametrowym Orion VERSA STAR, wyposażonym w sondę konduktometryczną.

Pomiary przeprowadzono przy stałych wartościach prędkości obrotowej rotora v = 1 obr/min i natężeniu cieczy dopływającej do złoża V = 6,5 dm^3/min. By uzyskać możliwie długi czas retencji cieczy w złożu przeprowadzono pomiary dla różnych konstrukcji rotora (rys.4).

Zastosowano dwa warianty konstrukcyjne rotora o zmiennych parametrach w zakresie średnicy pływaka (d_p) oraz liczby warstw peszli (l_w). Rotor A o średnicy pływaka $d_p = 30$ mm i liczbie warstw $l_w = 5$ oraz rotor B, dla którego odpowiednie wielkości wynosiły $d_p = 100$ mm, $l_w = 3$. Na podstawie wyników pomiarów czasu retencji wykreślono krzywe rozkładu stężenia w przekroju odpływowym ze złoża będących próbą określenia dynamicznej charakterystyki pracy przy stosowanych rozwiązaniach konstrukcyjnych rotora.



Rys. 4. Widok przekroju rotora przy zastosowaniu różnych konstrukcji pływaka i układu peszli w rotorze: 1 – obudowa rotora, 2 – układ peszli w rotorze, 3 – pływak

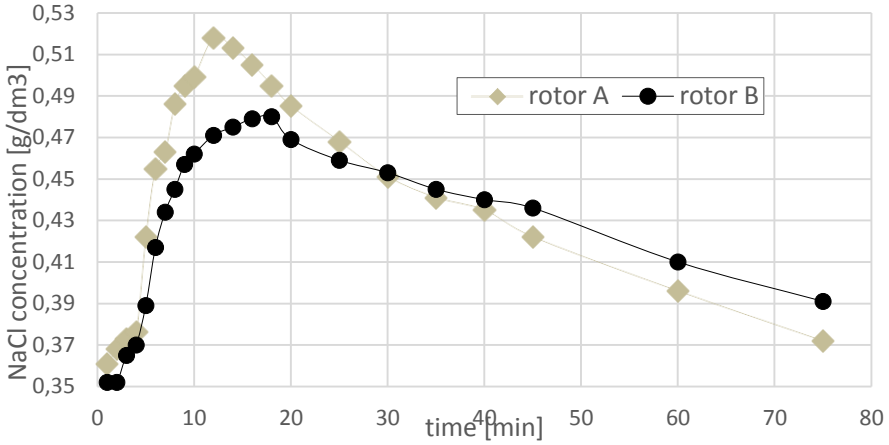
Fig. 4. Cross-section of the rotor with various float design variants and arrangements of corrugated pipes: 1 – rotor housing, 2 – arrangement of corrugated pipes in the rotor, 3 – float

3. Wyniki i analiza badań

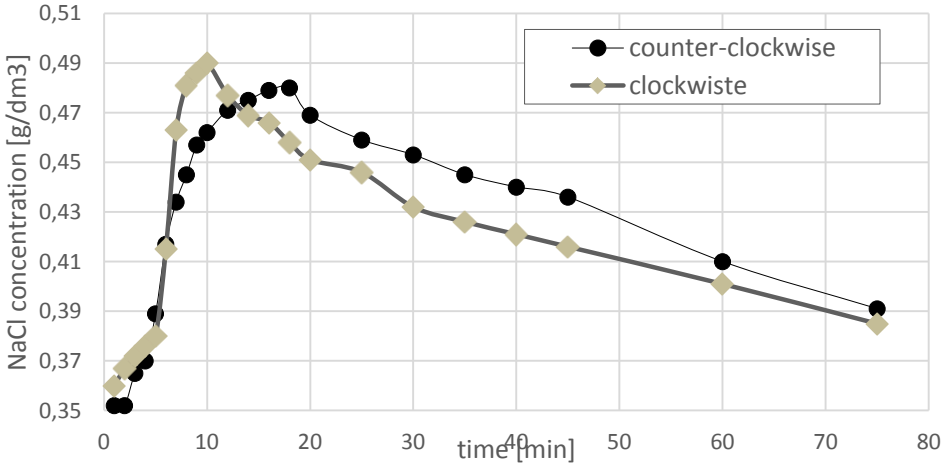
We wszystkich analizowanych przypadkach zmiany stężenia znacznika na wypływie ze złoża mają określony charakter. W danym czasie dla poszczególnych wariantów występuje maksimum stężenia, a następnie maleje ono zbliżając się do wartości początkowej zasolenia S_0 cieczy. Podstawowym parametrem oceny badanego zjawiska jest wyznaczenie czasu retencji, w którym następuje maksymalne stężenie trasera.

Porównanie wpływu zmiennych parametrów konstrukcyjnych (rotor A oraz rotor B) na długość czasu retencji obrazują wyniki badań (rys. 5). Dla rotora A średni czas zatrzymania cieczy wynosi t = 12 min, natomiast w przypadku rotora B, t = 18 min. Dodatkowo zaobserwowano poprawę stabilności pracy urządzenia przy zastosowaniu pływaka o większej średnicy. Do dalszych badań przyjęto rozwiązania konstrukcyjne zastosowane w rotorze B.

Analizie poddano wpływ kierunku obrotów rotora na długość czasu zatrzymania cieczy w złożu i stwierdzono, że w przypadku obrotów lewoskrętnych czas retencji jest niemal dwukrotnie dłuższy (rys. 6). Uzyskany efekt związany jest ze zróżnicowanym zwrotem i kierunkiem ruchu cieczy w poszczególnych warstwach peszli, co daje różną recyrkulację cieczy w zależności od kierunków obrotu rotora.

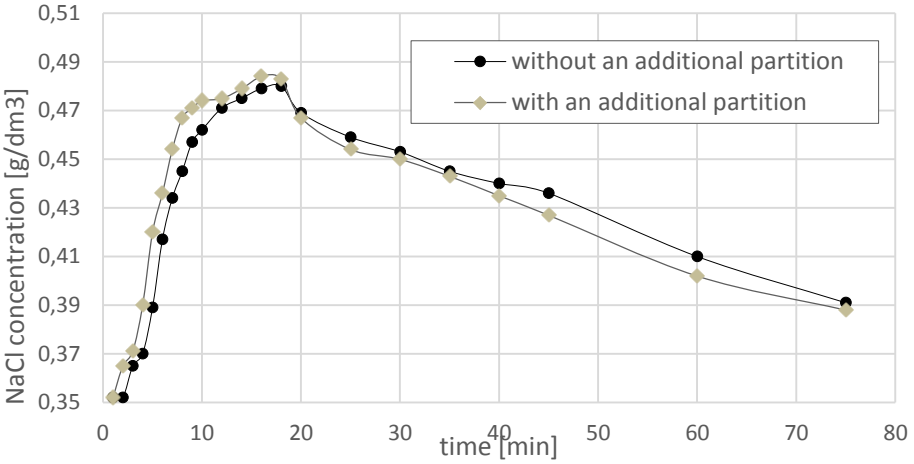


Rys. 5. Rozkład czasu przebywania (RTD) dla dwóch wariantów konstrukcyjnych rotora (rotor A, rotor B). Prędkość obrotowa rotora 1obr/min, obroty lewoskrętne, natężenie przepływu wody 6,5 dm^3/min, stężenie znacznika 100g NaCl/dm^3.
Fig. 5. Residence time distribution for two design variants of the rotor (rotor A, rotor B). Rotational speed: 1 rpm, counter-clockwise rotation, water flow rate: 6.5 dm3/min, tracer concentration: 100g NaCl/dm3



Rys. 6. Rozkład czasu przebywania (RTD) dla rotora B w przypadku obrotów lewo- i prawoskrętnych.. Prędkość obrotowa rotora 1obr/min, natężenie przepływu wody 6,5 dm^3/min, stężenie znacznika 100g NaCl/dm^3
Fig. 6. Residence time distribution for rotor B with counter-clockwise and clockwise rotation. Rotational speed: 1 rpm, water flow rate: 6.5 dm3/min, tracer concentration: 100g NaCl/dm3.

Na rys. 7 przedstawiono rozkład czasu zatrzymania cieczy w złożu dla dwóch rozwiązań konstrukcyjnych rotora B dla oceny istotności stosowania dodatkowej przegrody na wylocie rotora celem zwiększenia recyrkulacji cieczy przez rotor. Stwierdzono, że zastosowanie przegrody nie wpływa na zwiększenie czasu retencji. W obydwu przypadkach czas zatrzymania cieczy wahał się w granicach 18 min.



Rys. 7. Rozkład czasu przebywania (RTD) dla dwóch rozwiązań konstrukcyjnych rotora B – z dodatkową przegrodą oraz bez dodatkowej przegrody. Prędkość obrotowa rotora 1obr/min, obroty lewoskrętne, natężenie przepływu wody 6,5 dm^3/min, stężenie znacznika 100g NaCl/dm^3.

Fig. 7. Residence time distribution for two rotor B variants – with and without an additional partition. Rotational speed: 1 rpm, counter-clockwise rotation, water flow rate: 6.5 dm^3/min, tracer concentration: 100g NaCl/dm^3.

4. Wnioski

Otrzymane wyniki wskazują na możliwość wpływania poprzez rozwiązania konstrukcyjne i kinematykę pracy rotora na czas kontaktu przepływającej cieczy ze złożem (retencję), który jest jednym z parametrów decydujących o wydajności i jakości pracy obrotowych złóż biologicznych.

Dla analizowanych rozwiązań w zakresie geometrii układu rotora i kierunku jego obrotów czas retencji wahał się w granicach 10 ÷ 18 min. Najdłuższy czas zatrzymania t =18 min uzyskano w przypadku rotora w wariancie konfiguracyjnym z pływakiem o średnicy d_p =100 mm

i trzema warstwami peszli oraz zastosowaniu obrotów lewoskrętnych. Dodatkowo zaobserwowano, że zastosowanie wymienionego rozwiązania konstrukcyjnego skutkuje poprawą stabilności pracy złoża w zakresie zapewnienia płynnych obrotów rotora.

Przeprowadzona analiza rozwiązań konstrukcyjnych pozwoliła na wybór konfiguracji układu złoża celem zastosowania w kanalizacyjnej sieci demonstracyjnej i stanowi podstawę prowadzenia dalszym badań w tym zakresie.

Podziękowania

Autorzy dziękują za wsparcie finansowe z projektu badawczego: Innowacyjny system kanalizacji sanitarnej DEMONSTRATOR +, NCBR w ramach umowy nr No UOD-DEM-1-591/001

Literatura

1. Battaglia A., Fox P., Pohland F.G. (1993). Calculation of residence time distribution from tracer recycle experiments. *Water Research*, 27(2), 337-341.
2. Błażejewski, R., Skubisz, W. (2005). Grawitacyjna kanalizacja małośrednicowa. *Gaz, Woda i Technika sanitarna ,10*, 21-25.
3. Borghi, M., Pallazi, E., Parisi, F., Ferraiolo G. (1985). Influence of process variables on the modelling and design of a rotating biological surface. *Water Research, 19(5)*, 573-580.
4. Celenza, G. (1999). *Industrial Waste Treatment Process Engineering: Biological Processes*, Vol. II. CRC Press Taylor & Francis Group.
5. Duda, A., Korga, S., Skubisz, W. (2014). Wykorzystanie wspomagania komputerowego w projektowaniu i budowie instalacji pilotażowych na przykładzie innowacyjnych rozwiązań urządzeń kanalizacji małośrednicowej zrównoważonego przepływu. In Pacyna Jerzy (ed.), *Prace Szkoły Inżynierii Materiałowej: 42 Szkoła Inżynierii Materiałowej, Kraków-Rytro, 23-26.09.2014, Kraków: AKAPIT,* 304-307.
6. Ghawi, A.H., Kris, J. (2009). Use of rotating biological contactor for appropriate technology wastewater treat-ment. *Slovak Journal of Civil Engineering, 3*, 1-8.
7. Hanhan O1, Orhon D, Krauth Kh, Günder B. (2005). Evaluation of denitrification potential of rotating biological contactors for treatment of municipal wastewater. *Water Science and Technology,* 51(11), 131-9.

8. Horan, N. J., Parr, J., Naylor P. J. (1991). Evaluation of tracers for the determination of the mixing characteristics of activated sludge reactors. *Environmental Technology, 12(7),* 603-608.
9. Lenik, K., Korga, S., Kozera, R., Szalapko, J. (2013). FEM and Flow Simulation Module for selecting parameters in rotors flow systems. *Archives of Materials Science and Engineering, 2(59),* 69-75.
10. Lenik, K., Skubisz, W., *Urządzenie i sposób biologicznego oczyszczania ścieków*. Zgłoszenie patentowe P.411985. In press.
11. Mansouri Y., Zinatizadch A.A., Mohammadi P., Irandoust M., Akhbari A., Davoodi R. (2012). Hydraulic characteristics of an anaerobic rotatory biological conactor (AnRBC) using tracer experiments and response surface methodology (RSM). *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29(7), 891-902.
12. Mba D., Bannister R. (2007). Ensuring effluent standards by improving the design of Rotating Biological Contactors. *Desalination*, 208, 204-2015.
13. Pathan, A.A., Rasool, B.M., Memon, F.A. (2015). Effect of flow rate and disc area increment on the efficiency of rotating biological contactor for treating greywater. *Mehran University Research Journal of Engineering & Technology, 2(34),* 99-106.
14. Patwardhan, A.W. (2003). Rotating biological contactors: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 42*, 2035–2051.
15. Pradeep, N.V., Hampannavar, U.S. (2011). Biodegradation of phenol using rotating biological contactor. *International Journal of Environmental Sciences, 2(1),* 105-113.
16. Szulżyk-Cieplak, J., Lenik, K., Ozonek, J. (2015). Ocena wiejskich systemów kanalizacyjnych na przykładzie województwa lubelskiego. In Chmielewski Jarosław, Szpringer Monika (ed.), *Zdrowie, praca, środowisko - współczesne dylematy*, 241-252. Warszawa: Instytut Ochrony Środowiska - Państwowy Instytut Badawczy.
17. Waskar, V.G., Kulkarni, G.S., Kore V.S. (2012). Review on process, application and performance of rotating biological contactor (RBC). *International Journal of Science and Research Publications, 2(7),* 1-6.

The selection of design parameters of the rotating biological contactor using tracer studies

Abstract

The subject of research consists in a rotational biological contactor with a rotor characterized by a bi-directional longitudinal flow as an element of syn-

chronized system of disposal and biological treatment of sanitary wastewater in small-bore sewerage. The rotor design is based on a system of corrugated protective pipes, arranged in coils wound around its rotation axis. The corrugated pipes have two purposes. On the one hand, they ensure and enable the aeration of activated sludge, and provide the surface for biofilm development on the other. The special winding of corrugated pipes enables a bi-directional flow of the liquid medium. During the rotation of the rotor, the RBC is simultaneously emptied and filled with wastewater. The structure of the rotational biological contactor aims to provide intensive aeration of the transported wastewater, which would allow for a greater development of microorganisms participating in the hybrid treatment of wastewater, i.e. the activated sludge method and by means of a trickling filter. Design solutions of the rotor pertaining to coil arrangement and the drive system were analyzed and tracer studies of hydrodynamics were performed in regard to the selection of appropriate structural parameters of the device. The obtained results indicate a clear influence of the design solution and its kinematics on the aeration time of the flowing medium, which is one of the parameters governing the efficiency and quality of RBC operation.

Słowa kluczowe:
biologiczne złoże obrotowe, ścieki bytowe, biologiczne oczyszczanie ścieków

Keywords:
rotating biological contactor (RBC), domestic sewage, biological wastewater treatment

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 909–919

Wymywalność metali ciężkich z odpadów wiertniczych górnictwa gazu łupkowego

Justyna Kujawska, Wojciech Cel, Henryk Wasąg
Politechnika Lubelska, Wydział Inżynierii Środowiska

1. Wprowadzenie

Wyczerpujące się złoża ropy naftowej i gazu ziemnego spowodowały wzrost zainteresowania poszukiwaniem i eksploatacją gazu łupkowego. Obecnie, zakładając, że wielkość popytu na gaz się utrzyma, udokumentowane złoża gazu ziemnego wystarczą na pokrycie tego zapotrzebowania przez następne 60 lat. Zdaniem Międzynarodowej Agencji Energetycznej (MAE), wykorzystanie złóż gazu niekonwe-ncjonalnego wydłużyłoby ten okres do 250 lat (Szyjko 2011*)*. Globalne zasoby gazu łupkowego szacuje się na ponad 200 bln m^3. W Polsce zasoby te szacowane są na 5 bln m^3 (U.S. EIA). Gaz pozyskiwany z łupków ma olbrzymie możliwości na wprowadzenie trwałych zmian tak w polskim, jak i w europejskim sektorze energetycznym. Nasz kraj ma szansę stać się w pełni niezależny od importu gazu ziemnego z zewnątrz (Marianowski i in. 2013). Dodatkowo gaz łupkowy jest najczystszym z paliw kopalnych. Wzrost wydobycia gazu łukowego zmniejszyłyby efekt cieplarniany w porównaniu z wydobyciem konwencjonalnych paliw kopalnych (Duda i in. 2016). Wydobycie gazu łupkowego to połączenie dwóch procesów wiercenia oraz szczelinowania hydraulicznego. Działania te mogą negatywnie oddziaływać na środowisko, ale rzeczywiste ryzyko nie jest dostatecznie rozpoznane. Problem w tym, że obie technologie wykorzystują znacznie ilości związków chemicznych i generują duże ilości odpadów ciekłych i stałych. Dlatego też metody poszukiwania i wydobywania gazu łupkowego powodują społeczne obawy. Mówi się, że Polska to nie Stany Zjednoczone, których wielkie terytorium i niezaludniona przestrzeń umożliwiają bezkonfliktowe wykonywanie skomplikowanych prac wiertniczych z wykorzystaniem dużej ilości wody i chemikaliów. Odpa-

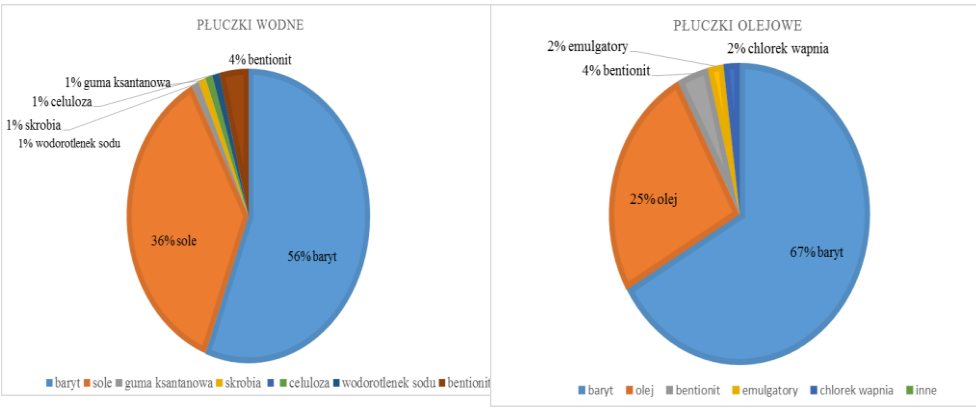
dy z górnictwa gazu łupkowego składają się głównie ze zwiercin, zużytej płuczki wiertniczej, płynu zwrotnego i innych produktów ubocznych (Annevelink i in.2016).

Tylko w trakcie jednego wiercenia powstaje od 2500 do 6000 Mg odpadów wiertniczych. Jednak ich dokładna ilość i właściwości są zmienne dla każdego odwiertu i zależą od następujących czynników: głębokości i konstrukcji otworu, rodzaju przewiercanych skał, rodzaju płuczki wiertniczej i wykonywanych zabiegów (Macuda 2010). Zwierciny stanowią około 60% odpadów wiertniczych. Zawierają one głównie skały i łupki z rodzimego materiału z którego są wiercone i mogą być połączone z różną ilością zużytej płuczki wiertniczej. Płuczki wiertnicze są to złożone kompozyty drobnodyspersyjnych ciał stałych, makromolekuł organicznych i nieorganicznych oraz cieczy. Stanowią one wieloskładnikowe mieszaniny zbudowane z płynnej fazy ciągłej, wodnej lub olejowej, z dodatkiem różnorodnych komponentów modyfikujących. W płuczkach wiertniczych zawarte są składniki mineralne, syntetyczne związki organiczne, a także nieorganiczne związki chemiczne takie jak wodorotlenki i sole (Molenda & Steczko 2000). Płuczki zawierają znaczne ilości związków zwiększających lepkość (polimery, celuloza, guma ksantanowa i guma guar) oraz środki korekcyjne (baryt, węglany), reduktory (skrobia, celuloza, żywice) i inhibitory (glikol, chlorek potasu) (Fan i in. 2014). Przykładowy skład płuczek wiertniczych przedstawiają rysunki 1 - 2. Rysunek 1 przedstawia procentowy skład płuczek wiertniczych na bazie wody, natomiast rysunek 2 skład płuczek wiertniczych na bazie olejów.

Obecnie do sporządzania płuczek wiertniczych i cieczy zabiegowych stosowanych jest ponad 2000 różnych związków i substancji chemicznych (Starzycka 2012). Tak bogata gama stosowanych związków chemicznych przy pracach nad poszukiwaniem i eksploatacją gazu łupkowego może stanowić zagrożenie dla środowiska. Związki te mogą być uwalniane do środowiska poprzez wymywanie w trakcie składowania odpadów na składowiskach, magazynowania na ternie wiertni, czy też podczas ponownego wykorzystania. Pomimo, że większość odpadów wiertniczych nie jest zaliczana do grupy odpadów niebezpiecznych, to jednak potencjalnie mogą one stanowić problem środowiskowy ze względu na wysoką zawartość soli, głównie chlorków i siarczanów. Jako

niebezpieczne klasyfikowane są natomiast te odpady, które zawierają substancje ropopochodne oraz metale ciężkie

A B



Rys. 1 Typowy skład płuczki wodnej (A), płuczki olejowej (B) (Strachan 2002)
Fig. 1 Typical composition of water- (A), and oil-based drilling mud (B) (Strachan 2002)

W Polsce w 2013 roku powstało około 80 000 Mg odpadów wiertniczych. Obecnie są one w większości składowane na składowiskach odpadów. Prowadzone są ciągłe poszukiwania metod zagospodarowania tego rodzaju odpadów zgodne z zasadami zrównoważonego rozwoju. Trwają też prace nad możliwością wprowadzania odpadów ciekłych z górnictwa gazu łupkowego do miejskich oczyszczalni ścieków (Babko 2016). Potrzebę racjonalnego zagospodarowania odpadów wiertniczych popiera fakt, że przy wierceniach na złożach niekonwencjonalnych, obszar górniczy o powierzchni 100 km^2 może być źródłem ponad 55 tys. m^3 zwiercin (Steliga & Uliasz 2012).

W Polsce brak jest ogólnie dostępnych badań i ich wyników nad wpływem na środowisko prac związanych z poszukiwaniem, uwalnianiem i eksploatacją gazu ziemnego z formacji łupkowych. Jedynym z nielicznych wyjątków jest raport PIG dotyczący badań aspektów środowiskowych procesu szczelinowania hydraulicznego wykonanego w Łebieniu. Nie przedstawia on jednak wyników badań odpadów wiertniczych. Celowe więc było przeprowadzenie badań nad określeniem po-

tencjalnej mobilności metali ciężkich z dwóch rodzajów odpadów wiertniczych: zwiercin z płuczką wodną i zwiercin z płuczką olejową.

2. Materiały i metody

Do badań użyte zostały dwa rodzaje odpadów wiertniczych, a mianowicie zwiercina z płuczką wodną oraz zwiercina z płuczką olejową. Odpady zostały pobrane z obiektu unieszkodliwiania odpadów wiertniczych w Luchowie oraz z ternu odwiertu Miłocin. Analizowano wymywalność wybranych metali w jednostopniowym teście porcjowym (zgodnie z normą PN-EN 12457-2:2006. Charakteryzowanie odpadów -- Wymywanie -- Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów -- Część 2: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości). Wyciągi wodne sporządzono w stosunku fazy stałej do cieczy 1 kg: 10dm^3.

Próbki odpadów wiertniczych (po 0,1g) poddano mineralizacji w mieszaninie kwasów azotowego(V) i solnego (w proporcji HNO_3:HCl wynoszącej 5:2), zaś próbki wyciągów wodnych (po 10g) tylko w kwasie azotowym(V). Mineralizację wykonano przy użyciu mineralizatora Multiwave 3000 Solv Anton Paar. Proces mineralizacji trwał 45 minut w temperaturze 180° C i pod ciśnieniem 18 barów.

Analizę zawartości metali w odpadzie wiertniczym oraz w wyciągach wodnych wykonano metodą spektrometrii mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej ICP-OES JY 238 Ultrace (Jobin Yvon-Horriba Francja).

3. Wyniki badań

Obecnie odpady wiertnicze są w głównej mierze deponowane na składowiskach odpadów, co może skutkować przenikaniem substancji niebezpiecznych do wód powierzchniowych i podziemnych oraz do gleb. Mając na uwadze pochodzenie i skład tego rodzaju odpadów największe zagrożenie wynika ze strony obecnych w nich metali ciężkich. W tabeli 1 przedstawiono średnie zawartości metali ciężkich w dwóch rodzajach odpadów wiertniczych w przeliczeniu na kilogram suchej masy. Wyniki podano wraz z odchyleniem standardowym.

Ocenę zwartości metali ciężkich w badanych odpadach wiertniczych oparto na Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz.U. 2002 nr 165 poz. 1359). Rozporządzanie to określa dopuszczalny zakres stężenia metali ciężkich w glebie lub w ziemi. Zawartość baru w obydwu badanych odpadach wiertniczych znacznie przekracza dopuszczalne stężenia określone w Rozporządzeniu. Zwiększone stężenie baru jest wynikiem stosowania barytu jako środka obciążającego w płuczkach wiertniczych, który w płuczce olejowej stanowi około 70%, a w płuczce wodnej około 60%. Bar w płuczkach wiertniczych występuje jako siarczan baru, związek trudno rozpuszczalny i generalnie nie szkodliwy dla organizmów.

Tabela 1. Zawartość metali ciężkich w odpadach wiertniczych.
Table 1. Content of metals in drilling waste.

Metal ciężki	Zwierciny + płuczka wodna	Zwierciny + płuczka olejowa	Wartość dopuszczalnych stężeń dla terenów[1]	
			objętych ochroną	rolniczych
	[ppm s.m.]			
Ba	1911,33±16,6	43557±11,2	200	200
Cd	<g.o	<g.o	1	4
Cr	65,76±4,40	45,2±3,24	50	150
Cu	104,29±0,32	13±0,27	30	150
Ni	21,75±0,46	25,1±0,26	35	100
Pb	41,92±0,18	7,7±0,26	50	100
Zn	62,1±0,45	44,1±2,61	100	300

[1)] Wartości dopuszczalne stężeń w glebie lub ziemi określone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi Dz.U. 2002 nr 165 poz. 1359.

Stężenia chromu, niklu i cynku w obu odpadach są na podobnym poziomie i nie przekraczają wartości dopuszczalnych stężeń tych metali w glebie lub ziemi dla terenów objętych ochroną. Stężenia miedzi

i ołowiu są dużo większe w zwiercinach na osnowie płuczek wodnych niż olejowych, ale mieszczą się w granicach dopuszczalnych stężeń dla terenów rolniczych. Można więc stwierdzić, że stężenia miedzi i niklu w odpadach wiertniczych nie są na tyle wysokie, aby spowodować szkody dla rozwoju roślin czy też stwarzać niebezpieczeństwo migracji do środowiska wodnego.

Analizując zamieszczone w tabeli 1 dane można zauważyć, że odpad wiertniczy na bazie płuczki olejowej zawiera zacznie więcej baru, zaś odpad wiertniczy na bazie płuczki wodnej zawiera więcej miedzi i ołowiu. Wynika to z różnego składu technologicznego stosowanych płuczek wiertniczych. Obserwowane i uzasadnione różnice w składzie odpadów wiertniczych są jednak poważnym problemem w opracowaniu optymalnej metody zagospodarowania tego rodzaju odpadów.

W tabeli 2 przedstawione zostały stężenia metali ciężkich w wyciągach wodnych z odpadów wiertniczych. Stężenia baru dla obydwu rodzajów odpadów były wyraźnie wyższe niż innych metali. Koresponduje to z danymi amerykańskimi, gdzie wydobycie gazu łupkowego jest prowadzone już od ponad 20 lat. W opublikowanych badaniach Neff (Neff 2002) oraz Hartley (Hartley 1996) przedstawiono podobny poziom wymywalności baru z odpadów wiertniczych. Podwyższone stężenia baru są wynikiem powszechnego stosowania barytu we wszystkich rodzajach płuczek, jako środka podwyższającego gęstość. W odniesieniu do pozostałych badanych metali ciężkich (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni i Zn) odnotowano dużą zmienność ich stężenia w wyciągach wodnych dla poszczególnych rodzajów odpadów wiertniczych.

Z odpadu wiertniczego na osnowie płuczki wodnej w największym stopniu wymywany był bar, a następnie Zn>Pb>Cu>Ni>Cr. Z odpadu wiertniczego na osnowie płuczki olejowej również w największym stopniu wymywany był bar, a następnie Zn>Cr>Ni>Pb>Cu.

Analizując przedstawione rezultaty można stwierdzić, że z odpadu na osnowie płuczki olejowej bar, chrom, nikiel są w większym stopniu wymywane niż z odpadu na osnowie płuczki wodnej. Poczynione obserwacje są istotne przy składowaniu odpadów wiertniczych bowiem można podejrzewać zwiększenie poziomu wymywalności metali ciężkich podczas ekspozycji odpadu na czynniki atmosferyczne.

Uzyskane wyniki wymywalności metali ciężkich z odpadów wiertniczych porównano z najwyższymi dopuszczalnymi wartościami

zanieczyszczeń określonymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 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. 2014 poz. 1800).

Poziom wymywalności metali z badanych odpadów, za wyjątkiem baru, jest niższy od najwyższych dopuszczalnych wartości tych zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych do wód i gleby. Wymywalność baru znacznie przekracza stężenia dopuszczalne określone w Rozporządzeniu. Mimo to bar wymywany z tego rodzaju odpadów nie powinien powodować skażenia środowiska, jako że przyjęte szkodliwe dla roślin stężenie baru to 500 ppm, a dodatkowo jego toksyczność można ograniczyć przez dodatek soli pierwiastków antagonistycznych np. wapnia czy magnezu (Kabata 2000).

Z uwagi na to, że tylko stężenie baru przekracza wartości dopuszczalne (NDS), można przyjąć, że ryzyko negatywnego oddziaływania metali ciężkich pochodzących z odpadów wiertniczych na środowisko naturalne i na człowieka jest niewielkie. Większe zagrożenie ze strony odpadów wiertniczych mogą stanowić inne substancje szkodliwe do których zalicza się m.in. chlorki i siarczany (Jamrozik et. al. 2010).

Uzyskane w przeprowadzonych badaniach wartości wymywalności metali ciężkich są zbliżone do raportowanych przez Westrlunda wartości wymywalności metali z odpadów wiertniczych przechowywanych w dołach urobowych. Uzyskali oni następujące stężenia metali ciężkich w wyciągach wodnych: Cd=0,2 ppm; Cr=0,5ppm; Cu=0,1ppm; Pb=0,3ppm; Ni=0,4 ppm; Zn=0,3ppm (Westrlunda et al. 2002).

Badania wymywalności z odpadów, nie tylko w Polsce, są jednym z kryteriów oceny ekologicznej i warunkiem dopuszczenia do składowania odpadu na składowiskach. Spełnienie kryteriów wymywalności zanieczyszczeń określonych w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu (Dz.U. 2016 poz. 1277) jest warunkiem dopuszczenia odpadów do składowania na trzech typach składowisk: odpadów niebezpiecznych, obojętnych i innych niż obojętne i niebezpieczne. Z tego względu uzyskane wyniki

badań porównano z granicznymi wartościami zawartymi w Rozporządzeniu (tabela 2).

Tabela 2. Stężenia metali w wyciągach wodnych z odpadów wiertniczych
Table 2. Content of metals in leaching of drilling waste

Metal	Stężenie w wyciągu wodnym		Dopuszczalne wartości zanieczyszczeń[1]	Graniczne wartości wymywania zanieczyszczeń[2]		
	zwierciny					
	+ płuczka wodna	+ płuczka olejowa		A	B	C
	[ppm]					
Ba	12,98	318	2	20	100	300
Cd	<g.o.	<g.o.	0,4	0,04	1	5
Cr	0,05	0,49	0,5	0,5	10	70
Cu	0,30	0,001	0,5	2	50	100
Pb	0,48	0,11	0,5	0,5	10	50
Ni	0,25	0,46	0,5	0,4	10	40
Zn	2,55	1,66	2,0	4	50	200

[1)] Najwyższe dopuszczalne wartości zanieczyszczeń[1] określone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2014 poz. 1800)
[2)] Graniczne wartości wymywania określone w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu (Dz. U. 2015 poz. 1277) A- składowisko odpadów obojętnych, B- innych niż obojętne i niebezpieczne, C - niebezpieczne.

W odpadzie wiertniczym na osnowie płuczki olejowej bar przekroczył dopuszczalne wartości wymywania dla wszystkich rodzajów składowisk, gdzie jego dopuszczalną wymywalność określono na poziomie 300 ppm. W przypadku niklu otrzymana wartość wymywania nie-

znacznie przekroczyła wartości wymywalności dla grupy odpadów obojętnych. Dlatego też ten rodzaj odpadu wiertniczego może stanowić zagrożenie dla środowiska.

W przypadku odpadu wiertniczego na osnowie płuczki wodnej bar przekroczył dopuszczalną wartość wymywania, ale tylko dla składowiska odpadów obojętnych. Pozostałe metale ciężkie wymywane są z odpadu w tak niewielkim stopniu, że ich stężenia nie przekraczają wartości granicznych dla składowisk odpadów obojętnych.

Reasumując należy stwierdzić, że przeprowadzone badania i uzyskane wyniki wskazują na zróżnicowaną wymywalność metali ciężkich z różnych rodzajów odpadów wiertniczych. Uzasadnia to konieczność ciągłego monitorowania zarówno składowisk odpadów wiertniczych, jak i terenów wiertni.

4. Wnioski

Badania nad wymywaniem metali ciężkich z odpadów wiertniczych są ważne w prognozowaniu wpływu na środowisko tego rodzaju odpadów związane z ich składowaniem na teraniach wiertni bądź na składowiskach odpadów.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że jedynie bar spośród badanych metali przekracza określone w regulacjach prawnych stężenie, zarówno w samych odpadach, jak i w wyciągach wodnych z odpadów wiertniczych.

Pomimo, że poziomy stężeń wszystkich innych, oprócz baru, metali ciężkich w wyciągach wodnych z odpadów wiertniczych były niższe od dopuszczalnych wartości zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do wód lub ziemi, czy też od granicznych wartości wymywania, na terenie wiertni czy miejscach składowania odpadów powinien być prowadzony ciągły monitoring w celu zapewnienia kompleksowej oceny wpływu metali ciężkich na glebę i wody gruntowe.

Wzrastająca ilość odpadów wiertniczych wskazuje na konieczność prowadzenia oceny ekologicznej wytwarzanych odpadów oraz poszukiwania nowych optymalnych metod ich zagospodarowania.

Literatura

1. Annevelink, M.P.J.A., Meesters, J.A.J., Hendriks, A.J. (2016). Environmental contamination due to shale gas development. *Science of the Total Environment, 550*, 431–438
2. Babko, R., Jaromin-Gleń, K., Łagód, G., Pawłowska, M., Pawłowski, A. (2016). Effect of drilling mud addition on activated sludge and processes in sequencing batch reactors. *Desalination and water treatment, 57*, 1490-1498
3. Duda, A., Żelazna, A., Gołębiowska, J. (2016). Zrównoważony rozwój a poszukiwanie i wydobywanie gazu łupkowego. *Problemy Ekorozwoju – Problems of Sustainable Development, 11* (1), 177-180
4. Fan, Y.-Y., Wang, G.-C., Fu, J.-H., Zheng, X.-H. (2014). The remediation of waste drilling muds by a combined plant-microbe system. *Petroleum Science and Technology, 32*, 2086–2092
5. Hartley, J.P. (1996). Environmental monitoring of offshore oil and gas drilling discharges: a caution on the use of barium as a tracer. *Marine Pollution Bulletin, 32*, 727–73
6. Jamrozik, A., Gonet, A., Stryczek, S., Czekaj, L., (2010). Możliwości i uwarunkowania odsalania odpadów wiertniczych. *Wiertnictwo Nafta Gaz, 27* (1-2), 183-192.
7. Kabata-Pendias, A. (2000). *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, 140-141
8. Macuda, J. (2010). Środowiskowe aspekty produkcji gazu ziemnego z niekonwencjonalnych złóż. *Przegląd Geologiczny, 58* (3), 266-270
9. Marianowski J., Teper W. (2013). Gaz łupkowy? Hydraulika, hydraulika i jeszcze raz hydraulika. *Systemy automatyczne w górnictwie*, 7/8, 116-125
10. Molenda, J., Steczko, K. (2000) *Ochrona środowiska w gazownictwie i wykorzystaniu gazu*, Warszawa.
11. Neff, J.M. (2002). *Bioaccumulation in Marine Organisms. Effects of Contaminants from Oil Well Produced Water*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 452
12. Starzycka, A. (2012). *Środowiskowe i prawne aspekty zagospodarowania odpadów powstających w trakcie poszukiwania, rozpoznawania i wydobycia gazu z łupków*. Międzynarodowe Targi Ochrony Środowiska „Poleko", Poznań, 21.11.2012 r.
13. Strachan, M.M. (2002). Studies on the impact of a water-based drilling mud weighting agent (barite) on some benthic invertebrates. *Submitted for the degree of doctor of philosophy, Heriot-Wat University*, School of life Science.

14. Szyjko, T. C. (2011). Społeczno-gospodarcze bariery potencjalnej produkcji gazu łupkowego w Polsc*e. Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska Lublin – Polonia, XVIII(2) SECTIO K*
15. U.S. EIA
16. Westerlund, S., Kjeilen, G., Nordtug, T. (2002). Impacts of metals from drill cuttings and mud to the marine water column. *DRAFT report Rf-Sintef. NFR project* 152451/720

Leachability of heavy metals from shale gas drilling waste

Abstract

Drilling waste constitutes industrial waste produced during mining activities involving drilling holes for exploration and exploitation. In Poland, the growing interest in shale gas, and the necessity of extracting it from significant depths led to the production of approximately 80 thousand tons of drilling waste (in 2013). Only a small part of this waste is utilized in the production of construction materials. Over 80% of produced waste is deposited either at the drilling site or on landfills. Therefore, it is important to assess the environmental risk connected with utilization of this type of waste. Drilling waste from shale gas mining contains various kinds of toxic heavy metals, which may be released into the environment by leaching. The paper describes the performed studies and presented the results of leachability, i.e. potential heavy metal mobility, from two types of drilling waste produced through the use of water- and oil-based drilling muds. Standard 24-hour extraction test was performed in water with solid to liquid phase ratio of 1 kg: 10 dm^3. It was proven that the susceptibility of heavy metals to leaching from drill cuttings with water-based mud decreases in the order Ba>Zn>Pb>Cu>Ni>Cr, while in the case of drill cuttings with oil-based mud, it changes in the order Ba>Zn>Cr>Ni>Pb>Cu.

Słowa kluczowe:
gaz łupkowy, odpady wiertnicze, metale ciężkie

Keywords:
shale gas, drilling waste, heavy metals

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18.	Rok 2016	ISSN 1506-218X	920-929

Water reuse possibilities at students dormitories

Marina Valentukeviciene, Genrika Rynkun
Vilnius Gediminas Technical University

1. Introduction

Water reuse possibilities are included in green universities strategies and different options are under consideration at some universities around the European Union countries. Vilnius Gediminas Technical University Senate approved Green University conception on 2015.01.29 including water reuse options in buildings renovation programme. Integrated reviews on possible water reuse systems include sustainable, technological, economic (Friedler E. & Hadari M. 2006) and social approaches (Al-Jayyousi, R. 2003, Ilemobade, A. et al. 2013). Reused water qualitative and quantitative analysis were carried out by academic researchers from different countries worldwide (Angelakis, A. N., Durham, B. 2006, Burkhard, R., Deletic, A. 2000). Water reuse technology must be carried out following the principles of sustainable development which, in recent years, has been referred globally in the universities (Jóźwiakowski, K., Mucha, Z., Generowicz, A., Baran, S., Bielińska, J. & Wójcik, W. 2015). One of the intensive points of water use are students dormitories situated nearly all universities.

Water demand in domestic activities for bath and/or shower usually ranges between 56 and 100 L/d per capita comprising 38% of the total daily water demand. Nearly all used water is transformed into wastewater, which can be generalised into two different categories: grey - water: all domestic wastewater except toilets, comprising 60–70% of the domestic water demand; black-water from WC equipped toilets, comprising nearly 30% of the domestic water demand. Some measurements showed that since domestic grey-water quantity is greater than its possi-

ble reuse for toilet flushing, it is feasible to reuse only the less polluted grey-water quantities originating from baths and/or showers and thus reduce treatment needs and possible adverse effects. Therefore, there is a need to evaluate easier-in-use measures for the estimation of water quantities, qualities indicators and estimations which will indicate sustainable development (Furumai Hiroaki 2008). in an appropriate practical way and which will be easy to understand both for the end users (students) and for the academic society (Krozer, Y., Hophmayer-Tokich, S. 2010).

Usually research has been dedicated on the development and improvement of different treatment and reuse methods (Li, F. et al. 2012, Li, Z. et al. 2010, Lin, J. et al. 2005) whereas the quantitative measurements of grey-water reuse have been only theoretically evaluated Bixio, D. et al 2011). The main aim of this article is to perform a quantitative analysis of practically balanced grey-water reuse systems, since unless proven possible, grey-water reuse practice will not become in use. The analysis was carried out on students dormitories, where the students who attend "Water sources technologies" course were measuring their own use of water needs for different activities. The article focuses on multi-storey students dormitories buildings, which are typical to universities occupied urban areas where the water reuse potential is most significant on a sustainable development scale (Friedler E. & Hadari M. 2006).

2. Methods

All students from Environmental Engineering Faculty of Vilnius Gediminas Technical University (Lithuania) (attending "Water sources technologies" course on third study year in spring semester) were instructed about measurements of domestic water use. Totally 148 students were divided to working teams till 10 persons in each group and all members were measured theirs water use for showers, WC flushing, cooking, washing, cleaning and other related activities. All measurements were estimated hourly, daily and monthly following obtained litres per capita numbers. All students were living in 16 floors students dormitories situated near the university campus. Students rooms were equipped with shower, WC, hand washing basin and kitchen facilities with usual water taps without water saving devices. All roommates were involved in water

quantities measurements on used water flow. Male and female working teams were involved in measuring their water use separately with possibilities to evaluate water needs following gender indicator. Some working team members were absolute “leaders” in water use quantities and theirs explanations were related with high load of sport exercise or beauty treatment.

Open presentations on measurements progress were carried out weekly (ones per week) mostly related to knowledge exchange and corrections on obtained mistakes. All working teams were advised to estimate statistically approved maximum, minimum and average water use quantities. Some comparison techniques were in use when evaluating different demand for water use following related activities (study time - schedule, sport, beauty treatment etc.). Finally after last discussions by the end of May we obtained finished reports on water use and possible water reuse balances on hourly, daily and monthly water quantities. Some similarities in water use for showering and WC flushing were obtained in measurements and nearly all working teams agreed on possible grey-water reuse from shower to WC. All possible water reuse balances were carefully estimated and samples taken from shower water to quantitative analyse using laboratory equipment related to analysing of Biological Oxygen Demand (BOD), Chemical Oxygen Demand (COD), and suspended materials (SM), turbidity. Grey-water from shower was standing still for one, two and 3 days, imitating possible storage for reuse and all changes in water quality changes were recorded and compared.

3. Results and Discussion

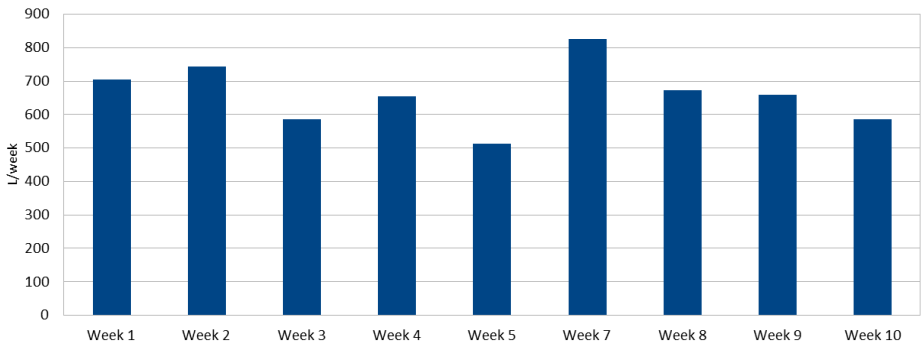
The average water use during the measurement was 48 L per one student per day for shower, where 31 L were used to flush the toilets, which represents reuse possibilities on the order of 64%, in accordance with other published percentages. These values include in total daily consumption per one student equal to average of 100L. The average total water use through toilet flushing was 10 m3/d (in case if all students will stay at the dormitory). From these data an average storage time of 54 h was calculated for shower water; approximately similar storage time (48 h) has also been recommended for untreated grey-water (Orona, G. 2014).

Table 1 presents the evaluation of the water reuse quantities, i.e. the average, minimum and maximum amounts of the estimated measurements, from the first to the last days, taking into account the evaluation criteria from seven working teams and the numbers assigned to those criteria by the authors.

Tabela 1. Statystyczne zużycie wody na jednego studenta
Table 1. Statistically evaluated water use per one student

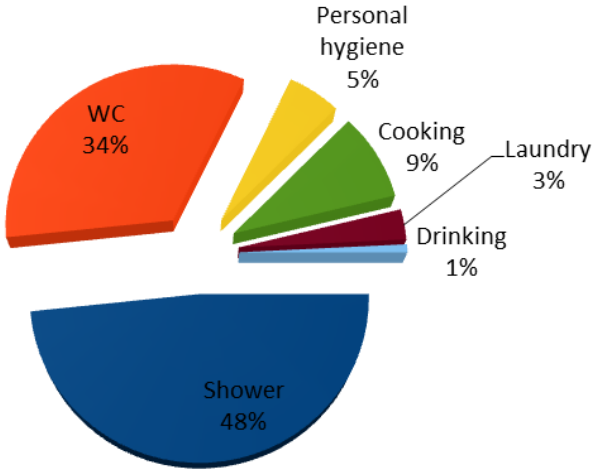
Team Nr.	average, shower L/day	min shower L/day	max shower L/day	average, WC L/day	min WC L/day	max WC L/day
1	46	18	90	32	20	50
2	41	25	74	45	32	70
3	47	18	90	35	20	45
4	40	12	144	22	6	63
5	42	25	57	36	27	45
6	26	11	93	12	6	18
7	48	11	144	31	6	70

Average distribution of weekly measured water use was evaluated for ten different weeks and generalized in Figure 1, presented below.



Rysunek 1. Ocena tygodniowych pomiarów
Figure 1. Evaluation of weekly provided measurements

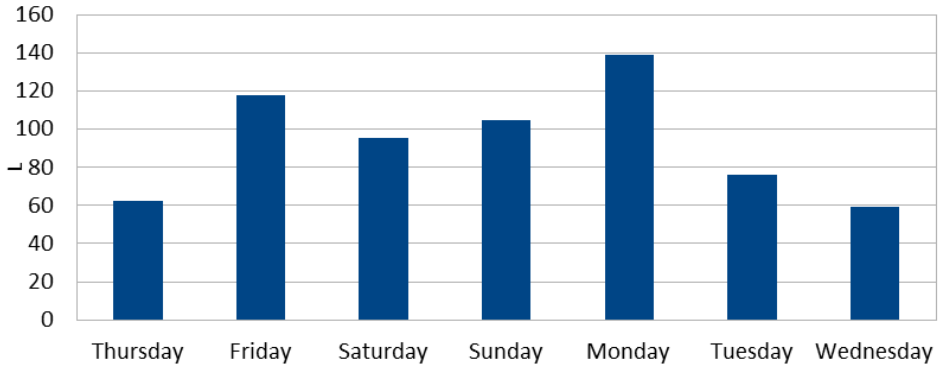
The analyses indicate that among the students water use under evaluation the difference was estimated approximately equal till 60% as the most significant between weekly water use. Average water use per one week was evaluated following different needs including: shower, WC, personal hygiene, cooking, laundry. Total percentage of different water use is presented in Figure 2 with shower and WC related water qualities.



Rysunek 2. Przeznaczenie wody
Figure 2. Total percentage of different water use

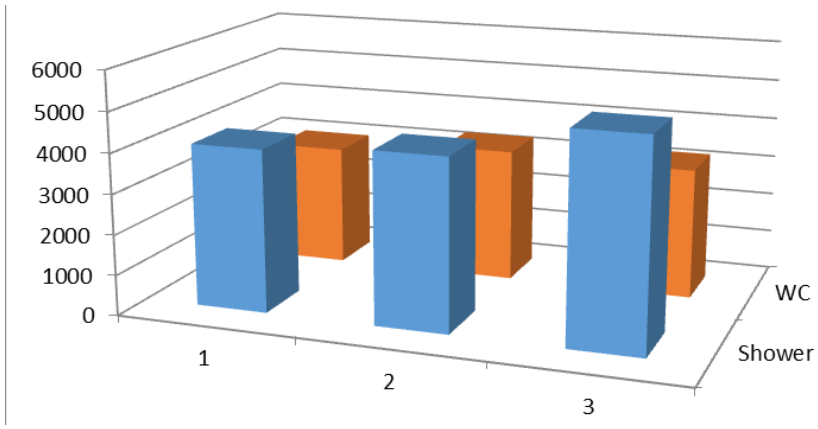
Following all measurements, estimations and general evaluation grey-water from showers quantity is sufficient to the water quantity of the flushing WC. All grey-water from showers can be collected to the storage reservoir and conveyed from there gravitationally through a separate pipeline to the WC flush systems in each floor. Some shortage of grey-water from showers in the storage reservoir is filled up by conventional water supply through a one-way valve, and any excess is discharged through the wastewater collector of the dormitory.

Different water use quantities per one student per day are presented following all days of the week in Figure 3 and evaluated following biggest differences between minimum and maximum daily use was approximately 40%.



Rysunek 3. Dzienne zużycie wody na jednego studenta w poszczególne dni tygodnia
Figure. 3. Daily water use per one student on different days per one week

Visual coverage of WC flushing water quantities with shower grey-water can be seen from Figure 4, where in first columns minimum monthly quantities (Litres per month per one student) are presented, with average amounts in the middle columns and maximum used in the last columns.



Rysunek 4. Miesięcznie zużycie wody na jednego studenta: 1-minimalne, 2-średnie, 3-maksymalne oszacowane ilości.
Figure 4. Monthly water use per one student following: 1-minimum, 2- average and 3-maximum estimated quantities.

From the Figure 4 total amount of reused grey-water from all showers can be equal to 1200 m^3 per month in case if all students are living at the dormitory. Reused water amount will interacts with energy savings (Lazarova, V. 2012) on water pumps running water all day long to 16 floors students' dormitory.

Finally qualitative measurements were carried out at the University laboratory and additional results obtained from different storage time for grey-water from showers. Statistically estimated results are presented in Table 2 following sampling from freshly obtained grey-water from showers, water standing still in the reservoir for 1, 2 and 3 days at room temperature.

Tabela 2. Wskaźniki jakości szarej wody po różnym czasie retencji
Table 2. Grey-water quality indicators following different retention time

Indicators / Retention	BOD_7 mgO_2/L	COD mg/L	SM mg/L	Turbidity NTU
1 day	159	235.6	57	71.4
2 days	162	251.2	72	71.6
3 days	103	243.3	51	73.2
Freshly obtained	113	184.2	70	74.3
Reference (Eriksson et al. 2002)	109	263	40–60	69

Obtained qualitative indicators were compared with reference from Eriksson and coauthors article published on 2002 and some similarities were found in all measured and estimated results. Some changes in water quality after 1, 2 and 3 days storage were insignificant for possible use in WC flushing system. Collected grey-water can be used without additional treatment in WC flush reservoirs with usual domestic disinfectants (Pidou, M. et al. 2008, Donner, E. 2010).

4. Conclusions

The unique advantage of grey-water reuse is the possibility of water collection at the place where the wastewater is generated. If such systems are properly operated and maintained, it is possible to reduce quantities of wastewater related to the environment pollution and that may contribute to the saved water resources (Schäfer, A. I. & Beder, S. 2006). Additionally, it is necessary to provide proper educational activities that should improve the potential water users' knowledge of which technologies of domestic water reuse are recommended and how a related system should be operated and maintained to ensure sustainable development of Green Universities.

On the basis of water use analysis it was found that the most advanced technologies among those used in different countries are systems with grey-water obtained from showers reuse and reliable constructed WC flushing systems at students dormitories.

With a highest predominance of obtained from shower grey-water it is the system with water reuse for WC flushing that was indicated as the most effective solution for students dormitories; but taking into account the investments (economic criteria), the possibility of application of that technology on any different place (university buildings) should be evaluated with additional measurements.

It was found that the most appropriate was the technology involving the grey-water reuse of used for showers water. The qualitative analysis demonstrated that the application of that technology is in accordance with the principles of sustainable development, due to obtained grey-water quality, sufficient water retention stability and high reliability of acceptable quality.

References

1. Friedler E. & Hadari M. (2006). Economic feasibility of on-site greywater reuse in multi-storey buildings. *Desalination, 190*, 221–234.
2. Al-Jayyousi, R. (2003). Greywater reuse: towards sustainable water management. *Desalination*, *156*, 181–192.
3. Ilemobade, A., Olanrewaju, O. & Griffioen M. (2013). Greywater reuse for toilet flushing at a university academic and residential building. *Water, SA Vol. 39* No 3 WISA Special Edition

4. Angelakis, A. N., Durham, B. (2006). Water recycling and reuse in EUREAU countries: Trends and challenges. *Desalination*, *218*, 3–12.
5. Burkhard, R., Deletic, A. (2000). Techniques for water and wastewater management: a review techniques and their integration in planning. *Urban Water*, *2*, 197–221.
6. Jóźwiakowski, K., Mucha, Z., Generowicz, A., Baran, S., Bielińska, J. & Wójcik, W. (2015). The use of multi-criteria analysis for selection of technology for a household WWTP compatible with sustainable development. *Archives of Environmental Protection*, *Vol. 41* no. 3 pp. 76–82.
7. Furumai Hiroaki (2008). Rainwater and reclaimed wastewater for sustainable urban water use. *Physics and Chemistry of the Earth*, *33*, 340–346.
8. Krozer, Y., Hophmayer-Tokich, S. (2010). Innovations in the water chain – experiences in The Netherlands. *Journal of Cleaner Production*, *18*, 439–446.
9. Li, F., Wichmann, K., Otterpohl, R. (2012). Review of the technological approaches for grey water treatment and reuses. *Science of the Total Environment*, *407*, 3440–3447.
10. Li, Z., Boyle, F. & Reynolds, A. (2010) Rainwater harvesting and greywater treatment systems for domestic application in Ireland. *Desalination*, *260*, 2–7.
11. Lin, J., Lo, L., Kuo, Y. & Wu, H. (2005). Pilot-scale electrocoagulation with bipolar aluminium electrodes for on-site domestic greywater reuse. *J Environ Eng*, 492–494.
12. Bixio, D., Thoeye, C., De Koning, J., Joksimovic, D., Savic, D., Wintgens, T. & Melin, T. (2011). Wastewater reuse in Europe. *Desalination*, *187*, 92–93.
13. Evan, G. R. & Davies A. (2011). Global water resources modeling with an integrated model of the social–economic–environmental system. *Advances in Water Resources*, *34*, 684–700.
14. Orona, G., Adelb, M., Agmonc, V., Friedlerd, E., Halperine, R., Leshemf, E. & Weinbergg, D. (2014). Greywater use in Israel and worldwide: Standards and prospects. *Water Research*, *Volume 58*, 92–101.
15. Lazarova, V., Kwang-Ho Choo, Cornel, P. (2012). *Water-energy Interactions of Water Reuse*. London: IWA.
16. Pidou, M. Avery, L. Stephenson, T. Jeffrey, P. Parsons, S. A. Liu, S. Memon, F. A. Bruce Jefferson, B. (2008). Chemical solutions for greywater recycling. *Chemosphere*, *71*(1): 152–153.
17. Donner, E., Eriksson, E., Revitt, D. M., Scholes, L., Holten Lützhøft, H. & Ledin, A. (2010). Presence and fate of priority substances in domestic

greywater treatment and reuse systems. *Science of the Total Environment*, 408, 2445–2446.
18. Eriksson, E., Auffarth, K., Henze, M. & Ledin, A. (2002). Characteristics of grey wastewater. *Urban Water*, 4(1), 86–87.
19. Schäfer, A. I. Beder, S. (2006). Relevance of the precautionary principle in water recycling. *Desalination, 187,* 241–252.
20. March, J. G., Gual, M., & Orozco, F. (2004). Experiences on greywater reuse for toilet flushing in a hotel (Mallorca Island, Spain). *Desalination, 164*(3), 241–246.

Możliwości ponownego wykorzystania wody w akademikach

Streszczenie

Głównym celem niniejszego badania było oszacowanie, w jakim stopniu ponowne wykorzystanie szarej wody może przyczynić się do zaoszczędzenia wody dostarczanej do akademików. Badanie zostało przeprowadzone z udziałem studentów trzeciego roku Wileńskiego Uniwersytetu Technicznego im. Giedymina (Litwa). Ilość ponownie wykorzystanej wody mierzono w następujący sposób: dziennie (L/d) przez 24 godziny, tygodniowo L przez 7 dni i miesięcznie przez 30 dni. Ilość wody obliczono i oszacowano za pomocą charakterystyki technicznej zamontowanych kranów.

Ponowne wykorzystanie wody jest jedną z kluczowych strategii systemu Zielonego Uniwersytetu na Litwie. Może ono pomóc uświadomić, że w studenckich akademikach potrzebne jest wprowadzenie energooszczędnego sprzętu, opartego na idei zrównoważonego rozwoju. Obecnie, możliwość ponowne go wykorzystania wody i energii jest określana tylko na podstawie funkcjonalności materiałowej lub analizy kosztów. Nie są brane pod uwagę środowiskowe, gospodarcze i społeczne aspekty zrównoważoności. W niniejszym badaniu, oceny możliwości ponownego wykorzystania wody i jej zaoszczędzenia dokonano za pomocą zintegrowanej metody oceny dostępnych możliwości. W celach porównawczych w badaniu odniesiono do przykładów z Unii Europejskiej.

Słowa kluczowe: ponowne wykorzystanie wody, zapotrzebowanie na wodę, zaopatrzenie w wodę, Zielony Uniwersytet
Keywords: water reuse, water demand, water supply, Green University.

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 930–939

Analiza efektywności mikrobiologicznej filtrów powietrza z warstwą nanosrebra

Mariusz Skwarczynski, Ewelina Skwarczynska-Kalamon
Politechnika Lubelska, Wydział Inżynierii Środowiska

1. Wstęp

Głównym zadaniem systemów wentylacji i klimatyzacji jest prawidłowe kształtowanie komfortu cieplnego poprzez regulację parametrów takich jak: temperatura, wilgotność względna, prędkość powietrza przy jednoczesnym utrzymaniu wysokiej jakości powietrza charakteryzującej się niską liczbą mikroorganizmów oraz zanieczyszczeń chemicznych. Światowa Organizacja Zdrowia szacuje, że 50 % zanieczyszczeń biologicznych obecnych wewnątrz pomieszczeń pochodzi z systemów wentylacyjnych i klimatyzacyjnych. Powodem tak wysokiej liczby zanieczyszczeń mikrobiologicznych może być zanieczyszczenie środowiska zewnętrznego jak również sama instalacja wentylacyjna w szczególności w miejscach, w których może dochodzić do wystąpienia punktu rosy np. chłodnice, filtry powietrza oraz tłumiki, które nie wymienione w odpowiednim momencie stają się źródłem wtórnego zanieczyszczania przewodów wentylacyjnych. Hugenholtz i Fuerst (1992) zbadali, że nawet w przypadku czystych instalacji, ilość bakterii osiąga wartość 10^7 jtk/dm^3. Badania Maus i in., (2001) potwierdzają obecność bakterii w filtrach powietrza. Oprócz nieszkodliwych mikroorganizmów, w filtrach występuje wiele chorobotwórczych gatunków. Wśród nich znajdują się: *Pseudomonas aeruginosa* i *Legionella pneumophila*. Komórki bakteryjne lub ich fragmenty obecne we wdychanym powietrzu mogą powodować problemy zdrowotne. Chorobotwórcze bakterie znajdujące się w powietrzu, najczęściej powodują choroby płuc i skóry. Szczególnie niebezpieczna jest obecność bakterii gramujemnych, ponieważ produkują one endotoksyny, które występują w błonie zewnętrznej u części bakterii. Endotoksyny uwalniane są do otoczenia

podczas aktywnego wzrostu komórek. Łebkowska oraz Miaśkiewicz-Peska (2011) analizowały wpływ antybakteryjnego azotanu srebra ($AgNO_3$) na przeżywalność bakterii w polipropylenowych filtrach powietrza, w sprzyjających warunkach temperatury, wilgotności oraz przy dostępności składników odżywczych.

Jako materiał testowy używano hydrofobowe filtry wykonane z polipropylenu. Maksymalne opory przepływu wynosiły 210 Pa przy strumieniu powietrza wynoszącym 5,7 m^3/h. W badaniu zastosowano pięć szczepów bakterii: *Micrococcus luteus, M. roseus, Bacillus subtilis, Pseudomonas luteola* i *P. putida*. Badania wykazały, że bakterie mogą przetrwać w filtrach polipropylenowych. Zjawisko to zaobserwowano w filtrach inkubowanych w powietrzu o dużej wilgotności względnej (70%, 80 %), a także w filtrach pracujących w typowej wilgotności (40-45%). Wyniki badań wykazały, iż gram-dodatnie bakterie *M. luteus* przeżywały w filtrach powietrza i zachowały zdolność rozmnażania.

Aby ograniczyć wzrost bakterii w filtrach powietrza konieczne jest utrzymanie urządzeń, instalacji wentylacyjnej w czystości. Kurz zdeponowany wewnątrz filtrów może służyć jako źródło składników odżywczych, pod warunkiem wystąpienia odpowiedniej wilgotności względnej. W celu uniknięcia zanieczyszczenia filtrów powietrza przez bioaerozole stosowane są filtry antybakteryjne.

Celem badania było określenie efektywności mikrobiologicznej tkaniny filtracyjnej pokrytej nanosrebrem na przeżywalność trzech szczepów bakterii: *Micrococcus luteus DSM 20030, Bacillus subtilis KKP 362, Pseudomonas fluorescens KKP1141*. Szczepy te występują powszechnie w środowisku wewnętrznym i są bezpieczne do celów badawczych.

2. Materiał i metody badań

Badania przeprowadzono dla włóknin syntetycznych klasy F5, F7 oraz F9. Parametry charakteryzujące poszczególne typy mat filtracyjnych zamieszczono w tabeli 1.

Badania przeprowadzono zgodnie z metodą wyznaczania efektu antybakteryjnego obróbek stosowanych do tkanin, zawartą w normie PN-EN ISO 20645:2006 „*Płaskie wyroby włókiennicze. Wyznaczenie aktywności antybakteryjnej. Metoda dyfuzji na płytce z agarem*".

Tabela 1. Parametry mat filtracyjnych
Table 1. Technical parameters of air filter mats

Parametry	Mata filtracyjna o klasie filtracji		
	F5	F7	F9
skład włókien	100 % PP	100 % PP	100 % PP
gęstość powierzchniowa [g/m^2]	300	85	190
grubość [mm]	20÷22	1,10	2,2÷2,6
przepustowość powietrza (przy 100 Pa) [m^3/(m^2·s)]	0.895	0.530	0.260÷0.320
początkowy spadek ciśnienia [Pa]	28	60	100÷120

Podczas badań zastosowano następującą aparaturę:

- inkubator, umożliwiający utrzymanie temperatury 37±1°C,
- autoklaw, przystosowany do pracy w warunkach 205 kPa i 121°C,
- łaźnia wodna utrzymująca temperaturę 45±2°C,
- szklane szalki Petriego o średnicy wewnętrznej 9 cm.

Z badanego materiału, każdej z trzech klas filtrów (F5, F7, F9) przygotowano próbki w kształcie koła o średnicy 30 mm. Następnie impregnowano każdą z próbek przez jedną godzinę w preparacie bakteriobójczym. Nanopreparat zawierał komponent nanosrebrowy otrzymany w postaci koloidalnej, zawierający nanoczasteczki srebra skompleksowane alkoholem poliwinylowym w obecności azotanu sodu przy pH 5.5 przy czym komponent nanosrebrowy modyfikowany był w obecności kwasu azotowego glikolem polietylenowym oraz nadtlenekiem wodoru. Mokre próbki materiału filtracyjnego suszone były przez 4 dni w komorze laminarnej w temperaturze 37±1°C. W czasie suszenia filtry były obracane, w celu równomiernego wysuszenia próbek. Badania prowadzono na próbkach materiałów filtracyjnych po 1, 3, 7, 14 oraz 30 dniach od wyschnięcia.

Próbki robocze umieszczano na płytkach z dwuwarstwowym agarem TSA. Dolną warstwą była pożywka bez bakterii, zaś górną agar TSA z zaszczepionym odpowiednim szczepem bakterii. Badano obie strony wyrobu: górną i dolną. Przygotowano pożywkę TSA (firma BTL), która składała się z następujących składników: pepton K, pepton SP, chlorek sodu, agar. Naważkę 16 g rozpuszczono w 400 ml wody destylowanej i sterylizowano w autoklawie w temperaturze 121 °C (przy 205 kPa)

przez 15 minut. Przed sterylizacji pożywka w temperaturze 20 °C miała pH równe 7,3±0,2.

Do badań zastosowano trzy szczepy bakterii:

- gram dodatnie: *Micrococcus luteus* DSM 20030, *Bacillus subtilis* KKP 362,
- gram- ujemne: *Pseudomonas fluorescens* KKP 1141.

Na każdą wysterylizowaną szalkię Petriego rozlano ok. 10 ml agaru bez bakterii i pozostawiono do zżelowania. Przygotowano agar na górną warstwę, schłodzono w łaźni wodnej do temperatury 45 °C. 150 ml agaru zaszczepiono hodowlą bakterii o stężeniu $1 \div 5 \times 10^8$ jtk/cm^3. Na każdą szalkę Petriego wlano ok. 5 cm^3 zaszczepionego agaru. Płytki pozostawiono na 1 h. Następnie na pożywce rozłożono próbki filtrów o średnicy 30 mm. Następnie płytki inkubowano przez 24 h w temperaturze 37 °C dla bakterii *Micrococcus luteus i Bacillus subtilis* oraz 30 °C dla *Pseudomonas fluorescens*.

Poziom aktywności antybakteryjnej nanosrebra oceniany był poprzez ustalenie występowania wzrostu bakterii bądź jego braku w strefie kontaktu agaru z próbką roboczą filtra oraz określenie wymiaru strefy hamowania wokół próbki roboczej, w przypadku gdy występowała. Analizę wykonano w trzykrotnym powtórzeniu.

Szerokość strefy hamowania określana była na podstawie wzoru 1 zamieszczonego w normie PN-EN ISO 20645:2006.

$$H=\frac{D-d}{2} \text{ [mm]} \tag{1}$$

gdzie:

H – szerokość strefy hamowania [mm],

D – łączna średnica próbki roboczej i szerokości stref hamowania [mm],

d – średnica próbki roboczej [mm].

Po pomiarze strefy hamowania próbki robocze zdejmowano z podłoża oraz oceniano wzrost bakterii w strefie kontaktu na spodniej stronie.

Oceny antybakteryjnego efektu próbki roboczej dokonywano zgodnie z tabelą 2.

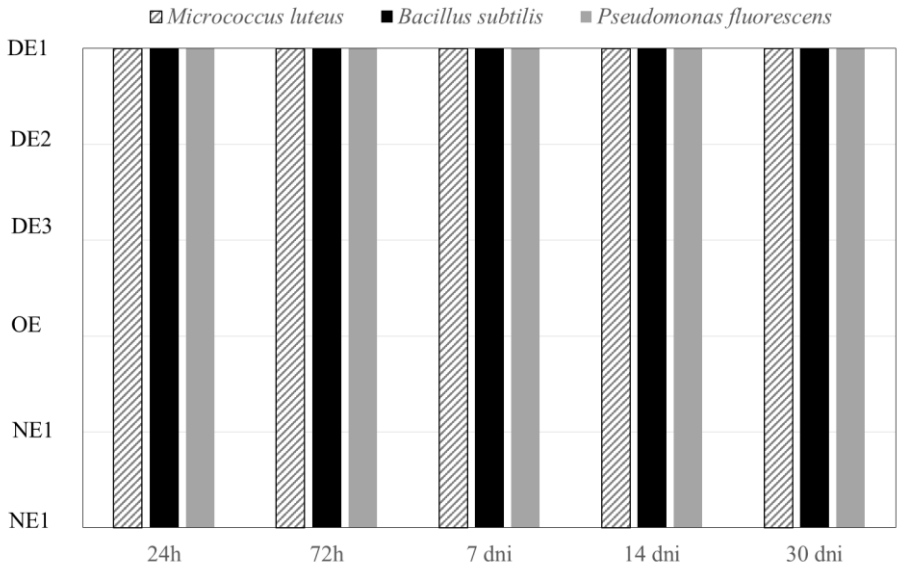
Tabela 2. Antybakteryjny efekt obróbki antybakteryjnej (PN-EN ISO 20645:2006)
Table 2. Antibacterial effect of antimicrobial treatment (PN-EN ISO 20645:2006)

Symbol	Strefa hamowania, [mm]	Wzrost	Opis	Ocena
DE1	>1	brak	strefa hamowania powyżej 1 mm, brak wzrostu	dobry efekt
DE2	1-0	brak	strefa hamowania do 1 mm, brak wzrostu	
DE3	0	brak	brak strefy hamowania, brak wzrostu	
OE	0	słaby	brak strefy hamowania, tylko niektóre kolonie ograniczone, wzrost prawie całkowicie wstrzymany	ograniczona efektywność
NE1	0	średni	brak strefy hamowania, wzrost obniżony do połowy w porównaniu do kontrolnego	niewystarczający efekt
NE2	0	silny	brak strefy hamowania, brak obniżenia wzrostu w porównaniu do kontrolnego, lub tylko lekkie obniżenie wzrostu	

3. Wyniki badań i dyskusja

Niemal we wszystkich przypadkach próbek materiału filtracyjnego F5 ułożonego stroną górną na podłożu wystąpiła strefa hamowania dookoła próbki roboczej. Wyjątek stanowił przypadek *5GB (7 dzień)* gdzie zahamowanie wzrostu bakterii *Bacillus subtilis* wystąpiło jedynie w miejscu kontaktu próbki roboczej z podłożem.

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki antybakteryjnego efektu obróbki antybakteryjnej dla materiału filtracyjnego klasy F5.

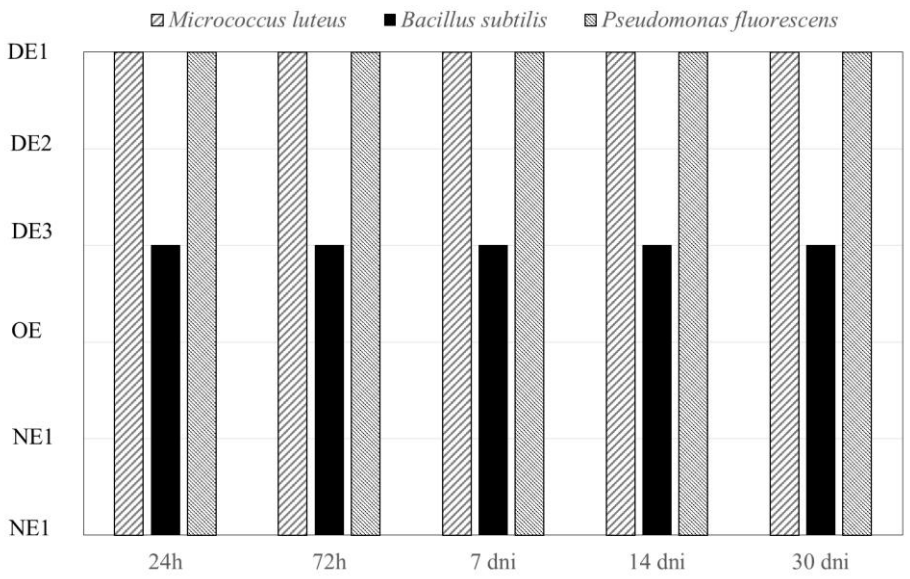


Rys. 1. Efekt antybakteryjny filtra klasy F5
Fig. 1. Antibacterial effect on filter class F5

Preparat z nanosrebrem działał hamująco na rozwój bakterii *Micrococcus luteus, Bacillus subtilis, Pseudomonas fluorescens* pod materiałem filtracyjnym klasy F5 ułożonym stroną zarówno górną jak i dolną na podłożu. Efekt antybakteryjny utrzymywał się przez 30 dni od wyschnięcia filtra.

W przypadku materiału filtracyjnego klasy F7 zahamowanie wzrostu bakterii *Bacillus subtilis* występowało jedynie w miejscu kontaktu próbki roboczej z podłożem w przypadku 30 dni od wyschnięciu materiału filtracyjnego W pozostałych przypadkach dookoła próbek roboczych wystąpiła strefa hamowania.

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki antybakteryjnego efektu antybakteryjnego dla materiału filtracyjnego klasy F7.



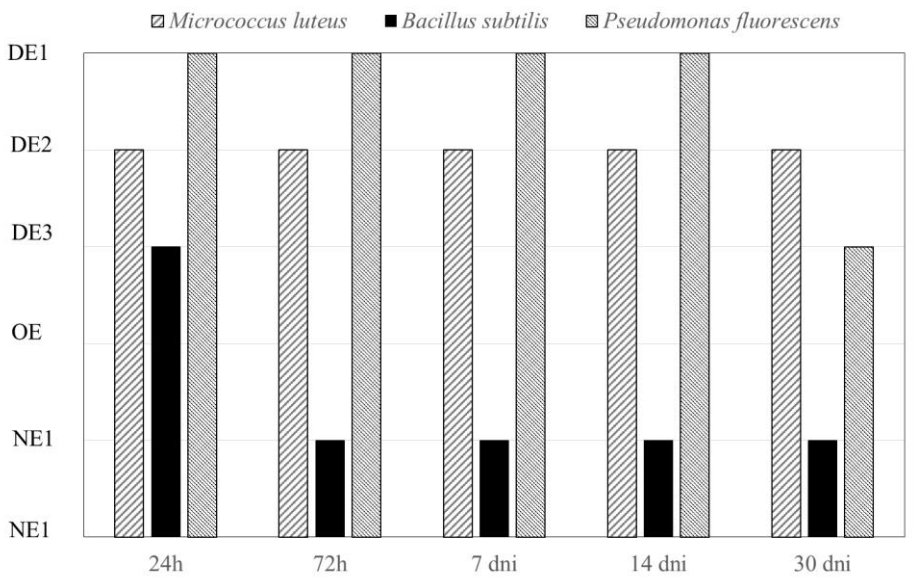
Rys. 2. Efekt antybakteryjny filtra klasy F7
Fig. 2. Antibacterial effect on filter class F7

Niemal we wszystkich przypadkach próbek materiału filtracyjnego F7 ułożonego stroną dolną na podłożu wystąpiła strefa hamowania dookoła próbki roboczej. Wyjątek stanowiło zahamowanie wzrostu bakterii *Bacillus subtilis* jedynie w miejscu kontaktu próbki roboczej z podłożem.

Preparat z nanosrebrem działał hamująco na rozwój bakterii *Micrococcus luteus* i *Pseudomonas fluorescens* pod materiałem filtracyjnym klasy F7 ułożonym stroną zarówno górną jak i dolną na podłożu. Efekt antybakteryjny utrzymywał się przez trzydzieści dni od wyschnięcia.

W przypadku bakterii *Bacillus subtilis* nie tworzyła się strefa hamowania. Zahamowanie wzrostu obserwowane było jedynie w strefie kontaktu materiału filtracyjnego z podłożem.

Na rysunku 3 przedstawiono wyniki efektu antybakteryjnego dla materiału filtracyjnego klasy F9.



Rys. 3. Efekt antybakteryjny filtra klasy F9
Fig. 3. Antibacterial effect on filter class F9

Niewystarczający efekt czyli brak strefy hamowania, w przypadku bakterii *Bacillus subtilis* wystąpił już po 3 dniach od użycia próbki.

Powyższe wyniki potwierdzają badaia przeprowadzone przez Łebkowską oraz Miaśkiewicz - Peska (2011). Obecność związków srebra w filtrach powietrza wpływa hamująco na rozwój bakterii. Najbardziej odporne na działanie srebra są bakterie gram-dodatnie *Bacillus subtilis*.

Pokrycie filtrów powietrza substancją zawierającą srebro wpływa na zmniejszenie ilości bakterii rozwijających się w filtrach, dotyczy to zarówno bakterii gram -ujemnych jak i gram -dodatnich.

4. Wnioski

Cząsteczki nanosrebra działają hamująco na rozwój bakterii *Micrococcus luteus, Bacillus subtilis* oraz *Pseudomonas fluorescens*.
Pokrycie tkaniny filtracyjnej cząsteczkami nanosrebra nadaje jej właściwości antybakteryjne. Zależą one od klasy filtra oraz od szczepu bakterii. Najlepsze działanie antybakteryjne wykazuje filtry klasy F5, natomiast najmniej efektywny jest filtry klasy F9. Różnice te wynikają z grubości

materiału filtracyjnego. Filtr klasy F5 charakteryzuje się największą gęstością powierzchniową, która wynosi 300g/m^2, w porównaniu do filtra F7 (85 g/m^2) oraz F9 (190 g/m^2), dlatego podczas namaczania w preparacie z nanosrebrem filtr F5 chłonie najwięcej substancji, a proces suszenia w tym przypadku przebiega najwolniej.

Filtry klasy F5 hamowały wzrost bakterii w strefie oraz w pobliżu krawędzi próbki roboczej przez trzydzieści dni od wyschnięcia próbki. Filtry klasy F7 hamowały wzrost bakterii *Micrococcus luteus* oraz *Pseudomonas fluorescens* pod filtrem oraz w strefie w pobliżu krawędzi próbki roboczej przez 30 dni od wyschnięcia. Natomiast wzrost bakterii *Bacillus subtilis* przez 30 dni hamowany był tylko w miejscu kontaktu filtru z podłożem.

Filtry klasy F9 tylko częściowo hamowały wzrost bakterii *Bacillus subtilis*. Filtry nasączone nanosrebrem najmniej hamująco działały na wzrost bakterii *Bacillus subtilis*. Są to bakterie gram-dodatnie bardziej odporne na działanie czynników zewnętrznych niż bakterie gram-ujemne, które mają cieńszą warstwę peptydoglikanu w ścianie komórkowej.

Spis literatury

1. Hugenholtz P., Fuerst J. A.; Heterotrophic bacteria in air-handling system. Appl Environ Microbiol, Vol. 58, 1992 pp. 3914-3920.
2. Łebkowska M., Miaśkiewicz-Peska E., *Effect of Antimicrobial Air Filter Treatment on Bacterial Survival*, Fibres&Textiles in Easter Europe, nr. 19/2011.
3. Maus R., Goppelsröder A., Umhauer H.; Survival of bacteria in filter media. Atmos Environ, Vol. 31, 1997 pp. 2305-2310.
4. PN-EN ISO 20645: 2006, Płaskie wyroby włókiennicze. Wyznaczenie aktywności antybakteryjnej. Metoda dyfuzji na płytce z agarem.

Analysis of the microbial efficiency of the nanosilver filter materials

Abstract

Indoor air quality is an important factor influencing the human health and well-being. It is just as important as the quality of the outdoor air, as people spend most of their lives staying indoors.

In order to improve the quality, it is vital to use the right filters that clean the air of chemical, physical and biological pollutants. Filtration efficiency largely depends on the filter material. Currently, polyester fibers, glass, polyurethane and latex are used for the production of filter fabrics. One of the latest solutions are filter materials coated with nanosilver disinfectant.

Tests have been carried out in order to determine the microbiological efficiency of the nanosilver filter material (class F5, F7, F9) for the presence of the three most common strains of bacteria in the indoor air (*Micrococcus luteus, Bacillus subtilis, Pseudomonas fluorescens*). On the basis of results read 24, 72 hours and 7, 14 and 30 days after the drying-out of filters, the effect of the filter material treated with nanosilver on the growth of bacterial cells was established.

The results allowed to determine the effectiveness of filters with nanosilver. They inhibit the growth of bacteria, both gram positive and gram negative. They also provide better indoor air quality, restrict the amount of biological pollution by reducing the growth of microorganisms on the surface of the filters. Therefore, the filters with nanosilver have higher filtration efficiency. Moreover, they remain clean for a longer time compared to the air filters that are not covered by the antibacterial compound.

Keywords: nano silver, air ventilation filter, filtration

Słowa kluczowe: nanosrebro, filtracja powietrza, filtry powietrza,

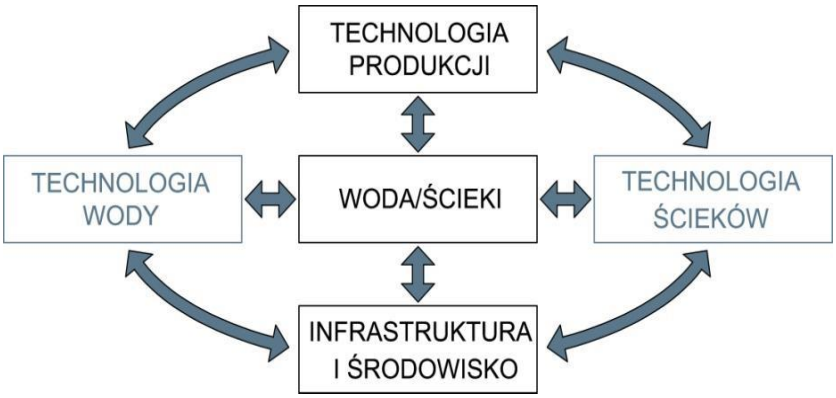
MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 940–951

Perspektywy zastosowania naturalnych bentonitów w technologii ścieków przemysłowych

Wojciech Góra, Paweł Góra**, Katarzyna Jaszczyszyn**
**Politechnika Poznańska, **Inter-Aqua Sp. z o.o.*

1. Wprowadzenie

W celu dokonania właściwej oceny możliwości wykorzystania naturalnych minerałów w procesach oczyszczania wody i ścieków, należy na wstępie zauważyć zmiany, które dokonały się w ostatnich latach pomiędzy współzależnymi obszarami: technologią produkcji w zakładach przemysłowych, systemami oczyszczania ścieków i odnowy wody oraz infrastrukturą i środowiskiem.



Rys. 1. Współzależne obszary związane z technologią wody i ścieków w zakładach przemysłowych (Góra 2014).
Fig. 1. Interdependent areas related to water and wastewater technology in industrial plants (Góra 2014).

W przeszłości procesy produkcyjne traktowano priorytetowo. Systemy i technologie oczyszczania ścieków były skutkiem prowadzenia procesów produkcyjnych oraz limitów wielkości emisji zanieczyszczeń do środowiska wodnego. Obecnie, zgodnie z ideą zrównoważonego rozwoju oraz zintegrowanego zarządzania środowiskiem wszystkie wymienione obszary są współzależne (Góra 2014).

Zakładowe systemy oczyszczania ścieków stanowią jedno z końcowych ogniw procesu produkcji, jakim jest częściowa lub całkowita utylizacja ścieków i odpadów. W celu unormowania wskaźników zanieczyszczeń, przed odprowadzeniem ścieków do kanalizacji lub do środowiska, stosuje się zróżnicowane, nierzadko wielostopniowe systemy oczyszczania.

Obecnie, w obliczu ograniczonego dostępu do zasobów wodnych oraz rosnących kosztów odprowadzania ścieków, opracowuje się również i wdraża systemy odnowy wody. Systemy takie umożliwiają zarówno powtórne wykorzystanie wody zużytej, jak również selektywne zawracanie części substratów stosowanych w procesach produkcji oraz odzysk ciepła (Góra i in. 2012).

Podstawowe kierunki rozwoju technologii ścieków przemysłowych skupiają się wokół metod umożliwiających uzyskanie wysokiego efektu oczyszczania, jednocześnie dla wielu rodzajów i postaci zanieczyszczeń, zarówno w procesach jednostkowych, jak również w procesach prowadzonych symultanicznie. Procesy oczyszczania nie powinny przy tym powodować wzrostu stężenia niepożądanych domieszek oraz nie powinny prowadzić do powstawania odpadów trudnych do zagospodarowania.

Jedną z metod spełniających powyższe wymagania jest adsorpcja i koagulacja symultaniczna z zastosowaniem bentonitów należących do grupy naturalnych adsorbentów.

2. Zastosowanie bentonitów naturalnych w technologii ścieków przemysłowych

Bentonity to uwodnione krzemiany glinu o strukturze warstwowej (warstwy – pakiety krzemotlenowe i metalo-tleno-wodorotlenowe) typu 2:1. Duże powierzchnie właściwe, zarówno zewnętrzna jak i wewnętrzna, sprawiają, że własności powierzchniowe decydują o ich specyfice. Słabe

pole elektrostatyczne sprawia, że kationy międzypakietowe nie są mocno związane ze strukturą minerału, przez co mogą być łatwo usuwane i zastępowane innymi kationami, szczególnie w środowisku wodnym. W przestrzeni międzywarstwowej może być gromadzona woda, przez co bentonity wykazują najsilniejsze własności pęczniejące spośród wszystkich minerałów ilastych (nasiąkliwość 300-700%) (Lagaly 1994).

Bentonity uważne są za dobre adsorbenty, mają wiele zastosowań ze względu na ich właściwości strukturalne, ich dostępność i obfitość występowania w przyrodzie oraz stosunkowo niskie koszty eksploatacji. Bentonity mogą być również wykorzystywane w inżynierii środowiska. Szerokie zastosowanie znajdują w technologii wody i ścieków do sorpcji wielu rodzajów zanieczyszczeń, m.in.: barwników, usuwania metali ciężkich, fenoli, fluoru oraz do oczyszczania kwasów przemysłowych (Lagaly 1994, Srinivasan 2011, Wan i in. 2015, Zhang i in. 2013).

Bentonity umożliwiają również usuwanie ze środowiska wodnego substancji z grupy *Emerging contaminants* (*ECs*), m.in. substancji farmaceutycznych, środków ochrony indywidualnej, środków ochrony roślin oraz substancji powierzchniowo czynnych (Amirianshoja i in. 2013, Góra & Jaszczyszyn 2015, Grassi i in. 2012, Rossner i in. 2009, Shabeer i in. 2014).

3. Analiza porównawcza procesów z zastosowaniem bentonitów oraz PIX

Decyzja o wdrożeniu konkretnego procesu oczyszczania ścieków w zakładzie przemysłowym opiera się zazwyczaj na kryterium minimalnych kosztów: inwestycyjnych, związanych z budową systemu oczyszczania ścieków oraz kosztów eksploatacyjnych, związanych z kosztami reagentów, energii elektrycznej, utylizacją osadów, serwisem oraz kosztami odprowadzenia ścieków do kanalizacji lub do środowiska.

W przypadku rozpatrywania tylko dwóch technologii: z zastosowaniem bentonitów oraz klasycznej koagulacji, zarówno wymagania dotyczące rodzaju maszyn i urządzeń, jak również zapotrzebowanie na energię elektryczną i koszty związane z serwisem są właściwie takie same. Jedyną różnicę stanowi instalacja przygotowania i dozowania adsorbenta/koagulanta.

Szeroki zakres zastosowania bentonitów, pozwalających na częściowe usunięcie zanieczyszczeń występujących w postaci rozpuszczonej lub w postaci emulsji, jak również zanieczyszczeń współistniejących z koloidami liofilowymi, może dać wymagany efekt oczyszczania w technologii jednostopniowej. Inaczej sytuacja wygląda w przypadku zastosowania klasycznej koagulacji solami metali trójwartościowych, które nie dają często pożądanego efektu. Wówczas konieczne jest stosowanie kolejnych stopni oczyszczania z włączeniem technik membranowych, metod biologicznych, lub pogłębionego utleniania (ang. *AOPs*). Możliwość wdrożenia efektywnego, jednostopniowego systemu oczyszczania, rekompensuje nieco wyższy koszt bentonitu (w odniesieniu do kosztu koagulacji) oraz konieczność utylizacji większej masy osadów. W przypadku zastosowania bentonitów, istotnym faktem jest brak wzrostu stężenia siarczanów i chlorków w ściekach oczyszczonych. Ma to szczególne znaczenie zarówno w sytuacji występowania ich stężeń granicznych w ściekach dopływających do oczyszczalni, jak również w przypadku stosowania procesów odnowy wody (tab. 1).

Tabela 1. Analiza porównawcza procesów koagulacji/adsorpcji z zastosowaniem bentonitów naturalnych oraz koagulantów (siarczanu żelaza - PIX oraz chlorku poliglinu - PAC)
Table 1. A comparative analysis of coagulation/adsorption processes with natural bentonite and coagulants (iron sulphate - PIX and polyaluminum chloride - PAC)

Wyszczególnienie	**Bentonit**	**PIX**	**PAC**
Główne rodzaje usuwanych zanieczyszczeń	zaw. koloid. DOM, *ECs*, SPC, m. ciężkie, tłuszcze	zaw. koloid. PO_4^{3-}	zaw. koloid. PO_4^{3-}
Wzrost zasolenia	pomijalne	SO_4^{2-}	Cl^-
Koszt [PLN/kg]	0,80 - 1,40	0,55	1,0
Zakres stosowanych dawek [kg/m^3]	0,2 - 2,5 (5,0)	0,1-1,5	0,1 - 1,5
Ilość powstającego osadu [kg s.m./kg]	~1,0	~0,2	~0,25

Opis do tab. 1.

- zaw. koloid. - zawiesiny koloidalne
- DOM – rozpuszczona materia organiczna (*dissolved organic matter*)
- SPC – substancje powierzchniowo czynne
- *ECs* – zanieczyszczenia z grupy Emerging contaminats

4. Charakterystyka badanych bentonitów

Dwie próbki bentonitów zastosowanych do badań (bentonit 1 oraz bentonit 2) zostały dostarczone przez Hekobentonity Sp. z o.o. Próbki te zostały wybrane spośród grupy siedmiu różnych rodzajów bentonitów w testach wstępnych. Powierzchnię właściwą oraz pomiar wielkości i rozkład porów dla bentonitów wykorzystanych w badaniach określono na podstawie przebiegu izotermy adsorpcji/desorpcji par azotu w temperaturze ciekłego azotu (77K). Pomiary wykonano za pomocą wielofunkcyjnej aparatury do pomiaru powierzchni właściwej i porowatości ASAP 2420 firmy Micromeritics. Identyfikacji pierwiastków wchodzących w skład badanych bentonitów dokonano metodą SEM-EDS (skaningowy mikroskop elektronowy wyposażony w detektor EDS) QUANTA 250 FEG, FEI Company.

Powierzchnia właściwa określona za pomocą izotermy BET dla bentonitu 1 wynosiła 58,511 m^2/g, dla bentonitu 2: 45,228 m^2/g.
Skład elementarny bentonitów jest następujący (w % atomowym):

- bentonit 1: **C** – 9,42%, **O** – 65,39, **Na** – 0,1,31, **Mg** – 0,72, **Al** – 6,49, **Si** – 14,59, **K** – 0,28, **Ca** – 0,58, **Ti** – 0,11, **Fe** – 1,11;
- bentonit 2: **C** – 11,45%, **O** – 65,52, **Na** – 0,84, **Mg** – 0,47, **Al** – 3,84, **Si** – 16,41, **K** – 0,34, **Ca** – 0,74, **Ti** – -, **Fe** – 0,39.

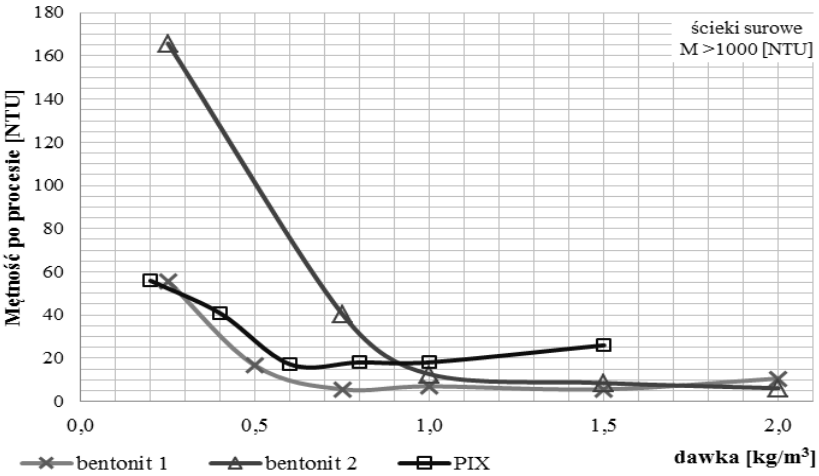
Obydwie próby bentonitów różnią się między sobą przede wszystkim powierzchnią właściwą oraz zawartością żelaza i glinu, jak i obecnością tytanu.

5. Studium przypadków

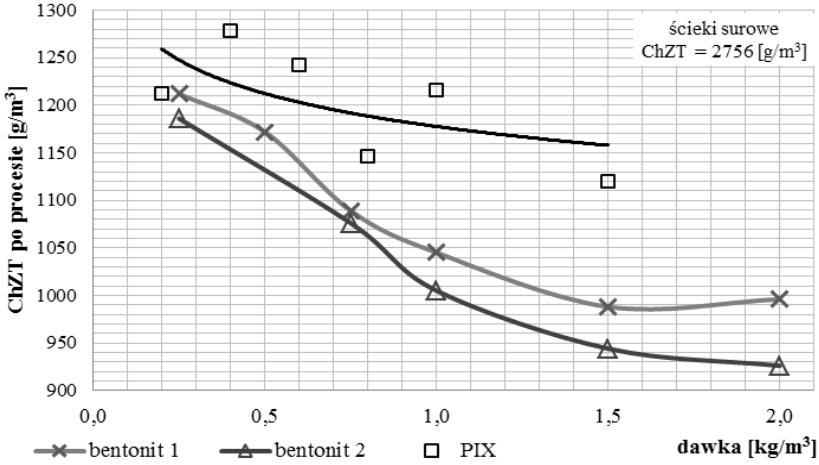
5.1. Przemysł chemiczny

Przypadek pierwszy dotyczy wyboru technologii dla zakładu odprowadzającego ścieki do kanalizacji w ilości 400 m^3/d. Ścieki charakteryzują się znacznym stężeniem zawiesiny i substancji oznaczanych jako ChZT, dużą zawartością zemulgowanych substancji tłuszczowych, oraz detergentów anionowych i niejonowych.

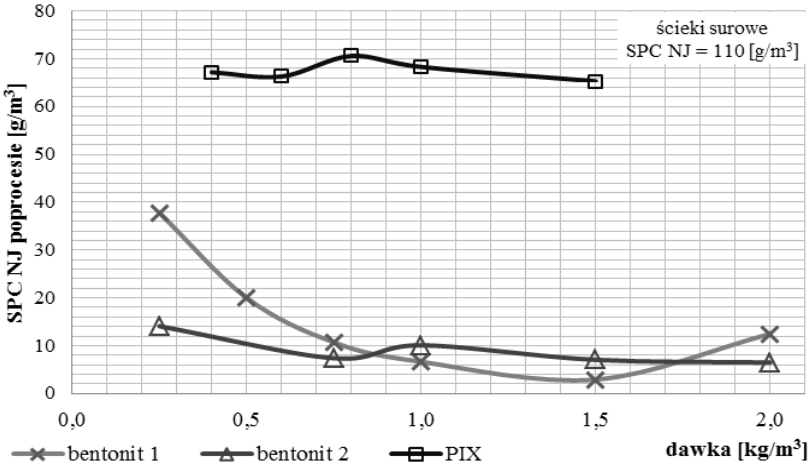
Dla przedmiotowego zakładu wykonano testy porównawcze obniżenia wybranych wskaźników zanieczyszczenia (mętności, ChZT oraz detergentów niejonowych) z zastosowaniem bentonitów (1 i 2) oraz koagulacji siarczanem żelaza (PIX). Wyniki przedstawiono na rys. 2-4.



Rys. 2. Wpływ dawki bentonitów oraz koagulantu żelazowego (PIX) na obniżenie mętności ścieków z przemysłu chemicznego
Fig.2. The dose effect of bentonite and iron coagulant (PIX) to remove turbidity from the wastewater from the chemical industry



Rys. 3. Wpływ dawki bentonitów oraz koagulantu żelazowego (PIX) na obniżenie ChZT w ściekach z przemysłu chemicznego
Fig. 3. The dose effect of bentonite and iron coagulant (PIX) to remove COD from the wastewater from the chemical industry



Rys. 4. Wpływ dawki bentonitów oraz koagulantu żelazowego (PIX) na obniżenie stężenia detergentów niejonowych w ściekach z przemysłu chemicznego
Fig. 4. The use of bentonite and iron coagulant (PIX) to remove nonionic surfactants from the wastewater from the chemical industry

Efektywność usuwania mętności i obniżenia ChZT przy zastosowaniu koagulacji siarczanem żelaza jest zauważalnie gorszy od efektu uzyskanego dla bentonitów. Istotna różnica uwidacznia się w przypadku usuwania detergentów niejonowych. W przypadku koagulacji siarczanem żelaza, stężenie detergentów na odpływie, niezależnie od dawki, utrzymuje się na poziomie około 70 g/m^3. W procesie z zastosowaniem bentonitów uzyskano stężenie detergentów niejonowych w ściekach podczyszczonych wynoszące poniżej 10 g/m^3.

Zastosowanie bentonitów pozwala na osiągnięcie wymaganych parametrów ścieków w jednostopniowej technologii oczyszczania. W przypadku zastosowania PIX, konieczne jest dodatkowe usuwanie detergentów oraz ChZT na stopniu biologicznym lub za pomocą technik membranowych, co znacząco przekracza koszty eksploatacyjne zastosowania bentonitu, które związane są z jego zakupem i utylizacją powstających osadów.

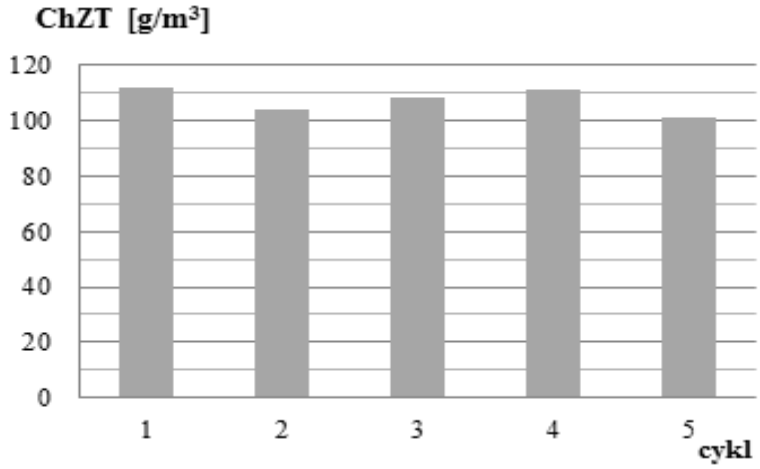
5.2. Przemysł elektrotechniczny

Przykład dotyczy zakładu przemysłu elektrotechnicznego zużywającego dobowo 36 m^3 wody do mycia i płukania elementów asorty-

mentu. Woda zużyta charakteryzuje się znaczną zawartością węglowodorów parafinowych (alkanów) oraz zawiesiny mineralnej. W zakładzie planowane jest wdrożenie systemu odnowy wody w celu zamknięcia obiegu wody myjącej.

Ze względu na obecność w wodzie zużytej alkanów, nie ma możliwości zastosowania jednostopniowych technik filtracyjnych (filtracji klasycznej na złożach lub technik membranowych), gdyż skutkowałoby to kolmatacją złoża lub zapchaniem membrany. Ze względu na główny cel, jakim jest zamknięcie obiegu wody, niewskazane jest również zastosowanie klasycznej koagulacji za pomocą soli żelaza lub glinu, gdyż skutkowałoby to wzrostem stężenia siarczanów lub chlorków w każdym kolejnym cyklu odnowy wody.

W celu usunięcia substancji parafinowych zastosowano bentonit 1 w dawce 0,5 kg/m^3 oraz proces flokulacji i sedymentacji. Po procesie sedymentacji zastosowano filtrację klasyczną na złożu antracytowym oraz mikrofiltrację. Na rys. 5. przedstawiono wartości ChZT wody po filtracji na złożu antracytowym i wcześniejszym procesie koagulacji/adsorpcji z zastosowaniem bentonitu 1 w pięciu kolejnych cyklach odnowy tej samej próbki wody.



Rys. 5. Wartości ChZT wody częściowo odnowionej w 5 kolejnych cyklach
Fig. 5. COD value of water partially renewed in five succeeding cycles

Zastosowanie bentonitu umożliwia uzyskanie właściwie niezmiennego składu wody obiegowej (ChZT, mętność, zawiesina), przy jednoczesnym zachowaniu stabilnych warunków eksploatacyjnych stopnia filtracyjnego.

Wdrożenie systemu odnowy wody w oparciu o koagulację i adsorpcję na bentonicie pozwala na uzyskanie okresu zwrotności inwestycji wynoszącego poniżej dwóch lat.

5.3. Przemysł spożywczy

Z zakładu przemysłu spożywczego przetwarzającego produkty uboczne z ubojni, odprowadzane są ścieki w ilości 1000 m^3/d. Ścieki charakteryzują się wysokim stężeniem substancji organicznych (ChZT = 10 790 g/m^3), wysokim stężeniem azotu, fosforu, tłuszczu oraz obecnością koloidów liofilowych. W celu obniżenia ChZT, przebadano różne metody podczyszczania ścieków z uwzględnieniem technik pogłębionego utleniania, współstrącania wapnem oraz koagulacji siarczanem żelaza, jak również metody z zastosowaniem bentonitu 1. Wyniki przedstawiono w tab. 2.

Tabela 2. Porównanie efektywności obniżenia ChZT w próbie ścieków z przemysłu spożywczego dla różnych metod oczyszczania
Table 2. The effects comparison of COD reduction in food industry wastewater for variety treatment methods

Metoda/Próba	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone	
	ChZT	**ChZT**	**Efektywność**
	[g/m^3]	[g/m^3]	[%]
$Ca(OH)_2/H_2O_2$	10790	1956	81,9
Reakcja Fentona		2108	80,5
Bentonit 1		954	91,2
$Ca(OH)_2$		2020	81,3
$Ca(OH)_2$+ PIX		1750	83,8
$Ca(OH)_2$ + Bentonit 1		1050	90,3

Dla bentonitu 1 uzyskano efektywność obniżenia ChZT o około 10% lepszą, niż w pozostałych metodach. Mając jednak na uwadze pożądany dla zakładu efekt obniżenia ChZT za pomocą współstrącania wapnem i koagulacji PIX, przy jednoczesnym efektywnym usuwaniu fosforanów, w niniejszym przykładzie zastosowanie bentonitu jest niecelowe.

W przypadku konieczności uzyskania odpowiednio niższych stężeń zanieczyszczeń mierzonych jako ChZT, lub konieczności ograniczenia wzrostu zasolenia, ewentualnie w sytuacji przekroczenia dopuszczalnego stężenia substancji powierzchniowo czynnych, zastosowanie bentonitu mogłoby okazać się nieodzowne.

6. Posumowanie

Szerokie możliwości zastosowania bentonitów jako adsorbentów w technologii wody i ścieków przemysłowych, przy jednoczesnej ich dostępności w postaci naturalnych złóż na terenie Polski, stanowią interesującą alternatywę dla innych metod oczyszczania ścieków i odnowy wody.

Bentonity posiadają wiele zalet: umożliwiają usuwanie ze środowiska wodnego różnych rodzajów zanieczyszczeń, w tym mikrozanieczyszczeń z grupy tzw. *ECs*. Pozwalają na zintegrowanie w jednym procesie technologicznym usuwania koloidów, tłuszczów oraz emulsji, jak również niektórych substancji rozpuszczonych. Bentonity są szczególnie efektywne w usuwaniu ze ścieków detergentów niejonowych.

W przeciwieństwie do klasycznej koagulacji, bentonity nie powodują wzrostu zasolenia ścieków oczyszczonych oraz nie wprowadzają szkodliwych domieszek, zarówno do osadów, jak również do strumienia ścieków oczyszczonych, co czyni je szczególnie przydatnymi w procesach odnowy wody.

Bentonity nadają się do zastosowania w procesach symultanicznych, jednocześnie z innymi procesami oczyszczania ścieków, w tym z procesami chemicznymi: utleniania, fizyczno-chemicznymi: koagulacji i biologicznymi.

W sytuacji obecności w ściekach znacznego stężenia fosforu w postaci ortofosforanów, zastosowanie bentonitu może nie być wystarczające do uzyskania pożądanego efektu.

Istotną kwestią związaną z opłacalnością wdrażania metod oczyszczania w oparciu o adsorpcję na bentonitach naturalnych jest minimalizowanie strumienia powstających osadów oraz poszukiwanie nowych kierunków ich zagospodarowania.

Literatura

1. Amirianshoja, T., Junin, R., Idris, A.K., Rahmani, O. (2013). A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals. *Journal of Petroleum Science and Engineering, 101,* 21-27.
2. Góra, W. (2014). *Optymalizacja procesu korekty odczynu ścieków przemysłowych*. Rozprawa Doktorska, Poznań: Politechnika Poznańska.
3. Góra W., Jaszczyszyn K. (2015). Adsorbenty naturalne w technologii wody – możliwości i perspektywy. *INSTAL, 368(12):* 72–74.
4. Góra, W., Jaszczyszyn, K., Sozański, M., Śląski, M. (2012). *Odnowa wód pralniczych na przykładzie zakładu FHU Medij w Pępowie*. Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód, Poznań: PZiTS, 305-315
5. Grassi M., Kazkioglu G., Belgiorno V., Lofrano G. (2012). *Removal of Emerging Contaminants from water and wastewater by adsorption process.* Emerging compounds removal from wastewater, Netherlands: Springer, 15-37.
6. Lagaly, G. (1994). Bentonites: adsorbents of toxic substances. Progress in Colloid and Polymer Science, 95, 61-72.
7. Rossner, A., Snyder, S.A., Knappe, D. (2009). Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water research, 43(15),* 3787-3796.
8. Shabeer, T.A., Saha, A., Gajbhiye, V.T., Gupta, S., Manjaiah, K.M., Varghese, E. (2014). Simultaneous removal of multiple pesticides from water: effect of organically modified clays as coagulant aid and adsorbent in coagulation–flocculation process. *Environmental technology, 35(20),* 2619-2627.
9. Srinivasan, R. (2011). Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water. *Advances in Materials Science and Engineering,* 1-17.
10. Wan, D., Li, W., Wang, G., Chen, K., Lu, L., Hu, Q. (2015). Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material. *Applied Surface Science, 349,* 988-996.
11. Zhang, Y., Wang, D., Liu, B., Gao, X., Xu, W., Liang, P., Xu, Y. (2013). Adsorption of fluoride from aqueous solution using low-cost bentonite/chitosan beads. *American Journal of Analytical Chemistry, 4(7A),* 48-53.

Perspectives of natural bentonite application in industrial wastewater treatment

Abstract

The article presents the possibilities and directions of natural bentonite application in the industrial wastewater technology. The food industry, and electromechanical as well as chemical industries were presented as the examples. On the basis of the selected cases, the advisability of natural bentonite application in wastewater treatment technology has been assessed. The analysis included the possible ecological effect, economics of the process and the sludge management.

Słowa kluczowe:
bentonit, montmorylonit, technologia ścieków, oczyszczanie ścieków przemysłowych

Key words:
bentonite, montmorillonite, wastewater technology, industrial wastewater treatment

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 952–963

Charakterystyka odcieków powstających na składowiskach odpadów w aspekcie wyboru metody ich oczyszczania

Sylwia Fudala-Książek, Aneta Łuczkiewicz*,*
Eliza Kulbat, Anna Remiszewska-Skwarek***
**Politechnika Gdańska, ** PEWIK GDYNIA Sp. z o. o.*

1. Wstęp

Aktualnie obowiązujące regulacje prawne znacznie zaostrzyły wymagania, jakie powinny spełniać składowiska odpadów komunalnych (Dyrektywa Rady 1999; Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015). Zgodnie z obowiązującą strategią należy zapobiegać lub minimalizować powstawanie odpadów, a w odniesieniu do wytworzonych, zapewnić ich odzysk i ograniczyć składowanie, zwłaszcza frakcji organicznej. W związku z powyższym, Polska jest zobowiązana m.in. do ograniczenia masy biodegradowalnych odpadów komunalnych przekazywanych do składowania, które od 2010 r. nie powinny przekraczać 75%, od 2013 r. - 50%, a 2020 r. - 35% całkowitej ich masy wytworzonej w 1995 r.

Powyższe przepisy spowodowały, iż obecnie wyróżnia się dwa typy kwater składowiskowych: tradycyjne i nowe - na których ograniczono możliwość składowania odpadów charakteryzujących się ciepłem spalania powyżej 6 MJ/kg suchej masy, zawartością ogólnego węgla organicznego (TOC) powyżej 5% suchej masy i stratą przy prażeniu (LOI) powyżej 8% suchej masy (Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015). Ponadto w wyniku przeprowadzonej zmian legislacyjnych zakłady utylizacyjne funkcjonują obecnie jako kompleksowe systemy gospodarki odpadowej, obejmujące zbieranie, transport, sortowanie

i najczęściej kompostowanie odpadów biodegradowalnych. Należy zwrócić uwagę, iż na terenie zakładów utylizujących odpady oprócz odcieków składowiskowych, w wyniku prowadzenia procesów sortowania oraz kompostowania odpadów generowane są również ścieki technologiczne, których zarówno ilość jak i jakość nie jest dotychczas dobrze poznana i opisana w literaturze tematu, a tym samym nie określono kierunku ich zagospodarowania.

W związku z powyższym celem prowadzonych badań była analiza odcieków generowanych w zakładach utylizacji odpadów w aspekcie ich ilości i jakości oraz możliwości oczyszczania/zagospodarowania, ze szczególnym zwróceniem uwagi na metody biologiczne, najbardziej przyjaznej środowisku. Ponad trzyletnie badania prowadzono na dwóch obiektach zlokalizowanych w woj. pomorskim, gdzie pobierano próbki ścieków technologicznych, powstających podczas sortownia oraz kompostownia odpadów oraz odcieków składowiskowych generowanych przez nową (spełniającą aktualne wymogi prawne) oraz tradycyjną, tzw. starą kwaterę (eksploatowaną w warunkach nieograniczonej depozycji odpadów biodegradowalnych).

2. Metodyka badań

2.1 Miejsce poboru próbek

Badania prowadzono dla dwóch Regionalnych Instalacji Przetwarzania Odpadów Komunalnych (RIPOK) o zróżnicowanej wielkości i charakterystyce - dla Eko Doliny Sp. z o.o. w Łężycach koło Gdyni (aglomeracja wielkomiejska) oraz dla Zakładu Zagospodarowania Odpadów Nowy Dwór Sp. z o. o. koło Chojnic (aglomeracja małomiejska i wiejska). Charakterystykę zakładów, z których pobierano próbki odcieków i ścieków technologicznych przedstawiono w Tabeli 1.

Odcieki z młodej i tradycyjnej kwatery oraz ścieki technologiczne z sortowni i kompostowni pobierano raz w miesiącu. Pobory prowadzono w okresie od listopada 2011 r. do lutego 2016 r. w przypadku zakładu w Eko Dolinie, natomiast od grudnia 2013 r. do lutego 2016 r. w przypadku Zakładu w Nowym Dworze.

Tabela1. Charakterystyka badanych RIPOKów
Table 1. Characteristic of studied municipal solid waste plants (MSWPs)

Charakterystyka RIPOK	Eko Dolina Łężyce	Nowy Dwór
Zakres działalności	-rozpoczęcie działalności zakładu 1998 r.; -obsługuje 8 miast i 2 gminy, zlokalizowane koło Gdyni (ok. 460 000 mieszkańców); -przyjmuje ok. 200 000 Mg/rok odpadów (w tym ok. 150 000 Mg/rok odpadów zmieszanych i ok. 97 000 Mg/ rok to odpady biodegradowalne)	-rozpoczęcie działalności 1994 r.; -obsługuje 3 miasta i 12 gmin (ok. 150 000 mieszkańców); - przyjmuje ok. 42 000 Mg/rok odpadów (w tym ok. 350 000 Mg/rok odpadów zmieszanych i ok. 17 848 Mg/rok to odpady biodegradowalne)
Wielkość zakładu	106,5 ha	54,1 ha
Miejsca (technologie) genarujące odpady	- sortowania - powstała w 2005 r.; roku, przepustowość: 150 000 Mg/rok; - kompostowania - powstała w 2010 roku, przepustowość: 30 000 Mg/rok; - tradycyjna kwatera działa od listopada 2003 roku, obejmuje teren 8 ha; - nowa kwatera działa od listopada 2011 roku, obejmuje teren 7 ha	-sortownia – powstała w 2013 r.; roku, przepustowość: 35 000 Mg/rok; - kompostowania – powstała w 2013 roku, przepustowość: 180 000 Mg/rok; - tradycyjna kwatera działa od 1994 roku, obejmuje teren 8,63 ha -nowa kwatera działa od 2013 roku, obejmuje teren 2,59 ha
Ilość odcieków składowiskowych	około 38 500 m^3/rok; - tradycyjna kwatera ok. 50 m^3/d; - nowa kwatera ok. 55 m^3/d	około 11 000 m^3/rok; - brak możliwości określenia ile odcieków powstaje na tradycyjnej i nowej kwaterze (brak opomiarowania- można jedynie szacować)
Ilość odcieków z sortowni	ok. 475 m^3/rok	ok. 50 m^3/rok (szacunki)
Ilość odcieków z kompostowni	5 475 m^3/rok	ok. 240 m^3/rok (szacunki)
Metoda podczyszczania odcieków	podczyszczanie odcieków w oparciu o proces odwróconej osmozy (koncentrat zawracany jest na pryzmę składowiskową)	

2.2 Zakres prowadzonych badań

W każdej próbce odcieków z nowej i tradycyjnej kwatery oraz ściekach technologicznych pochodzących z sortowni i kompostowni analizowano następujące parametry: odczyn; przewodnictwo właściwe; stężenie: zawiesiny ogólnej, fosforu ogólnego (TP), azotu ogólnego (TN), azotu amonowego ($N\text{-}NH_4$), stężenie siarczanów (SO_4^{2-}) oraz chlorków (Cl^-); wartość chemicznego zapotrzebowani na tlen (ChZT) oraz biologicznego zapotrze-

bowania na tlen (BZT_5). Oznaczenia wykonano zgodnie z APHA (APHA 1995).

3. Wyniki badań i dyskusja

Uporządkowanie gospodarki odpadowej przyczyniło się do powstania nowych mało poznanych produktów ubocznych jakimi są ścieki technologiczne generowane w sortowni i kompostowni, a także odcieki pochodzące z nowych kwater. Prowadzony monitoring w dwóch pomorskich RIPOKach wskazuje na znaczące ich zróżnicowanie jakościowe (Tab. 2) i konieczność weryfikacji dotychczas stosowanych metod ich utylizacji.

Ścieki technologiczne z sortowni i kompostowni charakteryzują się znacznie wyższym stężeniem poszczególnych zanieczyszczeń, niż odcieki z nowej i tradycyjnej kwatery (Tab. 2). Szczególnie w przypadku substancji organicznej wyrażonej jako ChZT i BZT_5, a także zawartości zawiesiny ogólnej i stężenia TP. Odcieki z tradycyjnej kwatery, zawierały natomiast wysokie stężenie $N\text{-}NH_4$, który stanowił główny składnik TN i wynosił 2210 mg $N\text{-}NH_4/dm^3$ dla Eko Doliny i 666 mg O_2/dm^3 dla Nowego Dworu, wyrażony jako mediana. Ponadto stężenia Cl^- i SO_4^{2-} w odciekach starych z Eko Doliny były na poziomie 3333 mg Cl^-/dm^3 (mediana) i 1645 mg SO_4^{2-}/dm^3 (mediana), odpowiednio, i podobnie jak w przypadku $N\text{-}NH_4$ wartości te były niższe od wartości uzyskanych w odciekach z kwatery tradycyjnej w Nowym Dworze (Tab. 2). Różnice między składowiskami mogą wynikać z jakości składowanych odpadów w związku z innym charakterem obsługiwanych terenów – Eko Dolina – obszar wielkomiejski, Nowy Dwór – obszar małomiejski. Ponadto w Eko Dolinie odcieki podczyszczane są w procesie odwróconej osmozy, a powstający koncentrat zawracany był od 2004 r. do marca 2012 r. na tradycyjną kwaterę (obecnie na nową kwaterę), co przyczyniło się do zatężenia starych odcieków i ich zbuforowania. Ścieki technologiczne z kompostowni charakteryzują się wyższym stężeniem TN, niż ścieki z sortowni. A w przypadku Nowego Dworu stężenie TN w ściekach z kompostowni osiąga wyższe wartości, niż w odciekach składowiskowych.

Tabela 2. Jakość odcieków pochodzących z kwater składowiskowych oraz ścieków technologicznych z sortowni i kompostowni generowanych na terenie RIPOKów: Eko Dolina oraz Zakładu Zagospodarowania Odpadów Nowy Dwór

Table 2. The quality of landfill leachates and technological wastewaters originated from sorting and composting units - MSWP Eco Valley and MSWP Nowy Dwor

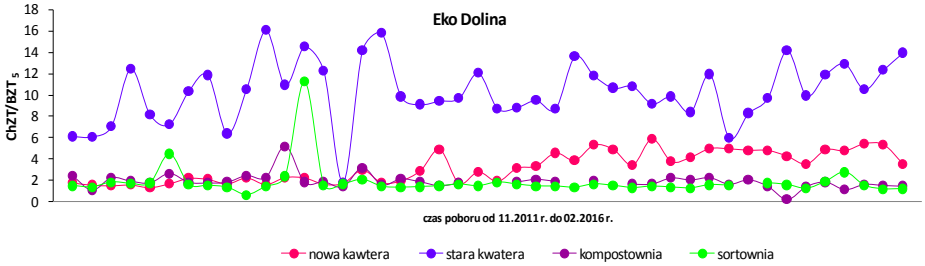
parmetry	**Eko Dolina Łężyce k/Gdyni**			
	Mediana/odchylenie standardowe*			
Odcieki/ ścieki technologiczne	nowa kwatera	tradycyjna kwatera	kompostowania	sortownia
pH	7,24/9,21	7,82/0,30	6,59/8,10	6,11/1,26
przewodnictwo [mS/cm]	12,95/1,37	28,90/4,00	15,50/5,40	5,42/1,51
TP [mg P/dm^3]	7,17/2,37	22,20/4,50	22,70/107,80	55,20/42,90
TN [mg N/dm^3]	727/216	2370/373	1416/908	423/230
N-NH_4 [mg N-NH_4/dm^3]	666/163	2210/314	1190/449	309/171
ChZT [mg O_2/dm^3]	2436/1220	4209/808	29540/17460	12299/15360
BZT_5 [mg O_2/dm^3]	615/650	381/637	15680/10218	7205/10464
SO_4^{2-} [mg SO_4^{2-}/dm^3]	139/56	1645/746	1530/3089	640/1589
Cl^- [mg Cl^-/dm^3]	1347/357	3333/579	1312/747	620/602
zaw. ogólna [mg/dm^3]	107/154	34/64	2330/13089	1323/2362
ChZT/BZT_5	3,26/1,10	10,52/10,52	1,85/0,72	1,54/1,58
TN/BZT_5	0,92/0,66	5,70/2,30	0,11/0,08	0,08/0,13
parmetry	**Nowy Dwór k/Chojnic**			
	Mediana/odchylenie standardowe*			
odcieki/ ścieki technologiczne	nowa kwatera	tradycyjna kwatera	kompostowania	sortownia
pH	7,63/0,29	7,94/0,24	7,52/0,34	5,77/0,88
przewodnictwo [mS/cm]	9,84/5,41	11,26/3,02	17,78/7,68	8,63/3,88
TP [mg P/dm^3]	10,13/6,71	4,40/2,52	9,51/6,86	46,00/31,02
TN [mg N/dm^3]	513/287	719/209	964/841	324/71,58
N-NH_4 [mg N-NH_4/dm^3]	467/260	666/214	839/782	226/64,58
ChZT [mg O_2/dm^3]	1623/1098	847/404	14460/9228	16085/5210
BZT_5 [mg O_2/dm^3]	301/436	136/148	6355/4853	8830/2859
SO_4^{2-} [mg SO_4^{2-}/dm^3]	414/337	79/61	614/1540	1025/427
Cl^- [mg Cl^-/dm^3]	2021/1173	1347/494	1950/942	1134/515
zaw. ogólna [mg/dm^3]	286/278	53/1376	324/3217	1558/1672
ChZT/BZT_5	2,41/2,41	5,80/3,77	1,07/1,07	1,78/0,38
TN/BZT_5	1,38/1,38	4,86/2,37	0,94/0,94	0,04/0,13

*obliczono medianę, ponieważ uzyskane dane nie mają rozkładu normalnego

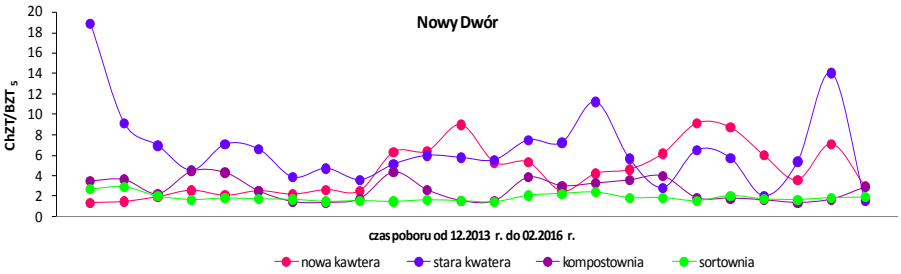
Ścieki technologiczne zarówno z sortowni jak i z kompostowni osiągają wysoką zawartością substancji organicznej. W przypadku ścieków technologicznych generowanych w sortowni w Eko Dolinie wartość ChZT wy-

nosiła 12299 mg O_2/dm^3 (mediana), a w Nowym Dworze 16085 mg O_2/dm^3 (mediana), przy czym stosunek $ChZT/BZT_5$ wynosił średnio 1,88 dla obu zakładów (Rys. 1 i 2). Natomiast w ściekach generowanych w kompostowni ChZT stanowiło 29540 mgO_2/dm^3 w Eko Dolinie i 14460 mg O_2/dm^3 w Nowym Dworze wyrażone jako mediana, przy stosunku $ChZT/BZT_5$ wynoszącym odpowiednio, średnio 1,93 oraz 2,69 (Rys. 1 i 2). Należy zwrócić uwagę, iż ścieki pochodzące z sortowni w Eko Dolinie oraz z Nowego Dworu charakteryzują się stosunkiem $ChZT/BZT_5$, który świadczy o ich podatności na rozkład biologiczny, dodatkowo korzystnym stosunkiem $ChZT/BZT_5$ patrząc na wartości średnie charakteryzują się ścieki generowane w kompostowni w Eko Dolinie. Natomiast odcieki z tradycyjnej kwatery w Eko Dolinie charakteryzują się niekorzystnym stosunkiem zarówno $ChZT/BZT_5$ jak i TN/BZT_5, wynoszącym średnio, odpowiednio 10,35 i 5,74 (Rys. 2), co świadczy o znikomej podatności na rozkład biologiczny i jest typowe dla odcieków pochodzący z kwater ustabilizowanych [Renou i in. 2008]. W przypadku odcieków z młodych kwater na początku ich działalności, przez pierwsze 9 miesięcy, stosunek $ChZT/BZT_5$ i TN/BZT_5 był korzystny dla biologicznych procesów oczyszczania, który w przypadku Eko Doliny stanowił średnio 1,7, i 0,13 (Rys. 2). Natomiast odcieki z młodej kwatery w Nowym Dworze były podatne na biologiczne procesy oczyszczania do 8 miesiąca działalności kwatery, o czym świadczył stosunek $ChZT/BZT_5$ średnio na poziomie 1,64, i TN/BZT_5 średnio wynoszący 0,21 (Rys. 2). Powszechnie uważa się, że odcieki pochodzące ze składowisk odpadów są podatne na biologiczne procesy oczyszczania do około 5 roku eksploatacji kwatery, z której pochodzą [Renou i in. 2008, Pohland i Harper 1986]. Jednak uzyskane wyniki prowadzonych badań monitorujących jakość odcieków z młodej kwatery wskazują, iż w przypadku gdzie ograniczono (działalność rozpoczęła się po 2010 r.) lub całkowicie wyeliminowano (dotyczy to nowych RIPOK oddanych do użytku od 1 stycznia 2013 r.) składowanie odpadów biodegradowalnych, odcieki znacznie szybciej przestają być podatne na biologiczne procesy oczyszczania, niż odcieki z tradycyjnych kwater (Rys. 1, 2). To może wskazywać, iż inwestowanie w konwencjonalne biologiczne metody oczyszczania odcieków może być decyzją błędną, w związku z wysokimi kosztami inwestycyjnymi, ale przede wszystkim z rosnącymi kosztami eksploatacyjnymi związanymi m.in. z koniecznością wspomagania denitryfikacji zewnętrznym źródłem węgla.

Jednocześnie na podstawie przeprowadzonego monitoringu można postawić tezę, iż mieszanie odcieków z kwater, niepodatnych na rozkład biologiczny, ze ściekami generowanymi w sortowni, bogatymi w substancję organiczną rozkładalną biologicznie ($ChZT/BZT_5<2$) może być znakomitym rozwiązaniem uzupełnienia brakującego źródła węgla przy zastosowaniu metod biologicznych.



Rys. 1. Stosunek $ChZT/BZT_5$ dla w odciekach i ściekach technologicznych pochodzących z RIPOK Eko Dolina k/Gdyni
Fig. 1. COD/BOD_5 ratio in landfill leachates and technological wastewaters from sorting and composting units - MSWP Eco Dolina



Rys. 2. Stosunek $ChZT/BZT_5$ dla w odciekach i ściekach technologicznych pochodzących z RIPOK Nowy Dwór k/Chojnic
Fig. 2. COD/BOD_5 ratio in landfill leachates and technological wastewaters from sorting and composting units – MSWP Nowy Dwor

Należy sądzić, iż odcieki z sortowni, a także w niektórych przypadkach z kompostowni będą mogły zastąpić kosztowne, konwencjonalne zewnętrzne źródło, co znacząco może obniżyć koszty eksploatacyjne instalacji opartej na metodach biologicznych. Hipotezę, o możliwości bilansowania brakującego węgla organicznego w odciekach z tradycyjnych kwater ściekami technologicznymi powstającymi na RIPOKach, należy jednak poprzedzić badaniami, co najmniej w skali laboratoryjnej. Ilość ścieków generowa-

nych w sortowni i kompostowni jest bowiem znacznie niższa, niż w przypadku odcieków z kwater składowiskowych. W przypadku Eko Doliny odcieki generowane w sortowni stanowią około 1%, natomiast z kompostowni około 14% w stosunku do ilości odcieków składowiskowych, a w Nowym Dworze ilości te wynoszą odpowiednio około 0,5% i 2,2%. Zatem weryfikacja postawionej hipotezy, o możliwości wykorzystania ścieków technologicznych z sortowni i kompostowni do wspomagania denitryfikacji, musi zostać poparta badaniami uwzględniającymi obok jakości, również ich stosunek ilościowy w stosunku do odcieków składowiskowych. Należy zaznaczyć, iż dodatek odcieków z sortowni i kompostowni przyczyni się do wzrostu ilości osadu wstępnego (wysoka wartość zawiesin ogólnych).

Wśród metod biologicznych stosowanych do oczyszczania odcieków składowiskowych stosuje się głównie układy SBR- Sekwencyjne Reaktory Biologiczne (Fudala-Ksiazek i in. 2014) ale także w ostatnim czasie coraz popularniejsze są układy MBR – Membranowe Reaktory Biologiczne (Wang i in. 2014). Metoda MBR łączy ze sobą konwencjonalne procesy biologiczne realizowane w komorze osadu czynnego z fizycznymi realizowanymi jako ultrafiltracja (opcjonalnie: +nanofiltracja/+odwrócona osmoza). Dzięki systemowi membranowemu otrzymujemy wysoką efektywność oczyszczania. Ponadto na uwagę zasługują niekonwencjonalne procesy biologiczne, które bez dodatku zewnętrznego źródła węgla pozwalają oczyszczać ścieki charakteryzujące się wysokim stężeniem $N\text{-}NH_4$, a niskim stężeniem substancji łatworozkładalnej biologicznie, wśród których wyróżniamy np. proces.: Anammox, skróconą nitryfikację (Shalini i Joseph 2010). Jednak w przypadku ścieków technologicznych, które charakteryzują się podatnością na rozkład biologiczny (Tab. 1) nie możemy stosować w/w procesów. To powoduje, że przy zastosowaniu np. procesu Anammox należałaby zastosować dwie niezależne instalacje – jedną do podczyszczania odcieków, a drugą do ścieków technologicznych, co byłoby nieracjonalnym rozwiązaniem.

Wśród metod fizycznych, którym można poddać odcieki składowiskowe najbardziej popularna jest metoda odwróconej osmozy. Umożliwia ona wysoce efektywne podczyszczanie odcieków, nawet do jakości ścieków, które mogą być bezpośrednio zrzucane do odbiornika. Koszty budowy tego typu podczyszczalni są nieco niższe, niż dla podczyszczalni biologicznej. Metoda ta również wydaje się być prosta w eksploatacji i często przez dostawców określana jako bezobsługowa, co niestety nie potwierdza większość

technologów stosujących odwróconą osmozę. Ponadto, eksploatacja tej metody związana jest z istotnymi kosztami ponoszonymi na wymianę membran, filtrów czy odczynników. Jednak najistotniejszym problem jest ograniczona możliwość zagospodarowania koncentratu, powstającego podczas odwróconej osmozy, który w większości przypadków jest odprowadzany na kwaterę składowiskową (Fudala-Ksiazek i in. 2014, Talalaj 2015). Niestety tego typu praktyka może powodować zatężanie zanieczyszczeń w odcieku składowiskowym, co znalazło swoje odzwierciedlenie w odciekach generowanych przez tradycyjną kwaterę w Eko Dolinie, gdzie po kilku latach zawracania koncentratu zaobserwowano powolne buforowanie się odcieków i istotny wzrost stężenia np. $N\text{-}NH_4$, Cl^- i SO_4^{2-}(Tab. 2), a tym samym problemy w użytkowaniu modułu odwróconej osmozy.

W przypadku ścieków technologicznych z kompostowni czy sortowni wysoka zawartość zawiesiny ogólnej nawet powyżej 68000 mg/dm^3 uniemożliwia bezpośrednie kierowanie tych ścieków na moduł odwróconej osmozy. Co więcej badania własne (niepublikowane) wykazały, iż w ściekach z kompostowni znaczna ilość zawiesiny zatrzymywała się dopiero na sączkach o wielkości porów 0,45 μm, czego nie obserwowano dla odcieków składowiskowych i ścieków technologicznych z sortowni. W związku z powyższym, jeżeli na filtrach piaskowych i świecowych (będącym wstępnym elementem podczyszczania w procesie odwróconej osmozy) ze ścieków usuwana jest zawiesina do 10 μm, to zawiesina występująca w ściekach z kompostowni, nie zostanie zatrzymana na etapie filtracji wstępnej, a dopiero na membranach odwróconej osmozy. Jest to niekorzystne zjawisko, znacząco skracające żywotność membran, powodując, że proces odwróconej osmozy przestaje być ekonomicznie opłacalny.

Należy również wspomnieć zawansowane metody utleniania - AOP (z ang. Advanced Oxidation Process), których rozwój na świecie w ostatniej dekadzie jest znaczący (Yu i in. 2015). Przewiduje się, że w najbliższych latach również w Polsce stosowanie tych metod stanie się powszechne w procesie oczyszczania ścieków przemysłowych, ze względu na dużą efektywność w degradowaniu zanieczyszczeń organicznych. Metody AOP mogą być stosowane jako podstawowy proces oczyszczania ścieków, ale równie często w połączeniu z metodami biologicznym, tworzą układy zintegrowane. Wykorzystanie tej metody umożliwia degradacje niebezpiecznych i trudno rozkładalnych zanieczyszczeń organicznych, co wynika z działania reaktywnych rodników $OH^{\bullet}$ o bardzo dużym

potencjale utleniającym (2,80 V), które wchodzą w reakcję niemal ze wszystkimi zanieczyszczeniami organicznymi (Barbusiński 2013). W praktyce obecnie stosuje się głównie metody z udziałem H_2O_2 i O_3, zarówno bez jak i przy udziale UV. Metody te w najprostszym układzie są łatwe w montażu i obsłudze, niestety w większości przypadków generują wysokie koszty eksploatacyjne. AOP pozwala podczyszczać odcieki zawierające zanieczyszczenia trudno biodegradowalne. Ponadto zaawansowane metody utleniania sprawdzają się w usuwaniu mikrozanieczyszczeń (Moreira i in. 2016), które nie są usuwane w wyniku procesów biologicznych, a powszechnie występują w ściekach i odciekach generowanych w zakładach utylizujących odpady.

Zgodnie z wiedzą Autorów w literaturze przedmiotu brak jest informacji na temat jakości ścieków technologicznych z kompostowni i sortowni. A także na temat różnic w jakości odcieków generowanych na tzw. nowych pryzmach (bez składowania substancji organicznej, albo w ograniczonej ilości), a tradycyjnych pryzmach. Wyeliminowanie odpadów biodegradowalnych składowanych na kwaterach miało m.in. na celu: ograniczenie generowania biogazu i substancji złowonnych, a także zmniejszenie ilości i poprawę jakości odcieków. Jednak własne badania monitoringowe prowadzone na nowej kwaterze w Eko Dolinie (Fudala-Ksiazek i in. 2016) wykazują, iż pomimo ograniczenia deponowania substancji biodegradowalnej, już po 3 latach eksploatacji powstawał biogaz w ilościach wymagających systemu zbierania. Jednocześnie okazuje się, że jakość odcieków z nowej kwatery uległa istotnym zmianom – szybciej osiągają one statut niebiodegradowalnych, niż przedstawiano to dotychczas w literaturze przedmiotu dla tradycyjnych kwater (Pohland, i Harper 1986), a jednocześnie ich jakość nie przestała być problematyczna dla eksploatatorów składowisk.

4. Wnioski

Analiza jakościowa wskazała, iż odcieki pochodzące z nowych kwater, charakteryzowały się niższym stężeniem poszczególnych zanieczyszczeń, niż odcieki z kwater tradycyjnych. Odcieki z sortowni i kompostowni charakteryzowały się natomiast wysokim ładunkiem zanieczyszczeń organicznych, ale także wysokim stężeniem TN i TP. Parametry poszczególnych zanieczyszczeń w odciekach z sortowni i kompostowni przekraczały nawet 20-krotnie wartości występujące w odcie-

kach z analizowanych kwater. Ponadto odcieki z młodych kwater już po roku eksploatacji przestają być podatne na rozkład biologiczny. Natomiast odcieki pochodzące z sortowni obu zakładów oraz kompostowni zakładu w Eko Dolinie są podatne na rozkład biologiczny.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazały, iż zmiany w gospodarce odpadowej spowodowały istotne zmiany w charakterystyce ścieków technologicznych i odcieków składowiskowych. Niezwykle istotny w całym strumieniu odcieków generowanych na terenie zakładów utylizujących odpady, okazał się ładunek zanieczyszczeń generowanych przez sortownie i kompostownie. Według najlepszej wiedzy autorów, badania tego typu nie były jeszcze prowadzone, dlatego wymagają dalszych działań w tym kierunku.

Literatura

1. APHA. (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association.
2. Barbusiński, K. (2013). *Zaawansowane utlenianie w procesach oczyszczania wybranych ścieków przemysłowych.* Monografia. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.
3. Dyrektywa Rady 1999/31/WE z dnia 26 kwietnia 1999 r. w sprawie składowania odpadów (Council Directive 99/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste entered into force on 16.07.1999).
4. Fudala-Ksiazek, S., Luczkiewicz, A., Fitobor, K., Olanczuk-Neyman, K. (2014). Nitrogen removal via the nitrite pathway during wastewater co-treatment with ammonia-rich landfill leachates in a sequencing batch reactor. *Environmental Science Pollution Research, 21*, 7307–7318.
5. Fudala-Ksiazek, S., Pierpaoli, M., Kulbat, E., Luczkiewicz, A. (2016). A modern solid waste management strategy – the generation of new by-products. *Waste Management, 49,* 516-529.
6. Moreira, N. F.F., Sousa, J. M., Macedo, G,. Ribeiro, A. R., Barreiros, L., Pedrosa, M., Faria ,J. L., Pereira, M. F. R., Castro-Silva, S., Segundo, M. A., Manaia, C., M., Nunes, O. C., Silva, A.M.T. (2016). Photocatalytic ozonation of urban wastewater and surface water using immobilized TiO2 with LEDs: Micropollutants, antibiotic resistance genes and estrogenic activity. *Water Research, 94,* 10-22.
7. Pohland, F. G. & Harper, S. R. (1986). *Critical Review and Summary of Leachate and Gas Production From Landfills*, EPA/600/2-86/073, Cincinnati, OH, U.S.A.: U.S. Environmental Protection Agency.

8. Renou, S., Givaudan, J.G., Poulain, S., Dirassouyan, F., Moulin, P. (2008). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous materials, 150,* 468-493l.
9. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach.
10. Shalini, S. S. & Joseph, K. (2012). Nitrogen management in landfill leachate: Application of SHARON, ANAMMOX and combined SHARON–ANAMMOX process. *Waste Management, 32,* 2385-2400.
11. Talalaj, I. A. (2015). Mineral and organic compounds in leachate from landfill with concentrate recirculation. *Environ. Sci. Pollut. Res., 22,* 2622–2633.
12. Wang, G., Fan, Z., Wua, D., Qin, L., Zhang, G., Gao, C., Meng, Q. (2014). Anoxic/aerobic granular active carbon assisted MBR integrated with nanofiltration and reverse osmosis for advanced treatment of municipal landfill leachate. *Desalination, 349,* 136-144.
13. Yu, Y., Chen, Z., Guo, Z., Liao, Z., Yang, L., Wang, J., Chen, Z. (2015). Removal of refractory contaminants in municipal landfill leachate by hydrogen, oxygen and palladium: A novel approach of hydroxyl radical production. *Journal of Hazardous Materials, 287,* 349–355.

Characteristics of liquid by-products generated at municipal solid waste plants (MSWP) in terms of treatment method choice

Abstract

The aim of this study was to analyze all liquid by-products generated at two MSWPs, located in metropolitan and rural areas. Obtained data indicated that the technological wastewater from the sorting and composting units were characterized by a high load of organic matter as well as a high nitrogen and phosphorus concentration, in some cases even 20 times higher than values obtained in the landfill leachate. To the best of our knowledge, such comprehensive studies have not yet been conducted in Poland.

Słowa kluczowe: odcieki składowiskowe, ścieki technologiczne z sortowni i kompostowni, podczyszczanie odcieków i ścieków technologicznych
Keywords: landfill leachate, technological wastewater from sorting and composting, pre-treatment of liquid by-products generated at municipal solid waste plants

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18.	Rok 2016	ISSN 1506-218X	964-973

Application of gas sensor array to preliminary food quality assessment

Łukasz Guz[*], *Henryk Sobczuk*[*], *Henryk Wasąg*[*], *Ewa Guz*[**]
[*]*Lublin University of Technology,*
Faculty of Environmental Engineering
[**]*Medical University of Lublin*

2. Introduction

Traditionally, human olfaction technique was used to discriminate the smell quality of different products (Loutfi et al. 2015). In some cases the dynamic olfactometry can be used for evaluation of food quality as well as nuisance of odour from food industry (Sówka et al. 2011). Very good results can be obtained by application of gas chromatography–olfactometry (GC–O) in analysis and quality assessment (Plutowska & Wardencki 2008; Wardencki et al. 2013).

Another complementary device for analysis could be gas sensor array (e-nose). Gas sensor arrays are used for smell profiles analysis since many years. The possibility of implementation of mobile devices for monitoring odour profiles around the environmental odour sources is promising. Using such a method the online monitoring of air nuisance could be available and can give the information about necessity of apply the measures to mitigate detrimental impact of air pollution. However, the sensor arrays are often used to food quality assessment (Ampuero & Bosset 2003; Peris & Escuder-Gilabert 2009). Stabilized and repetitive laboratory conditions enable to assess with high accuracy the quality parameters of food products (Falasconi et al. 2012; Loutfi et al. 2015). Sensors array are used for example to classification of products based on their smell (Chen et al. 2013; García-González et al. 2014). There was

also attempts to application of gas sensors array to examine geographical origin (Pillonel et al. 2003), ripening stage (Trihaas & Nielsen 2005) or shelf life (Benedetti et al. 2005).

The issue of cheese classification and assessment of quality is theme of many articles (Cevoli et al. 2011). Different grades and brands of cheeses, such as cheddar (O'Riordan & Delahunty 2003), emmental (Ampuero & Bosset 2003, Pillonel et al. 2003), pecorino (Cevioli et al. 2011), crescenza (Benedetti et al. 2005), danish blue cheese (Trihaas et al. 2005), swiss cheese (Jou & Harper 1998) and many others (Gursoy 2009) were examined using electronic nose.

New technologies, particularly related with biosensors and immunosensors can contribute to further advancement in food quality assessment. In biosensors, an appropriate transduction element is covered with a biologically active layer (Kress-Rogers 1997). The special biological coating significantly enhances the selectivity and sensitivity of sensors. Therefore, biosensors can be applied for detection of specific compounds constituting metabolic products of various strains microorganism living on the food products. Generally biosensors can be divided into two groups: biocatalytic and bioaffinity-based sensors. The biocatalityc sensors are coated with enzymes, the main purpose of which is to catalyse biochemical reactions. In the case of bioaffinity-based sensors, a bioactive coating is made from specific binding compounds, especially from proteins, lectins, receptors, nucleid acid, membranes, amines, lipids or whole cells. The biosensors can be called immunosensors if antibodies or antibody fragments are used as biological active layer (Luppa et al. 2001; Lee et al. 2010). At present, the widespread use of biosensors is hindered by very limited commercial offer. Only specialized laboratories can afford to scrutinize the wide spectrum of biological active layer on biosensors (Baldwin et al. 2011).

Smell profiles derived from multisensory device are complicated and difficult to interpret because of their multidimensionality and must be analyzed by means of analytical instrument of pattern recognition in such large data sets. A Principal Component Analysis (PCA), Partial Least Squares, Discriminant Functional Analysis or Artificial Neural Networks (ANN) are often used to analysis of data (Ping & Jun 1996; Brezmes et al. 1997; Ushada & Murase 2006). In many cases the ANN is

more effective to analysis a nonlinear data sets than other statistical methods (Paliwal et al. 2003).

The aim of this article is a verification a fast and inexpensive food product quality assessment methods by mean of device with MOS gas sensors array.

2. Materials and methods

The 15g of examined sample were placed on the bottom of 1 dm^3 conical flask (Fig.1). The flow of synthetic air through the flask at volume 0.5 dm^3/min was caused by membrane micro-pump built-in measurement device. Before each measurement session the sensors array was heated for several hours and afterwards was purged with synthetic air. The time of every measurement was equal 20 minutes. Between the examined samples the sensor array was flushed by synthetic air for 2 minutes.

The five tightly packed full-fat cheese types of one producer were examined: edam, tsarist, podlaski, salami, gouda. Additionally it was tested chosen food products: bread, cucumber, tomato, black tea, mint tea, parsley, dill, bay leaf, allspice, cocoa, and coffee. First stage of measurement were done immediately after cheese unpacking (class of good cheese) and second after 72 hours storage in improper conditions in 20°C (class of bad cheese). The quality of food products were sensory and visually evaluated for the presence of unpleasant smell as well as presence of fungi spores.

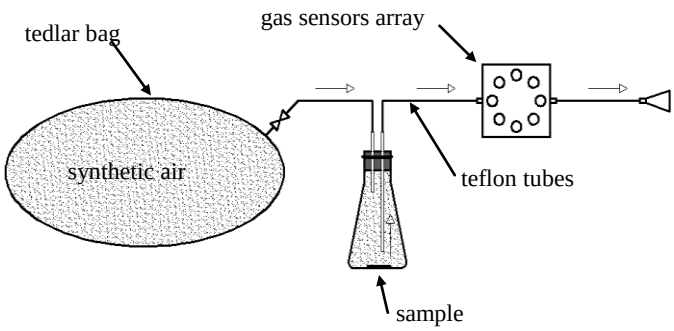


Fig. 1. Scheme of laboratory setup
Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego

The sensors array consist of the eight MOS type gas sensors: TGS2600-B00, TGS2610-C00, TGS2611-C00, TGS2612-D00, TGS2611-E00, TGS2620-C00, TGS2602-B00 and TGS2610-D00 (TGS Figaro 2016). To temperature and relative humidity measurement the DS18B20 and HIH-4000 sensors are applied. The measuring devices is based on the construction described by Guz et al. (Guz et al. 2010; Guz et al. 2015).

The air flows through connector located in a central part of gas sensor chamber cover. The holes made in opposite side of small chamber allow to properly direct their flux over the sensors. Each sensor gives different signal response according to its sensitivity characteristics. In electrical circuit the simple resistor bridge consisting of two high precision resistor was used. The array response signal is measured with the ADuC741 24-bit analog to digital converter.

PCA analysis is used to transform complex and illegible data sets into new data set that reveal the information which were hidden by redundant data. PCA analysis reduces correlated dimensions, saving at the same time as much information as possible. Details about PCA analysis was presented in specialized books (Krzanowski 2000).

3. Results and discussion

Raw unscaled resistance (kΩ) from the particular sensors array are shown on the polar chart in Fig. 2 for the chosen groceries. The response of array was determined from the last minute of measurement (20th min.). The sensors' response was stable and had not noticeable signal drift. For all sensors the mean signal noise and mean range of detected resistance variability, equaled 0.037kΩ and 19.26kΩ, respectively. Basic statistics of unscaled response of particular sensors are presented in Tab.1. The smell profiles (set of all sensors' response) of presented food samples are different and allow to distinguish some products, eg. bread. Nonetheless, such multi-dimensional charts are inconvenient for preliminary assessment, and advanced methods of analysis should be applied. Therefore, the PCA was selected for the analysis of smell profiles.

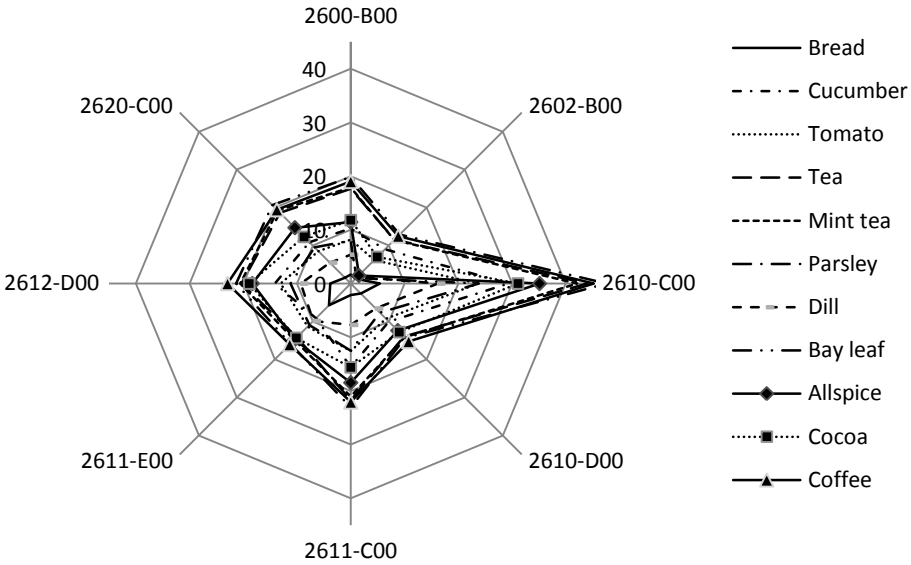


Fig. 2. Polar plot of sensor static response for the chosen groceries
Rys. 2. Wykres polarny statycznej odpowiedzi czujników na wybrane artykuły

The PCA analysis result of the chosen products, including fresh and stale cheese were shown in Fig.3, on the two-dimensional charts. The first two principal eigenvalue captures 97.4% of the variability in the data. Particular products was located in definite areas of two dimensional principal component space. Between points represented cheese the other data points appeared, what can be serious impediment for recognition algorithm. Due to this reason it is impossible to derive general algorithm which would enable the quality assessment of all products.

Table 1. Basic statistics of unscaled sensors' response (kΩ) from last minute of measurements: range for all samples, mean signal noise
Tabela 1. Podstawowa statystyka nieskalowanych odczytów z czujników (kΩ) z ostatniej min. pomiaru: zakres dla wszystkich produktów, średni poziom szumów

Parameter	2600 -B00	2602 -B00	2610 -C00	2610 -D00	2611 -C00	2611 -E00	2612 -D00	2620 -C00
range (max-min)	18.17	11.61	42.17	12.60	20.89	10.33	19.12	19.17
mean signal noise	0.021	0.078	0.054	0.027	0.024	0.027	0.040	0.022

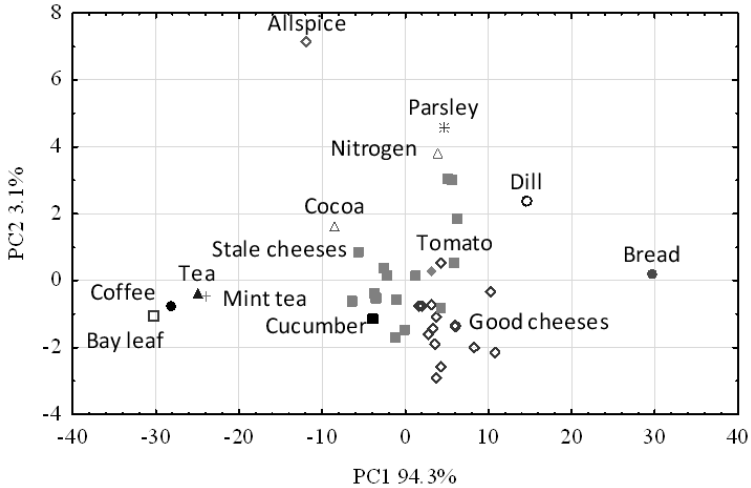


Fig. 3. PCA analysis plots of chosen articles
Rys. 3. Wykres analizy PCA dla wybranych artykułów

The additional PCA analysis was done only for cheese without miscellaneous articles and the results are shown on Fig. 4. In the chart it can be noticed that class of fresh cheese denoted as (1) and stale cheese (2) partially overlap. From the presented graph it can be ascertained that there are no distinct differences between cheese samples: fresh edam (E1), gouda (G1), podlaski (P1) and stale tsarist (C2). This indicate that even if it was taken few types of one product – cheese in this case – it is still troublesome to make quality assessment with applied sensors. From all measured samples, 23% of samples were classified incorrectly. The results is unacceptable, if consuming spoiled products can cause a food poisoning or more serious health problems.

It seems to be the best solution to derive evaluation algorithm for one specified type of food product. On the Fig. 5 the selected sort of products, good and stale were circled. If each product species is considered separately the classes of fresh and stale product are well distinguished. Coefficient of correct classification has increased to 100%.

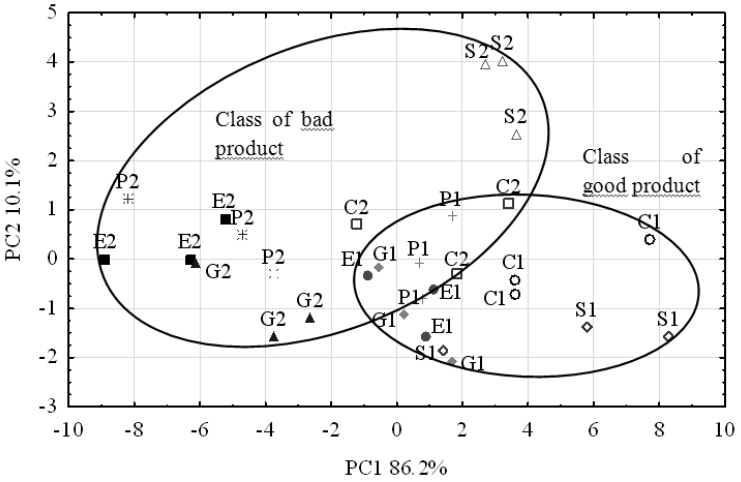


Fig. 4. PCA plots for fresh (1) and stale (2) of chosen types of products in overall: E- edam, G –gouda, P- podlaski, S- salami, C- tsaris
Rys. 4. Wykresy analizy PCA dla świeżych (1) oraz nieświeżych (2) wybranych typów produktów ogólnie: E- edamski, G –gouda, P- podlaski, S- salami, C- carski

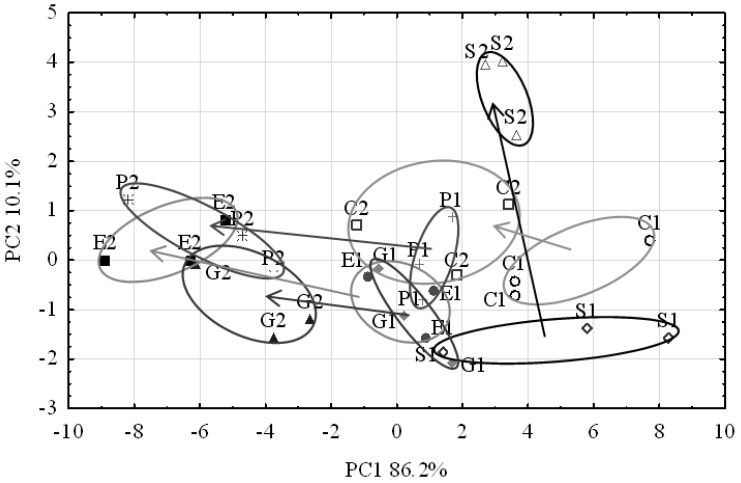


Fig. 5. PCA plots for fresh (1) and stale (2) marked separately: E- edamski, G – gouda, P- podlaski, S- salami, C- carski
Rys. 5. Wykresy analizy PCA dla świeżych (1) oraz nieświeżych (2) zaznaczonych oddzielnie: E- edamski, G –gouda, P- podlaski, S- salami, C- carski

3. Conclusions

By means of MOS gas sensors array, PCA analysis and artificial neural networks it is possible to assess food quality. The assessment is accurate and reliable only if used algorithm is derived for one specified type of product produced in identical technological process.

Bibliography

1. Ampuero, S. & Bosset, J.O. (2003). The electronic nose applied to dairy products: a review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 94(1), 1–12.
2. Baldwin, E.A., Bai, J., Plotto, A. & Dea, S. (2011). Electronic Noses and Tongues: Applications for the Food and Pharmaceutical Industries. *Sensors*, 11, 4744-4766.
3. Benedetti, S., Sinelli, N., Buratti, S. & Riva, M. (2005). Shelf Life of Crescenza Cheese as Measured by Electronic Nose. *Journal of Dairy Science*, 88(9), 3044–3051.
4. Brezmes, J., Ferreras, B., Llobet, E., Vilanova, X. & Correig, X. (1997). Neural network based electronic nose for the classification of aromatic species. *Analytica Chimica Acta*, 348, 503–509.
5. Cevoli, C., Cerretani, L., Gori, A., Caboni, M.F., Gallina Toschi, T. & Fabbri, A. (2011). Classification of Pecorino cheeses using electronic nose combined with artificial neural network and comparison with GC–MS analysis of volatile compounds. *Food Chemistry*, 129(3), 1315–1319.
6. Chen, Q., Liu, A., Zhao, J. & Ouyang, Q. (2013). Classification of tea category using a portable electronic nose based on an odor imaging sensor array. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 84, 77–83.
7. Contarini, G., Povolo, M., Toppino, P.M., Radovic, B., Lipp, M. & Anklam, E. (2001). Comparison of three different techniques for the discrimination of cheese: Application to the ewe's cheese. *Milchwissenschaft*, 56, 136–140.
8. Falasconi, M., Concina, I., Gobbi, E., Sberveglieri, V., Pulvirenti, A. & Sberveglieri, G. (2012). Electronic Nose for Microbiological Quality Control of Food Products. *International Journal of Electrochemistry*, 2012, 1–12.
9. García-González, D.L., Tena, N., Aparicio-Ruiz, R. & Aparicio, R. (2014). Sensor responses to fat food aroma: A comprehensive study of dry-cured ham typicality. *Talanta*, 120, 342–348.
10. Gursoy, O., Somervuo, P. & Alatossava, T. (2009). Preliminary study of ion mobility based electronic nose MGD-1 for discrimination of hard cheeses. *Journal of Food Engineering*, 92(2), 202–207.

11. Guz, Ł., Łagód, G., Jaromin-Gleń, K., Suchorab, Z., Sobczuk, H. & Bieganowski, A. (2015). Application of Gas Sensor Arrays in Assessment of Wastewater Purification Effects. *Sensors*, 15, 1–12.
12. Guz, Ł., Sobczuk, H. & Suchorab, Z. (2010). Odor measurement using portable device with semiconductor gas sensors array (in Polish). *Przemysł Chemiczny*, 89, 378–381.
13. Jou, K.D. & Harper, W.J. (1998). Pattern recognition of Swiss cheese aroma compounds by SPME/GC and an electronic nose. *Milchwissenschaft*, 53(5), 259-263.
14. Kress-Rogers, E. (1997). Biosensors and electronic noses for practical applications. In E. Kress-Rogers (Ed.), *Handbook of biosensors and electronic noses: medicine, food, and the environment* (pp. 3–39). New York, NY, CRC Press.
15. Krzanowski, W.J. (2000). *Principles of Multivariate Analysis: A User's Perspective*. New York, NY: Oxford University Press.
16. Lee, S.H. & Park, T.H. (2010). Recent Advances in the Development of Bioelectronic Nose. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15, 22-29.
17. Loutfi, A., Coradeschi, S., Mani, G.K., Shankar, P., Bosco, J. & Rayappan, B. (2015). Electronic noses for food quality: A review. *Journal of Food Engineering*, 144, 103–111.
18. Luppa, P.B., Sokoll, L.J. & Chan, D.W. (2001). Immunosensors– principles and applications to clinical chemistry. *Clinica Chimica Acta*, 314, 1–26.
19. O'Riordan, P.J. & Delahunty, C.M. (2003). Characterisation of commercial Cheddar cheese flavour. 1: traditional and electronic nose approach to quality assessment and market classification. *International Dairy Journal*, 13(5), 355–370.
20. Paliwal, J., Visen, N.S., Jayas, D.S. & White N.D. (2003). Comparison of a neural network and a non-parametric classifier for grain kernel identification. *Biosystems Engineering*, 85, 405–413.
21. Peris, M. & Escuder-Gilabert, L. (2009). A 21st century technique for food control: Electronic noses. *Analytica Chimica Acta*, 638, 1–15.
22. Pillonel, L., Ampuero, S., Tabacchi, R. & Bosset, J.O. (2003). Analytical methods for the determination of the geographic origin of Emmental cheese: Volatile compounds by GC/MS-FID and electronic nose. *European Food Research and Technology*, 216, 179–183.
23. Ping, W. & Jun, X. (1996). A novel recognition method for electronic nose using artificial neural network and fuzzy recognition. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 37, 169–174.
24. Plutowska, B. & Wardencki, W. (2008). Application of gas chromatography–olfactometry (GC–O) in analysis and quality assessment of alcoholic beverages – A review. *Food Chemistry*, 107(1), 449–463.

25. Sówka, I., Skretowicz, M., Szklarczyk, M. & Zwozdziak, J. (2011). Evaluation of nuisance of odour from food industry. *Environment Protection Engineering*, 37(1), 5–12.
26. TGS Figaro sensors datasheet, 2016. Retrieved from http://www.figarosensor.com.
27. Trihaas, J. & Nielsen, P. (2005). Electronic nose technology in quality assessment: monitoring the ripening process of Danish blue cheese. *Journal of Food Science*, 70, 44–49.
28. Trihaas, J., Vognsen, L. & Nielsen, P.V. (2005). Electronic nose: New tool in modelling the ripening of Danish blue cheese. *International Dairy Journal*, 15(6–9), 679–691.
29. Ushada, M. & Murase, H. (2006). Identification of a moss growth system using an artificial neural network model. *Biosystems Engineering*, 94, 179–189.
30. Wardencki, W., Chmiel, T. & Dymerski, T. (2013). Gas chromatography-olfactometry (GC-O), electronic noses (e-noses) and electronic tongues (e-tongues) for in vivo food flavour measurement. In D. Kilcast (Ed.) *Instrumental assessment of food sensory quality: A practical guide* (pp. 195-229). Cambridge, Woodhead Publishing.

Zastosowanie matrycy tlenkowych czujników gazu do oceny jakości produktów spożywczych

W publikacji przedstawiono metodę badania jakości artykułów spożywczych za pomocą matrycy wieloczujnikowej opartej na rezystancyjnych czujnikach gazu. Urządzenie pomiarowe składające się z 8 czujników typu MOS określa profile zapachowe próbek. Przebadane zostało 5 gatunków żółtego sera w różnych stanach świeżości, poddane przechowywaniu w niewłaściwych warunkach. Do analiz wstępnych została wykorzystana statystyczna analiza głównych składowych (PCA). Analiza PCA wykazała skuteczność opisywanej metody oceny jakości jedynie w obrębie jednego gatunku danego produktu. Niemożliwe jest opracowanie ogólnego algorytmu określającego jakość dowolnej liczby gatunków danego produktu.

Słowa kluczowe: matryca czujników gazu, profil zapachowy, ser, ocena jakości

Keywords: gas sensor array, smell profile, cheese, quality assessment

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska

Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 974–987

Zastosowanie elementów teorii wartości ekstremalnych do oceny dynamiki ryzyka powodziowego w dorzeczu Odry na przykładzie stacji hydrologicznej w m. Trestno

Łukasz Szałata, Łukasz Kuźmiński**, Jerzy Zwoździak ****
**Politechnika Wrocławska, **Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu, ***IMGW-PIB Oddział Warszawa*

1. Wstęp

Od kilkunastu lat jesteśmy świadkami katastrofalnych powodzi nawiedzających Europę, a w tym Polskę. W istotny sposób przyczyniają się one do strat w zakresie społecznym, gospodarczym oraz kulturowym. Długookresowe prognozy zmuszają władze krajów Unii Europejskiej przygotować się do nasilania tych zjawisk. W odpowiedzi na to zagadnienie w okresie ostatnich kliku lat na poziomie Unii Europejskiej podjęto szereg działań mających na celu przygotowanie Państw Członkowskich do walki z klęskami powodziowymi.

W związku z powyższym działania prewencyjne mające swoje ekonomiczne i społeczne uzasadnienie zostały przeniesione do prawodawstwa unijnego w zakresie gospodarowania wodami (Dyrektywa 2000/60/WE) oraz Dyrektywy Zarządzania Ryzykiem Powodziowym (Dyrektywa 2007/60/WE) oraz transpozycja zapisów przedmiotowych Dyrektyw do Ustawy Prawo Wodne.

Należy nadmienić, iż jednym z regionów najbardziej poszkodowanych przez powodzie w okresie ostatnich kilkunastu lat jest obszar dorzecza Odry.

Nadrzędnym celem przedmiotowego artykułu jest określenie zastosowania elementów teorii wartości ekstremalnych do oceny dynamiki

ryzyka w dorzeczu Odry na przykładzie charakterystyk hydrologicznych uzyskanych ze stacji hydrologicznej w m. Trestno. Dodatkowo autorzy postawili sobie za cel zbadanie zmienności ryzyka powodziowego z wykorzystaniem w/w metod na przykładzie wybranej lokalizacji na terenie Regionu Wodnego Środowej Odry.

2. Ogólna charakterystyka zdarzeń powodziowych w dorzeczu Odry ze szczególnym uwzględnieniem Regionu Wodnego Środowej Odry

Dorzecze Odry zajmuje łączną powierzchnię 118 861 km², z czego na terytorium Polski znajduje się 118 015 km^2, co stanowi 38% powierzchni kraju. Obszar dorzecza swoim zasięgiem obejmuje południowo-zachodnie, zachodnie oraz północno-zachodnie tereny Polski (KZGW, 2015).

Na podstawie analizy powodzi historycznych należy stwierdzić, że na obszarze dorzecza Odry powodzie występują przede wszystkim w półroczu letnim (od V do X). Główną przyczyną powodzi rzecznych na obszarze regionu wodnego Górnej Odry i Środkowej Odry były opady deszczu, często o charakterze rozlewnym, które powodowały największe powodzie. Znacznie częściej niż w regionie wodnym Górnej Odry i Środkowej Odry wezbrania powodziowe roztopowe występowały w obszarze regionu wodnego Warty oraz Dolnej Odry i Przymorza Zachodniego, w szczególności na dopływach największych rzek w regionie. Deszcze o charakterze nawalnym przyczyniały się do powstawania tzw. „szybkich powodzi", szczególnie na górskich dopływach większych rzek, powodując wysokie straty i bardzo często ofiary śmiertelne. W regionach wodnych Warty i Środkowej Odry często pojawiały się powodzie roztopowe i zatorowe. W przypadku regionu wodnego Dolnej Odry i Przymorza Zachodniego często występują powodzie od strony morza (zjawisko cofki) oraz rzeczne zatorowe.

Jedne z największych powodzi w dorzeczu Odry wystąpiły w latach: 1903, 1979, 1997 oraz 2010.

W regionie wodnym Środkowej Odry wysoki poziom zintegrowanego ryzyka powodziowego wystąpił w zlewni Odry od Kanału Gliwickiego do Nysy Łużyckiej oraz zlewniach Bobru, Nysy Kłodzkiej i Kaczawy.

3. Zarządzanie ryzykiem powodziowym – narzędzie operacyjne w ograniczeniu konsekwencji społeczno – gospodarczych

W całym dorzeczu Odry problemem jest niedostateczny system osłony hydrologiczno-meteorologicznej, służący prognozowaniu i ostrzeganiu społeczeństwa przed nadchodzącym zagrożeniem.

Istotnym problemem w skali całej Polski jest zbyt mała świadomość społeczna w zakresie zagrożenia powodziowego oraz niedostateczna znajomość metod ograniczania ryzyka powodziowego na etapie przygotowania, prowadzenia akcji przeciwpowodziowej i usuwania skutków powodzi.

W Ustawie Prawo Wodne w artykule 9 powódź rozumiana jest, jako wezbranie wody w ciekach naturalnych, zbiornikach wodnych, kanałach lub na morzu, podczas którego woda po przekroczeniu stanu brzegowego zalewa doliny rzeczne albo tereny depresyjne i powoduje zagrożenie dla ludności lub mienia, co stanowi bardzo istotny parametr w zakresie prewencji i metod zarzadzania ryzykiem powodziowym.

Opracowanie planów gospodarowania wodami w dorzeczach zgodnie z wymogami dyrektywy 2000/60/WE oraz planów zarzadzania zagrożeniem powodziowym zgodnie z niniejszą dyrektywą stanowią elementy zintegrowanego systemu gospodarowania wodami w dorzeczach.

Celem wstępnej oceny ryzyka powodziowego jest wyznaczenie obszarów narażonych na niebezpieczeństwo powodzi, czyli obszarów, na których istnieje znaczące ryzyko powodziowe lub na których wystąpienie dużego ryzyka jest prawdopodobne. Należy podkreślić, iż ryzyko powodziowe rozumiane jest, jako kombinacja prawdopodobieństwa wystąpienia powodzi i negatywnych skutków powodzi dla zdrowia ludzi, środowiska, dziedzictwa kulturowego oraz działalności gospodarczej (www.powodz.gov.pl 2016).

Wstępną ocenę wykonuje się w oparciu o dostępne lub łatwe do uzyskania informacje, natomiast cały system uwzględnia poza parametrami technologicznymi również działania w zakresie wzrostu świadomości ekologicznej oraz znajomości potencjalnej skali ryzyka na otoczenie zewnętrzne.

Głównym celem strategicznym zarządzania ryzykiem powodziowym jest zahamowanie wzrostu i ograniczenie negatywnych skutków powodzi dla zdrowia i życia ludzi, środowiska, dziedzictwa kulturowego oraz działalności gospodarczej, poprzez podjęcie w pierwszej kolejności szeregu działań nietechnicznych, ograniczających zagrożenie powodziowe, a także wrażliwość obszarów szczególnego zagrożenia powodzią oraz działań wzmacniających wszystkie elementy systemu zarządzania ryzykiem powodziowym.

Plan Zarządzania Ryzykiem Powodziowym (PZRP) dla obszaru dorzecza Odry tworzy podstawy skutecznego zarządzania ryzykiem powodziowym. Wnioski płynące z przygotowanego planu będą także podstawą dla stworzenia katalogu dobrych praktyk w dziedzinie ochrony przeciwpowodziowej i wpłyną na rozwój branży, przyszłą strukturę zarządzania majątkiem oraz metodykę priorytetyzacji działań inwestycyjnych i wspomagających w postaci katalogu instrumentów prawnych, ekonomicznych i edukacyjnych.

Zgodnie z art. 10 ust. 1 Dyrektywy 2007/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23.10.2007 r. w sprawie oceny ryzyka powodziowego i zarządzania nim (Dz. Urz. UE L. 288/27 z 6.11.2007) państwa członkowskie podają do publicznej wiadomości wstępne oceny ryzyka powodziowego, mapy zagrożenia powodziowego, mapy ryzyka powodziowego oraz plany zarządzania ryzykiem powodziowym. Art. 10 ust. 2 Dyrektywy Powodziowej wymaga natomiast zachęcania zainteresowanych stron do aktywnego udziału w opracowaniu, przeglądzie i aktualizacji planów zarządzania ryzykiem powodziowym.

Do przeprowadzenia analiz rozkładu przestrzennego zagrożenia i ryzyka powodziowego oraz analiz strat wykorzystano numeryczną mapę zagrożenia powodziowego oraz mapę ryzyka powodziowego. Dla obszaru dorzecza Odry analizy prowadzono uwzględniając 94 rzeki, Cieśninę Świna, Zalew Szczeciński oraz 6 odcinków Przymorza.

W konsekwencji toku myślowego należy wyraźnie podkreślić, iż koszty społeczne, środowiskowe i gospodarcze wywoływane skutkami zdarzeń powodziowych są bardzo wysokie, a koszty przeciwdziałania potencjalnym skutkom powodzi są policzalnie mniejsze, zatem jedna z podstawowych zasad w ochronie środowiska, tj. zasada prewencji ma logiczne uzasadnienie nie tylko w realiach ekonomicznych, ale

w szerokim zakresie zarządzania ryzkiem środowiskowym i wdrażaniu metod ograniczania jego.

Specyfika powstałych strat jest różnorodna i obejmuje m.in.: zniszczenia w zabudowie brzegowej, procesy erozyjne, wypłycenie (zamulenie) koryta Odry (ponad 140 tys. m^3), zatory w korytach cieków, zniszczenia murów oporowych, uszkodzenia budowli hydrotechnicznych (instalacje: automatyka, elektryka, hydraulika na stopniach wodnych rzeki Odry), budynki i drogi dojazdowe, uszkodzenia obwałowania (w tym również budowli wałowych), zniszczenia na realizowanych zadaniach.

Reasumując przejście dwóch fal wezbraniowych na Odrze kosztowało dolnośląskie samorządy w sumie ponad 144 mln zł. Największe straty województwo poniosło w infrastrukturze. Według wstępnych szacunków koszt odbudowy dróg, naprawy kanalizacji i urządzeń hydrologicznych może wynieść nawet 132 mln zł.

Prezentowane w przedmiotowym artykule metody szacowania ryzyka wystąpienia zagrożenia powodziowego stanowią aplikacyjne narzędzie wspomagające w sposób skuteczny proces zarządzania ryzykiem powodziowym oraz ograniczania jego potencjalnych skutków.

Przedmiotowe narzędzie szacowania zagrożenia powodziowego na badanych obszarach stanowi doskonałe uzupełnienie dotychczas stosowanych metod prognostycznych, a przedstawione w dalszej części artykułu wyniki badań wskazują na dynamiczny charakter ryzyka powodziowego na przestrzeni przyjętego do badań horyzontu okresowego (1981-2013).

4. Teoria wartości ekstremalnych – wybrane zagadnienia

4.1. Maksima

Zakładamy, że obserwacje y_i są to maksima, tzn. że,

$$y_i = \max\{x_{i1}, ..., x_{im}\}, \qquad i = 1, ..., n, \tag{1}$$

gdzie x_{ij} mogą nie być obserwowalne. W przypadku, kiedy x_{ij} są obserwowalne, wtedy wyselekcjonowanie maksimów z pewnych zbiorów m – elementowych jest jedną z form selekcji górnych wartości ekstremalnych ze zbioru danych. Metoda ta nazywana jest metodą blokowa lub metoda Gumbela (Thomas & Reiss 2007).

W przypadku danych w postaci parametrów hydrometrycznych stosuje się bloki o rozmiarach: roku, pół roku, kwartału lub miesiąca. Rozmiar bloku nie może być zbyt mały, żeby nie dopuścić do wystąpienia zależności pomiędzy maksymalnymi wartościami z sąsiednich bloków czasowych. Za minimalną graniczną wartość rozmiaru bloku czasowego, dla którego można przyjąć niezależność sąsiadujących ze sobą wartości maksymalnych uznaje się 10 dni (England i in. 2004).

Można spotkać się również z przypadkiem, kiedy to w okresie długotrwałych wezbrań może pojawić się zagrożenie wystąpienia zależności nawet pomiędzy maksimami z sąsiednich bloków czasowych. W takich sytuacjach, kiedy pojawi się zależność pomiędzy rozpatrywanymi zmiennymi należy do analizy rozkładów wartości maksymalnych zastosować dystrybuanty wartości ekstremalnych dla zależnych ciągów zmiennych losowych (Kuźmiński 2013).

Na uwagę w tym miejscu zasługuje jeszcze jeden fakt, a mianowicie, że obserwacje y_i są realizacjami zmiennej losowej M_m określonej przez wzór:

$$M_m = \max\{X_1, ..., X_m\}. \tag{2}$$

4.2. Probabilistyczne modele wartości ekstremalnych

W analizie dotyczącej rozkładów maksimów danych hydrometrycznych sugeruje się stosować w pierwszej kolejności rozkład Gumbela, który jest jednym z trzech typów rozkładów wartości ekstremalnych (Yue i in.1999). Raport [IACWD (U.S. Interagency Advisory Committee on Water Data – Hydrology Subcommittee) 1983] rekomenduje rozkład III Persona z logarytmiczno – normalną transformacją dla danych długookresowych do przewidywania zjawisk powodziowych oraz rozkład logarytmiczno - normalny.

Zgodnie z twierdzeniem dotyczącym typów rozkładów wartości ekstremalnych (Leadbetter i in. 1983) rozkłady wartości ekstremalnych mają jedną z trzech dystrybuant danych następującymi wzorami:

$$\begin{aligned}
&\textit{Gumbel}\ (EV0\ \text{lub}\ \textit{Typ I}): && G_0(x) = \exp\left(-e^{-x}\right), && -\infty < x < \infty \\
&\textit{Frechet}\ (EV1\ \text{lub}\ \textit{Typ II}): && G_1(x) = \exp\left(-x^{-\alpha}\right), && \textit{dla pewnego}\ \alpha > 0,\ x > 0 \\
&\textit{Weibull}\ (EV2\ \text{lub}\ \textit{TypIII}): && G_2(x) = \exp\left(-(-x)^{\alpha}\right), && \textit{dla pewnego}\ \alpha > 0,\ x \le 0.
\end{aligned} \tag{3}$$

Rodzinę dystrybuant granicznych rozkładów wartości maksymalnych wyszczególnioną we wzorze (3) można rozszerzyć wprowadzając parametryzację do wzorów dystrybuant. Jako parametry wprowadza się parametr położenia μ i parametr skali σ. Przekształcenie polegające na dodaniu wymienionych wyżej parametrów odbywa się zgodnie z poniższym twierdzeniem.

Twierdzenie 1. Jeśli zmienna losowa X ma dystrybuantę F, wtedy zmienna losowa $(\mu + \sigma X)$ ma dystrybuantę $F_{\mu,\sigma}(x) = F((x-\mu)/\sigma)$ (Thomas & Reiss 2007).

Na mocy tego twierdzenia dystrybuanty dane w (3) po parametryzacji przyjmują postać:

$$\text{Model EV0: } G_{0,\mu,\sigma}(x) = \exp\left(-e^{-(x-\mu)/\sigma}\right) \tag{4}$$

$$\text{Modele EV1 i EV2: } G_{i,\alpha,\mu,\sigma}(x) = G_{i,\alpha}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right), \qquad i = 1, 2.$$

Powyższa parametryzacja rodziny dystrybuant rozkładów wartości ekstremalmnych w znaczyny sposób rozszerza spektrum możliowści związanych z modelowaniem rozkładów wartości ekstremalnych różnorakich zmiennych losowych. Wykorzystujac parametryzowane dystrybuanty rozkładów wartosci ekstremalnych można bardzo precyzyjnnie wybrać teoretyczną dystrybuantę, która w zadowalajacym stopniu opisuje rozkład wartości rozpatrywanej charakterystyki ekstremalnej.

Na potrzeby badań w tym artykule do graficznej prezentacji empirycznych rozkładów maksimów badanych charakterystyk hydrologicznych wykorzystane zostanie powszechnie znane narzędzie, jakim jest dystrybuanta empiryczna (Thomas & Reiss 2007).

4.3. Metody estymacji i testy istotności

Do estymacji parametrów rozkładów wartości esktremalnych z rodziny rozkładów opisanych wzorem (3) zastosowana została metoda największej wiarygodności. Metoda ta daje efektywne resultaty w określonych przypadkach. Przypadki te pokrywają się z przypadkami rozpatrywanymi w tej pracy (Kotz & Nadarajah 2005).

Do weryfikacji hipotezy o zgodności badanych rozkładów empirycznych z wybranymi rozkładami teoretycznymi zastosowane zostały następujące testy zgodności: test chi – kwadrat, test Kołmogorowa – Smirnowa oraz test Andersona – Darlinga.

5. Modelowanie ryzyka wystąpienia zagrożenia powodziowego w dorzeczu Odry

5.1. Dane hydrometryczne

Do badań w tym opracowaniu wykorzyatany został jeden z parametrów hydrometrycznych jakim jest **stan wody** (Bajkiewicz-Grabowska & Mikulski 2011). Zebrane zostały dobowe stany wód zmierzone w stacji hydrologicznej położeonej w miejscowości Trestno z okresu od 01.01.1981 do 31.12.2013 r. co daje próbę o liczbeności n = 12 053. Badany okres został podzielony na 3 okresy o długości 11 lat każdy. Okres I to lata 1981 – 1991, okres II to lata 1992 – 2002 i okres III to lata 2003 – 2013. Wykorzystując metodę Gumbela, przytoczoną w poprzednim rozdziale, dla każdego z trzech ustalonych okresów wyselekcjonowane zostały maksima kwartalne dobowych stanów wód zebranych w stacji hydrologicznej w Treśnie. Kolejne kwartały roku mają różną liczbę dni: 90, 91 i 92. Dla uproszczenia w pracy za „kwartał" przyjęto 91 dni. Zmiany wynikające z tego uproszczenia są statystycznie nieistotne dla otrzymanych wyników.

Drugim parametrem hydrometrycznym wykorzystywanym w badaniach dotyczących ryzyka wystąpienia zagrożenia powodziowego jest **natężenie przepływu** nazywanym w skrócie **przepływem** i oznaczanym przez Q (Bajkiewicz- Grabowska & Mikulski 2011). Jest to nawet parametr hydrometryczny częściej wykorzysytywany do tego typu analiz jaka prowadzona jest w tej pracy. Z uwagi na fakt, iż **stany wody** w rozpatrywanym profilu rzeki (punkt pomiaru, profil wodowskazowy) zależą od przepływów i od wielkości i kształtu przekroju poprzecznego, mocno podatnego na zmiany (rozmywanie lub osadzanie rumowiska, prace regulacyjne zarówno w przekroju jak i na odcinku poniżej) chcąc wykorzystać do badań **stan wody** należy sprawdzić czy stosunek obu parametrów hydrometrycznych w badanym horyzoncie czasowym nie zmienia się w sposób istotny. W niniejszym artykule przyjęto z góry,

z powodu braku danych dotyczących wartości dobowych przepływów w badanym punkcie rzeki, że w badanym horyzoncie czasowym stosunek maksimów stanu wody oraz maksimów przepływu w odpowiednich blokach czasowych nie zmienia się w sposób istotny statystycznie.

5.2. Empiryczne i teoretyczne rozkłady prawdopodobieństwa maskimów kwartalnych stanów wód

Wykorzystując empiryczną funkcję dystrybuanty przedstawione zostały wykresy empirycznych dystrybuant dla kwartalnych maksimów dobowych stanów wód dla okresów I, II oraz III (rysunki 1-3).

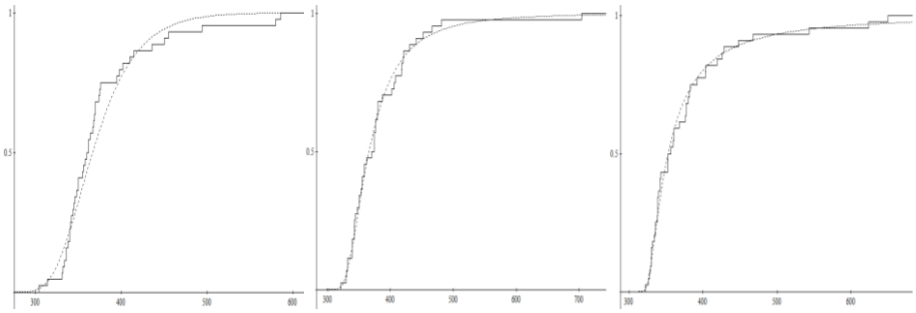
Przy użyciu metody największej wiarygodności wyestymowane zostały parametry teoretycznych rozkładów z rodziny danej wzorami (3) i (4) optymalnie dopasowanych do empirycznych rozkładów kwartalnych maksimów dobowych stanów wód dla każdego z trzech badanych okresów. Wartości estymatorów parametrów położenia μ, skali σ oraz parametru α zawarte są w tabeli 2.

Tabela 2. Wartości estymatorów parametrów μ, σ i α optymalnych teoretycznych rozkładów maksimów dla badanych okresów.
Table 2. The values of the parameter estimates of μ and σ theoretical maxima distribution for the studied periods .

Okresy	Wartości estymatorów
1981 – 1991	$\hat{\mu}_I = 200.91 \quad \hat{\sigma}_I = 149.72 \quad \hat{\alpha} = 4.87$
1992 – 2002	$\hat{\mu}_{II} = 270.92 \quad \hat{\sigma}_{II} = 83.78 \quad \hat{\alpha} = 3.01$
2003 – 2013	$\hat{\mu}_{III} = 309.89 \quad \hat{\sigma}_{III} = 33.84 \quad \hat{\alpha} = 1.53$

Źródło: Opracowanie własne

Na rysunkach 1-3 przedstawione są w kolejności wykresy empirycznych dystrybuant kwartalnych maksimów dobowych stanów wód wraz z teoretycznymi dystrybuantami dla trzech badanych okresów.



Rys. 1-3. Dystrybuanty empiryczne rozkładów kwartalnych maksimów kolejno dla okresów I - III - linia ciągła i dystrybuanty teoretyczne - linia przerywana.
Fig. 1-3. The distribution functions of the quarterly maximum for the periods I - III - continuous lines and theoretical distribution functions - the dotted lines.
Źródło: Opracowanie własne.

Na wykresach empirycznych dystrybuant wraz z optymalnie dopasowanymi funkcjami dystrybuant odpowiednich rozkładów teoretycznych (rys. 1-3) na podstawie oceny wzrokowej widać bardzo dobre dopasowanie wybranych rozkładów teoretycznych do rozkładów empirycznych. W celu potwierdzenia zgodności rozkładów wynikającej z wzrokowej oceny ich wykresów wykonane zostały trzy powszechnie stosowane test zgodności: test zgodności chi – kwadrat, Kołmogorowa – Smirnowa oraz test Andersona – Darlinga. Wyniki testów dla rozkładów z trzech badanych okresów w postaci *p – value* przedstawione w tabeli 3 potwierdzają bardzo wysoką zgodność rozkładów empirycznych z optymalnie dopasowanymi rozkładami teoretycznymi.

Tabela 3. Wartości p – value trzech testów zgodności dla rozkładów prawdopodobieństwa kwartalnych maksimów dobowych stanów wód w badanych okresach.
Table 3. Values of p - value of the three tests for the coherence of the probability distributions for quarterly daily water level maxima.

Test / Okres	Chi - kwadrat	K-S	A - D
1981 – 1991	$p_v = 0.289$	$p_v = 0.483$	$p_v = 0.675$
1992 – 2002	$p_v = 0.379$	$p_v = 0.877$	$p_v = 0.983$
2003 – 2013	$p_v = 0.483$	$p_v = 0.875$	$p_v = 0.978$

Źródło: Opracowanie własne

6. Miary ryzyka zagrożenia powodziowego w dorzeczu Odry – obliczenia

W tym rozdziale wzory dystrybuant teoretycznych optymalnie dopasowanych do rozkładów empirycznych zostaną wykorzystane do oszacowania ryzyka wystąpienia zagrożenia powodziowego w trzech badanych okresach.

Miara ryzyka wystąpienia zagrożenia powodziowego na danym obszarze zdefiniowana została, jako prawdopodobieństwo przekroczenia określonego poziomu stanu wody (u) przez maksymalny dobowy stan z ustalonego w badaniu horyzontu czasowego. W tym badaniu horyzont czasowy, z którego obliczone zostały maksima dobowych stanów wód ma długość „kwartału", a dokładnie 91. Poziom stanu wody, dla którego obliczane będą miary ryzyka wystąpienia zagrożenia powodziowego, jest stanem alarmowym dla stacji hydrologicznej w miejscowości Trestno i wynosi u_A= 450 cm. W tabeli 4 przedstawione są wyniki obliczeń prawdopodobieństwa przekroczenia stanu alarmowego przez zmienną losową M_{91} będącą maksymalnym kwartalnym dobowych stanem wody dla trzech badanych okresów.

Analizując otrzymane wyniki miar ryzyka w postaci prawdopodobieństw wyraźnie widać tendencję wzrostową zagrożenia powodziowego na badanym obszarze na przełomie przyjętego w badaniu horyzontu czasowego. Ryzyko wystąpienia zagrożenia powodziowego mierzone prawdopodobieństwem przekroczenia stanu alarmowego w latach 1992 – 2002 jest o 20,1 % wyższe aniżeli w poprzednim okresie poddanym badaniu, czyli w latach 1981 – 1991. Natomiast ryzyko wystąpienia zagrożenia powodziowego w latach 2003 – 2013 jest wyższe o 11,2 % aniżeli w latach 1992-2002.

Tabela 4. Miary ryzka wystapienia zagrożenia powodziowego w trzech badanych okresach.

Table 4. Measure of flood risk occurrence in the three studied periods.

Miara ryzyka / Okres	$P(M_{91} > u_A)$
1981 – 1991	0.0804
1992 – 2002	0.0966
2003 – 2013	0.1075

Źródło: Opracowanie własne

Wyniki badań potwierdzają główną hipotezę badawczą tej pracy, że na przełomie ostatnich kilkudziesięciu lat mamy do czynienia z bardzo

dynamicznymi zmianami ryzyka wystąpienia zagrożenia powodziowego w wybranych częściach dorzecza Odry.

7. Zakończenie

Autorzy opracowania mając na uwadze zagrożenia powodziowe, których byli naocznymi świadkami i rozumiejąc skalę i społeczne oraz gospodarcze konsekwencje katastrof powodziowych podjęli próbę przygotowania narzędzia wspierające prewencyjny system działań przeciwpowodziowych.

Nadrzędnym celem przedmiotowego artykułu polegający na przedstawieniu metod szacowania ryzyka powodziowego opartych na ekstremalnych rozkładach wybranych charakterystyk hydrologicznych został zrealizowany na przykładzie dobowych danych hydrologicznych pochodzących z horyzontu czasowego 1981-2013 zebranych w stacji hydrologicznej w miejscowości Trestno w 242,1 km rzeki Odry. Otrzymane wyniki badań wskazują na wyraźny wzrost ryzyka wystąpienia zagrożenia powodziowego na badanym obszarze.

Przedmiotowe ryzyko mierzone prawdopodobieństwem przekroczenia stanu alarmowego w latach 1992-2002 jest o 20,1 % wyższe, aniżeli w latach 1981-1991, natomiast ryzyko to w latach 2003-2013 jest wyższe o 11,2 % od ryzyka z poprzednich jedenastu lat. Wyniki te wskazują na bardzo dynamiczny charakter ryzyka powodziowego na badanym obszarze. Wskazują one również na skuteczną rolę prezentowanych w pracy metod szacowania ryzyka powodziowego w szeroko rozumianym procesie zarządzania ryzykiem powodziowym.

Autorzy na podstawie uzyskanych wyników wykazali, iż zastosowanie rozkładów maksimów do ryzyka powodziowego stanowić będzie efektywne narzędzie wspierające trzy etapowy proces planowania na wypadek wystąpienia powodzi zgodnie z założeniami Dyrektywy 2007/60/WE poprzez:

- możliwość prostego i szybkiego oszacowania ryzyka powodziowego dla wybranych obszarów;
- aktualizację map zagrożenia powodziowego i map ryzyka powodziowego;
- klasyfikacji obszarów pod kątem wielkości ryzyka powodziowego;
- możliwość implementacji prezentowanych narzędzi na skalę krajową oraz międzynarodową.

Badania nad przedmiotowym zagadnieniem ze względu na rangę społeczno-gospodarczą oraz uzyskane zadowalające wyniki przedmiotowej pracy będą kontynowanie przez autorów w kolejnym cyklu badań.

Autorzy mają świadomość, że w celu uzyskania kompleksowości w wynikach prowadzonych badaniach nad oceną ryzyka powodziowego z wykorzystaniem rozkładów maksimów charakterystyk hydrologicznych należy dodatkowo oprócz stanów wód mierzonych w *cm* wykorzystać w badaniach również drugą z charakterystyk hydrologicznych, jaką jest przepływ mierzony w m^3/s. Wykorzystanie w badaniach dodatkowo danych w postaci przepływów pozwoli na ocenę ryzyka powodziowego nie tylko opartego na wysokości wskazań, ale również uwzględniającego obszary otoczenia punktu, z którego pochodzą dane hydrologiczne. Badania z uwzględnieniem danych w postaci przepływów pojawią się w kolejnych pracach z tego cyklu.

Bibliografia

1. Bajkiewicz- Grabowska, E. i Mikulski, Z. (2011). *Hydrologia ogólna.* Warszawa: PWN.
2. Bednarczyk, S., Jarzębińska, T., Mackiewicz, S. i Wołoszyn, E. (2006). Vademecum Ochrony Przeciwpowodziowej. Gdańsk: KZGW.
3. Engeland, K., Frigessi, A. i Hisdal, H. (2005). Practical Extreme Value Modelling of Hydrological Floods and Droughts: A Case Study. *Extremes, vol. 7 Issues 1*, strony 5 - 30.
4. England, K., Hidsal, H. i Frigessi, A. (2004). Practical Extreme Value Modeling of Hydrological Floods and Droughts: A Case Study. *Extremes*, strony 5-30.
5. Gramm-Szatkiewicz, K. (2015, Luty). Wdrożenie Dyrektywy Powodziowej w Unii Europejskiej. *Przegląd komunalny*.
6. Hosking, J. (1984). Testing whther the shape is zero in the generalized estreme value distribution. *Biometrika 71*, strony 367-374.
7. Kotz, S. i Nadarajah, S. (2005). *Extreme value distributions. Theory and Applications.* London: Imperial College Press.
8. Kuźmiński, Ł. (2013). Graniczne dystrybuanty wartości ekstremalnych dla zależnych ciągów zmiennych losowych. *Ekonometria nr 2(29). Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu*.
9. Kuźmiński, Ł. (2013). The applications of the kernel densities to the modeling the generalized Pareto distributions. . *Ekonometria 3(41)*, strony 55-64.
10. KZGW. (2015). *Plan zarządzania ryzykiem powodziowym dla obszaru dorzecza Odry*. Warszawa.
11. Leadbetter, M., Lindgren, G. i Rootzen, H. (1983). *Extremes and related properties of random sequences and processes.* New York : Springer-Verlag.

12. Ramowa Dyrektywa Wodna 2000/60/WE ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej. (2000, Październik 23). Parlament Europejski i Rada .
13. Smith, R. (1985). Maximum likelihood estimation in a class of nonregular cases. *Biometrika*, strony 69-90.
14. Thomas, M. i Reiss, R. (2007). *Statistical Analysis of Extreme Value with Applications to Insurance, Finance, Hydrology and Other Fields.* Basel: Birkhauser.
15. *www.powodz.gov.pl* . (2016, Marzec).
16. *www.wroclaw.rzgw.gov.pl*. (2016, Marzec).
17. Yue, S., Bobe, B., Legendre, P. i Bruneau, P. (1999). The Gumbel mixed model for flood frequency analysis. *J. Hydrol.*, strony 88-100.
18. Zwoździak, J. (1995). *Metody prognozy i analizy stężeń zanieczyszczeń w powietrzu w Regionie Czarnego Trójkąta.* Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
19. Zwoździak, J. (2015, Luty). Plany zarządzania ryzykiem powodziowym. *Przegląd komunalny*.

Application of the Extreme Values Theory to assess the dynamics of flood risk in the River Odra basin on the example of the hydrological station in town Trestno

Abstract

The aim of the article is to assess the variability of the floods' risk with the use of maximal values distribution. In the authors' researches, the hydrometric data in the form of daily water levels from the period of years 1981-2013 will be used. The collected data come from the hydrological station in town Trestno, located in the 242.1 km of Odra River (in southern-west Poland). For the purpose of estimating the flood risk, quarterly highs from the collected data have been selected. Authors have taken the probability of exceeding the alarm states for the analyzed section of the river as a measure of the risk of appearing floods. This risk has been calculated by using the theoretical cumulative distribution of quarterly highs of the water levels. The Frechet distribution was used in the studies as well.

At the same time, the article has paid significant attention to the possibility of adapting the shown solutions for the integrated flood risk management process in accordance with the current National and European legislations.

Słowa kluczowe: ryzyko powodziowe, stany wód, rozkłady wartości maksymalnych, rozkład Frecheta
Key words: flood risk, water levels, extreme value distributions, Frechet distribution

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 988–1006

Reclamation of drill cuttings landfill

Grażyna Żukowska[1], Stanisław Baran[1], Artur Pawłowski[2], Magdalena Myszura[1], Anna Wójcikowska-Kapusta[1], Sylwia Wesołowska[1], Małgorzata Pawłowska[2]
[1]Institute of Soil Science, Environment Engineering and Management, University of Life Sciences in Lublin
[2] Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

1. Introduction

As a result of drilling process conducted during exploration of unconventional natural gas deposits, the soil environment is degraded. Large areas of land are being occupied by drilling rigs and their infrastructure, as well as landfills (Brittingham et al. 2014). Apart from mechanical destruction, which prevent soil from fulfilling its basic functions (Konschnik et al. 2014), chemical pollution may occur as well (Zoback et al. 2010). The process of drilling wells produces drilling wastes, which are heterogeneous in terms of physical and chemical properties (Ball et al., 2012). Waste from drilling industry is predominantly deposited on landfills (Dubiel et al., 2010). Current legal regulations, aimed to protecting the environment from releasing of the pollutants, obligate to insulate the drilling waste landfills and their reclamation (Maloney, Yoxtheimer, 2012).

Increase of the biological activity of soil or initiation of soil-based ecosystem development in the case of devastated lands are the basic objectives of the reclamation processes (Bradshaw, 1983). The most important factor influencing the soil forming processes is accumulation of organic matter and its transformations (Fettweis et al. 2005). The organic matter content is considered a key element in determining the quality of

soils (Reeves, 1997; Diacono, Montemurro, 2010). It significantly influences the physical, chemical, and biological properties of soils. It is also the basic indicator of the their productivity (Lal, 2001).

Reconciling the environmental and economic goals that should be achieved during the land reclamation processes is possible when the effect of restoration will be sustainable and long-lasting. Moreover the time required to meet the objective should be the shortest, while the cost should be as low as possible (Baran et al., 2014).

In the case of soil on devastated lands restoration, it is necessary to supply organic substances in order to initiate the processes of organic matter accumulation. Introducing exogenous organic matter improves the properties of soil and delivers energy which is required to sustain the metabolic processes of ecosystems (Woś et al. 2014). Simultaneously, the exogenous organic matter constitutes an important element in the organic carbon balance of the reclaimed soils (Vanduskova, Frouz, 2013). Organic waste can be used as a source of such a matter in the reclamation of degraded soils or lands.

The aim of the paper was to assess the potential usefulness of composites produced from various types of wastes in restoration on drilling waste landfill.

2. Methodology

The pot experiment, which was conducted in an experimental greenhouse of the University of Life Sciences in Lublin, examined composites in regard to their usefulness for the construction of bio-cover on drill cuttings landfill. The composites were made of anthropogenic soil, drill cuttings derived from the processes of shale gas exploration in Poland, sewage sludge (anaerobically digested mixture of primary and excess sludges) from a municipal wastewater treatment plant in Lublin, sewage sludge from industrial wastewater treatment plant in Zakłady Azotowe Puławy, and coal gangue from “Bogdanka” Coal Mine. The selected properties of materials used in the experiment are presented in table 1.

The components were mixed with different configuration and amount. Moreover, the reference mixtures were prepared, which comprised: unfertilized soil, soil amended with NPK in the amount of: N – 50 $kg \cdot ha^{-1}$ (0.327g/pot of ammonium nitrate), P_2O_5 – 50 $kg \cdot ha^{-1}$(0.694

g/pot of polifoska 8); K_2O – 80 kg·ha^{-1}(0.167 g/pot of potassium salt), and soil amended with 30 Mg·ha^{-1} of manure. The examined materials are presented in table 2. The percentage of individual components used in the mixtures and their mass introduced to experimental pots is presented in table 3.

Tabela 1. Wybrane właściwości materiałów użytych w eksperymencie
Table 1. Selected properties of material used in experiment.

Property	Unit	Anthropogenic soil	Drill cuttings	Industrial sewage sludge	Municipal sewage sludge	Coal gangue
pH	KCl	4.4	8.8	6.0	6.1	6.7
Hh	cmol(+)·kg^{-1}	3.60	0.30	1.58	4.73	0.60
S	cmol(+)·kg^{-1}	3.20	50.10	25.17	29.14	10.58
C total	g·kg^{-1}	7.20	8.10	58.80	207.00	4.86
N total	g·kg^{-1}	0.92	0.70	15.50	37.90	0.23
C:N		7.8	11.6	3.8	5.5	20.8
Cu	mg·kg^{-1}	19.0	28.80	13.30	301.0	54.4
Zn	mg·kg^{-1}	23.2	62.10	55.40	874.0	56.8
Pb	mg·kg^{-1}	28.2	34.90	21.80	39.50	62.3
Cr	mg·kg^{-1}	25.0	16.90	12.50	89.20	16.9
Ni	mg·kg^{-1}	4.5	20.50	7.40	37.50	44.7
Cd	mg·kg^{-1}	0.44	0.66	0.51	3.52	1.02
Hg	mg·kg^{-1}	0.015	0.063	0.015	0.982	0.112
Sr	mg·kg^{-1}	34.1	1340.0	1890.0	1180.0	224.0
Ba	mg·kg^{-1}	38.1	7272.0	51.30	110.0	307.0
Total PAHs	mg·kg^{-1}	0.010	0.0461	2.257	6.727	0.224
Sand (2.0-0.05mm)	%	58	36	Not determined	Not determined	57
Silt (0.05-0.002 mm)	%	39	40	Not determined	Not determined	25
Clay (<0.002 mm)	%	3	24	Not determined	Not determined	18

The experiment started on 10th July 2014. Pots with the volume of 12 dm^3 were filled with relevant amount of anthropogenic soil, to which different amount of mineral and organic wastes were added (according the data given in table 3). Substrates prepared in such way were used for the cultivation of white mustard (*Sinapis alba*) cv. Borowska C/1 (grow-

ing season – 55 days). In the following year the common buckwheat (*Fagopyrum esulentum Moench*) cv. Kora was growing (growing season – 55 days). Each variant of soil material was tested in three repetitions. During the growing season, plants were watered with distilled water (0,5 dm^{-3}/pot every 3 days).

Tabela 2. Warianty podłoży rekultywacyjnych badane w eksperymencie
Table 2. Reclamation variants used in the experiment

Symbol	Reclamation variant
K1	Soil – control 1
K2	Soil + NPK – control 2
K3	Soil + 30 $Mg \cdot ha^{-1}$ of manure – control 3
R1	Soil + 50 $Mg \cdot ha^{-1}$ of drilling waste + 10 Mg d.m.$\cdot ha^{-1}$ of sludge (L)
R2	Soil + 50 $Mg \cdot ha^{-1}$ of drilling waste + 10 Mg d.m.$\cdot ha^{-1}$ of sludge (L) + 100 $Mg \cdot ha^{-1}$ of coal gangue
R3	Soil + 100 $Mg \cdot ha^{-1}$ of drilling waste + 100 Mg d.m.$\cdot ha^{-1}$ of sludge (L)
R4	Soil + 100 $Mg \cdot ha^{-1}$ of drilling waste + 100 Mg d.m.$\cdot ha^{-1}$ of sludge (L) + 200 $Mg \cdot ha^{-1}$ of coal gangue
R5	Soil + 50 $Mg \cdot ha^{-1}$ of drilling waste + 10 Mg d.m.$\cdot ha^{-1}$ of sludge (L+P, ratio 1:1 d.m/d.m)
R6	Soil + 50 $Mg \cdot ha^{-1}$ of drilling waste ^{1} + 50 Mg d.m.$\cdot ha^{-1}$ of sludge (L+P, ratio 1:1 d.m/d.m) + 100 $Mg \cdot ha^{-1}$ of coal gangue
R7	Soil + 100 $Mg \cdot ha^{-1}$ of drilling waste + 200 Mg d.m.$\cdot ha^{-1}$ of sludge (L+P, ratio 1:1 d.m/d.m) + 200 $Mg \cdot ha^{-1}$ of coal gangue
R8	Soil (25%) + drilling waste (25%) + sludge (L+P, ratio 1:1 d.m/d.m; 25% d.m.) + coal gangue (25%)
R9	Soil (50%) + drilling waste (10%) + sludge (L+P, ratio 1:1 d.m/d.m; 10% d.m.) + coal gangue (30%)
R10	Drilling waste (50%) + sludge (L+P, ratio 1:1 d.m/d.m; 50% d.m.)

P – sludge from ZA Puławy; L – sludge from a municipal treatment plant in Lublin; d.m. dry mass

The soil samples for laboratory examinations were collected three times: directly after the preparation of mixtures (I period), and following the harvesting of plants (II period -following the harvest of mustard; and III period – following the harvest of buckwheat periods).

Following parameters were determined in the samples: Total organic carbon (TOC), by means of TOC-V_{CSH}, SSM-5000A Shimadzu Analyzer (PN-ISO 14335); Total Kjeldahl Nitrogen, in line with the PN-EN 13342:2002 standard; Content of organic labile fractions with

Andrzejewski method, modified by Myśków (Myśków, Zięba, 1981); Fractional composition of humus with Schnitzer method (Schnitzer, Shuppli, 1989). The results were statistically prepared by calculating the analysis of variance (ANOVA). The significance of differences was determined with Tukey's test p = 0.05. Statistical analyses were performed using software STATISTICA 9.0.

3. Results and discussion

Initiating ecosystem development, with soil as the main element, is an extremely important task in land reclamation process (Bradshaw, 1983). The content of organic fraction enables to distinguish soils from soilless formations (Lal, 2001). Moreover, it is commonly assumed that the content of organic substance may be an important indicator of soil fertility and its capability to fulfilling environmental functions.

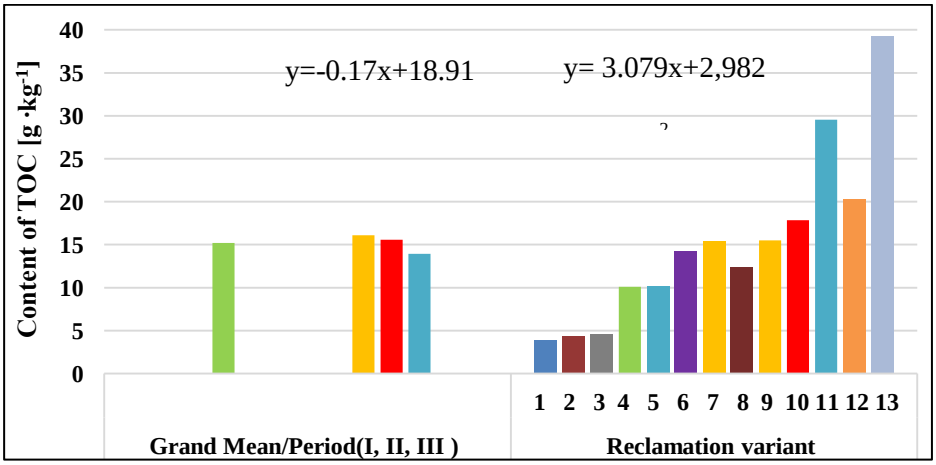
The total organic content in anthropogenic unfertilized soil (K1) amounted to 7.20 $g \cdot kg^{-1}$ and it was maintained on a similar level throughout the whole research period (tab. 4). An insignificant increase of total organic content was observed in soil fertilized with NPK (K2) in consecutive research periods. Mineral fertilization indirectly raises TOC by increasing biomass production, and therefore, the post-harvest residue, which are a source of humic substances in soil [Kucharik et al. 2001]. An insignificant increase of organic carbon content in relation to unfertilized and NPK-fertilized soil was observed in the case of soil fertilized with manure (K3). In the majority of evaluated mixtures, significantly higher organic carbon content was found in relation to the control soils K1-K3 (Tab. 4, Fig. 1).

In the I period, the highest TOC, amounting to 66 $g \cdot kg^{-1}$, was found in the mixtures containing drilling waste (50%) and a mixture of sludges from Lublin and Puławy (50%), i.e. R10 composite. Among the considered reclamation variants with anthropogenic soil, a significant increase in TOC (over twofold) was observed for the variants with 100 $Mg \cdot ha^{-}1$ of drilling waste and 100 $Mg \cdot ha^{-1}$ of sewage sludge from Lublin (composite R3). A major increase in TOC in soil of the evaluated reclamation variants should be related to amount of exogenous organic matter introduced to the substrate (Anderson et al. 2008).

Tabela 3. Skład ilościowy podłoży badanych w eksperymencie wazonowym
Table 3. Quantitative composition of the particular materials examined in the pot experiment

Symbol	Soil		Manure		Drilling waste		Sludge L		Coal gangue		Sludges P+L	
	% in the composite	kg d.m./pot	% in the composite	kg d.m./pot	% in the composite	kg d.m./pot	% in the composite	kg d.m./pot	% in the composite	kg d.m./pot	% in the composite	kg d.m./pot
K1	100	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K2	100	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K3	97	9.7	3	0.34	-	-	-	-	-	-	-	-
R1	98	9.80	-	-	1.7	0.17	0.3	0.034	-	-	-	-
R2	94.6	9.46	-	-	1.7	0.17	0.3	0.034	3.4	0.34	-	-
R3	93.2	9.32	-	-	3.4	0.34	3.4	0.34	-	-	-	-
R4	86.4	8.64	-	-	3.4	0.34	3.4	0.34	6.8	0.68	-	-
R5	98	9.80	-	-	1.7	0.17	-	-	-	-	0.3	0.033
R6	93.2	9.32	-	-	1.7	0.17	-	-	3.4	0.34	1.7	0.17
R7	63	6.30	-	-	3.4	0.34	-	-	6,8	0.68	6.8	0.68
R8	25	2.50	-	-	25	2.50	-	-	25	2.50	25	2.50
R9	50	5.00	-	-	10	1.00	-	-	30	3.00	10	1.00
R10	-	-	-	-	50	5.00	-	-	-	-	50	5.00

P – sludge from ZA Puławy; L – sludge from a municipal wastewater treatment plant in Lublin



I Period – Beginning of the experiment (10.07.2014); **II Period** – following the harvest of mustard (04.09.2014); **III Period** – following the harvest of buckwheat (23.06.2015); ***1*** *K1,* ***2*** *– K2,* ***3*** *– K3,* ***4*** *– R1,* ***5*** *– R2 ,* ***6*** *– R3,* ***7*** *– R4 ,* ***8*** *– R5 ,* ***9*** *– R6 ,* ***10*** *– R7 ,* ***11*** *R8,* ***12*** *–R9,* ***13*** *–R10.*

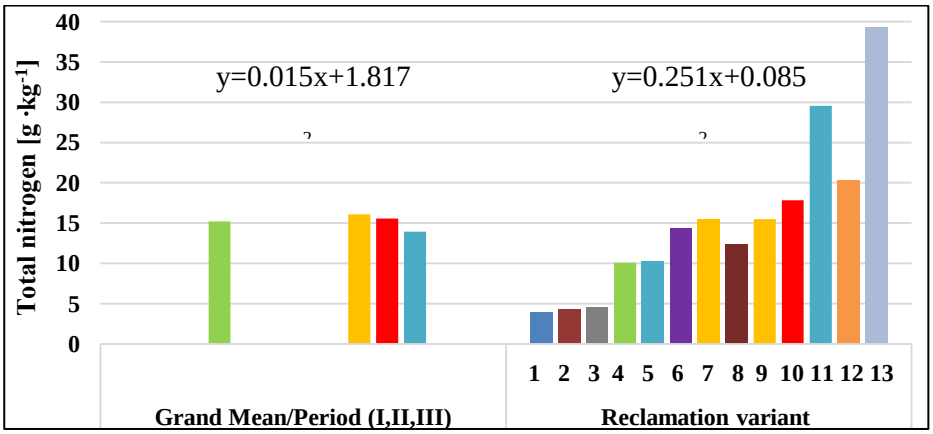
Rys. 1. Zawartość C_{org} w podłożach rekultywacyjnych. Wartości średnie
Fig. 1. Total organic carbon in the reclamation variants Mean values.

The total organic carbon content in the considered period has fluctuated slightly. In the mixtures in which the content of carbon in the I period were significantly higher than the in the next one, a decrease in organic carbon was observed, indicating intensive mineralization of organic substance. In the remaining mixtures, the organic carbon content remained at a similar level or increased slightly. This can be attributed to an increased yield of plants, which simultaneously increases the amount of fresh organic matter that constitutes the main factor in organic compounds production in arable soils (Gunina et al. 2015). The obtained results confirm the theory found in the literature stating that an efficient reclamation which ensures restoration of humic substances in the degraded soil depends on the introduction of exogeneous organic matter and the cultivation of plants with high humus-forming capacity (Liu et al. 2006).

Table 4 presents changes in the total nitrogen content in the examined materials. The value of N_{tot} content in the anthropogenic soil has increased significantly after the waste addition (Fig.2). The content of total nitrogen in the deposited mineral waste is generally considered insufficient to meet the nutritional needs of plants; therefore, application of fertilizers is necessary in order to create a fertile substrate. Organic mat-

ter is thought to be the main source of nitrogen in reclaimed soils (Sheoran et al. 2010). The range of N_{tot} values increase in the considered soil mixture was dependent on the type of applied waste and their percentage in a composite.

An increase in the total nitrogen content was observed already with the smallest share of the considered wastes; however, the statistically significant higher N_{tot} content was found in the soil mixture R3, in the variants with 100 $Mg \cdot ha^{-1}$ of drilling wastes and 100 $Mg \cdot ha^{-1}$ of sewage sludge from Lublin. Similarly as in the case of organic carbon content, the N_{tot} was highest in R10 composite, which comprises drilling waste (50%) and a mixture of sludges from Lublin and Puławy (1:1 d.m/d.m ratio), amounting to 5.45 $g \cdot kg^{-1}$ within the measurement period (on average).



The same markings as in Fig. 1.

Rys. 2. Zawartość N_{og} w podłożach rekultywacyjnych. Wartości średnie.
Fig. 2. Content of total nitrogen in reclamation variants. Mean values.

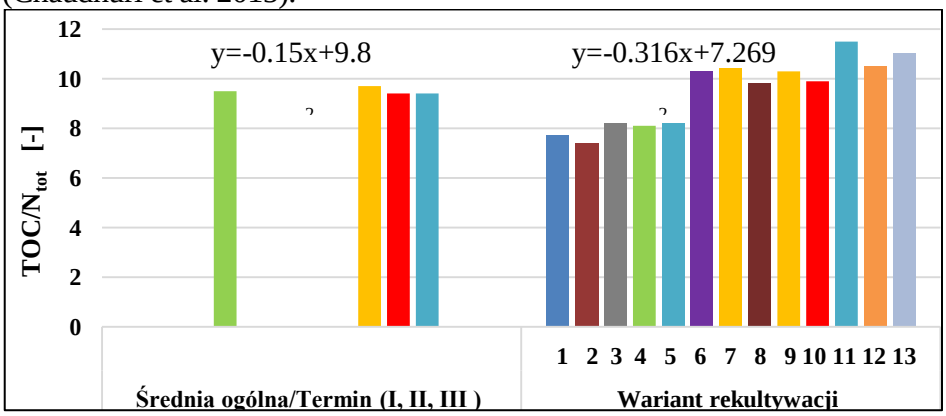
In the anthropogenic soil which was unfertilized and fertilized with NPK, the ratio of TOC/Ntot assumed the value of about 7.5. Addition of the evaluated wastes increased the considered index (Fig.3). In the case of soil with manure and the lowest amount of considered waste (R1), the TOC/N_{tot} ratio increased significantly, reaching the value greater than 8. Increasing the share of waste in the composites caused a further increase in the value of the TOC/N_{tot} ratio. Its highest value, i.e. over 11, was observed in the soil in which the percentage of sludge mixture and drilling waste amounted to 25 and 50% (R9 and R10).

Tabela 4. Zawartość węgla organicznego i azotu ogólnego w badanych podłożach
Table 4. Organic carbon and total nitrogen contents in the examined materials

Symbol	TOC				N_{tot}			
	$g \cdot kg^{-1}$							
	I	II	III	Mean	I	II	III	Mean
K1	7.20	7.10	7.26	7.19	0.92	0.92	0.95	0.93
K2	7.26	7.46	7.58	7.43	0.96	1.05	1.00	1.00
K3	8.64	8.96	9.04	8.88	1.04	1.08	1.13	1.08
R1	9.46	9.68	9.80	9.65	1.12	1.20	1.24	1.19
R2	9.92	9.84	10.02	9.93	1.20	1.20	1.24	1.21
R3	15.44	15.82	15.96	15.74	1.48	1.52	1.60	1.53
R4	15.80	15.68	16.04	15.84	1.46	1.54	1.58	1.53
R5	8.46	8.98	9.02	8.82	0.85	0.95	0.90	0.90
R6	13.60	13.86	14.00	13.82	1.30	1.36	1.37	1.34
R7	20.20	20.36	20.30	20.29	1.96	2.08	2.10	2.05
R8	36.50	35.16	36.34	36.00	3.13	3.18	3.11	3.14
R9	27.65	27.20	28.35	27.73	2.60	2.58	2.75	2.64
R10	66.00	56.40	58.00	60.13	5.91	5.13	5.30	5.45
Mean	18.93	18.19	18.59	18.57	1.84	1.83	1.87	1.85
NIR for the reclamation variant	4.39**				0.39**			
NIR for the period	1.44				0.13			
NIR variant x period	8.21				0.72			

I period *– beginning of the experiment (10.07.2013r.);* ***II period*** *– following the harvest of mustard (03.09.2014r.);* ***III period*** *– following the harvest of buckwheat (23.06.2015r.). Sludge from Lublin (L); Sludge from Puławy (P).*

It should be emphasized that despite a significant increase of TOC/N_{tot} ratio in the soil of the considered variants, its values were not high enough to cause disturbances in the transformations of organic matter occurring in soil. The humus which is created in the process of soil restoration significantly influences the soil properties; therefore, the efficiency of reclamation depends on the quality of newly created humic compounds (Chaudhuri et al. 2015).



The same markings as in Fig. 1.

Rys. 3. Stosunek TOC/N_{tot} w podłożach rekultywacyjnych. Wartości średnie.
Fig. 3. TOC/N_{tot} ratio in the reclamation variants. Mean values

The organic matter of soils comprises heterogeneous mixture of substances which are characterized by a broad range of susceptibility to mineralization (Haynes, 2005). Out of the total amount of organic matter supplied to the soil, only about 30% of carbon compounds is stabilized by humification processes (Janzen et al. 1997). The products of decomposition of plants and microorganisms are a source of labile fraction of organic matter. They constitute a more active fraction and exhibit faster reaction to anthropological factors (Janzen et al. 1997) and climatic changes (Xu et al. 2012) than the stable fraction. Cheng et al. (Cheng et al. 2007) showed that the assessment pertaining to the content of labile fraction of organic matter in soil and their reaction to changing conditions is necessary for modelling carbon budget in soils.

The content of labile fractions of organic matter was largely determined by the type and amount of waste introduced to the soil (tab. 5). In an unfertilized soil, the content of labile fractions equalled 3.68 $g \cdot kg^{-1}$, which

constituted over 51% of TOC. Such high percentage of labile fractions of organic matter indicates its poor quality and superiority of mineralization process over humification (Myśków, Zięba, 1981). A decrease of labile fraction percentage to 47.3% of TOC was observed in the soil enriched with manure (K3). The amount of sewage sludge had a significant impact on this decrease. In the case of the composite containing 50% of drilling waste and 50% of sludges from Lublin and Puławy (R10), only 11.57% of TOC corresponded to the considered fractions. On the other hand, in the composites with sewage sludge applied in the amount of 10 and 50 $Mg \cdot ha^{-1}$ (R1, R2 and R5, R6), the share of labile carbon compounds in TOC reached approximately 44%.

An optimal share of labile carbon compounds, which covers the energy needs of microorganisms and limits the losses of organic carbons in the soil, can be found in the composites with the addition of sludge amounting to 100-200 $Mg \cdot ha^{-1}$ (R3, R4 and R7 composites). In these mixtures, 21-27% of TOC correlated with the carbon of labile compounds, which corresponds to their content in chernozems, and black rendzinas which are considered soils with balanced dynamics of humic compounds transformation processes (Żukowska et al. 1999).

In the considered period, a significant increase in the content of labile fraction carbon was observed between the beginning of the experiment and its period III. The properties of humus depend on the soil-forming process and constitute a characteristic feature of various types of soils (Stevenson, 1994). Humic acids, which are the main component of humus, determine its properties, and thus their role in the natural environment (Ouni et al. 2014). It is commonly known that in arable soils the amount of humic acids and their properties are modified with the type of applied fertilization and the selection of plants in rotation (Diacono, Montemurro, 2010). According to the research, the fractional composition of organic matter was also determined by the type and amount of waste applied in the composites (tab. 6 and 7). The percentage of humic acids (released carbon) in the unfertilized and NPK-fertilized soil amounted to approximately 55% of TOC. Drill cuttings in the amount of 50 $Mg \cdot ha^{-1}$ along with sewage sludge from Lublin in the amount of 10 and 50 $Mg \cdot ha^{-1}$ (R1-R4 composites) decreased the share of considered fractions of organic matter to about 49% of TOC, which is a typical percentage for soils characterized by medium-quality of humic compounds.

Tabela 5. Zawartość labilnych frakcji związków węgla w badanych materiałach
Table 5. Content of C labile fractions in the examined materials

Symbol	C labile fractions							
	$g \cdot kg^{-1}$				$g \cdot kg^{-1}$			
	I period	II period	III period	Mean	I period	II period	III period	Mean
K1	3.68	3.67	3,72	3.69	51.18	51.72	51.72	51.54
K2	3.72	3.77	3.87	3.79	50.07	50.48	50.48	50.34
K3	4.20	4.16	4.22	4.19	47.30	46.47	46.47	46.75
R1	4.28	4.30	4.40	4.33	44.35	44.45	44.45	44.42
R2	4.38	4.33	4.43	4.38	44.11	44.00	44.00	44.04
R3	4.08	4.18	4.29	4.18	25.92	26.44	26.44	26.27
R4	3.96	4.05	4.22	4.08	25.00	25.80	25.80	25.53
R5	3.88	3.97	4.02	3.96	43.99	44.20	44.20	44.13
R6	3.78	3.86	4.01	3.88	27.35	27.86	27.86	27.69
R7	4.26	4.36	4.46	4.36	21.00	21.40	21.40	21.27
R8	5.04	4.98	5.38	5.13	14,00	14.16	14.16	14.11
R9	4.44	4.42	4.78	4.55	16.01	16.24	16.24	16.16
R10	6,96	7.25	7.64	7.28	11.57	12.86	12.86	12.43
Mean	4.36	4.41	4.57	4.45	32.45	32.78	32.78	32.67
NIR for the reclamation variant	0.29**				1.03**			
NIR for the period	0.09**				0.34**			
NIR variant x period	0.54				1.92			

I period *– beginning of the experiment (10.07.2013r.);* ***II period*** *– following the harvest of mustard (03.09.2014r.);* ***III period*** *– following the harvest of buckwheat (23.06.2015r.). Sludge from Lublin (L); Sludge from Puławy (P).*

Tabela 6. Zawartość frakcji związków próchnicznych w badanych podłożach
Table 6. Content of fractions of humic compounds in the examined materials

Symbole	C released								Humins			
	$g \cdot kg^{-1}$				%TOC				%TOC			
	I period	II period	III period	Mean	I period	II period	III period	Mean	I period	II period	III period	Mean
K1	3.98	3.93	4.03	3.98	55.28	55.42	55.50	55.40	44.72	44.58	44.50	44.60
K2	4.08	4.11	4.18	4.12	56.20	55.12	55.16	55.49	43.80	44.88	44.84	44.51
K3	4.58	4.56	4.70	4.61	53.01	50.86	52.04	51.97	46.99	49.14	47.96	48.03
R1	4.72	4.75	4.85	4.77	49.89	49.12	49.46	49.49	50.11	50.88	50.54	50.51
R2	4.83	5.07	5.29	5.06	48.69	51.54	52.80	51.01	51.31	48.46	47.20	48.99
R3	4.64	4.69	4.78	4.70	30.05	29.64	29.96	29.88	69.95	70.36	70.04	70.11
R4	4.72	4.87	5.02	4.87	29.87	31.06	31.30	30.74	70.13	68.94	68.70	69.26
R5	4.36	4.47	4.53	4.45	51.54	49.73	50.20	50.49	48.46	50.27	49.80	49.51
R6	4.38	4.43	4.51	4.44	32.21	31.97	32.18	32.12	67.79	68.03	67.82	67.88
R7	7.20	7.27	7.30	7.26	35.64	35.70	35.98	35.77	64.36	64.30	64.02	64.23
R8	12.12	11.91	12.40	12.14	33.21	33.88	34.12	33.74	66.79	66.12	65.88	66.26
R9	7.80	7.71	8.11	7.87	28.21	28.36	28.60	28.39	71.79	71.64	71.40	71.61
R10	15.64	14.90	15.60	15.38	23.70	26.42	26.90	25.67	76.30	73.58	73.10	74.33
Mean	6.39	6.36	6.56	6.44	40.58	40.67	41.09	40.78	59.42	59.32	58.91	59.22
NIR for the reclamation variant	0.42**				2.73**				2.73**			
NIR for the period	0.13**				0.89				0.89			
NIR variant x period	0.77				5.09				5.09			

I period *– beginning of the experiment (10.07.2013r.);* ***II period*** *– following the harvest of mustard (03.09.2014r.);* ***III period*** *– following the harvest of buckwheat (23.06.2015r.). Sludge from Lublin (L); Sludge from Puławy (P).*

Tabela 7. Zawartość kwasów huminowych i fulwowych w badanych materiałach
Table 7. Content of humin and fulvic acids in examined materials

Symbol	Humin acids (C-HA)				Fulvic acids (C-FA)				C-HA/C-FA			
	$g \cdot kg^{-1}$				$g \cdot kg^{-1}$							
	I period	II period	III period	Mean	I period	II period	III period	Mean	I period	II period	III period	Mean
K1	1.45	1.46	1.49	1.47	2.53	2.47	2.54	2.51	0.57	0.59	0.59	0.58
K2	1.42	1.48	1.52	1.47	2.66	2.63	2.66	2.65	0.53	0.56	0.57	0.55
K3	1.72	1.72	1.78	1.74	2.86	2.84	2.92	2.87	0.60	0.61	0.61	0.61
R1	1.8	1.86	1.92	1.86	2.92	2.89	2.93	2.91	0.62	0.64	0.66	0.64
R2	1.84	1.96	2.06	1.95	2.99	3.11	3.23	3.11	0.62	0.63	0.64	0.63
R3	1.86	1.90	1.96	1.91	2.78	2.79	2.82	2.80	0.67	0.68	0.69	0.68
R4	1.86	1.94	2.00	1.93	2.86	2.93	3.02	2.94	0.65	0.66	0.66	0.66
R5	1.64	1.70	1.75	1.70	2.72	2.77	2.78	2.76	0.60	0.61	0.63	0.61
R6	1.8	1.86	1.90	1.85	2.58	2.57	2.61	2.59	0.70	0.72	0.73	0.72
R7	2.86	2.90	2.96	2.91	4.34	4.37	4.34	4.35	0.66	0.66	0.68	0.67
R8	5.12	5.15	5.42	5.23	7.00	6.76	6.98	6.91	0.73	0.76	0.78	0.76
R9	3.16	3.26	3.46	3.29	4.64	4.45	4.65	4.58	0.68	0.73	0.74	0.72
R10	6.84	6.56	6.98	6.79	8.80	8.34	8.62	8.59	0.78	0.79	0.81	0.79
Mean	2.57	2.60	2.71	2.62	3.82	3.76	3.85	3.79	0.65	0.66	0.68	0.66
NIR for the reclamation variant	2.11**				0.48**				0.03**			
NIR for the period	0.07**				0.16				0.01**			
NIR variant x period	0.39				0.90				0.05			

I period *– beginning of the experiment (10.07.2013r.);* ***II period*** *– following the harvest of mustard (03.09.2014r.);* ***III period*** *– following the harvest of buckwheat (23.06.2015r.). Sludge from Lublin (L); Sludge from Puławy (P).*

A significant decrease in the percentage of humic acids was observed in the composites with 100 $Mg \cdot ha^{-1}$ of sewage sludge added. The share of the considered connections in these composites ranged from about 26 to 29 % of TOC. Taking into account the significant content of organic carbon in these composites, the content of humic compounds which are readily available to microorganisms, is sufficient and does not threaten the transformation of organic matter.

Introducing the considered wastes to composites improved the quality of humic compounds, which was reflected in an increased share of mineralization-resistant humic compounds. The addition of wastes increased the C-HA:C-FA ratio, which is commonly considered an indicator of the humic compounds quality (tab.7). The value of C-HA/C-FA in the control soil amounted to roughly 0.55 which is a typical value for soils with poor quality of humic compounds. Significantly higher value of the ratio (0.78) was displayed by R10 composite, i.e. 50% of drilling waste + 50% of mixture of sludges form Lublin and Puławy (1:1d.m/d.m ratio). The percentage of compounds which are not subject to extraction (humins) in unfertilized soil amounted to approximately 45% of TOC (tab. 6). On the other hand, in the soil fertilized with manure, it increased to about 48% of TOC. The sludge applied in the amount of 10 and 50 $Mg \cdot ha^{-1}$ decreased the considered fractions of organic compounds to about 51% of TOC. The smallest percentage of humins characterized the substrate comprising drilling waste and the mixture of sewage sludges. Their share approximated 74% of TOC. This may indicate the presence of incompletely humified organic matter.

4. Conclusions

The results of the pot tests carried out on the mixtures of anthropogenic soil, mining waste (drilling waste and coal gangue) and sewage sludge lead to the following conclusions:

- the assessed mixtures were characterized by different organic matter quality and concentration of nutrients,
- the increase of the organic carbon content depended on the amount of exogenous organic matter, supplied by sewage sludge,

- the highest organic carbon content was observed in the substrate contained the same amount of drilling waste and a mixture of sludges from Lublin and Puławy (mixed with the ratio of 1:1 d.m/d.m),
- the optimal share of labile carbon compounds, which satisfied the energy needs of microorganisms and limited the losses of organic carbon, was found in the mixtures in which 100 - 200 $Mg \cdot ha^{-1}$ of sludge was added,
- the assessed wastes improved the quality of humic substances, which was reflected in a decreased percentage of extracted carbon compounds and increased share of the humic acids to fulvic acids carbon ratio,
- the best quality of humic compounds was observed in the substrate containing 50% of drilling waste and 50% of a mixture of sludges from Lublin and Puławy (mixed with the ratio of 1:1d.m/d.m).

Research was funded from the BLUE GAS-BG1/SOIL/2013 project grant, realized in a joint programme of the National Centre for Research and Development and Industrial Development Agency.

Literature

1. Brittingham M. C. Maloney K. O., Farag A. M. Harpwe D. D., Bowen Z. H. (2014). Ecological Risks of Shale Oil and Gas Development to Wildlife, Aquatic Resources and their Habitats. *Environ. Sci. Technol. 48*, 11034-11047. DOI: 10.1021/es5020482
2. Konschnik, K. E., Boling, M. K. (2014). Shale gas development: a smart regulation framework. *Environmental Science & Technology, 48(15)*, 8404-8416. DOI: 10.1021/es405377u
3. Zoback M., Kitasei S., Copithore B. (2010). Addressing the Environmental Risk from Shale Gas Development. *Natural Gas and Sustainable Energy Initiative, Briefing Paper 1*, 1-19.
4. Ball A.S., Stewart R.J., Schliephake, K. (2012). A review of the current options for the treatment and safe disposal of drill cuttings. *Waste Manage. Res. 30*, 457–473. DOI: 10.1177/0734242X11419892
5. Dubiel S., Matyasik A., Ziaja J. (2010). Systematyka wpływów górnictwa ropy naftowej i gazu ziemnego na środowisko naturalne. *Wiertnictwo Nafta Gaz, t.27*, z.3, 5741-582.

6. Maloney K. O., Yoxtheimer D. A. (2012). Production and disposal of waste materials from gas and oil extraction from the Marcellus Shale play in Pennsylvania. *Environmental Practice, 14(04),* 278-287.
7. Bradshaw A.D., 1983. The reconstruction of ecosystems. Journal of Applied Ecology, 20, 1-17.
8. Fettweis U., Bens O., Huttl R.F. (2005). Accumulation and properties of soil organic carbon at reclaimed sites in the Lusatin lignite mining district afforested with Pinus sp. *Geoderma, 129 (1-2),* 81-91. DOI:10.1016/j.geoderma.2004.12.034
9. Reeves D.W. (1997). The role of soil organic matter in maintaining soil quality in continuous cropping system. *Soil Till. Res. 43,* 131-167.
10. Diacono M., Montemurro F. (2010). Long term effect of organic amendments on soil fertility. A Review, Gron. *Sustain. Dev. 30,* 411–422. DOI: <10.1051/agro/2009040>. <hal-00886539>
11. Lal R. (2001). Managing world soils for food security and environmental quality. *Adv. Agron. 74,* 155-192.
12. Baran S., Bielińska E.J., Smal H., Wójcikowska-Kapusta A., Paluszek J., Pranagal J., Żukowska G., Chmielewski Sz., Futa B. (2014). *Innowacyjne metody ochrony i rekultywacji gleb.* Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, vol. 120.
13. Woś B., Pietrzykowski M., Krzaklewski W. (2014). Properties of humus in soils formed on afforested dumping ground of the sulfur mine. *Sylwan 158(12),* 893-900.
14. Vanduskova O., Frouz J. (2013). Soil carbon accumulation after open-cast coal and oil shale mining in Northen Hemisphere: a quantitative review. *Environmental Earth Science 69 (5),* 1685-1698. DOI: 10.1007/s12665-012-2004-5
15. Myśków W., Zięba S. (1981).The influence of long term fertilization on the biological activity and organic substances of soil. *Polish J. Soil Sci. 14(2),* 141 – 151.
16. Schnitzer M., Shuppli P. (1989). Method for sequential extraction of organic matter from soils and soil fractions. *Soil. Sci. Am. J. 53,* 1418–1424.
17. Kucharik C.J., Brye K.R., Norman J.M., Foley J.A., Gower S.T., Bundy L.G. (2001). Measurements and modeling of carbon and nitrogen cycling in agroecosystems of southern Wisconsin: potential for SOC sequestration during the next 50 years. *Ecosystems 4,* 237–258. DOI: 10.1007/s10021-001-0007-2
18. Anderson J. D., Ingram L. J., Stahl P. D. (2008). Influence of reclamation management practices on microbial biomass carbon and soil organic carbon accumulation in semiarid mined lands of Wyoming. *Applied Soil Ecology, 40(2),* 387-397. DOI:10.1016/j.apsoil.2008.06.008

19. Gunina A., Ryzhova I., Dorodnikov M., Kuzyakov Y. (2015). Effect of plant communities on aggregate composition and organic matter stabilisation in young soils. *Plant and Soil, 387(1-2),* 265-275. DOI:10.1007/s11104-014-2299-y
20. Liu X, Herbert S.J., Hashemi A., Zhang X, Ding G. (2006). Effects of agricultural management on soil organic matter and carbon transformation – a review. *Plant Soil Environ. 52,* (12), 531–543.
21. Sheoran V., Sheoran A. S., Poonia, P. (2010). Soil reclamation of abandoned mine land by revegetation: a review. *International Journal of Soil, Sediment and Water, 3(2),* 13.
22. Chaudhuri S., McDonald,L. M., Skousen,J., &Pena-Yewtukhiw,E. M. (2015). Soil organic carbon molecular properties: effects of time since reclamation in a minesoil chronosequence. *Land Degradation & Development, 26(3),* 237-248. DOI: 10.1002/ldr.2202
23. Haynes R.J. (2005). Labile organic matter fractions as central components of the quality of agricultural soils: an overview. *Adv. Agron. 85*,221-268. DOI:10.1016/S0065-2113(04)85005-3
24. Janzen H.H., Campbell C.A., Ellert B.H., Bremer E. (1997). Soil organic matter dynamics and their relationship to soil quality. In: Gregorich E, Carter MR, editors. Soil quality for crop production and ecosystem health. *Dev. in Soil Sci. 25.* Amsterdam: Elsevier, 277-292.
25. Xu X., Sherry R.A., Niu S., Zhou J., Luo Y. (2012). Long-term experimental warming decreased labile soil organic carbon in a tallgrass prairie. *Plant Soil 361,* 1-2, 307-315. DOI: 10.1007s11104-012-1265-9
26. Cheng L., Leavitt S.W., Kimball B.A., Pinter Jr P.J., Ottman M.J., Matthias A., Wall G.W., Brooks T., Williams D.G., Thomposon T.L. (2007). Dynamics of labile and recalcitrant soil carbon pools in a sorghum free-air CO_2 enrichment (FACE) agroecosystem. *Soil Biol Biochem. 39,* 9, 2250-2263. DOI:10.1016/j.soilbio.2007.03.031
27. Żukowska G., Flis-Bujak M., Baran S. (1999). Zmiany zawartości labilnych frakcji substancji organicznej w glebie lekkiej użyźnionej osadami ściekowymi o różnym stopniu przetworzenia. *Fol. Univ. Agric. Stetin. 200, Agricultura (77),* 429-436.
28. Stevenson F.J. (1994). *Humus geochemistry: Genesis, Composition. Reactions.* New York: Willey J. & Sons.
29. Ouni Y., Ghnaya T., Montemurro F., Abdelly C., Lakhdar A. (2014). The role of humic substances in mitigating the harmful effects of soil salinity and improve plant productivity. *International Journal of Plant Production, 8(3),* 353-374. 1735-8043 (Online) www.ijpp.info

Rekultywacja składowisk odpadów wiertniczych

Streszczenie

W pracy przestawiono wyniki badań właściwości fizykochemicznych materiałów glebopodobnych utworzonych przez zmieszanie w różnych konfiguracjach i proporcjach gleby piaszczystej, odpadów wydobywczych (zwierciny wydzielone ze zużytej płuczki wiertniczej i przywęglowa skała płonna) oraz osadów ściekowych z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych w Lublinie i oczyszczalni ścieków przemysłowych w Zakładach Azotowych Puławy. Celem badań było opracowanie sposobu tworzenia biologicznie czynnej pokrywy rekultywacyjnej na składowiskach odpadów wiertniczych. Badania prowadzono w testach wazonowych, z wykorzystaniem gryki (*Fagopyrum esulentum Moench)* i gorczycy (*Sinapis alba*). Jako mieszanki referencyjne zastosowano samą glebę, glebę z dodatkiem nawozów NPK i glebę zmieszaną z obornikiem. Analizowano zmiany zawartości C_{org} i $N_{og,}$, zawartości frakcji labilnych związków organicznych oraz składu frakcyjnego próchnicy w mieszaninach w trakcie eksperymentu. Stwierdzono, że wprowadzenie osadów ściekowych wpłynęło istotnie na zawartość C_{org} i N_{og} w mieszaninach. Największą zawartością tych pierwiastków charakteryzowało się podłoże złożone w równych proporcjach wagowych z komponentu mineralnego, który stanowiły odpady wiertnicze oraz komponentu organicznego, który stanowiła mieszanina osadów ściekowych z Lublina i Puław, utworzona w stosunku wagowym 1:1 w odniesieniu do suchej masy. Optymalny udział labilnych związków węgla, pokrywający zapotrzebowanie mikroorganizmów na energię i ograniczający straty węgla organicznego stwierdzono w materiale glebopodobnym utworzonym w wariancie z dodatkiem osadu w dawkach 100 i 200 $Mg \cdot ha^{-1}$. Dodatek komponentu organicznego wpłynął na skład frakcyjny próchnicy glebowej, co przejawiło się zmniejszeniem udziału związków węgla ulegających ekstrakcji oraz zwiększeniem udziału humin w związkach próchnicznych. Najlepszą jakością próchnicy charakteryzowało się podłoże złożone z odpady wiertniczych oraz komponentu organicznego, zmieszanych w proporcji wagowej 1:1.

Słowa kluczowe: odpady wiertnicze, składowiska, materiał glebopodobny, rekultywacja
Keywords: drill cuttings, landfill, soil-like materials, reclamation

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 1007–1017

Energy production from biomass in a trigeneration system

Nadzeya Viktarovich[1], Aneta Czechowska-Kosacka[2]
[1]Electrical Engineering and Computer Science Faculty, Lublin University of Technology
[2]Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

1. Introduction

Negative phenomena caused by combustion can be overcome by sensible energy management which takes into account economic, social, as well as environmental needs (Cholewa & Pawlowski, 2009; Udo & Pawlowski, 2010; Pawlowski, 2009, Pawlowski, 2013). Examples of such friendly technology are already numerous. At present, the wind (Jarzyna et al., 2014, Jarzyna, 2011) and photovoltaic (Niechaj, 2008) power industries develop dynamically. Their widespread application in smart grid structures enables constant advances in the technology of power electronics and smart metering (Zielinski et al., 2015a; Zielinski et al, 2015b). In addition to these technologies, there are other interesting and innovative solutions which utilize biomass (Huang et al. 2011; Stepniewski & Pawlowska, 1996; Pawlowska & Siepak, 2006; Staszewska & Pawlowska, 2011; Montusiewicz et al., 2008). Biomass can be used in various modern technologies, ensuring high efficiency and low emissions of harmful gases.

Most of the current problems involving energy shortages are due to the lack of its efficient and prudent usage. Power network failures in the summer months which in recent years have occurred in both the rich United States and developing India are a clear result of this. These failures occurred largely due to an overload of the energy system caused by

a large number of air conditioners working simultaneously. Energy consumption for cooling can, however, be limited. This is facilitated by the development of new technologies, which is referred to as trigeneration. The application of these technologies reduces the number of necessary changes and lightens the burden on the power system.

The article presents the concept of associating biomass fuel energy with trigeneration. It explains important aspects of trigeneration and the technology of obtaining energy from biomass. Attention has been paid to the effect of energy saving, environmental protection and an extremely important social aspect related to the creation of new jobs.

The final result of the work is showing the benefits of using the trigeneration system instead of separate production of heat, cooling and electricity. The study highlights the positive impact of these technologies on the development of local labour markets, which are conducive to building deeper relationships and the growth of the social wealth of the society.

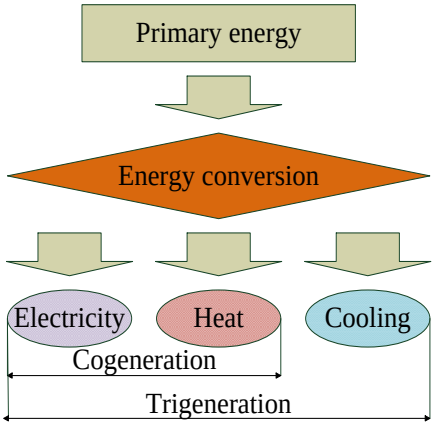
2. The concept of trigeneration

Trigeneration is a simultaneous or alternating production of three products of different classes of power from a single primary energy source. These products comprise electricity, as well as heat with high-temperature generation and low-temperature production of cooling. Such systems are defined as Combined Cooling, Heat and Power (CCHP) (Wu & Wang, 2006).

The interest in the technology is growing. This is because the efficiency of the trigeneration is much higher in comparison to the individual production of each of these forms of energy. It is also higher than the efficiency of co-generative technologies, i.e. combined production of electricity and heat.

The higher efficiency of combined energy production systems results from the fact that the heat in the electric power systems considered is a byproduct and used for heating the thermal energy carriers in CHP units (Filipek & Jarzyna, 2012). On the other hand, in CCHP systems it is managed both in thermal processes and for the production of cold. This limits the number of energy transformations, thereby improving the overall energy efficiency of the process.

The main benefit associated with trigeneration constitutes primary energy savings, which can even approximate 60% (Chicco & Mancarella, 2006a). In trigeneration systems producing the same amount of cooling requires less fuel than in separate generation system. The trigeneration process is schematically shown in Figure 1.



Rys. 1. Skojarzona produkcja energii elektrycznej, ciepła i chłodu
Fig. 1. Combined production of electricity, heat and cooling

The ability to flexibly manage the trigeneration processes and adapt production to the needs of the recipient is an important feature. For example, utilizing trigeneration is justified when the heat recovered outside the heating season is used to for air conditioning. For this reason, it is important to simultaneously determine the need for all types of energy. Production of cold should have a distributed nature. It can be localised in farming-and-food industry plants, office and hotel centres, hospitals and spas, as well as residential buildings (Atănăsoae, 2012; Cardona & Piacentino, 2003; Huang et al., 2011). Although the fragmented structure is a certain inconvenience, it can yield positive results due to the certain environmental and social aspects. They are discussed in the final chapters of the article.

2.1. Examples of technical solutions in trigeneration

Total or partial replacement of conventional fuels with renewable sources of energy in trigeneration systems could bring additional savings and environmental benefits.

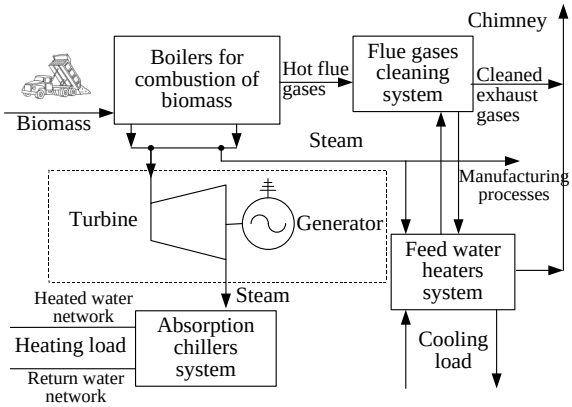
Considering the renewable energy market, employing technical solutions on a small and medium scale is the most rational approach. Depending on the logistical capabilities of biomass transport, the largest systems reach the capacity of approx. 2 MW. The least economically justified units reach 35-75 kW power (Obernberger & Thek, 2008). Especially in Poland, the idea of building small and medium-sized installations is justified by the general availability of biomass. Trigeneration power stations should be localised in areas abundant with biomass and with demand for electricity, heat and cold. In order to make an optimal decision regarding the construction of a trigeneration installation, the analysis of key technological and energy issues is required.

In this case, a thorough selection of energy consumers – who would ideally also be fuel suppliers – is needed. An example includes carpenters who use electricity to power appliances and lighting, and heating and cooling for technological purposes, at the same time producing sawdust, shavings and other wood waste from wood processing which can be used as fuel. This shows that trigeneration systems powered by biomass may become an alternative technology for companies with a simultaneous demand for electricity, heat and cold, in order to maximise savings of energy resources.

In this paper we analyse two possible technical solutions for trigeneration systems using biomass as fuel:

1) *The combustion of biomass in trigeneration.*

Figure 2 shows a schematic biomass trigeneration system that can be used by a wood processing company. In this case, the fuel consists of waste generated during wood processing: sawdust, wood flour, wood wool and chips and other waste. Biomass is fed to the combustion chamber. During the combustion of fuel in a heat exchanger, water is heated to a high temperature resulting in steam, which is then expanded in a turbine coupled to an electric generator. The water vapour condenses and the condensate is fed back to the boiler.



Rys. 2. Przykładowy schemat spalania biomasy w układzie trójgeneracji
Fig. 2. Exemplary diagram showing the biomass combustion in a trigeneration system

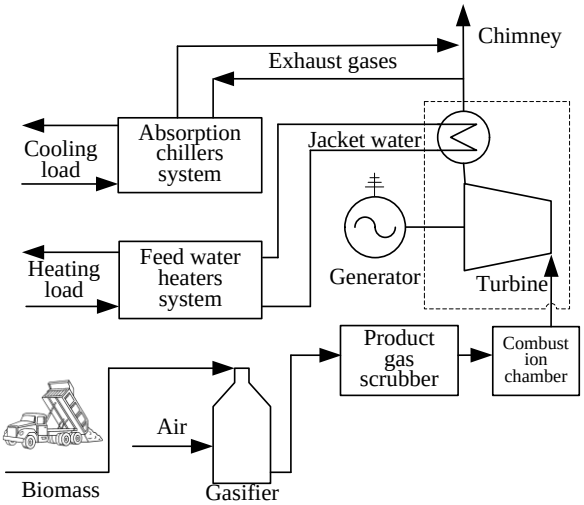
Electricity produced in this process, is consumed on site to power appliances and lighting, and the unused surplus is fed back into the grid. In turn, the steam is used for production equipment in industrial processes, and the hot water system supplies heat via heat exchangers for central heating and hot water. Absorption refrigerators used to generate cold for technological purposes are powered by steam and fumes.

2) *Gasification of biomass in a trigeneration system.*

Figure 3 shows a scheme of the gasification of biomass in a trigeneration system. Such a system can be used in enterprises where there is simultaneous demand for electricity, heating and cooling.

Biomass in a gas reactor is gasified in the presence of air. The generated synthesis gas is then passed through an integrated cleaning system and gets into the combustion chamber as fuel. The resulting exhaust gases drive the turbine coupled with an electric generator. The waste heat discharged from the water jacket system, as well as the heat coming from the flue gas, is consumed for heating and air conditioning.

Similar technical solutions have been applied in practice (Huang et al., 2011; Maraver et al., 2013), and during many years of work they have demonstrated a high overall yield of a trigeneration system as well as proved their socio-economic and ecological benefits.



Rys. 3 Przykładowy schemat zgazowania biomasy w układzie trójgeneracji
Fig. 3. Exemplary diagram showing the gasification of biomass in a trigeneration system

The gasification process causes fewer operational problems and can be used in small energy production systems localised, for instance, in the countryside. If biomass is available in sufficient quantity, without the use of precious wood and threatening forests, the gasification process can be employed in the production of all types of energy in rural areas, where it can be applied to power irrigation pumps and machines used in food production.

2.2. Energy efficiency of trigeneration systems

One of the possibilities of demonstrating how primary energy contained in the fuel is used, is energy efficiency. Energy efficiency is the reduction of primary energy consumption, which can be achieved by changing the final consumption of energy by means of technological or economic modifications, providing the same level of comfort and services.

The most commonly used indicators for analysing the trigeneration system include:

- Energy Utilisation Factor (*EUF*)(Chicco & Mancarella, 2006b);
- Trigeneration Primary Energy Saving (*TPES*)(Atănăsoae, 2012);
- Power to Heat Ratio (*PHR*), (Atănăsoae, 2012).

The above-defined indicators form the basis for an analysis of energy efficiency and primary energy savings.

By using these ratios one can compare the energy efficiency of energy production in trigeneration systems during various processes of biomass incineration. The values of energy efficiency indicators for these two processes are shown in Table 1.

Tab. 1. Porównanie efektywności energetycznej spalania i zgazowania
Tab. 1. Comparison of energy efficiency of combustion and gasification.

Process	Combustion of biomass	Gasification of biomass
Energy Recovery	12380 kJ/kg	5835 kJ/Nm3
Consumption of biofuels for energy production	56,8 kgpu/GJ	42,6 kgpu/GJ
PHR	0,6-0,7; (η_{el}>38%)	0,5-0,7; (η_{el}>30%)
EUF	65%	50-60 %

On the basis of the data on the calorific values of different types of biomass given in the literature (Maj, 2015; Stolarski et al., 2013b) it is possible to determine the energy recovery in combustion and gasification. As can be seen from Table 1, the calorific value produced during the gasification of the synthesis gas is at times similar to the lower calorific value of biomass. In addition, the gasification process significantly affects the reduction of the amount of fuel required to produce a unit of energy. Therefore, combustion and gasification offer similar conversion of biomass into usable energy.

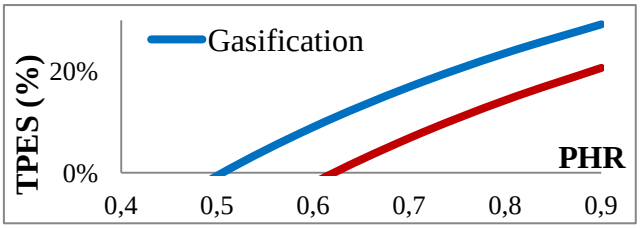


Fig. 4. Trigeneration primary energy saving depending on Power to Heat Ratio
Rys. 4. Oszczędność energii pierwotnej w systemie trójgeneracji w zależności energii do ciepła

Using the *TPES* index allows to determine primary energy savings depending on the *PHR* ratio of electricity to heat. As seen in Figure 4, trigeneration systems may be advantageous if the power to heat ratio is in the range of 0.5-0.75. Accordingly, the trigeneration systems in which the production of electricity, heat and cold involves the combustion process can be advantageous when the *PHR* is higher than 0.6. Thus, it follows that the energy efficiency for electricity generation in partial trigeneration must be greater than 38%. For trigeneration systems using gasification the system starts being effective at *PHR* greater than 0.5, i.e. when the partial energy efficiency for electricity generation in trigeneration is more than 30%.

It is believed that the selection of appropriate parameters of electrical, heating and cooling load in combined production has an impact on energy efficiency. If the partial energy efficiency of the production of electricity is low, trigeneration may not exhibit effectiveness when compared to the separate production system. Furthermore, this analysis might help to optimise the combined production of energy. A properly selected power to heat ratio (*PHR*), depending on demand, may become a useful tool for optimising trigeneration processes, and allow to achieve the best energy efficiency of a trigeneration system in selected working conditions.

3. Summary

Trigeneration technologies based on biomass combustion and gasification offer a huge potential for reducing CO_2 emissions, since they are based on renewable energy sources. The advantages of such a system are, above all, saving primary energy, using excess energy and waste heat, reducing energy losses, reducing emissions and increasing efficiency of the entire energy system. From an energy-saving point of view, the overall annual primary energy utilisation rate EUF (amount of chemical energy of fuel actually converted to useful energy) in trigeneration should not be less than 60%, and should preferably exceed 80%.

Typical areas of application of trigeneration power plants using biomass are wood-processing industry, local energy systems, as well as a variety of industries with a high demand for heat and cold. Due to the relatively low energy density of biofuels, CCHP technologies using biomass should mainly be used in decentralised systems. An advantage of such systems, situated as close to the receiver as possible, is that the transmission losses are ignored.

The use of biomass as an energy source can reduce the consumption of fossil fuels while providing environmental benefits. In addition, the combination of these technologies can bring additional profits in the form of cost-effective use of local fuels.

Proper segregation and maximum utilisation of the huge energy resource in the form of waste biomass creates the potential for an effective waste management system, combined with the production of electricity, heat and cold.

Efficient use of natural resources, accompanied by a simultaneous production of electricity, heat and cold, is justified if it provides a more effective use of primary energy, in comparison to the conventional systems of energy production in the selection of appropriate parameters of electricity, heating and cooling load.

Literature

1. Atănăsoae P. (2012). The Technical and Economic Analysis of the Trigeneration Plants. *International Conf. and Exposition on Electrical and Power Engineering* (EPE 2012)., 25-27 October, Iasi, Romania.
2. Cardona E., PiacentinoA. (2003). A methodology for sizing a trigeneration plant in mediterranena areas.*App. Thermal Engineering*, v.23, 1665-1680.
3. Chicco G., Mancarella P. (2006a). Enhanced Energy Saving Performance in Composite Trigeneration System, Profitable Alternatives in a Competitive Market, *IEEE Transactions On Energy Conversion*, vol. 21, no1.
4. Chicco G., Mancarella P. (2006b). From cogeneration to trigeneration, Profitable alternatives in a competitive market. *IEEE Transaction on Energy Conversion*, vol. 21, pp. 265-272.
5. Cholewa T., Pawlowski A. (2009). Sustainable use of energy in the communal sector.*RocznikOchronaŚrodowiska*, v.11, part 2, 1165-1177.
6. Filipek P. Z.; Jarzyna W. (2012). Financial evaluation of heat and electrical energy cogeneration in Polish household, *Conf. on Environmental Engineering, Lublin, Poland*, Date: SEP 03-05, 2012 Environmental Engineering IV Edited by: Pawlowski A, Dudzinska M.R., Pawlowski L, pp.495-498.
7. Huang Y., Wang Y.D., Rezvani S., Mcilveen-Wright D.R., Andeson M., Hewitt N.J. (2011). Biomass fueledtrigeneration system in selected buildings, in: *Energy Conversion and Management*, no 52, 2448-2454.
8. Jarzyna W., Pawlowski A., ViktarovichN. (2014). Technological development of wind energy and compliance with the requirements for sustainable

development, in: *ProblemyEokrozwoju/Problems of Sustainable Development*, vol. 9, Issue 1, pp.167-177.

9. Jarzyna W. (2011). Terms of the turbine and generator choice of wind power stations, in: *RynekEnergii*, Issue4, pp.102-106.
10. Maj G. (2015). Diversification and Environmental Impact Assessment of Plant Biomass Energy Use, in: *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 24, Issue 5, pp. 2055-2061.
11. Malatak J., Kic P., Skanderova K. (2015). Energetic use of solid products of pyrolysis technology, in: *Agricultural Engineering International*: CIGR Journal, Special Issue, pp. 208-217.
12. Maraver D., Sin A., Royo J., Sebastián F. (2013). Assessment of CCHP systems based on biomass combustion for small-scale applications through a review of the technology and analysis of energy efficiency parameters, in: *Applied Energy*, vol. 102, pp. 1303–1313.
13. Montusiewicz A., Lebiocka M., Pawlowska M. (2008). Characterization of the biomethanization process in selected waste mixtures, in: *Arch. of Environmental Protection*, v. 34, issue 3, pp. 49-61.
14. Niechaj M. (2008). The Operation of Power Electronic Converters in Photovoltaic Drive Systems, IEEE Conference: *13th International Power Electronics and Motion Control Conference* EPE PEMC, Poland, Date: SEP 01-03, 2008, pp. 1890-1895.
15. Obernberger I., Thek G. (2008). Combustion and gasification of solid biomass for heat and power production in Europe State-Of-The-Art and relevant future developments, *The 8th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers*, Portugal, April 2008.
16. Pawlowska M., Siepak J. (2006). Enhancement of methanogenesis at a municipal landfill site by addition of sewage sludge, *Conference on Pathway of Pollutants and Mitigation Strategies for Their Impact on the Ecosystems*, Location: Kazimierz Dolny, Poland, Sep. 4-7, 2005.
17. Pawlowski A. (2009). Sustainable energy as a sine qua non condition for the achievement of sustainable development. *Problemy Ekorozowju/Problems of Sustainable Development*, vol. 4, issue 2, pp. 9-12.
18. Pawlowski A. (2013) Sustainable Development and Globalization.*ProblemyEkorozowju/Problems of Sustainable Development*, v.8, issue 2, pp. 5-16.
19. Staszewska E., Pawłowska M. (2011). Characteristic of Emissions from municipal waste landfills, in: *Environment Protection Engineering*, vol. 37, Issue 4, pp. 119-130.
20. Stepniewski W., Pawlowska M. (1996). A possibility to reduce methane emission from landfills by its oxidation in the soil cover, Chemistry for the

protection of the Environment 2 in: *Environmental Science Research*, vol. 51, pp. 75-92.
21. Stolarski M.J., Krzyzaniak M., Waliszewska B., Szczukowski S., Tworkowski J., Zborowska M. (2013b). Lignocellulosic biomass derived from agricultural land as industrial and energy feedstock. *Prace Naukowe, Drewno. Pr. Nauk. Donies. Komunik. vol. 56*, nr 189.
22. Udo V., Pawlowski A. (2010). Human Progress Toward Equitable Sustainable Development: A Philosophical Exploration. *Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development*, v.5, issue 1, pp. 23-44.
23. Wu D.W., Wang R.Z. (2006). Combined cooling, heating and power: A review.*Progress in Energy and Combustion Science*, v. 32, 5-6, 459-495.
24. Zielinski D., Lipnicki P., Jarzyna W. (2015a). Synchronization of voltage frequency converters with the grid in the presence of notching, *Compel-The International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering*, Vol. 34, Issue 3, pp. 657-673.
25. Zielinski D., Lipnicki P., Jarzyna W. (2015b). The impact of converter's synchronization during FRT voltage recovery in 2015, Kielce, Poland, pp.1-6.two-phase short circuits, *IEEE Conference on Selected Problems of Electrical Engineering and Electronics*, 17-19 September.

Produkcja energii z biomasy w systemie trójgeneracyjnym

Streszczenie

Wytwarzanie w oddzielnych procesach energii elektrycznej, ciepła i chłodu to duża niegospodarność energetyczna. Zdecydowanie efektywniej i lepiej dla środowiska jest produkować te wszystkie trzy formy energii w jednym procesie technologicznym, w procesie trójgeneracji. Takie działanie umożliwia elastyczne zarządzanie parytetami energii w zależności od aktualnych potrzeb. W skojarzeniu z biomasą jako źródłem energii pierwotnej, daje wzmocnienie korzyści ekonomicznych, środowiskowych i społecznych. Artykuł wyjaśnia tę nowoczesną ideę wskazując, że taka droga rozwoju może stanowić ważny etap w budowie inteligentnych systemów energetycznych, ochronie środowiska i wzmocnieniu więzi społecznych.

Słowa kluczowe: trójgeneracja, CCHP, zarządzanie energią, biomasa, zgazowanie, spalanie, integracja lokalnych społeczeństw, rozproszona trójgeneracja, inteligentne systemy
Keywords: trigeneration, CCHP, energy management, biomass, gasification, combustion, integration of local communities, distributed trigeneration, smart energy systems

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 1018–1024

Method for removal of CO_2 from landfill gas

Justyna Kujawska, Wojciech Cel
Faculty of Environmental Engineering,
Lublin University of Technology

1. Introduction

One of the most important issues of the present world are climatic changes caused by the emissions of greenhouse gases, which include: carbon dioxide (65%), methane (16%), nitrous oxides (6%), fluorinated gases (2%) carbon dioxide, fluorinated gases (2%).

Carbon dioxide is emitted from industrial processes (54%) and from land use changes (11%). (EPA 2006 and 2014, Bogner et. Al. 1997, Patyńska 2014, Carana 2015).

Total emission of green house is continuously growing (see Table 1).

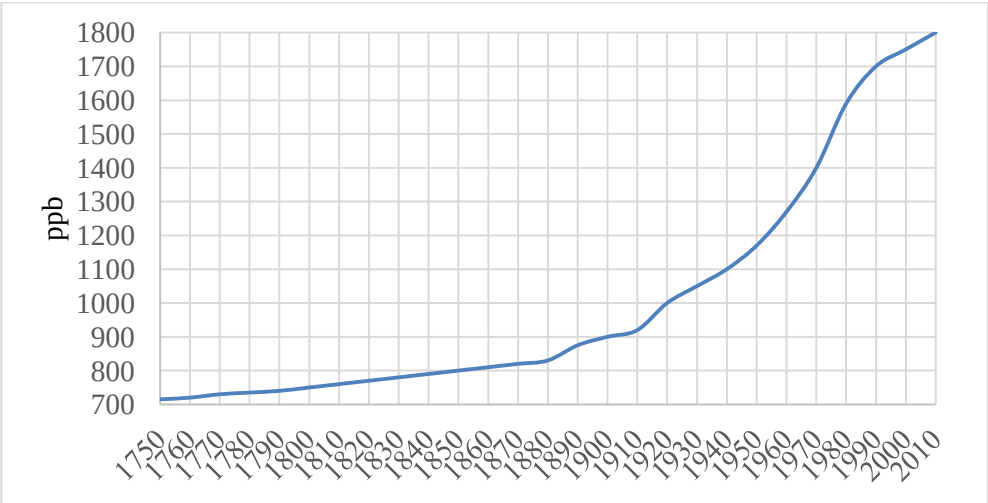
Tabela 1. Całkowita emisja gazów cieplarnianych w latach1990-2020 (IPCC – 2014)
Table 1. Total emission of greenhouse gases over period of 1990-2020 (IPCC – 2014)

Year	1990	1995	2000	2005	2010	2015	2020
Total GHG emissions as equilivalent of CO_2 $TgCO_2$/year	1120	1205	1250	1345	1460	1585	1740

The biggest emitters of CO_2 in 2015 are: China (28,03%), USA (15,9%), EU (10%), India (5,81%), Russian Federation (4,79%) and Ja-

pan (3,84%) (Boden et al. 2011). Poland contribution to global CO_2 emission is about 1% (www. Statistics/271748/the-largest-emitters-of-CO_2).

Apart from CO_2, the second important greenhouse gas is methane. Its share in greenhouse effect accounts for 16% and its concentration is rapidly growing – see Figure 1 (Report 2016, Staszewska and Pawłowska 2011, Weitz et al. 2008) .



Rys. 1. Stężenie metanu w atmosferze w latach 1750-2010 (EPA 2014)
Fig. 1. Methane concentration in atmosphere over period of 1750-2010 (EPA 2014)

Methane is jest emitted to the atmosphere from:
- wetlands 217 Tg/year,
- ruminates, rice landfills and wastes 200 Tg/year,
- fossil fuels and biomass burning: 131 Tg/year,
- hydrates and permafrost: 100 Tg/year,
- other natural sources (geological, lakes, wildfires, termites etc.): 123 Tg/year (Carana 2015).

In Poland, coal mines constitute the greatest emitter of methane (Patyńska 2014). The second emitter is waste management. Methane is generated by methanogens in landfills. Mitigation of methane emission

from that source is closely related to municipal waste management which is major part of environmental engineering (Staszewska and Pawłowska 2011, Bingmer and Cruzen 1987, Biszek et. al. 2006, Bogner et. al. 2008 and Matthews 2003).

Most of municipal wastes are deposited on landfills, and their quantity is constantly growing. Depositing waste negatively impacts the environment. Firstly, it degrades the surface of Earth by preventing large areas of land from being used. Landfills are a nuisance for the environment due to the emission of odours. Practically speaking, landfills impact the surrounding environment in numerous ways. Highly polluted leachates contaminate surface waters. Emissions of malodorous compounds to air constitute an even greater nuisance (Staszewska and Pawłowska 2011, Biszek et al. 2006, Ahmed et. al. 2010, Czepiel et. al. 1996, Methews and Themelis 2007, Montusiewicz et. al. 2008, Stępniewski and Pawłowska 1996, Zdeb and Pawłowska 2009).

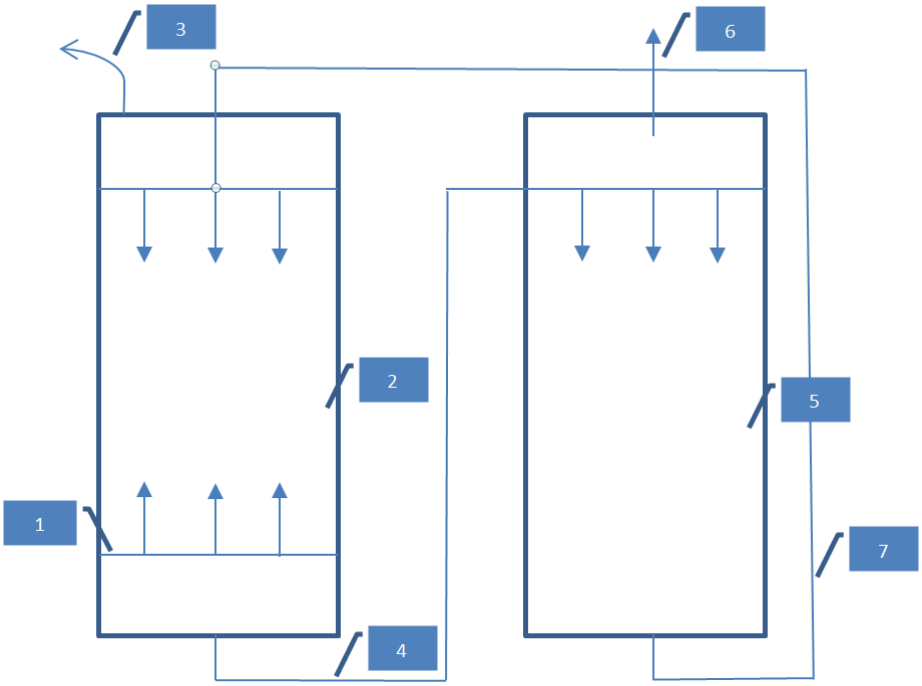
The most sustainable mitigation of methane emission from landfill is its recovery for utilization as energy resource. (Ahmedetal et. Al. 2010, Bogner et. al. 1997, IPCC 2014)

However, the landfill gas contains up to 50% of CO_2 which negatively affect it quality as energy sources. Therefore, removal of CO_2 from landfill gases may significantly improve the parameters of biogas recovered, and in such way would allow follow concept of sustainable development (Pawłowski 2009, 2013, Udo and Pawłowski 2010).

2. The concept of the process

The proposed method takes advantage of high solubility of CO_2 in water. The flowsheet of the process is presented in Figure 2.

A mixture of methane and carbon dioxide (1:1) was used in the studies. The mixture of gases was pumped under the pressure of 2 atm through the pipe 1 to the absorbing column 2. Gas enriched with methane was received with pipe 3 with a built-in outflow regulator. Water with absorbed CO_2 was received with pipe 4 including a built-in pump with regulated flow and transmitted to desorption column 5.



Rys. 2. Schemat procesu usuwania CO_2 z gazu składowiskowego
Fig. 2. Flowsheet of the process for CO_2 removal from landfill gas

A mixture of methane and carbon dioxide (1:1) was used in the studies. The mixture of gases was pumped under the pressure of 2 atm through the pipe 1 to the absorbing column 2. Gas enriched with methane was received with pipe 3 with a built-in outflow regulator. Water with absorbed CO_2 was received with pipe 4 including a built-in pump with regulated flow and transmitted to desorption column 5.

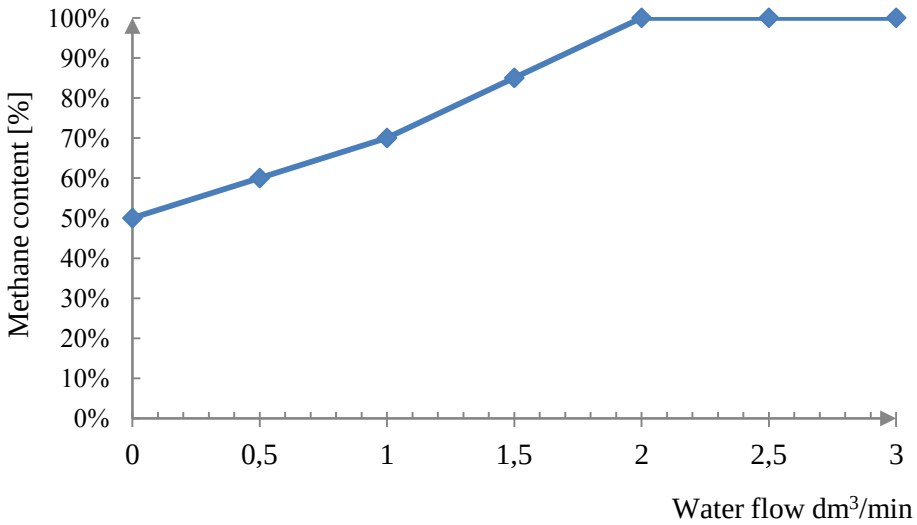
Carbon dioxide flowed out freely from the desorption column 5 to the atmosphere through pipe 6. After the removal of carbon dioxide, water was pumped back to the absorption column 2 through the pipe 7. The flow rates of pumps built-in on pipes 4 and 7 were the same.

Preliminary studies were conducted with the use of a mixture of CH_4 and CO_2 mixed in 1:1 volume ratio.

The gas mixture was pumped with the flow rate of 1 dm^3/min to the absorption column having the diameter of 6 cm and height of 200 cm.

Water flowed through the absorption column with the rate ranging from 1 to 10 dm^3/min. The methane content was determined in the enriched gas.

Initial results were presented in Figure 3. An increasing flow rate of water, up to 2 dm^3/min causes, the increase of methane concentration in the enriched gas. Total removal of CO_2 occurred with the flow rate of above 2 dm^3/min.



Rys. 3. Wpływ przepływu wody na stężenie metanu w oczyszczonym gazie składowiskowym
Fig 3. Effect of water flow on methane concentration in treated landfill gas

According to the above-mentioned observations, it seems that the total removal of CO_2 from landfill gas is possible with the water flow rate approximately twice as high as the rate of gas pumping at pressure 2 atm. Taking into account the increase of carbon dioxide solubility, it should be expected that the relation of water flow rate through the absorbing column to the rate of gas pumping will decrease as the pressure grows.

Literatura

1. Ahmed S.I., Johar A., Hashim H., Mat R., Lim S. J., Ngad N., Ali A. (2010). Optimal landfill gas utilization for renewable energy production, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34 (1), 289-296

2. Bogner J., Meadows M., Czepiel P. (1997). Fluxes of methane between landfills and atmosphere: natural and engineered controls, *Soil Use and Management*, 13, 268-277
3. Cole C.V. et al. (1997). Global estimates of potential mitigation of greenhouse gas emissions by agriculture, *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 49(1), 221-228
4. Carana S. (2015). Methane levels Early 2015.
5. Czepiel P., Mosher B., Crill P.M., Harries R.C. (1996). Quantifying the effect of oxidation on landfill methane emissions, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 101(D11), doi 10.1029/96JD00222.
6. EPA (2006) Global Anthropogenic Emissions of Non-CO_2 Greenhouse Gases: 1990-2020 (EPA Report 430-R-06-003), www.epa.gov/climate change/economics/-international.html
7. EPA (2014). *Climate change indicators in the United States: Global greenhouse emissions*. www.epa.gov/climatechange/indicators
8. Report (2016). Greenhouse gas emission statistics, www.ec.europa.eu/eurostat/-statistics-explained.index.php/greenhouse
9. IPCC (2014). Climate change 2014: Mitigation of climate change Working Group III contribution to the IPCC Fifth Assessment Report. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press. www. Ipcc.ch/report/ar5/wg3
10. Matthews E., Themelis N.J. (2007). Potential for reducing global methane emissions from landfills, Proceedings Sardinia 2007, 11th International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy, 1–5 October 2007, 2000-2030.
11. Montusiewicz A., Lebiocka M., Pawłowska M. (2008). Characterization of the biomethanization proces in selected waste mixtures, *Archives of Environmental Protection*, 34 (3), 49-61
12. Patyńska R. (2014). Methodology of estimation of methane emissions from coal mines in Poland, *Studia Geotechnica et Mechanica*, 34 (1), doi 10.2478/sgem-2014-0011
13. Pawłowska M., et. al. (2008). Variability of the non-methane volatile organic compounds (NMVOC) composition in biogas from sorted and unsorted landfill material, *Archives of Environmental Protection*, 34 (3), 287-298
14. Pawłowska M., Siepak J. (2006). Enhancement of methanogensis oat municipal landfill site by addition of sewage sludge, *Environmental Protection Engineering*, 29 (4), 673-679.
15. Pawłowski A. (2009). Theoretical aspects of sustainable development concept, *Rocznik Ochrona Środowiska*, 11(2), 985-994

16. Pawłowski A. (2013). Sustainable development and globalization, *Problemy Ekorozwoju/Problems of Sustainable Development*, 8 (2), 5-16.
17. Staszewska E., Pawłowska M. (2011). Characteristics of emissions from municipal waste landfills, *Environmental Protection Engineering*, 37 (4), 119-130
18. Stępniewski W., Pawłowska M., (1996). A possibility to reduce methane emission from landfills by its oxidation in the soil cover, *Chemistry for the Protection of the Environment 2, Book Series: Environmental Science Research*, 51, 76-92
19. Udo V., Pawłowski A. (2010). Human progress towards equitable sustainable development: A philosophical exploration, *Problemy Ekorozwoju/ Problems of Sustainable Development*, 5 (2), 23-44.
20. Weitz M., Coburn J.B., Salinas E. (2008). Estimating national landfill methane emissions: an application of the 2006 Intergovernmental panel on climate change waste model in Panama, *Journal Air Waste Management Association*, 58 (5), 636-40.
21. Zdeb M., Pawłowska M. (2009). Influence of temperature on microbial removal of hydrogen sulphide from biogas, *Rocznik Ochrona Środowiska*, 11(2), 1235-1243

Sposób usuwania CO_2 z gazu składowiskowego

Streszczenie

Scharakteryzowano globalną emisję metanu na tle emisji wszystkich gazów cieplarnianych. Najbardziej zrównoważonym sposobem ograniczenia emisji metanu z wysypisk jest jego wykorzystanie do celów energetycznych. W celu zwiększenia ciepła spalania gazu wysypiskowego zaproponowano wymywanie ditlenku węgla z gazu składowiskowego za pomocą wody. Zaproponowany układ składa się z dwóch kolumn: kolumny absorpcyjnej na której absorbowany jest ditlenek węgla i kolumny desorpcyjnej na której odgazowywany jest do atmosfery ditlenek węgla.

Wykazano, że prowadząc sorpcję ditlenku węgla w układzie ciągłym, możliwe jest usunięcie ditlenku węgla z mieszaniny metanu i ditlenku węgla (1:1) przy szybkości przepływu wody przez kolumnę absorpcyjną, pracującą pod ciśnieniem 2 atm, wynoszącą 2 krotną objętość zatłaczanej mieszaniny metanu i ditlenku węgla.

Słowa kluczowe: gaz składowiskowy, emisja metanu
Keywords: landfill gas, methane emission

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 1025–1038

Porównanie efektywności inwestycyjnych wybranych farm PV w Bułgarii

Olaf Gembarzewski, Katarzyna Wróbel
Politechnika Lubelska, Wydział Inżynierii Środowiska

1. Wstęp

Republika Bułgarska leży w południowej Europie nad Morzem Czarnym, w północno-wschodniej części Półwyspu Bałkańskiego. Od północy graniczy z Rumunią, od zachodu z Serbią i Macedonią od południa z Grecją i Turcją. Około 60% powierzchni Bułgarii zajmują tereny wyżynne i górskie, średnie wzniesienie kraju wynosi ok. 470 m n.p.m.

Republika Bułgarska nie posiada znaczących zasobów surowców mineralnych. Największe bogactwo naturalne stanowią pokłady węgla (lignity i węgiel brunatny) szacowane na około 2–3 mld ton (BP 2014, IEA 2012). Węgiel wydobywany jest w dziesięciu zagłębiach, głównie w centralnej i zachodniej części państwa. Obecnie najważniejsze jest Zagłębie Maritza, położone na południe od Starej Zagory, w którym wydobywa się blisko 90% bułgarskiego węgla (około 33 mln ton/rocznie) (Euracoal 2016). Własna produkcja nie zaspakaja jednak krajowych potrzeb i około 30–40% konsumowanego węgla jest sprowadzane z zagranicy. Zasoby pozostałych surowców (IEA 2012), tj. gazu ziemnego (6 mld m^3) i ropa naftowa (2 mln ton) są niewielkie. Rodzima produkcja gazu wystarcza na pokrycie około 10% potrzeb państwa, natomiast ropa jest w całości importowana.

Ze względów bezpieczeństwa, rząd Bułgarii będąc pod presją Brukseli w 2002 roku zgodził się wygasić dwa (o łącznej mocy elektrycznej 880 MW), a na koniec 2006 roku kolejne dwa (także o łącznej mocy 880 MW) z sześciu reaktorów pracujących w Elektrowni Atomowej Kozłoduj na Dunaju. Tytułem rekompensaty kosztów związanych z wygaszeniem reaktorów Unia Europejska przyznała Bułgarii 280 mln euro dotacji. Do tej pory Buł-

garia pokrywała swoimi dostawami 3/4 zapotrzebowania na energię elektryczną krajów południowo–wschodniej Europy.

2. Odnawialne źródła energii

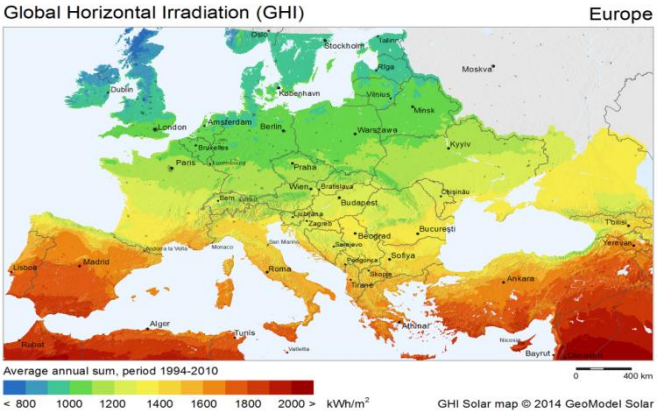
Wzrost gospodarczy i ciągle wzrastające zapotrzebowanie na energię skłania do poszukiwania innych niewyczerpywalnych źródeł energii wykorzystujących w procesie przetwarzania energię wiatru, promieniowania słonecznego, geotermalną, pływów i prądów morskich, energię pozyskiwana z biogazu i biomasy (Czechowska-Kosacka i in., 2015; Czechowska-Kosacka, 2013).

Odnawialne źródła energii znajdują kluczowe miejsce w Strategii Energetycznej Republiki Bułgarskiej. Republika Bułgarii stając się członkiem Unii Europejskiej w 2007 rok zobowiązała się do wypełnienia zobowiązań wynikających z Dyrektywy Parlamentu Europejskiego I Rady 2009/28/WE (Dyrektywy PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY 2009) i przyjęła Krajowy Plan Działania w Zakresie Energetyki Odnawialnej. W świetle przyjętego dokumentu, planuj się że, w 2020 roku energia ze źródeł odnawialnych będzie wynosił odpowiednio w transporcie - 10,8 %, w elektryczności 20,8 %, w ogrzewaniu 23,8%. czyli przekrojowo 16% (Jaworski, Ł. 2011, National Renewable Energy, 2011).

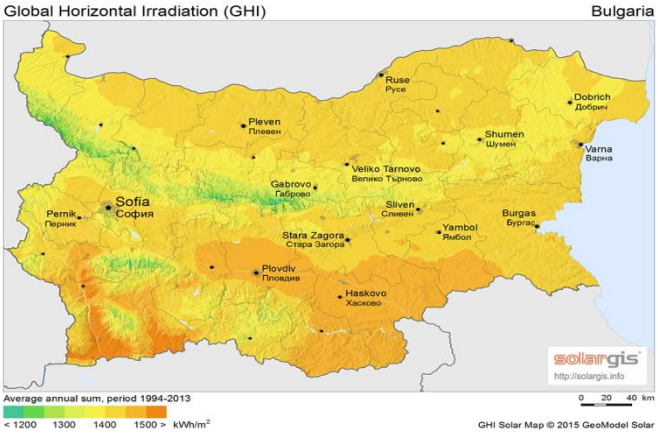
W dniu 20 czerwca 2011 r. ratyfikowano i ogłoszono korzystne prawo dla Odnawialnych Źródeł Energii (OZE), w prowadzając taryfy FIT (tzn. taryfy gwarantowane za odkup energii) (1 - Szymczuk D, i inni, 2012). Szczególnie atrakcyjnym źródłem energii stała się energia promieniowania słonecznego (Olchowik J.M., 2006).

Energia słoneczna może być konwertowana w energię użyteczną na kilka sposobów: na sposób fotochemiczny, fototermiczny czy fotowoltaiczny. Najbardziej uniwersalną i najbardziej wykorzystywaną formą energii użytecznej dla człowieka jest energia elektryczna. Energia elektryczna z promieniowania słonecznego może być uzyskiwana na sposób fotowoltaiczny (Szymczuk D, i inni, 2012, Jarzębski Z.M. 1990). Przetwornikami tej energii są zazwyczaj półprzewodnikowe fotoogniwa, łączone w moduły (Olchowik J.M., i inni 2010, Olchowik J.M., 2011, Holland E, i inni 2011). Moduły fotowoltaiczne najczęściej wytwarzane są w technologii opartej na krzemie. Moduły wytwarzane są w trzech głównych typach: monokrystalicznych, polikrystalicznych i amorficznych (cienkowarstwowych).

Bułgaria jest krajem charakteryzującym się bardzo dobrymi warunkami usłonecznienia w Europie, co czyni go atrakcyjnym dla inwestycji w energetykę słoneczną, co przedstawiono na rys 2 i 3.



Rys. 1 Potencjał energii słonecznej Europy (Solargis 2016)
Fig. 1 Solar energy potential of Europe (Solargis 2016)



Rys. 2 Potencjał energii słonecznej Bułgarii (Solargis 2016))
Fig. 2 Solar energy potential of Bulgaria (Solargis 2016))

Dzięki bardzo dobrym warunkom usłonecznienia, Bułgaria stała się atrakcyjnym krajem dla inwestycji w energetykę słoneczną. Przystępne warunki dla inwestorów w pierwszym okresie funkcjonowania prawa energetycznego sprawiły, że kraj ten wysunął się na czoło państw europejskich w dynamice rozwoju fotowoltaiki.

W niniejszej pracy przeanalizowano efektywność ekonomiczną dla wybranych lokalizacji farm PV.

Po wprowadzeniu prawa o OZE w Bułgarii masowo zaczęły powstawać inwestycje w sektorze fotowoltaicznym (wśród nich farmy fotowoltaiczne ze 100% kapitałem polskim). Farmy PV zostały zlokalizowane na terenie Bułgarii w pięciu miejscowościach:

- MELCOM ENERGY – wieś Krushare, region Sliven
- SUN INVEST 09 – wieś Debelt, region Burgas
- ZARA LEASING – wieś Krushare, region Sliven
- SUHINDOL – wieś Shtit, region Svilengrad
- ALFA SOLAR ENERGY – wieś Mladovo, region Sliven.

Ze względu na różne terminy oddania do użytkowania farm PV, inne moce jednostek wytwórczych, zastosowanie różnych technologii i zróżnicowane lokalizacje, analizie poddano każdą inwestycję oddzielnie. Moce poszczególnych farm wyglądają następująco:

- MELCOM ENERGY: 0,9 MW
- SUN INVEST 09: 1,0 MW
- ZARA LEASING: 1,3 MW
- SUHINDOL: 1,5 MW
- ALFA SOLAR ENERGY: 2,4 MW

Rys.3. Lokalizacja wybranych farm PV w Bułgarii (Debelt, Mladovo, Krushare, Shtit)
Fig. 3 Location of selected PV farms in Bulgaria (Debelt, Mladovo, Krushare, Shtit)

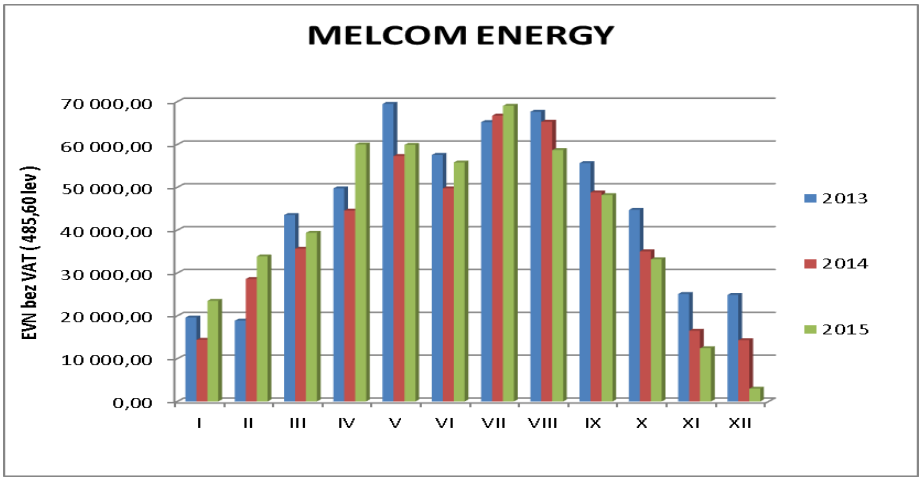
3. Analiza ekonomiczna funkcjonowania farm

Analiza przedstawia przychody, osiągane przez każdą z farm tytułem sprzedaży energii elektrycznej, a także koszty ich działalności.

Przychody zostały ujęte w skali miesiąca, ponieważ po każdym miesiącu kalendarzowym poszczególne Spółki celowe wystawiają faktury sprzedaży energii elektrycznej na rzecz odbiorcy energii. Faktury te wystawiane są zgodnie z zawartą umową na sprzedaż energii elektrycznej oraz z obowiązującą dla danej spółki taryfą. Umowy na sprzedaż energii elektrycznej zostały zawarte w Bułgarii na okres 20 lat. Analiza ekonomiczna funkcjonowania farm, została ograniczona jedynie do porównania przychodów i wyprodukowane w poszczególnych miesiącach energii.

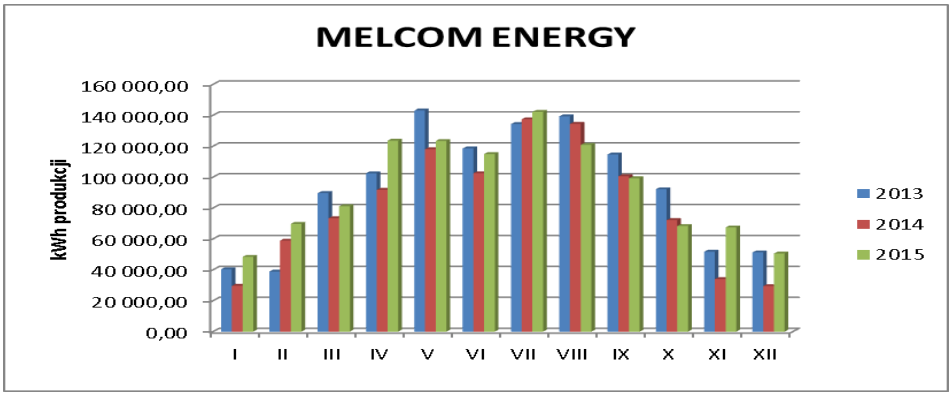
3.1. Farma PV spółki MELCOM ENERGY (0,9MW).

Farma ta została przyłączona do sieci elektroenergetycznej w dniu 29.06.2012. W okresie od I 2013 do XII 2015 przychody w BGN (waluta Bułgarii 1,98 BGN za 1 euro - kurs urzędowy) oraz kWh produkcji w poszczególnych miesiącach analizowanego okresu funkcjonowania farmy przedstawiono na rys. 4 i 5.



Rys. 4 Analiza ekonomiczna inwestycji MELCOM ENERGY w latach 2013-2015, przychody w BGN

Fig. 4 Economic analysis of MELCOM ENERGY in 2013-2015, income in BGN



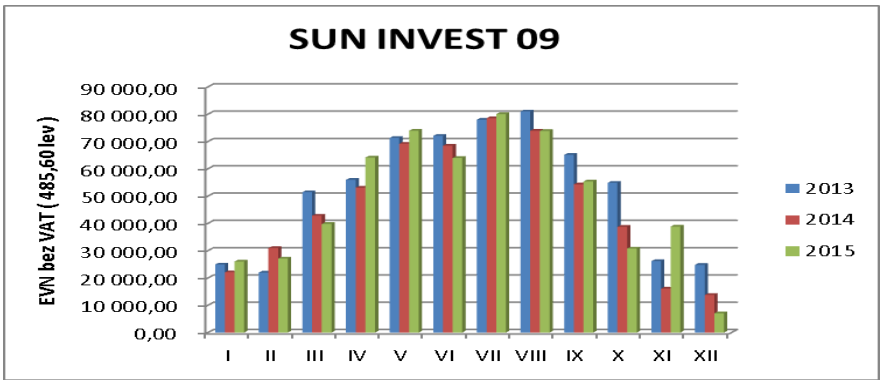
Rys. 5 Analiza ekonomiczna inwestycji MELCOM ENERGY w latach 2013-2015, ilość wytworzonej energii kWh
Fig. 5 Economic analysis of MELCOM ENERGY in 2013-2015, produced power in kWh

Farma PV spółki MELCOM ENERGY o mocy 0,9MW najwyższe przychody osiągnęła:

- w 2013 r. w maju – 69 471,10 BGN (waluta Bułgarii 1,98 BGN za 1 euro - kurs urzędowy) produkując 143 062,40 kWh energii elektrycznej,
- w 2014 r. w lipcu – 66 724,55 BGN produkując 137 406,40 kWh energii elektrycznej,
- w 2015 r. w lipcu – 69 029,02 BGN produkując 142 152,00 kWh energii elektrycznej.

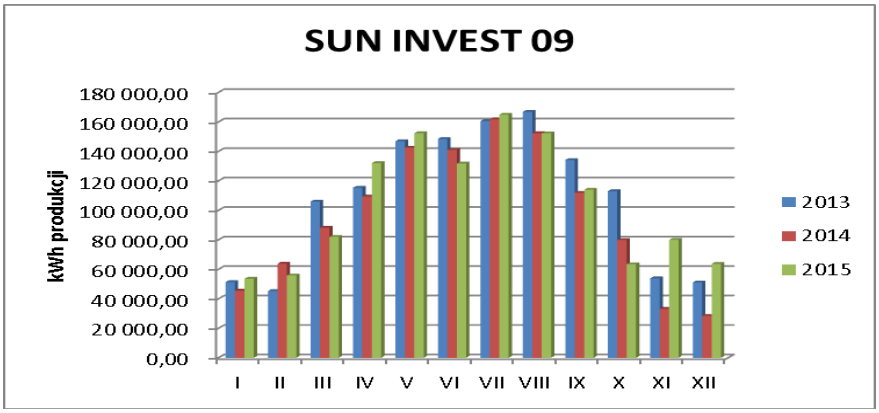
3.2. Farma PV spółki SUN INVEST 09 (1,0 MW)

Farma ta została przyłączona do sieci elektroenergetycznej w dniu 26.06.2012 r. W okresie od I 2013 do XII 2015 przychody w BGN oraz kWh produkcji w poszczególnych miesiącach analizowanego okresu funkcjonowania farmy przedstawiono na rys. 6 i 7.



Rys. 6 Analiza ekonomiczna inwestycji SUN INVEST 09 w latach 2013-2015, przychody w BGN

Fig. 6 Economic analysis of SUN INVEST 09 in 2013-2015, income in BGN



Rys. 7 Analiza ekonomiczna inwestycji SUN INVEST 09 w latach 2013-2015, ilość wytworzonej energii kWh

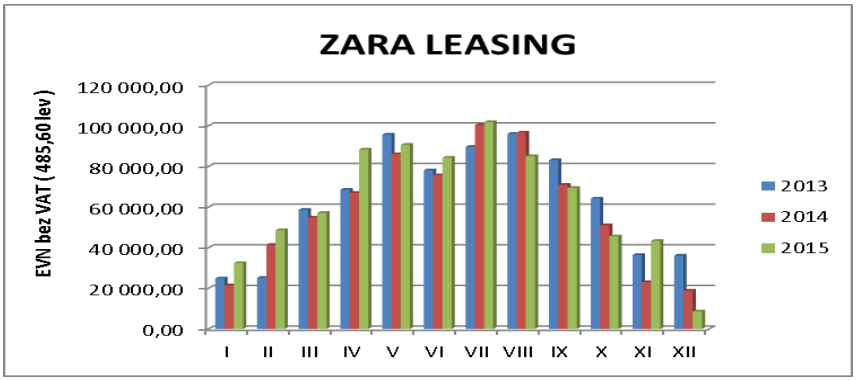
Fig. 7 Economic analysis of SUN INVEST 09 in 2013-2015, produced power in kWh

Farma PV spółki SUN INVEST 09 o mocy 1,0 MW najwyższe przychody osiągnęła:

- w 2013 r. w sierpniu – 80 986,43 BGN produkując 166 776,00 kWh energii elektrycznej,
- w 2014 r. w lipcu – 78 532,79 BGN produkując 161 723,20 kWh energii elektrycznej,
- w 2015 r. w lipcu – 80 043,20 BGN produkując 164 833,60 kWh energii elektrycznej.

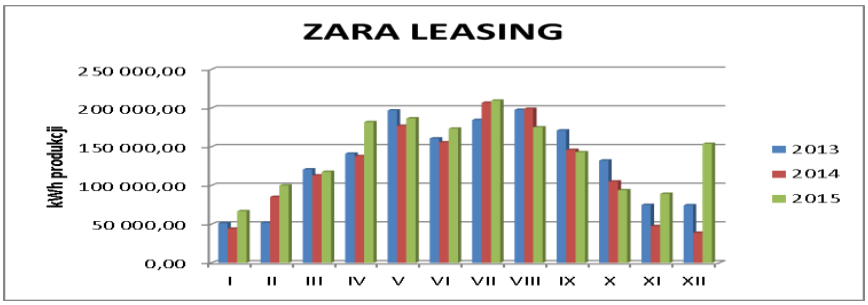
3.3. Farma PV spółki ZARA LEASING (1,3 MW)

Farma ta została przyłączona do sieci elektroenergetycznej w dniu 19.05.2012 r. W okresie od I 2013 do XII 2015 przychody w BGN oraz kWh produkcji w poszczególnych miesiącach analizowanego okresu funkcjonowania farmy przedstawiono na rys 8 i 9.



Rys. 8 Analiza ekonomiczna inwestycji ZARA LEASING w latach 2013-2015, przychody w BGN

Fig. 8 Economic analysis of ZARA LEASING in 2013-2015, income in BGN



Rys. 9 Analiza ekonomiczna inwestycji ZARA LEASING w latach 2013-2015, ilość wytworzonej energii kWh

Fig. 9 Economic analysis of ZARA LEASING in 2013-2015, produced power in kWh

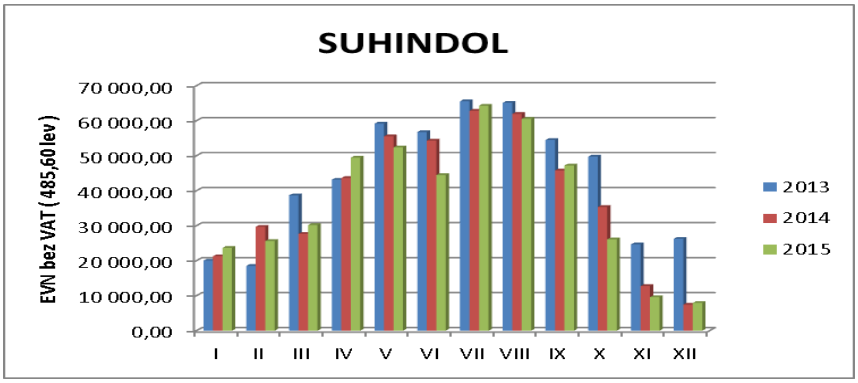
Farma PV spółki ZARA LEASING o mocy 1,3 MW najwyższe przychody osiągnęła:

- w 2013 r. w maju – 95 675,34 BGN produkując 197 025,00 kWh energii elektrycznej,
- w 2014 r. w lipcu – 100 452,19 BGN produkując 206 862,00 kWh energii elektrycznej,

- w 2015 r. w lipcu – 101 833,24 BGN produkując 209 706,00 kWh energii elektrycznej.

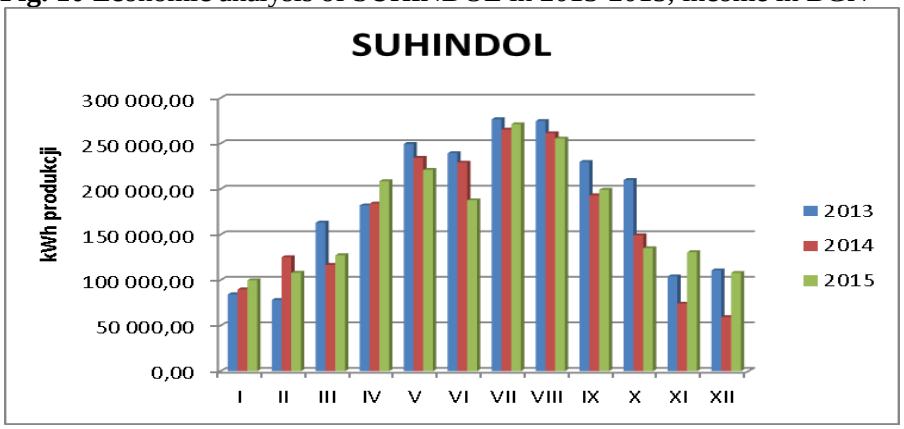
3.4. Farma PV spółki SUHINDOL (1,5 MW)

Farma ta została przyłączona do sieci elektroenergetycznej w dniu 14.08.2012 r. W okresie od I 2013 do XII 2015 przychody w BGN oraz kWh produkcji w poszczególnych miesiącach analizowanego okresu funkcjonowania farmy przedstawiono na rys. 10 i 11.



Rys. 10 Analiza ekonomiczna inwestycji SUHINDOL w latach 2013-2015, przychody w BGN

Fig. 10 Economic analysis of SUHINDOL in 2013-2015, income in BGN



Rys. 11 Analiza ekonomiczna inwestycji SUHINDOL w latach 2013-2015, ilość wytworzonej energii kWh

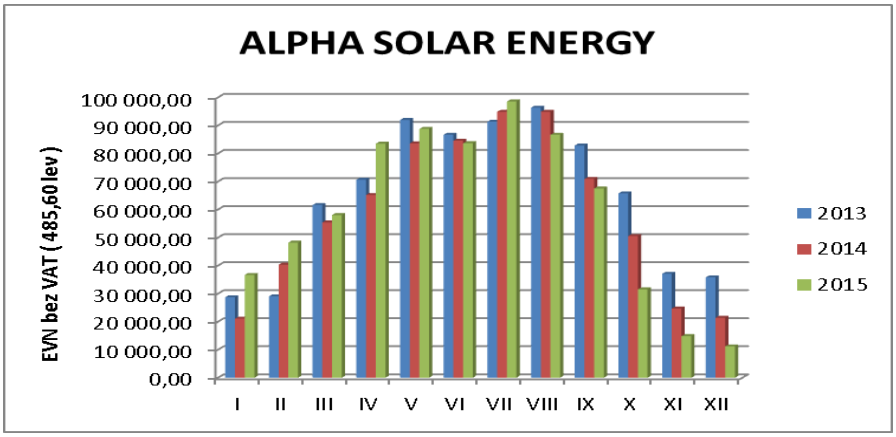
Fig. 11 Economic analysis of SUHINDOL in 2013-2015, produced power in kWh

Farma PV spółki SUHINDOL o mocy 1,5 MW najwyższe przychody osiągnęła:

- w 2013 r. w lipcu – 65 574,43 BGN produkując 276 627,00 kWh energii elektrycznej,
- w 2014 r. w lipcu – 62867,08 BGN produkując 265206,00 kWh energii elektrycznej,
- w 2015 r. w lipcu – 64287,96 BGN produkując 271200,00 kWh energii elektrycznej.

3.5. Farma PV spółki ALFA SOLAR ENERGY (2,4 MW)

Farma ta została przyłączona do sieci elektroenergetycznej w dniu 31.08.2012 r. W okresie od I 2013 do XII 2015 przychody w BGN oraz kWh produkcji w poszczególnych miesiącach analizowanego okresu funkcjonowania farmy przedstawiono na rys. 12 i 13.



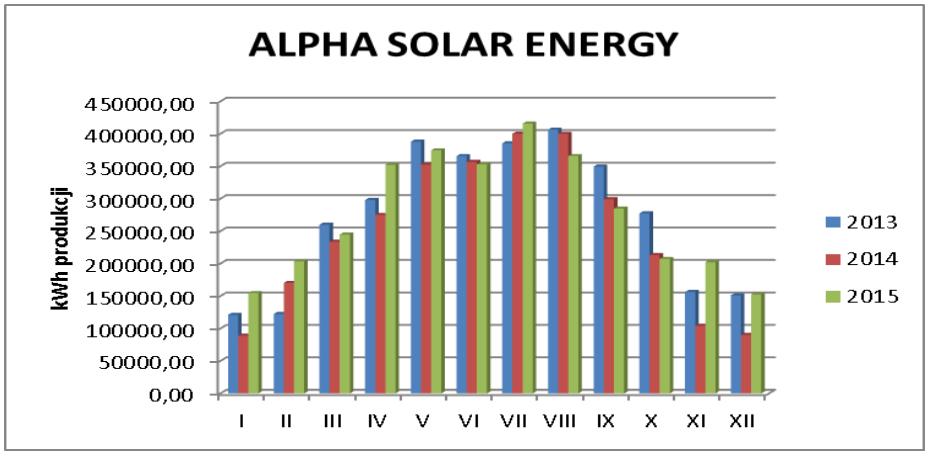
Rys. 12 Analiza ekonomiczna inwestycji ALFA SOLAR ENERGY w latach 2013-2015, przychody w BGN

Fig. 12 Economic analysis of ALFA SOLAR ENERGY in 2013-2015, income in BGN

Farma PV spółki ALFA SOLAR ENERGY o mocy 2,4 MW najwyższe przychody osiągnęła:

- w 2013 r. w maju – 91959,52 BGN produkując 387933,00 kWh energii elektrycznej,

- w 2014 r. w lipcu – 94847,50 BGN produkując 400116,00 kWh energii elektrycznej,
- w 2015 r. w lipcu – 98558,28 BGN produkując 415770,00 kWh energii elektrycznej.



Rys. 13 Analiza ekonomiczna inwestycji ALFA SOLAR ENERGY w latach 2013-2015, ilość wytworzonej energii kWh
Fig. 13 Economic analysis of ALFA SOLAR ENERGY in 2013-2015, produced power in kWh

4. Wnioski

Przeprowadzane analiza, rozpatrywana była w okresie od I 2013 do XII 2015 roku. Wyniki dla poszczególnych farm (zestawione na rys. 13 i 14) różnią się nieznacznie ze względu na wpływ takich czynników jak: położenie geograficzne, rozmiar instalacji, lokalne warunki klimatyczne oraz użyte moduły PV, które w sposób mało znaczący wpływają na ilość wytworzonej energii. Głównym parametrem meteorologicznym, który w największym stopniu wpływa na pracę farmy jest nasłonecznienie. Z punktu widzenia przedsięwzięcia, kluczową rolę odgrywa nie tylko ilość godzin słonecznych, lecz przede wszystkim natężenie światła słonecznego (mierzone w kWh/m^2 powierzchni).

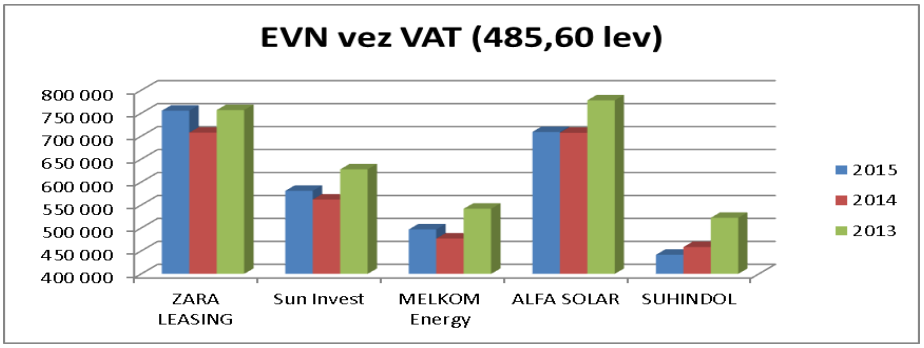
Farma SUHINDOL która wytworzyła najwięcej energii na 1 MW zainstalowanej mocy, zlokalizowana jest przy południowej granicy Bułga-

rii z Turcją na południowym stoku wzgórza. Farma zlokalizowana w granicach miejscowości Svilengrad, Gmina Svilengrad, Region Chaskovo, w obszarze najlepszego nasłonecznienia, które wynosi ok 1550 kWh/m^2.

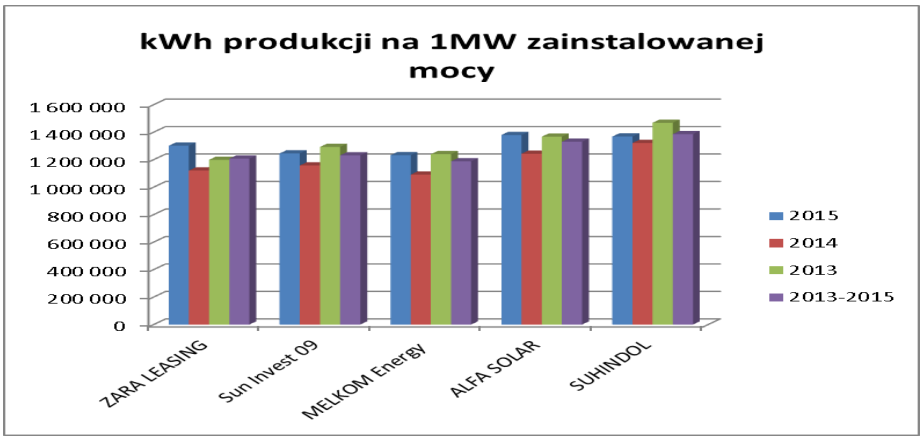
Farma MELCOM ENERGY która wytworzyła najmniej energii na 1 MW zainstalowanej mocy, zlokalizowana jest w pobliżu miejscowości Sliwen, gdzie nasłonecznienie wynosi ok 1350 kWh/m^2. Ogół danych meteorologicznych, jakie występują na obszarze obwodu Sliven, które z punktu widzenia fotowoltaiki są korzystne, uzasadniają lokalizację farmy w tym regionie.

Wyniki finansowe uzyskane ze sprzedaży wytworzonej energii, uzależnione są do stałych taryf ustanowionych na 20 lat przez rząd Bułgarii, począwszy od daty rozpoczęcia funkcjonowania farmy.

Najefektywniejszymi inwestycjami okazały się te, które zostały najwcześniej oddane do użytku. Wynika to przede wszystkim ze zmian wartości taryf FIT oraz zmian dokonywanych w Prawie Energetycznym Bułgarii. Zmiany te dotyczą głównie wzrostu obciążenia inwestorów dodatkowymi kosztami – opłata za dostęp do sieci wprowadzona we wrześniu 2012 roku, została odrzucona przez sąd najwyższy w czerwcu 2013 r. W zamian za to, od 01.01.2014 r. parlament Bułgarii wprowadził dodatkowy 20% podatek od przychodów z farm fotowoltaicznych i wiatrowych. Prezydent państwa skierował tę decyzję do Trybunału Konstytucyjnego. Rozpatrując sprawę, Trybunał Konstytucyjny uznał skargę na wprowadzenie dodatkowego 20% podatku, za zasadną. Nie mniej jednak, nawet przy takim podatku, czas zwrotu z najmniej rentownych inwestycji nie przekracza 12 lat, co potwierdza ekonomiczny sens inwestycji.



Rys. 14 Analiza ekonomiczna inwestycji w latach 2013 - 2015, przychody w BGN
Fig. 14 Economic analysis 2013 - 2015, income in BGN



Rys. 15 Analiza inwestycji w latach 2013 - 2015, wielkość produkcji
Fig. 15 Economic analysis 2013-2015 – produced power in kWh

Literatura

1. BP Statistical Review of World Energy 2014, BP, London.
2. Czechowska-Kosacka A., Cel W., Kujawska J., Wróbel K. (2015). Alternative fuel production based on sewage sludge generated in the municipal wastewater treatment. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The environment Protection), nr 1*, vol. 17, 246-255.
3. Czechowska-Kosacka A. (2013). Sewage sludge as a source of renewable energy. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The environment Protection), vol. 15*, 314-323.
4. Dyrektywy PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE.
5. Euracoal, www.euracoal.be, 2016.
6. Holland E, Bedin D., Rodrigo A., Aguilera J., Nofuentes G., Terrados J., Muñoz V, Rassu A.G., Demurtas V., Lampadaris K., Olchowik J.M, Villa A., Schrittwieser W., (2011). ADMINISTRATIVE HANDBOOK - The installation of ground PV plants: EU regulations, procedures and main country differences, Venice, 2011, ISBN: 978-84-694-2317-2.
7. IEA Statistics Natural Gas Information, 2012.
8. Jarzębski Z.M. (1990). Energia słoneczna, PWN Warszawa, 1990.
9. Jaworski, Ł. (2011). Uwarunkowania rozwoju inwestycji w odnawialne źródła energii do produkcji energii elektrycznej w Unii Europejskie do ro-

ku 2020 i w latach kolejnych. Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal t. 14, z. 1, Wyd. IGSMiE PAN, Kraków, s. 167.
10. National Renewable Energy Action Plan, Ministry of Economy, Energy and Tourism Republic of Bulgaria, 2011.
11. Olchowik J.M., (2006). Cienkie warstwy w strukturach baterii słonecznych, wydanie drugie – zmienione i poszerzone, Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej 2006.
12. Olchowik J.M., K.Cieślak, J. Aguilera, G. Nofuentes-Garrido, J. Terrados, D. Bedin, (2010). Strategic Vision Document Project "PVs in Bloom", Venice, 2010, ISBN 978890501609.
13. Olchowik J.M., (2011). Trendy rozwoju fotowoltaiki w Europie i na świecie, Fotowoltaika, (1) 2011, 9.
14. Solargis, http://solargis.info, 2016.
15. Szymczuk D, Gembarzewski O, Gołyga A., Zdrojewska A, (2012). Fotowoltaika w Bułgarii, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej nr 283 Budownictwo i Inżynieria Środowiska z. 59 (2/2012/II).

Comparison of investment efficiency of selected PV farms in Bulgaria

Abstract

Bulgaria is a country with good sunshine conditions, which makes it an attractive place for investments connected with solar energy. Therefore, Bulgaria became a leader amongst the European Countries in photovoltaics development. However, the current legal situation in Bulgaria concerning Renewable Energy Sources has changed dramatically, which is connected with growing financial burden rhat investors must bear. This has significant impact on the economic efficiency of remaining photovoltaic farms.
A detailed analysis of five photovoltaic farms located in different parts of Bulgaria was conducted. The farms were built between May and August 2012. Taking into account that building a PV farm is a one-time investment, the economic efficiency is determined mainly by the price of power sold to the distribution network. In the long run, the overhead and maintenance costs become irrelevant, as the profitability depends on the feed-in-tariff rates, as well as the geographical and climatic conditions.

Słowa kluczowe: farma PV, panele fotowoltaiczne, efektywność ekonomiczna
Keywords: PV farm, photovoltaic cells, economic efficiency

MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY OF THE ENVIRONMENT PROTECTION
ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE OCHRONY ŚRODOWISKA
Annual Set The Environment Protection
Rocznik Ochrona Środowiska
Tom 18. Rok 2016 ISSN 1506-218X 1039–1048

Natural processes in mitigation of CO_2 and CH_4 emission

Aneta Czechowska- Kosacka[1], Zofia Lubańska[2], Piotr Dragan[2]
[1]Faculty of Environmental Engineering,
Lublin University of Technology
[2]Ph.D. students of Faculty of Environmental Engineering,
Lublin University of Technology

1. Introduction

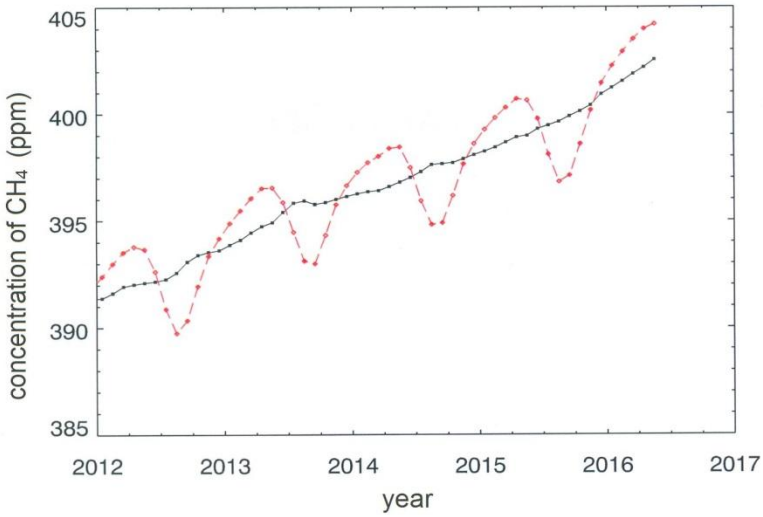
Both carbon dioxide and methane are responsible for climatic changes, which may negatively impact the Earth's ecosystem. The recommended reduction of these gases aims to prevent unfavourable changes in the environment.

The suggested actions, especially concerning reduction of CO_2 emission, focus on substituting carbon-based fuels with carbon-free or low-emission fuels. Undoubtedly, a rational transition from carbon-based fuels to carbon-free or low-emission fuels may significantly influence mitigation of CO_2 emissions. The problem consists in that these fuels may simultaneously hamper sustainable development of individual societies (Pawlowski 2009, 2013; Udo and Pawlowski, 2010; Liu, 2015; Savić et al., 2016; Shindell et al., 2012).

While analyzing IPCC Reports, attention should be paid to the main CO_2 fluxes in Earth's ecosystems. The greenhouse effect is induced by an increase in greenhouse gases concentration, mainly CO_2 and CH_4 (see Fig. 1 and Fig 2) (IPCC 2013, 2014; Soussana, 2007; U.S. EPA, 2014). For instance, the lithosphere contains approximately 1200 times more CO_2 in the form of rocks. However, this part of CO_2 virtually does not participate in circulation of CO_2 in Earth's ecosystems.

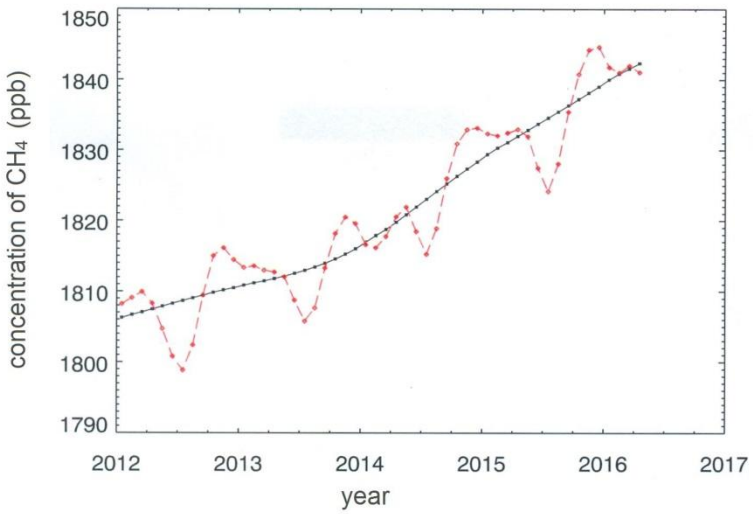
The second largest ecosystem, which contains about 2000 billion tons of carbon, includes soils that comprise carbon mainly in the form of organic compounds. The ecosystem of plants and animals contains roughly 500 biollion tons of C_{org} (in the form of biomass). Permafrost constitutes a significant reservoir of carbon, in the form of methane (1400 biollion tons) (Acharya et al., 2012; Beer et al., 2010; Woodward and Papale, 2010). Coal, crude oil, and gas deposits contain approximately 4000 billion tons (Patyńska, 2014, IPCC, 2013).

Concentration of CO_2 in atmosphere is continuously growing (see Fig. 1).



Rys. 1. Zmiana stężenia CO_2 w atmosferze w funkcji czasu (Kirschke et al. 2013, ESRL, 2016)
Fig. 1. Changes in atmospheric CO_2 concentration over time (Kirschke et al. 2013, ESRL, 2016)

Apart from CO_2, which corresponds to 65% of the greenhouse effect, methane is the second most important gas, with estimated share of 20%. (Kirschke et al. 2013, ESRL, 2016). Concentration of methane in the atmosphere is continuously growing over time (see Fig. 2).



Rys. 2. Zmiany stężenia CH_4 w atmosferze w funkcji czasu (Kirschke et al. 2013, ESRL, 2016)
Fig. 2. Changes atmospheric CH_4 concentration over time (Kirschke et al. 2013, ESRL, 2016)

2. CO_2 exchange between the main ecosystems of Earth

The highest amounts of carbon flow from the atmosphere to the land vegetation through the process of photosynthesis: 123 ± 8 billion tons C_{CO_2}/year (Pan, 2011; Philips and Lewis, 2014, Gaj, 2012; Sauerbeck, 2001, Soussana et al., 2004, 2009). Simultaneously, plants and animals living on the surface of the Earth exhale 119 ± 1 billion tons C_{CO2}/ year. This means that the terrestrial ecosystems remove 2.6 ± 1.2 billion tons C_{CO2}/ year from the atmosphere (IPCC, 2013).

The second largest CO_2 fluxes are the ones between the atmosphere and seas and oceans, which absorb 80 billion tos of C_{CO2}/ year and simultaneously release 78 ±1 billion tons C_{CO2}/ year (IPPC, 2014; Mota et al., 2010; Trumper et al., 2009; Cao and Cel, 2015).

Starting from the year 1750, the CO_2 and CH_4 emission is constantly on the rise, mainly due to the combustion processes of carbon-containing fuel, as well as due to the mining activity.

In recent years, the emission of CO_2 from combustion processes and cement production approximated 9.5 ± 0.8 bilion tons C_{CO2}/ year (Franay et al., 2013, Peters et al., 2013). This should be supplemented with the emission from changes in land use, i.e. construction of the infrastructure, deforestation, etc., which amounts to 0.8 ± 0.6 billion tons C_{CO2}/ year (IPCC, 2014; Prather et al., 2012, Houghton et al. 2012, Le Quere et al. 2012).

According to the above-mentioned data, the natural fluxes of carbon dioxide are multiple times greater than the emission from anthropogenic sources; therefore, conducting evaluation concerning intensification of carbon dioxide absorption by the ecosystems which are influenced by people to the greatest extent seems relevant. The assessment of CO_2 absorption potential was performed on the example of Bielsko County.

3. Absorption of CO_2 by terrestrial ecosystems on the example of Bielsko County

In order to illustrate the importance of environmental CO_2 sequestration, the CO_2 absorption by plants will be estimated on the example of Bielsko County.

CO_2 sequestration by forests and orchards approximates 9 tons C_{CO_2}/ year· ha (net). In Bielsko County, forests occupy the area of 21 858 ha, while orchards – 3 423 ha, which amounts to 25 281 ha combined. Therefore, the annual C_{CO_2} sequestration equals 228 000 tons C_{CO_2}/rok. Pastures, occupy 4190 ha, with sequestration 4.8 C_{CO_2}/ year·ha , which adds up to 20 000. C_{CO_2}/ year (Gaj, 2012; Philips and Lewis, 2014).

On the other hand, meadows occupy 30 123 ha, with sequestration amounting to 206 tons C_{CO_2}/ year·ha totals 78 000 tons C_{CO_2} absorbed during a year (Carvajal, 2010).

Grains constitute another ecosystem, which occupies 80 260 ha. While analyzing the crop size, it can be assumed that grains can absorb 11 $t\ C_{CO_2}$/ year·ha (net) on average, which translates to 883 000 C_{CO_2} per year.

Absorption of CO_2 by potatoes equals 13 tons C_{CO_2}/ year·ha. With 2927 ha, this amounts to 374 000 tons C_{CO_2}/ year.

Therefore, the total C_{CO_2} sequestration by the most important crops in Bielsko County approximates 1.583 million tons C_{CO_2}/year.

This means that agricultural crops are one of the main CO_2 absorbers.

4. Exchange of C_{CH_4} between main ecosystems of Earth

Methane is the second most important greenhouse gas emitted into the atmosphere. Its share in the greenhouse effect is estimated at 20% (Kirsche et al., 2013; Ghosh et al., 2015). The total methane emission in 2015 amounted to 771 million t/year, including 131 million t/year from combustion processes and 200 million t/year from agriculture and waste management. This translates to 331 million t/year, i.e. 43% from anthropogenic sources. The remaining 57% constitutes emissions from natural processes (Dlugokencky et al., 2011), EPA, 2011; European Commission; Ghosh et al., 2015).

Methane emissions from landfills in selected countries in million tons of C_{CO_2} eqilivalent is depicted in Table 1. (Data for 2010)

Tabela 1. Emisja Metanu w wybranych krajach w 2010 roku
Table. 1. Emission of methane in selected countries for 2010.

Global Emissions	799
United States	130
China	47
Mexico	38
Russian Federation	37
Turkey	33
Indonesia	28
Canada	21
United Kingdom	19
Brazil	18
India	16
Poland	10

It is predicted that the emission of methane from anthropogenic sources will increase to 430 million t/year in 2030, and 680 million t/year

in 2050. Landfills constitute an important source of methane emissions. The share of landfills in methane emissions from anthropogenic sources equals 6% (Bogner et al., 2008, Bagner and Matthews, 2003; EPA 2014; Staszewska and Pawlowska, 2011). Limiting the human impact on the environment constitutes one of the important problems for environmental engineering.

5. Mitigation methods of methane emission

Mitigation of methane emissions is one of the important tasks related to prevention of climatic changes. Utilizing landfill gas as a source of energy is the most favourable solution (Matthews i Themelis, 2007, Ahmed et al., 2015; Bagner i Matthews 2003, Themelis et al., 2002). Another interesting method is intensifying the process of methane production by introducing municipal sewage sludge to a landfill (Pawlowska and Siepak, 2006). Landfill gas contains about 50% of CO_2. Removing CO_2 through, for instance, leaching with water greatly improves the energetic value of landfill gas.

From the point of view of mitigating methane emission, eliminating residual landfill gas emission to the atmosphere is an important issue. This emission is relatively low; hence, it is not profitable to utilize this gas as a source of energy. In this case, employing natural microbiological methane oxidation processes under a special cover is a more favourable solution (Pawlowska, 2008, 2014; Pawlowska and Stepniewski, 2005). This cover acts as a natural filter removing methane from residual landfill gas. Utilizing microbiological filter with forced landfill gas flux is a more advanced solution. Special layers are formed in such a biofilter. Methanotrophic bacteria, which can oxidize methane, develop on their surface. These methods employ the natural methane oxidation process by methanotrophic bacteria (Stepniewski and Pawlowska, 1996; Bogner et al., 2008; Czepiel et al., 1996; Montusiewicz et al., 2008, Pawlowska, 2008).

The presented information show that there are multiple possibilities of utilizing natural processes for mitigation of the main greenhouse gases, i.e. carbon dioxide and methane.

References

1. Acharya B.S., Rasmussen J., Eriksen J. (2012). Grassland carbon sequestration and emissions following cultivation in a mixed crop rotation, *Agriculture, Ecosystems & Environment, 153*, 33-39.
2. Ahmed S.I., Johari A., Hashim H., Mat R, Lim J.S., Ngadi N., Ali A. (2015). Optimal landfill gas utilization for renewable energy production. *Environmental Progress & Sustainable Energy, 34 (1)*, 289-296.
3. Beer C. et al. (2010). Terrestrial gross carbon dioxide uptake: global distribution and covariation with climate. *Science, 329 (5993)*, 834-838.
4. Bogner J. et al. (2008). Mitigation of global greenhouse gas emissions from waste: conclusions and strategies from the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Fourth Assessment Report. Working Group III (Mitigation). *Waste Manag. Res., 26*, 11-32.
5. Boogner J., Matthews E. (2003). Global methane emissions from landfills: New methodology and annual estimates. *Global Biogeochem. Cycles*., 17 (2), 1065-1083.
6. Cao Y., Cel W. (2015). Sustainable Mitigation of Methane Emission by Natural Processes, *Problemy Ekorozwoju/ Problems of Sustainable Development, 10 (1)*, 117-121.
7. Carvajal M. (2010). Investigation into CO_2 absorption of the most representative agricultural crops of the region of Murcia. *CSIC Report*, http://www.lessco2.es/pdfs/noticias/ponencia_cisc_ingles.pdf
8. Czepiel P.M., Mosher B., Crill P.M., Harriss R.C. (1996). Quantifying the effect of oxidation on landfill methane emissions. Journal of geophysical research: *Atmospheres, 101 (D11)*, 16721-16729.
9. Dlugokencky E.J., Nisbet E.G., Fisher R., Lowry D. (2011). Global atmospheric methane: budget, changes and dangers. *Phil. Trans. R. Soc. A, 363*, 2058-2072.
10. European Commission, Joint Research Centre/Netherlands Non-CO_2 Environmental Assessment Agency. Emission Database for Global Atmospheric Research (EDGAR) (VERSION 4.2) http://edgar.jrc.ec.europa.eu
11. EPA (2011). Environmental Protection Agency. Global Athropogenic Non-CO_2 Greenhouse Gas Emissions: 1990-2030.
12. EPA (2014). Climate Change Indications in the United States: Global Greenhouse Gas Emissions. www.epa.gov/climatechange/indicators.
13. EPA (2014). Global Methane Emissions and Mitigation Opportunities. EPA's Global Anthropogenic Emissions of Non-CO2 Greenhouse Gases: 1990–2020 (EPA Report

14. 430-R-06-003), www.epa.gov/climatechange/economics/international.html.
15. ESRL (2016). Trend in Atmospheric Methane. www.esrl.noaa.gov.
16. Gaj K. (2012). Pochłanianie CO_2 przez polskie ekosystemy leśne. *Leśne Prace Badawcze/ Forest Research Papers, 73 (1),* 17–21.
17. Ghosh A. et al. (2015). Variations in global methane sources and sinks during 1910–2010, Atmos. Chem. Phys., 15, 2595-2612.
18. Houghton R.A. et al. (2012). Carbon emissions from land use and land-cover change. *Biogeosciences, 9,* 5125-5142.
19. IPCC (2013). Climate Change 2013: The Physical Science Basis, Cambridge University Press, Cambridge.
20. IPCC (2014). Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate change 2014: Mitigation of climate change. Working Group III contribution to the IPPCC Fifth Assessment Report. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press. www.ipcc.ch/report/ar5/wg3.
21. Kirschke et al. (2013). Three decades of global methane sources and sinks. *Nature Geosci.*, 6, 813-823, doi:10.1038/ngeo1955.
22. Le Quare et al. (2013). The Global Carbon Budget 1995-2011, *Earth Syst. Science Data, 5,* 165-168.
23. Matthews E., Themelis N. J. (2007). Potential for reducing global methane emissions from landfills, 2003-2030. *Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium*, Sardynia 2007.
24. Montusiewicz A., Lebiocka M., Pawlowska M. (2008). Characterization of the biomethanization process in selected waste mixtures.*Archives of Environmental Protection, 34 (3),* 49-61.
25. Mota C. et al., (2010). Absorption of CO_2 by the Most Representative in the Region of Murcia Crops, *Report SCIC.*
26. Liu H. (2015). Biofuel's Sustainable Development under the Trilemma of Energy, Environment and Economy. *Problemy Ekorozwoju/ Problems of Sustainable Development, 10 (1),* 55-59.
27. Pan Y. et al. (2011). A Large and Persistent Carbon Sink in the World's Forests. *Science, 333 (60450),* 988-993.
28. Patyńska R. (2014). Methodology of Estimation of Methane Emissions from Coal Mines in Poland. *Studia Geotechnica et Mechanica, 36 (1),* 89-101.
29. Pawlowska M. (2008). Reduction of methane emission from landfills by its microbial oxidation in filter bed. Management of Pollutant Emission from Landfills and Sludge Book Series: *Proceedings and Monographs in Engineering Water and Earth Sciences,* 3-20.

30. Pawlowska M. (2014). Mitigation of landfil gas Emission. *Publisher: CRC Press- Taylor & Francis Group*, 6000 Broken Sound Parkway NW, Ste 300, Boca Raton, FL 33487-2742 USA.
31. Pawlowska M., Siepak J. (2006). Enhancement of Methanogenesis at a Municipal Landfill Site by Addition of Sewage. *Environmental Engineering Sciences*, 23(4),673-679.
32. Pawlowska M., Stepniewski W. (2005). Biochemical reduction of methane emission from landfills. Conference: Conference of Pathway of Pollutants and Mitigation Strategies for Their Impact on the Ecosystems Location: Kazimierz Dolny, POLAND Date: SEP 04-07, 2005, *Environmental Engineering Science, 23 (4)*, 666-672.
33. Pawlowski A. (2009). Theorethical Aspects of Sustainable Development Concept. *Rocznik Ochrona Środowiska, 11 (2)*, 985-994.
34. Pawlowski A. (2013). Sustainable Development and Globalization. *Problemy Ekorozwoju/ Problems of Sustainable Development, 8 (2)*, 5-16.
35. Peters G.P. et al. (2013). The challenge to keep global warming below 2 °C. *Nature Climate Change* 3, 4–6.Philips O.L., Lewis S.L. (2014). Evaluating the Tropical Forest Carbon Sink, *Global Change Biology, 20*, 2039-2041.
36. Prather, M.J., Christopher D.H., Hsu J. (2012). Reactive greenhouse gas scenarios: Systematic exploration of uncertainties and the role of atmospheric chemistry. *Geophysical Research Letters*, 2012.
37. Sauerbeck R.D. (2001). CO_2 emissions and C sequestration by agriculture – perspectives and limitations. *Nutrient Cycling in Agroecosystems. 60 (1)*, 253-266.
38. Savić D, Jeremić V., Petrović N. (2016). Rebuilding the Pillars of Sustainable Society Index: a Multivariate Post Hoc I-distance Approach. *Problemy Ekorozwoju/ Problems of Sustainable Development, 12 (1)*, 125-134.
39. Shindell D. et al. (2012). Simultaneously mitigating near-term climate change and improving human health and food security. *Science, 335*, 183-189.
40. Soussana J.F. et al. (2004). Carbon Cycling and Sequestration Opportunities in Temperate Grasslands. *Soil Use and Management, 20*, 219-230.
41. Soussana J.F. et al. (2007). Full Accounting of the Greenhouse Gas(CO_2, NO_2, CH_4) Budget of Nine European Grassland Sites. *Agriculture, Ecosystems, and Environment, 121*, 121-134.
42. Soussana J.F. et al. (2009). Mitigating the Greenhouse Gas Balance of Ruminant Production Systems Through Carbon Sequestration in Grasslands. *Animal, 4 (3)*, 334-350.

43. Staszewska E., Pawlowska M. (2011). Characteristics of emissions from municipal waste landfills. *Environment Protection Engineering, 37 (4),* 119-130.
44. Stepniewski W., M. Pawlowska (1996), A possibility to reduce methane emission from landfills by its oxidation in the soil cover.*Chemistry for the Protection of the Environment 2, 51,* 76-92.
45. Themelis N.J., Kim Y.H., Bredy M.H.(2002). Energy recovery from New York City municipal solid wastes. *Waste Manag. & Res., 20 (3),* 223-233.
46. Trumper K. et al., (2009). The Natural Fix? The Role of Ecosystems in Climate Mitigation. A UNEP rapid response assessment. United Naions Environment Programme. UNEP-WCMC. Cambridge, UK.
47. Udo V., Pawlowski A. (2010). Human Progress Towards Equitable Sustainable
Development: A Philosophical Exploration. *Problemy Ekorozwoju/ Problems of Sustainable Development, 5 (1),* 23-44.
48. U.S. EPA (2014). Global Anthropogenic Emissions of CO_2, Greenhouse Gasses, EPA Report 430-R-06-003.

Procesy naturalne redukujące emisję CO_2 i CH_4

Streszczenie

W pracy scharakteryzowano emisję CO_2 i CH_4 oraz ich wpływ na efekt cieplarniany. Omówiono przepływy pomiędzy ekosystemami Ziemi. Szczególna uwagę zwrócono na naturalne metody usuwania CO_2 przez uprawy rolnicze na przykładzie powiatu bialskiego.

Omówienie redukcji ograniczono do redukcji jego emisji z wysypisk.

Słowa kluczowe: ditlenek węgla, metan, emisja, absorpcja

Keywords: carbon dioxide, methane, emission, absorption

Addresses of Editorial Committee members

Section's Editors

Chairman,
Professor Tadeusz Piecuch,
Head of the Department of Water-Sludge Technology and Waste Utilization,
Koszalin University of Technology,
Śniadeckich 2,
75-453 Koszalin
Tel. +48943478525,
mobile +48609800439

Editor-in-Chief,
Water-Sludge Technology and Waste Utilization

Vice-Chairman,
Professor Wojciech Piotrowski,
Department of Biological Agriculture Fundamentals, Koszalin University of Technology,
Racławicka 15-17,
75-620 Koszalin
Tel. +48943478301

Associate Editor,
Ecological Agriculture

Vice-Chairman,
Professor Aleksander Szkarowski
St. Petersburg State Polytechnical University
29 Polytechnicheskaya st.,
St. Petersburg 195251, Russia
Head of Department of Networks and Sanitary Installations Koszalin University of Technology,
Śniadeckich 2,
75-453 Koszalin
Tel. +48943478588

Associate Editor,
Power Industry, Networks and Installations

Professor Włodzimierz Deluga
Head of Department of Marketing and Service,
Koszalin University of Technology,
Kwiatkowskiego 6E,
75-620 Koszalin
Tel. +48943439149

Associate Editor,
Economics of Environment Protection

Professor Józef Domagała
Head of Department of General Zoology,
University of Szczecin,
Felczaka 3C,
71-412 Szczecin
Tel. +48914441616

Associate Editor,
Nature Reserves,
Protection
of Life and Health
of Animals

PhD, Eng Tomasz Dąbrowski
Department of Water-Sludge Technology
and Waste Utilization,
Koszalin University of Technology,
Śniadeckich 2,
75-453 Koszalin
Tel. +48943486712

Associate Editor,
International Co-operation

Professor Jan Hehlmann
Department of Chemical Engineering
and Process Design,
Silesian University of Technology,
M. Strzody 7,
44-101 Gliwice
Tel. +48322313050

Associate Editor,
Chemical Engineering
and Equipment

Professor Renata Krzyżyńska
Head of Department of Air Conditioning,
Heating, Gas Systems and Air Protection,
Wroclaw University of Technology,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław
Tel. +48713203743

Associate Editor,
Air Protection, Gas
Neutralization
and De-Dusting

Professor Hanna Obarska-Pempkowiak
Head of Department of Water and Sewage
Technology,
Gdańsk University of Technology,
Narutowicza 11/12,
80-233 Gdańsk
Tel. +48583472319

Associate Editor,
Biotechnology

Professor Janusz Pempkowiak,
Corresponding Member of PAS
Head of Institute of Oceanology
Polish Academy of Sciences,
Powstańców Warszawy 55,
81-712 Sopot
Tel. +48585517281

Associate Editor,
Sea, Lake and River
Chemistry
and Biochemistry

Professor Czesława Rosik-Dulewska
Head of Department of Land Protection
University of Opole
Oleska 22,
45-052 Opole
Tel. +48774016020

Associate Editor,
Land Surface Protection

Professor Kazimierz Szymański
Vice Rector for Students' Affairs,
Koszalin University of Technology,
Head of Department of Waste Management
Śniadeckich 2,
75-453 Koszalin
Tel. +48943478570

Associate Editor,
Chemistry

Technical Editors

PhD, Eng Janusz Dąbrowski, PhD, Eng Tomasz Dąbrowski
Division of Water-Sludge Technology and Waste Utilization,
Koszalin University of Technology,
Śniadeckich 2,
75-453 Koszalin
Tel. +48 94 3486712

Adresy kontaktowe członków Komitetu Redakcyjnego

Redaktorzy Działowi

Przewodniczący – Redaktor Naczelny
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. 609800439

Redaktor działu – technika wodno-ściekowa i utylizacja odpadów

Z-ca Przewodniczącego
prof. dr hab. inż. Wojciech Piotrowski
Katedra Biologicznych Podstaw Rolnictwa
Politechniki Koszalińskiej,
ul. Racławicka 15-17,
75-620 Koszalin
tel. służbowy +943478301

Redaktor działu – rolnictwo ekologiczne

Z-ca Przewodniczącego
prof. dr hab. inż. Aleksander Szkarowski
St. Petersburg State Polytechnical University
29 Polytechnicheskaya st.,
St. Petersburg 195251, Russia
Kierownik Katedry Sieci i Instalacji
Sanitarnych Politechniki Koszalińskiej,
ul. Śniadeckich 2,
75-453 Koszalin
tel. służbowy +943478588

Redaktor działu – energetyka, sieci i instalacje

Prof. dr hab. Włodzimierz Deluga
Kierownik Zakładu Marketingu i Usług
Politechniki Koszalińskiej,
ul. Kwiatkowskiego 6e,
75-343 Koszalin
tel. służbowy +943439149

Redaktor działu – ekonomika ochrony środowiska

Prof. dr hab. Józef Domagała
Kierownik Katedry Zoologii Ogólnej
Uniwersytetu Szczecińskiego,
ul. Felczaka 3C,
71-412 Szczecin
tel. służbowy +914441616

Redaktor działu – rezerwaty przyrody – ochrona życia i zdrowia zwierząt

dr inż. Tomasz Dąbrowski
Katedra Techniki Wodno-Mułowej i Utylizacji Odpadów Politechniki Koszalińskiej,
ul. Śniadeckich 2,
75-453 Koszalin
tel. służbowy +943486712

Redaktor działu – współpraca z zagranicą

Prof. dr hab. inż. Jan Hehlmann
Katedra Inżynierii Chemicznej
i Projektowania Procesowego
Politechniki Śląskiej,
ul. M. Strzody 7,
44-100 Gliwice
tel. służbowy +322313050

Redaktor działu – inżynieria i aparatura chemiczna

Prof. dr hab. inż. Renata Krzyżyńska
Kierownik Katedry Klimatyzacji,
Ogrzewnictwa, Gazownictwa i Ochrony
Powietrza, Politechniki Wrocławskiej,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław
tel. służbowy +713203743

Redaktor działu – ochrona powietrza, neutralizacja i odpylanie gazów

Prof. dr hab. inż. Hanna Obarska-Pempkowiak
Kierownik Katedry Technologii Wody
i Ścieków Politechniki Gdańskiej,
ul. Narutowicza 11/12,
80-233 Gdańsk
tel. służbowy +583472319

Redaktor działu – biotechnologia

Prof. dr hab. Janusz Pempkowiak
Członek korespondent PAN
Dyrektor Instytutu Oceanologii PAN,
ul. Powstańców Warszawy 55,
81-712 Sopot
tel. służbowy +585517281

Redaktor działu – chemia i biochemia morza, jezior i rzek

Prof. dr hab. inż. Czesława Rosik-Dulewska
Kierownik Katedry Ochrony Powierzchni Ziemi
Uniwersytetu Opolskiego
ul. Oleska 22,
45-052 Opole
tel. służbowy +774016020

Redaktor działu – ochrona powierzchni ziemi

Prof. dr hab. Kazimierz Szymański
Prorektor ds. Studenckich
Politechniki Koszalińskiej
Kierownik Katedry Gospodarki Odpadami
ul. Śniadeckich 2,
75-453 Koszalin
tel. służbowy +943478570

Redaktor działu – chemia

Redaktorzy techniczni

dr inż. Janusz Dąbrowski, dr inż. Tomasz Dąbrowski
Katedra Techniki Wodno-Mułowej i Utylizacji Odpadów
Politechniki Koszalińskiej,
ul. Śniadeckich 2,
75-453 Koszalin
tel. służbowy +943486712

The list of Institutions – Libraries where this publication has been forwarded

Thomson Reuters
500 Spring Garden Street, 4th Floor, Pa 19130, 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
30167 Hannover

Polish National Library
Al. Niepodległości 213, 02-086 Warszawa

Library of Institute of Environmental Engineering
of the Polish Academy of Sciences
M. Curie Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze

Library of Bialystok University of Technology
Zwierzyniecka 16, 15-333 Białystok

Library of Czestochowa University of Technology
Aleja Armii Krajowej 36, 42-200 Częstochowa

Library of Gdańsk University of Technology
G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

Library of Koszalin University of Technology
Racławicka 15/17, 75-620 Koszalin

Library of Cracow University of Technology
Warszawska 24, 31-155 Kraków

Library of Lublin University of Technology
Nadbystrzycka 36A, 20-618 Lublin

Library of Łodz University of Technology
Wólczańska 223, 90-924 Łódź

Library of Poznan University of Technology
Piotrowo 2, 61-139 Poznań

Library of Szczecin University
Mickiewicza 16, 70-384 Szczecin

Library of West Pomeranian University of Technology
Ku Słońcu 140, 71-073 Szczecin

Library of Silesian University of Technology in Gliwice
Kaszubska 23, 44-100 Gliwice

Library of Silesian University of Technology branch in Katowice
Krasińskiego 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

Wykaz Instytucji – Bibliotek, do których zawsze przekazywano wydawnictwo

Thomson Reuters
500 Spring Garden Street, 4th Floor, Pa 19130, 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
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. Zwierzyniecka 16, 15-333 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. Racławicka 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
ul. Piotrowo 2, 61-139 Poznań

Biblioteka Uniwersytetu Szczecińskiego
ul. Mickiewicza 16, 70-384 Szczecin

Biblioteka Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego
ul. Ku Słońcu 140, 71-073 Szczecin

Biblioteka Politechniki Śląskiej w Gliwicach
ul. Kaszubska 23, 44-100 Gliwice

Biblioteka Politechniki Śląskiej filia w Katowicach
ul. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice

Biblioteka Politechniki Warszawskiej
Pl. Politechniki 1, 00-661 Warszawa

Biblioteka Politechniki Wrocławskiej
Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław