

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA  
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA  
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA

POLSKIE ZRZESZENIE INŻYNIERÓW  
I TECHNIKÓW SANITARNYCH



MONOGRAFIE  
„INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – MŁODYM OKIEM”  
TOM 33  
EKOINŻYNIERIA  
pod redakcją  
Iwony Skoczko  
Anny Siemieniuk  
Justyny Osipiuk  
Agaty Myszkowskiej



Białystok 2017



POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA  
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA  
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA



POLSKIE ZRZESZENIE INŻYNIERÓW  
I TECHNIKÓW SANITARNYCH



MONOGRAFIE  
TOM 33  
**EKOINŻYNIERIA**

MONOGRAFIE  
TOM 33



*Patronat  
Rektora Politechniki Białostockiej  
prof. dr hab. inż. Lecha Dzienisa*

*Wydział Budownictwa  
i Inżynierii Środowiska  
Politechniki Białostockiej*



*Honorowy Patronat  
Prezydenta  
Miasta Białegostoku*

**Publikacja dofinansowana przez  
Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska  
i Gospodarki Wodnej w Białymstoku**



Wojewódzki Fundusz  
Ochrony Środowiska  
i Gospodarki Wodnej  
w Białymstoku

[www.wfosigw.bialystok.pl](http://www.wfosigw.bialystok.pl)

Serdecznie dziękujemy za pomoc w organizacji uroczystości  
i wydaniu niniejszej publikacji.



Regionalna Dyrekcja Lasów Państwowych  
w Białymstoku



IKEA Industry  
Orla



**POLSKI**  
*instalator*

Polskie Towarzystwo  
Inżynierii Ekologicznej

P.V. PREFABET KLUCZBORK S.A.



wrotapodlasia.pl



# **INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – MŁODYM OKIEM**

**TOM 33**

## **EKOINŻYNIERIA**

**pod redakcją  
Iwony Skoczko  
Anny Siemieniuk  
Justyny Osipiuk  
Agaty Myszkowskiej**

**Redaktor tomu:**

**Iwona Skoczko**  
**Anna Siemienuk**  
**Justyna Osipiuk**  
**Agata Myszkowska**

**Zespół redakcyjny:**

**Iwona Skoczko** – Redaktor Naczelny  
**Anna Siemienuk** – Redaktor Naczelny  
**Justyna Osipiuk** – skład monografii  
**Agata Myszkowska** – skład monografii

**Redakcja językowa:** Autorzy

**Recenzenci monografii:**

prof. dr hab. Tadeusz Łoboda  
dr hab. Izabella Jastrzębska  
dr hab. Janina Piekutin

**Zespół naukowy:**

dr hab. inż. Iwona Skoczko  
prof. dr hab. inż. Józefa Wiater  
prof. dr. hab. inż. Rafał Miłaszewski  
prof. Aleksey Ternovtsev  
prof. Dmitry Spitsov  
prof. Javier Bayo  
prof. Jolanta Sadauskiene  
prof. Antonio Rodero Serrano  
prof. Manuel Ruiz de Adana Santiago  
prof. dr hab. inż. Mirosław Żukowski  
prof. dr hab. Tadeusz Łoboda  
prof. dr hab. inż. Józef Jasiczak  
dr hab. inż. Aleksander Kiryluk, prof. PB  
dr hab. inż. Mariusz Dudziak, prof. PŚ  
dr hab. inż. Urszula Filipkowska, prof. UWM  
dr hab. inż. Marcin Dębowski, prof. UWM  
dr hab. inż. Monika Żubrowska-Sudoł, prof. PW  
dr hab. inż. Jacek Piekarski, prof. PK  
dr hab. inż. Wiesława Głodkowska, prof. PK  
dr hab. inż. Elżbieta Horszczaruk, prof. ZUT  
dr hab. inż. Marek Ciak, prof. UWM

dr hab. inż. Alicja Siuta-Olcha, prof. PL  
dr hab. inż. Andrzej Dylla, prof. UTP  
dr hab. Aneta Dorota Petelska  
dr hab. Izabella Jastrzębska  
dr hab. Zenon Łotowski  
dr hab. Ada Wróblewska  
dr hab. Janina Piekutin  
dr hab. inż. Katarzyna Ignatowicz  
dr hab. inż. Wojciech Dąbrowski  
dr hab. inż. Mirosław Skorbiłowicz  
dr hab. inż. Elżbieta Skorbiłowicz  
dr hab. inż. Katarzyna Gładyszewska-Fiedoruk  
dr hab. inż. Mariusz Adamski  
dr hab. inż. Andrzej Butarewicz  
dr hab. inż. Sławomir Obidziński  
dr n. tech. Joanna Szczykowska  
dr inż. Anna Siemienuk  
dr inż. Elżbieta Grygorczuk-Petersons  
dr inż. Dariusz Andraka  
dr inż. Jacek Leszczyński  
dr inż. Dorota Krawczyk

**Wszystkie zamieszczone w monografii prace są recenzowane**

Copyright by Politechnika Białostocka, Białystok 2017

**ISBN 978-83-65596-20-8**

Publikacja nie może być w jakikolwiek sposób powielana i rozpowszechniana bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich

Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej

Wydział Budownictwa i Inżynierii  
Środowiska Politechniki Białostockiej  
ul. Wiejska 45E  
15-351 Białystok  
www.ismo.pb.edu.pl

Polskie Zrzeszenie Techników i Inżynierów  
Sanitarnych Oddział w Białymstoku  
ul. M. C. Skłodowskiej 2, 15-950 Białystok  
Tel.: 85 744 31 00  
e-mail: konferencjapzits@gmail.com



# SPIS TREŚCI

Ultrafiltracja roztworów micelarnych jako metoda usuwania jonów metali z roztworów wodnych .....	11
mgr inż. Aleksandra Klimonda, dr hab. inż. Izabela Kowalska	
Trzcinybeton - najnowsza, ekologiczna technologia budowlana .....	25
inż. Patrycja Pelszyńska	
Fotokatalizatory modyfikowane materiałami węglowymi do oczyszczania strumieni wodnych ze związków aktywnych biologicznie.....	36
Piotr Zawadzki, dr inż. Edyta Kudlek, dr hab. inż. Mariusz Dudziak prof. nzw. w Pol. Śl.	
Miskant olbrzymi – przykład rośliny uprawianej na cele energetyczne.....	62
dr hab. Grażyna Łaska prof. PB, mgr inż. Bożena Nazaruk	
Badanie wpływu karbonizacji szlamu ca-mg na proces oczyszczania solanki metodą ługowo-sodową.....	76
mgr Paweł Iwański, dr Bartłomiej Igliński, dr hab. Roman Buczkowski prof. UMK, dr Marcin Chichosz	
Ochrona siedlisk ptasich, a zrównoważony rozwój obszarów wiejskich .....	101
inż. Aleksandra Czyłok	
Ekosystem leśny, jako „magazyn” energii odnawialnej.....	126
mgr inż. Piotr Bara	
Jakość środowiska przyrodniczego na terenie powiatu ełckiego.....	139
dr hab. inż. Elżbieta Skorbiłowicz, dr hab. inż. Mirosław Skorbiłowicz mgr inż. Emilia Zamojska, mgr inż. Paulina Wójtowicz	

Monitoring Platyny i jej związków w środowisku metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej ..... 148

mgr Rafał Olchowski, mgr Marzena Dąbrowska

Wzrastająca zawartość platynowców w środowisku i wynikające z tego zagrożenia ..... 161

mgr Marzena Dąbrowska, mgr Rafał Olchowski

Wykorzystanie i rozwój odnawialnych źródeł energii ..... 172

inż. Iwona Barszczewska, inż. Tomasz Biedrzycki, inż. Paulina Mielniczuk,  
inż. Monika Wysocka, inż. Maciej Załuska, inż. Agata Myszkowska,  
inż. Justyna Osipuk, Marta Boguszevska, Katarzyna Dąbrowska, Weronika Skoczko,  
Łukasz Trybułowski, Anna Wróblewska, Marta Wysocka, mgr inż. Ewa Szatyłowicz,  
dr hab. inż. Iwona Skoczko

Istota raportu oddziaływania na środowisko w działalności inwestycyjnej ..... 172

mgr Ilona Radziwon-Kamińska

mgr inż. Aleksandra Klimonda<sup>1)</sup>, dr hab. inż. Izabela Kowalska  
Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska  
Katedra Technologii Oczyszczania Wody i Ścieków  
<sup>1)</sup>aleksandra.klimonda@pwr.edu.pl

## ULTRAFILTRACJA ROZTWORÓW MICELARNYCH JAKO METODA USUWANIA JONÓW METALI Z ROZTWORÓW WODNYCH

### Micellar-enhanced ultrafiltration as a method for removal of metal ions from water solutions

**Słowa kluczowe:** substancja powierzchniowo czynna, ciśnieniowy proces membranowy, CMC

**Keywords:** surfactant, pressure-driven membrane process, CMC

#### Streszczenie:

Zanieczyszczenie środowiska naturalnego metalami ciężkimi stanowi poważne zagrożenie dla poprawnego funkcjonowania organizmów zwierzęcych i roślinnych. Głównymi źródłami metali ciężkich w wodach jest przemysł wydobywczy, rafinerijny, chemiczny oraz papierniczy. Ze względu na toksyczne oddziaływanie na środowisko, konieczne jest eliminowanie metali ciężkich ze ścieków poprodukcyjnych.

W pracy dokonano krytycznej oceny przydatności procesu ultrafiltracji micelarnej (MEUF) w usuwaniu metali ciężkich z roztworów wodnych jako ciekawej alternatywny wobec konwencjonalnych procesów separacyjnych mających zastosowanie w usuwaniu tych zanieczyszczeń z wody i ze ścieków. Omówiono wpływ dodatku

niejonowej SPC na skuteczność procesu. Zwrócono także uwagę na problem odzyskiwania surfaktantów z koncentratu po ultrafiltracji micelarnej.

## Źródła metali ciężkich i ich wpływ na środowisko

W XXI wieku coraz częściej stajemy w obliczu zagrożenia związanego z zanieczyszczeniami wód ujmowanych na cele komunalne. Jednymi z najbardziej niebezpiecznych i niepożądanych domieszek występujących w wodach naturalnych są metale ciężkie. Głównym źródłem tych zanieczyszczeń są ścieki przemysłowe, w których rodzaj i stężenie występujących metali uzależnione są od stosowanej technologii produkcji. Ze względu na toksyczne działanie wobec wszystkich organizmów, konieczne jest eliminowanie metali ciężkich ze ścieków przemysłowych oraz ochrona odbiorników wodnych przed zanieczyszczeniem tymi substancjami.

Mianem metali ciężkich określa się grupę pierwiastków metalicznych i półmetalicznych o gęstości przekraczającej  $4,5 \text{ g/cm}^3$ . Najczęściej występującymi w środowisku metalami ciężkimi są: ołów, kadm, miedź, żelazo, nikiel, rtęć, cynk i arsen [1]. Ich obecność w wodach powierzchniowych związana jest przede wszystkim ze źródłami antropogenicznymi – działalnością przemysłową (Tabela 1), transportową a także rolniczą. Do zanieczyszczenia środowiska wodnego metalami ciężkimi może również dochodzić w wyniku migrowania wód odciekowych ze składowisk odpadów [2]. Na zanieczyszczenie metalami ciężkimi z odcieków ze składowisk szczególnie narażone są wody podziemne.

**Tabela 1.** Metale ciężkie występujące w ściekach przemysłowych [1]

Przemysł	Cd	Cr	Hg	Pb	Ni	Zn
Papierniczy		x	x	x	x	x
Nawozowy	x	x	x	x	x	x
Rafineryjny	x	x		x	x	x
Tekstylny		x				
Szklany		x				
Hutniczy	x	x	x	x	x	x

**Źródło:** A. Alturkmani

Naturalne źródła metali ciężkich, głównie procesy wulkaniczne, mają mniejsze znaczenie w zanieczyszczeniach wód powierzchniowych tymi substancjami. Obecność metali ciężkich naturalnego pochodzenia (procesy wietrzenia zasadowych skał magmowych i skał osadowych zawierających pierwotne minerały żelaza) jest natomiast charakterystyczna dla wód podziemnych – występowanie manganu i żelaza

jest w wodach podziemnych powszechna [3], i ze względu na opracowane techniki odżelaziania i odmanganiania wykazujące dużą skuteczność, nie stanowi problemu.

Mimo, że ścieki przemysłowe uznawane są za jedne z najuciążliwszych zanieczyszczeń środowiska, na całym świecie olbrzymie ich ilości są odprowadzane bez wystarczającego oczyszczenia do odbiorników naturalnych, powodując zanieczyszczenie wód. Według danych UNESCO [4] zaledwie 20% wytwarzanych na Ziemi ścieków jest oczyszczanych w dostatecznym stopniu.

Niebezpieczeństwo związane z obecnością metali ciężkich w środowisku wiąże się z ich toksycznością. Substancje te są toksyczne dla wszystkich organizmów, jedynie cynk oraz miedź w śladowych ilościach wykorzystywane są do wytwarzania enzymów [5]. Obecność metali ciężkich negatywnie wpływa także na procesy biologicznego oczyszczania ścieków – przy wysokich stężeniach może dojść nawet do całkowitego załamania procesu. Ze względu na stopień zagrożenia, wynikający z negatywnego wpływu na organizmy, metale ciężkie podzielono na grupy (tabela 2).

**Tabela 2.** Podział metali ciężkich ze względu na stopień zagrożenia [6-7]

Stopień potencjalnego zagrożenia	Metale ciężkie
Bardzo wysoki	Cd*, Hg, Pb, Cu, Zn, As*
Wysoki	Mo, Mn, Fe
Średni	Ni*, Co
Niski	Sr, Zr

\* metale o silnym działaniu rakotwórczym

**Źródło:** A. Ociepa-Kubicka i in., E. Gawęda

Charakterystyczną cechą wielu związków metali ciężkich są właściwości cancerogenne. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 24 lipca 2012 r. [8] odwołującym się do rozporządzenia UE 1272/2008 [9], do substancji rakotwórczych kategorii I (substancje o udowodnionym działaniu rakotwórczym na człowieka) należą: tlenek arsenu(III), tlenek arsenu(V), kwas arsenowy(V) i jego sole, tlenek niklu, ditlenek niklu(IV), tritlenek diniklu, siarczek niklu(II), disiarczek trinitklu, a do kategorii II (substancje, które rozpatruje się jako rakotwórcze dla człowieka) – tlenek kadmu(II), fluorek kadmu, chlorek kadmu i siarczan(VI) kadmu(II) [7].

Istotną cechą metali ciężkich jest fakt, że są one kumulowane w tkankach zwierząt i roślin (są praktycznie niebiodegradowalne), a zatem, przechodzą do kolejnych ogniw łańcucha pokarmowego i finalnie trafiają do organizmu człowieka, gdzie mogą wywoływać zatrucia. Szczególnie podatne na akumulowanie metali ciężkich są tkanki ryb – skrzela oraz wątroba, a także w mniejszym stopniu mięśnie.

Doniesienia literaturowe wykazują obecność cynku, miedzi, ołowiu, kadmu i rtęci w tkankach i mięsie ryb najczęściej spożywanym przez Polaków, takich jak: karp, pstrąg, dorsz, śledź i makrela [10].

Wymienione właściwości metali ciężkich potwierdzają konieczność ich usuwania zarówno ze ścieków przemysłowych jak i wód przeznaczonych na cele komunalne. Do konwencjonalnych metody usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych należą: koagulacja, chemiczne strącanie, wymiana jonowa. Procesy te nie zawsze pozwalają osiągnąć zadowalające rezultaty, mogą także wiązać się z poniesieniem dużych kosztów. Poszukuje się zatem nowych technologii umożliwiających usuwanie metali ciężkich.

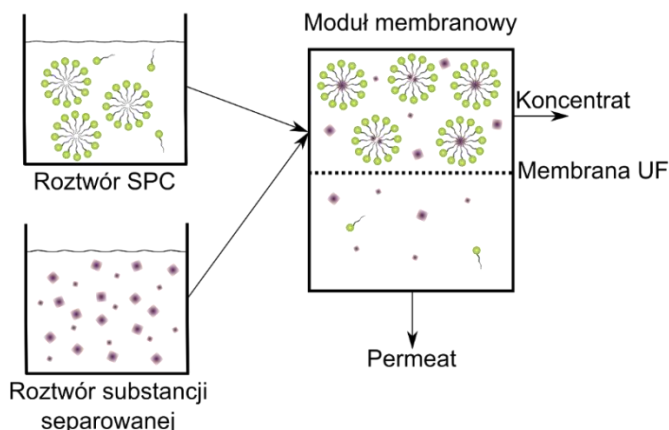
## Podstawy teoretyczne procesu ultrafiltracji micelarnej

W 1989 roku Scamehorn i Harwell [11] zaproponowali ultrafiltrację roztworów micelarnych wspomaganą surfaktantami (z ang. *micellar enhanced ultrafiltration* – MEUF). Proces jest hybrydą łączącą klasyczną ultrafiltrację ze zdolnościami substancji powierzchniowo czynnych do tworzenia miceli, które możliwe jest przy zastosowaniu stężenia przewyższającego krytyczne stężenie micelizacji (CMC). Według Majewskiej-Nowak i in. [12], do zalet MEUF należy połączenie możliwości stosowania niskich ciśnień transmembranowych charakterystycznych dla ultrafiltracji, co za tym idzie, uzyskania wysokiej sprawności hydraulicznej procesu, przy jednocześnie wysokim współczynniku retencji zanieczyszczeń, typowym dla odwróconej osmozy. Te niewątpliwe zalety MEUF spowodowały, że proces stał się tematem licznych badań i publikacji, które potwierdziły przydatność MEUF w usuwaniu z roztworów wodnych szeregu zanieczyszczeń, m.in. metali ciężkich [13-14], fosforanów i azotanów [15-16].

Cechą surfaktantów, która umożliwia zastosowanie ich w technikach oczyszczania wody i ścieków jest zdolność do solubilizowania trudno rozpuszczalnych składników roztworów wodnych wewnątrz miceli. Według Zielińskiego [17] proces ten polega na wbudowywaniu cząsteczek substancji w struktury miceli. W zależności od rodzaju solubilizatu (substancji rozpuszczanej) wyróżnia się trzy mechanizmy solubilizacji - w przypadku związków o charakterze polarnym, solubilizacja ma charakter adsorpcji na powierzchni agregatów; substancje amfifilowe ulegają wnikaniu do warstwy palisadowej miceli, zaś związki hydrofobowe rozpuszczane są wewnątrz hydrofobowego rdzenia miceli. Usuwanie substancji jonowych możliwe jest dzięki zastosowaniu surfaktantu o ładunku przeciwnym do ładunku usuwanych jonów – do usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych stosuje się surfaktanty anionowe.

Najczęściej badanym surfaktantem wykorzystywanym do solubilizowania jonów metali ciężkich w MEUF jest dodecylosiarczan sodu (SDS) o CMC równym około 8,3 mM (=2400 mg/dm<sup>3</sup>).

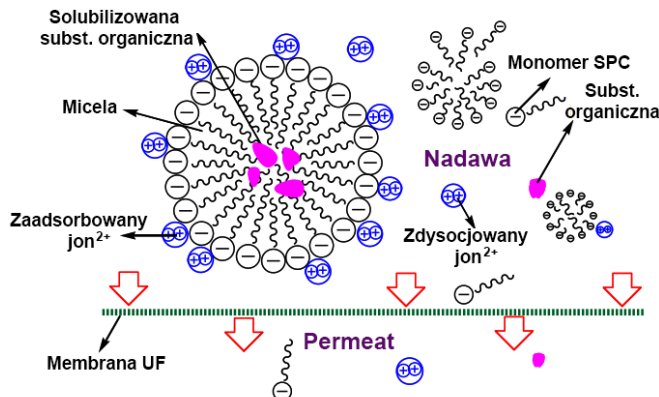
Schemat ideowy procesu przedstawiono na Rys. 1. Do roztworu separowanej substancji dawkowana jest substancja powierzchniowo czynna o stężeniu przewyższającym CMC, następnie mieszanina kierowana jest do modułu ultrafiltracyjnego, gdzie dochodzi do separacji solubilizowanych/zaadsorbowanych zanieczyszczeń. W wyniku separacji membranowej, strumień zasilający rozdzielany jest na strumień permeatu o zmniejszonym stężeniu zanieczyszczeń oraz na strumień koncentratu zawierający zanieczyszczenia i cząsteczki SPC w wysokich stężeniach.



**Rys. 1.** Schemat ideowy instalacji MEUF (wg [18])

**Źródło:** M. Bielska

Mechanizm separacji w MEUF ma charakter sitowy - podobnie jak w klasycznej UF, jednak dzięki zastosowaniu surfaktantu w dawce przekraczającej CMC, związek powierzchniowo czynny tworzy micelle, wewnątrz których solubizowane są zanieczyszczenia [12]. Rozmiar miceli przewyższa rozmiar porów membrany ultrafiltracyjnej, dzięki czemu na membranie zachodzi proces separacji zanieczyszczeń. Na Rys. 2 zilustrowano zasadę usuwania zanieczyszczeń organicznych i jonowych w procesie ultrafiltracji micelarnej.



**Rys. 2.** Zasada usuwania zanieczyszczeń organicznych i jonowych w MEUF (wg [19])

**Źródło:** X. Li, G.-M Zeng i in.

W procesie micelizacji nie wszystkie cząsteczki surfaktantu ulegają agregacji, dlatego permeat po MEUF zawiera monomeryczne cząsteczki surfaktantu. Również pewna część separowanych zanieczyszczeń nie jest rozpuszczana wewnątrz miceli, dlatego strumień permeatu zawiera te substancje w ilości zależnej od skuteczności MEUF. Przenikanie monomerów SPC do permeatu wydaje się być największym ograniczeniem stosowania MEUF na skalę gospodarczą - dawkowanie chemikaliów wiąże się z poniesieniem wysokich kosztów i należałoby w jak najwyższym stopniu stosować odzyskiwanie surfaktantów, aby możliwe było wykorzystywanie ich w sposób ciągły z jak najmniejszą stratą, konieczną do uzupełnienia w każdym cyklu. Oprócz czynnika ekonomicznego, należy mieć na względzie także aspekt ekologiczny – surfaktanty wykazują właściwości ekotoksykologiczne i w znaczący sposób wpływają na organizmy [20-21]. Ponadto, przenikanie SPC do permeatu jest wtórnym zanieczyszczeniem medium poddawanego procesom oczyszczania i może być konieczne stosowanie dodatkowych etapów w ciągu technologicznym w celu usunięcia surfaktantów.

## MEUF w usuwaniu metali ciężkich z roztworów wodnych

Usunięcie z roztworów wodnych substancji kationowych w procesie MEUF możliwe jest przy zastosowaniu surfaktantów anionowych ponieważ mechanizm wiązania zanieczyszczeń o charakterze jonowym ma charakter adsorpcji powierzchniowej. Aby proces ten mógł zaistnieć, konieczne jest by surfaktant charakteryzował się ładunkiem przeciwnym do adsorbowanej substancji.

Ultrafiltracja micelarna wykazuje wysoką skuteczność w usuwaniu z roztworów wodnych wielu rodzajów jonów metali ciężkich – m.in. kadmu, cynku, miedzi czy niklu (Tabela 3). W większości przypadków uzyskano stopień retencji rzędu



90%, zarówno dla roztworów zawierających małe stężenia metali ciężkich (np. stężenie chromu równe  $0,1 \text{ mg/dm}^3$  [22]) jak i dla roztworów o większych stężeniach (stężenie cynku około  $20 \text{ mg/dm}^3$  [14]).

Parametrami istotnie wpływającymi na stopień retencji zanieczyszczeń i na wydajność hydrauliczną procesu są: rodzaj i stężenie separowanych substancji, zastosowane ciśnienie transmembranowe, stężenie i rodzaj surfaktantu, pH roztworu, charakterystyka membrany oraz obecność domieszek takich jak niejonowe SPC i sole, których obecność wpływa na zmianę stężenia micelizacji surfaktantów w roztworze [23].

Interesującym zjawiskiem, będącym często obiektem badań, jest zmiana wartości CMC roztworu zawierającego jonowy surfaktant poprzez dawkowanie niejonowej substancji powierzchniowo czynnej. Dodatek niejonowej SPC np. do roztworu anionowej SPC może powodować obniżenie CMC roztworu, co za tym idzie, przyczynić się do zmniejszenia wymaganej dawki surfaktantów wykorzystywanych w MEUF.

**Tabela 3.** Skuteczność usuwania jonów metali ciężkich w procesie ultrafiltracji micelarnej z surfaktantami anionowymi

Zanieczyszczenia		Membrana		Surfaktant		Retencja (%)	Literatura
Jony metali	Stężenie w roztworze zasilającym (mg/dm <sup>3</sup> )	Polimer	Cut-off (kDa)	Nazwa	stężenie (CMC)		
Cr <sup>3+</sup>	0.1	Octan celulozy (CA)	15	SDS	2,5	90%	[22]
Zn <sup>2+</sup>	20,2	Poliakrylonitryl (PAN)	300	SDS	1	73%	[14]
Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>	5	Regenerowana celuloza (RC)	10	R090	100	55-70%	[24]
Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	5	Regenerowana celuloza (RC)	10	R090	100	>95%	[24]
Cu <sup>2+</sup>	12,7	YM10	10	SDS	1	93%	[25]
Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	10	Biomax polietersulfon (PBGC)	10	SDS	1,5	>90%	[26]

SDS - dodecylosiarczan sodu

R090 – polioksyetylenowany eter alkiłowy kwasu karboksylowego

Li i in. [25] badali wpływ dodatku niejonowego surfaktantu na separację jonów metali ciężkich. Filtracji poddawano roztwór miedzi o stężeniu 0,2 mM. Zastosowano anionowy surfaktant SDS w stężeniach od 2 mM (poniżej CMC) do 8.5 mM (powyżej CMC) oraz dodatek niejonowej SPC Triton X-100 w dawkach od 0.43 do 3.01mM. W pracy zwrócono szczególną uwagę na możliwość usuwania miedzi przy niskich stężeniach ASPC (znacznie poniżej CMC). Wykazano, że w MEUF z wykorzystaniem SDS w stężeniu około 2 mM pozwoliła na usunięcie około 15% jonów miedzi. Zastosowanie wspomaganie procesu w postaci niejonowej SPC Triton X-100 w dawkach od 0,1 do 3 mM skutkowało zwiększeniem współczynnika retencji od około 38 do 70%. Fakt ten przyczynia się do rozszerzenia potencjalnych możliwości stosowania ultrafiltracji wspomaganie micelami, gdyż niejonowe SPC są często substancjami biodegradowalnymi i stanowią mniejsze zagrożenie dla środowiska niż ASPC charakteryzujące się wysoką toksycznością.

Konopczyńska i in. [22] w swojej pracy udowodnili, że w przeciwieństwie do klasycznej ultrafiltracji, MEUF pozwala na uzyskanie wysokich stopni retencji chromu (III). Do eksperymentów wykorzystano membrany wykonane z octanu celulozy (CA) i polifluorku winylidenu (PVDF) oraz surfaktanty: anionowy SDS oraz niejonowy Rofam10. Proces realizowano zarówno przy dawkowaniu surfaktantu anionowego, jonowego jak i mieszaniny obydwu surfaktantów. Badano wpływ rodzaju membrany oraz SPC na skuteczność separacji jonów chromu z roztworów o stężeniu 0,1 mg/dm<sup>3</sup>. Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że obecność SDS w roztworze zasilającym pozwala osiągnąć stopień retencji Cr (III) na poziomie około 90% w przypadku obydwu badanych membran. Dodanie do roztworu niejonowej SPC skutkowało poprawieniem retencji, zwłaszcza w badaniach z membraną PVDF (R=95%). Jednocześnie należy podkreślić fakt, że filtracja roztworu Cr (III) bez dodatku SPC skutkowała retencją na poziomie od 4 do 8%, a w przypadku dodania samej substancji niejonowej zatrzymano około 10% chromu. Istotnym zjawiskiem wynikającym z obecności w roztworze dwóch typów SPC jest zmiana wartości CMC mieszaniny. Stężenia micelizacji wynosiły kolejno 2.26, 0.018 oraz 0.65 g/dm<sup>3</sup> dla SDS, Rofam10 i dla mieszaniny tych surfaktantów. Zatem zastosowanie mieszaniny anionowego i niejonowego związku powierzchniowo czynnego nie tylko poprawia stopień retencji jonów metalu, ale przyczynia się także do zmniejszenia dawki reagentów.

Ograniczeniem stosowalności MEUF na szeroką skalę jest konieczność dawkowania znacznej ilości reagentów (surfaktantów). Do usuwania kationów metali najczęściej stosowany jest dodecylosiarczan sodu (SDS, CMC = 2400 mg/dm<sup>3</sup>). Mając na uwadze, że wysoki stopień usunięcia metali ciężkich wiąże się z koniecznością zastosowania SPC w stężeniach zwykle większych od CMC (Tabela 3), koszty eksploatacyjne instalacji do ultrafiltracji wspomaganie surfaktantami są wysokie. Oprócz wcześniej opisanego dodawania niejonowych SPC do oczyszczanego medium, metodą pozwalającą ograniczyć generowane koszty może być zastosowa-

nie innego surfaktantu, który oprócz wysokiej retencji charakteryzowałby się niższym stężeniem micelizacji.

Badania nad możliwością wspomaganą UF amfoterycznym surfaktantem R090 (polioksyetylenowany eter alkilowy kwasu karboksylowego) zostały przeprowadzone przez Schwarze i in. [24]. R090 przy odczynie alkalicznym ma charakter surfaktantu anionowego. Czynnikiem decydującym o atrakcyjności tego surfaktantu jest wartość CMC równa 14 mg/dm<sup>3</sup>. Ponadto, średnica miceli R090 wynosi 8 nm i jest dwukrotnie większa od średnicy miceli SDS. Tak mała wartość CMC pozwala na stosowanie dawek odpowiadającym wielokrotnościom CMC, co z kolei pozwala uzyskać wysokie współczynniki retencji przy niskich stężeniach zaaplikowanego surfaktantu (w porównaniu do SDS). W efekcie zastosowania R090 uzyskano wysokie stopnie retencji miedzi i żelaza (powyżej 95%), w przypadku kadmu, cynku i niklu (Tabela 3.) retencja była w przedziale od 55 do 70%. Zrealizowane badania pozwoliły stwierdzić, że ze względu na duży rozmiar miceli, możliwe jest oddzielenie SPC z wykorzystaniem membrany o granicznej rozdzielczości *cut-off* poniżej 10 kDa.

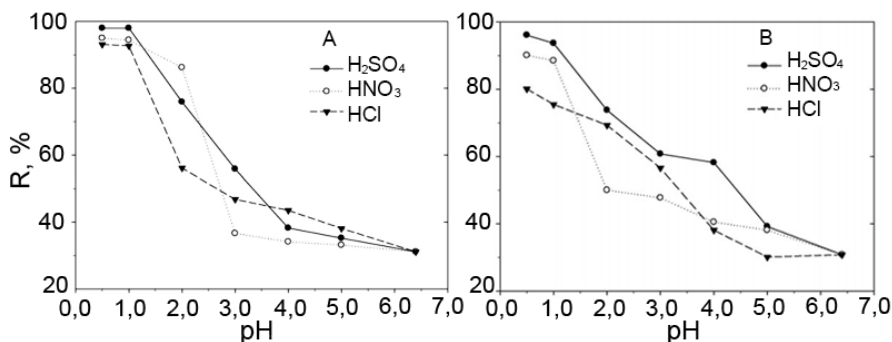
Zakup surfaktantów stanowi dużą część kosztów realizacji MEUF i pożądane byłoby odzyskiwanie ich ze strumieni procesowych i ponowne wykorzystanie. W przypadku możliwości odzyskiwania SPC po ultrafiltracji micelarnej doniesienia literaturowe są ograniczone. Opublikowano nieliczne badania dotyczące możliwości odzyskiwania SPC z koncentratu.

Proces odzyskiwania SPC polega na usunięciu z wnętrza/powierzchni miceli wcześniej solubilizowanych składników roztworu. Jedną z metod wyodrębniania anionowych SPC z koncentratu jest zakwaszanie roztworu do pH poniżej 1. Wykorzystywane w tym przypadku jest zjawisko wypierania zaadsorbowanych na powierzchni miceli jonów metali ciężkich jonami wodorowymi. Po zakwaszeniu, roztwór kierowany jest na membranę (UF, NF) dobraną w taki sposób, że przechodzą przez nią jony metali ciężkich, natomiast zatrzymane są micelle SPC.

Kim i in. [27] badali możliwość odzyskiwania surfaktantu z koncentratu zawierającego SDS oraz jony metali ciężkich (kadmu i cynku) w procesie ultrafiltracji poprzedzonej zakwaszaniem roztworu zasilającego. W UF wykorzystano membrany polietersulfonowe o *cut-off* 6 kDa. W eksperymentach badano dwie nadawy: roztwór Cd<sup>2+</sup> oraz Zn<sup>2+</sup> w stężeniach po 50 mg/dm<sup>3</sup>. Stężenie SDS wynosiło 6,47 g/dm<sup>3</sup> (3 CMC). Do zakwaszania roztworu użyto kwasów: siarkowego VI, solnego oraz azotowego (V). Badania obejmowały wyznaczenie współczynników retencji jonów metali ciężkich, a także współczynnika odzyskania surfaktantu.

Przeprowadzone badania wykazały, że proces zakwaszania koncentratu jest skuteczną metodą oddzielania zaadsorbowanych na powierzchni miceli substancji jonowych od miceli. Dla obydwu analizowanych roztworów uzyskano bardzo wysokie współczynniki retencji w silnie kwasowym środowisku – zastosowanie kwasu

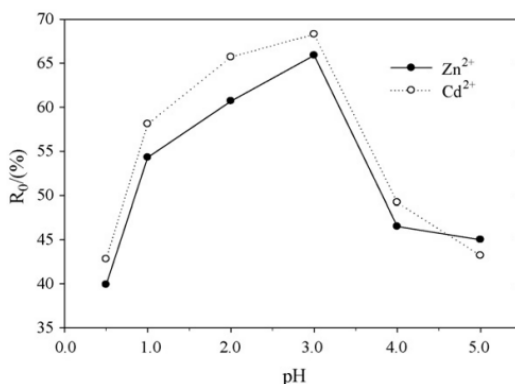
siarkowego VI i obniżenie pH do 1 pozwoliło na oddzielenie praktycznie wszystkich kationów (rys. 3).



**Rys. 3.** Skuteczność separacji jonów metali ciężkich w funkcji odczynu. A – roztwór zawierający jony Cd<sup>2+</sup>, B – roztwór z jonami Zn<sup>2+</sup>

Źródło: X. Li, G.-M Zeng i in.

Na Rys. 4 przedstawiono zależność stopnia odzyskania SDS przy zakwaszaniu kwasem siarkowym (VI) dla dwóch badanych roztworów. Z wykresu wynika, że w zakresie pH=0,5-3,0 stopień odzyskania wykazuje trend rosnący, zaś powyżej pH 3,0 – malejący. Takie zmiany współczynnika retencji mogą wynikać m.in. ze zmiany rozszerzalności porów membrany w silnie kwaśnym środowisku. Maksymalny stopień odzysku uzyskany był przy pH=3 i wynosił około 65% (roztwór Zn<sup>2+</sup>) i około 67% (roztwór Cd<sup>2+</sup>). Dla dwóch pozostałych kwasów, największa wartość współczynnika odzysku również była osiągnięta dla pH=2,0-3,0.



**Rys. 4.** Stopień odzysku SDS z koncentratu

Źródło: X. Li, G.-M Zeng i in.

SDS poddany odzyskowi został ponownie wykorzystany do separacji jonów kadmu i cynku w procesie MEUF. Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość zastosowania surfaktantu z odzysku - współczynnik retencji dla  $\text{Cd}^{2+}$  wynosił 88,1%, zaś  $\text{Zn}^{2+}$  - 87,8 % przy wykorzystaniu SDS poddanemu zakwaszaniu do pH 1.

Przenikanie surfaktantów do permeatu wydaje się być kolejnym ograniczeniem stosowania MEUF na skalę gospodarczą. W badaniach dotyczących skuteczności ultrafiltracji wspomaganej surfaktantami fakt ten jest często pomijany, a aspekt badawczy opiera się głównie na określaniu zdolności separacyjnych i wydajności hydraulicznej procesu, pomijany jest zaś problem wtórnego zanieczyszczenia permeatu cząsteczkami SPC. W aplikacji MEUF w rzeczywistym obiekcie wydaje się być koniecznością zastosowanie kolejnego etapu oczyszczania wody/ścieków po procesie, przed kierowaniem jej do ostatecznego odbiorcy/odbiornika. O ile w przypadku ścieków surfaktanty mogą być usunięte w procesach biologicznego oczyszczania, tak w przypadku oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia wymagane może być rozbudowanie ciągu technologicznego o procesy umożliwiające usunięcie SPC, bądź zmiana parametrów pracy istniejących urządzeń. Usuwanie tenzydów z roztworów wodnych możliwe jest w procesach: koagulacji, wymiany jonowej, wypieniania, a także we wcześniej wspomnianych procesach biologicznych. Usunięcie surfaktantów możliwe jest także przy wykorzystaniu ciśnieniowych technik membranowych. Mikro- i ultrafiltracja umożliwiają separację surfaktantów z roztworów micelarnych (stężenie powyżej CMC), zaś w przypadku stężeń poniżej CMC, tj. kiedy SPC występują w postaci monomerycznej, procesami umożliwiającymi ich separację są nanofiltracja i odwrócona osmoza [28].

## Podsumowanie

Przedstawione doniesienia literaturowe świadczą o potencjalnym zastosowaniu ultrafiltracji micelarnej w oczyszczaniu wody i ścieków. Proces ten umożliwia uzyskanie wysokich stopni retencji praktycznie wszystkich metali ciężkich. Pomimo wielu przytoczonych przykładów potwierdzających skuteczność MEUF w usuwaniu tych zanieczyszczeń z roztworów wodnych, ze względu na nierozstrzygnięte kwestie przenikania monomerów SPC do permeatu, jak i brak sprecyzowanej metody odzyskiwania SPC w celu ponownego wykorzystania reagentów, proces ten nie jest stosowany na skalę przemysłową.

## Literatura

- [1] Alturkmani A., *Industrial Wastewater*, [online], dostęp zdalny: <http://www.4enveng.com/userimages/INDUTRIAL%20WASTEWATER.pdf>
- [2] Czarnocki S., Paluszkiewicz J., *Zawartość wybranych metali ciężkich w wodach odciekowych ze składowiska odpadów w Woli Suchożebrskiej*, Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich 2014, II/3, s. 881-890.
- [3] Kowal A.L., Świdarska-Bróz M., *Oczyszczanie Wody*, Warszawa-Wrocław, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007.
- [4] UN-WATER Analytical Brief, *Wastewater*, UNESCO, 2015.
- [5] Pawlarczyk-Szpilowa M., *Biologia i Ekologia*, Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 1997.
- [6] Ociepa-Kubicka A., Ociepa E., *Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi*, Inżynieria i Ochrona Środowiska 2012, 15 (2), s. 169-180.
- [7] Gawęda E., *Narażenia zawodowe na rakotwórcze metale i metaloidy w procesach rafinacji metali ciężkich*, Medycyna Pracy 2005, 56 (2), s. 161-165.
- [8] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 24 lipca 2012 r. w sprawie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy
- [9] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin,
- [10] Szymonik A., Lach J., *Akumulacja metali ciężkich w organizmach ryb, efekt toksyczności*, Technologia Wody 2015, 4 (42), s. 66-72.
- [11] Scamehorn J.F., Harwell J.H., *Surfactant - Based Separation Processes*, Marcel Dekker, New York, 1989.
- [12] Majewska-Nowak K., Górna J., *Przydatność wybranych kationowych środków powierzchniowo czynnych do usuwania nieorganicznych związków fosforu z roztworów wodnych metodą ultrafiltracji micelarnej*, Ochrona Środowiska 2013, 35 (2), s. 47-50.
- [13] Konopczyńska B., Staszak K., Prochalska K., *Usuwanie jonów chromu (III) z roztworów wodnych techniką ultrafiltracji micelarnej (MEUF)*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 50 (5), S. 58-59.
- [14] Lee S.H., Shrestha S., *Application of micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) process for zinc (II) removal in synthetic wastewater: Kinetics and two-parameter isotherm models*, International Biodeterioration & Biodegradation, 95, S. 241-250.
- [15] Górna J., Majewska-Nowak K., *Removal of inorganic nitrogen and phosphorous compounds from two-component aqueous solutions by micellar en-*

- hanced ultrafiltration*, Environment Protection Engineering 2015, 41 (2), s. 167-178.
- [16] Camarillo R., Asencio I., Rincón J., *Micellar Enhanced Ultrafiltration for phosphorus removal in domestic wastewater*, Desalination and Water Treatment 2009, 6, s. 211-246.
- [17] Zieliński R., *Surfaktanty – budowa, właściwości, zastosowania*. Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań, 2009.
- [18] Bielska M., *Separacja małowcząsteczkowych związków organicznych techniką ultrafiltracji micelarnej*, Rozprawa doktorska, Poznań 2007
- [19] Li X., Zeng G.-M., Huang J.-H. *Simultaneous removal of cadmium ions and phenol with MEUF using SDS and mixed surfactants*, Desalination 2011, 276, s. 136-141.
- [20] Romczask-Wandzel R., Dereszewska A., Cytawa S., Medrzycka K., *Research and application of new technologies in wastewater treatment and municipal solid waste disposal in Ukraine*, Proceedings of a Polish-Swedish-Ukrainian seminar, Lviv Ukraine, October 26-28, 2006.
- [21] Yuan C.L., Xu Z.Z., Fan M.X., Liu H.Y., Xie Y.H., Zhu T., *Study on characteristic and harm of surfactants*, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research 2014, 6 (7), s. 2233-2237.
- [22] Konopczyńska B., Dypko M., Prochalska K., *Zastosowanie techniki MEUF do separacji jonów chromu (III) z modelowych roztworów wodnych chromianu (VII) chromu (III)*, Proceedings of ECOpole 2013, 7(2), s. 633-639.
- [23] Bade R., Lee S.H., *A Review of Studies on Micellar Enhanced Ultrafiltration for Heavy Metals Removal from Wastewater*, Journal of Water Sustainability 2011, 1(1), s. 85-102.
- [24] Schwarze M., Groß M., Moritz M., Bauchner G., Kapitzki L., Chiappisi L., Gradzielski M., *Micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) of metal cations with oleyloxyethoxycarboxylate*, Journal of Membrane Science 2015, 478, s. 140-147.
- [25] Li C-W., Liu Ch-K., Yen W-S., *Micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) with mixed surfactant for removing Cu(II) ions*, Chemosphere 2006, 63, s. 353-358.
- [26] Samper E., Rodriguez M., De la Robia M.A., Prats D., *Removal of metal ions at low concentration by micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) using sodium dodecyl sulfate (SDS) and linear alkylbenzene sulfonate (LAS)*, Separation and Purification Technology 2009, 65, s. 337-342.
- [27] Li X., Zeng G.-M., Huang J.-H., Zhang C., Fang Y.-Y., *Recovery and reuse of surfactant SDS from MEUF retentate containing Cd<sup>2+</sup> or Zn<sup>2+</sup> by ultrafiltration*, Journal of Membrane Science 2009, 337, s. 92-97.
- [28] Kowalska I., *Usuwanie anionowych substancji powierzchniowo czynnych w procesie wymiany jonowej*, Ochrona Środowiska 2009, 31(1), s. 25-29.



inż. Patrycja Pełszyńska<sup>1)</sup>

Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska

Zakład Chemii

<sup>1)</sup>p.pelszynska@gamil.com

## TRZCINOBETON - NAJNOWSZA, EKOLOGICZNA TECHNOLOGIA BUDOWLANA

Reed concrete – original, ecological, construction  
technology

**Słowa kluczowe:** budownictwo, dwutlenek węgla, ekologia, ekonomia, karbonatyzacja, trzinobeton

**Keywords:** civil engineering, carbon dioxide, ecology, economy, carbonatation, reed concrete

### Streszczenie:

Trzcina pospolita to powszechnie znany, wszędobylski gatunek roślin, mający niewielkie wymagania środowiskowe. Dotychczas prowadzone badania wykazały, że roślina absorbuje szkodliwy dwutlenek węgla, usuwając go ze środowiska w procesie karbonatyzacji. Trzinobeton jest kompozytem o osnowie cementowej, wypełnionej trzcina pospolitą i trocinami drzew iglastych. Ten materiał budowlany przyczynia się do ochrony środowiska, redukcji zanieczyszczeń chemicznych oraz usuwania dwutlenku węgla z atmosfery, ponadto jego koszt i ciężar własny sprzyjają rozwojowi budownictwa. Optymistyczne dane, przedstawione w dalszej części artykułu, służą ekologii oraz wskazują na redukcję stężenia CO<sub>2</sub>. Celem pracy było przedstawienie współpracy kilku dyscyplin, takich jak: ekologia, ekonomia, budownictwo, ochrona środowiska i chemia organiczna.

## Wprowadzenie

W ciągu ostatnich lat zmniejszyła się ilość surowców naturalnych stosowanych w budownictwie. Zwiększone zostały koszty eksploatacji już istniejących złóż, co spowodowało wzrost nakładów na inwestycje. Zwłaszcza na Śląsku ilość materiałów budowlanych jest na wyczerpaniu. Ponadto wymagania konstrukcyjne na całym świecie zwiększyły zużycie betonu. Obecnie kluczowym problemem świata jest globalne ocieplenie. Wzrost średniej temperatury Ziemi o 2 stopnie spowoduje wielkie problemy społeczne, ekologiczne i ekonomiczne. Następują i nasilą się migracje ludności spowodowane suszą, rozszerzeniem obszarów pustynnych i brakiem terenów uprawnych.



**Rys. 1.** Trzcina pospolita

**Źródło:** [21]

Zasadniczą kwestią jest obecnie zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych, głównie dwutlenku węgla (tlenku węgla (IV)). Tym większego znaczenia nabierają współczesne technologie proekologiczne oraz prace nad ich udoskonalaniem i wdrażaniem. Duże pole do działania w tym zakresie ma sektor budownictwa. Od

dawna ludzie łączyli okruchy skalne, uzyskując materiał przypominający beton. Historia ukazuje, że beton stosowany był od wielu wieków, czego dowodem są istniejące do dziś części Panteonu, których rozpiętość sięga nawet 43 m oraz Wielki Mur Chiński i Kanał Wodociągowy w Rzymie, które zostały wykonane z okruchów skalnych, związanych zaprawą wapienną z dodatkiem popiołów wulkanicznych. Betony lekkie z wypełniaczami organicznymi zaczęto stosować około 140 lat temu. Od tamtej pory nauka zaczęła zajmować się badaniami nad wykorzystaniem roślin i cząstek drewna w budownictwie. Związane było to z odkryciem Sorela w 1867 r., które wykazało możliwość twardnienia i wiązania mieszaniny magnezytu kaustycznego i chlorku magnezu, co wykorzystano do produkcji płyt z wełny drewnianej i trocin. Znane od wieków technologie wypełniania betonów różnymi materiałami organicznymi nabierają nowego znaczenia. Istnieje możliwość absorbowania dwutlenku węgla nie tylko w procesie wiązania betonu, przez składniki alkaliczne i mineralne, ale także wchłaniania tego gazu przez wypełniacz organiczny. Takim cennym wypełniaczem okazała się powszechnie dostępna trzcina pospolita (*Phragmites australis*). Ponadto surowce roślinne, ze względu na szybki przyrost zielonej masy, asymilują duże ilości dwutlenku węgla w czasie wzrostu.

Polska, jak i inne kraje zaczęły pracować nad nową, ekologiczną gospodarką oraz zmniejszeniem zawartości CO<sub>2</sub> w atmosferze, w związku z czym prowadzą badania dotyczące wykorzystania materiałów pochodzenia organicznego w budownictwie. Celem obecnej pracy jest przegląd oraz podsumowanie najnowszych badań dotyczących udoskonalenia technologii produkcji i zastosowania trzcinobetonu z uwzględnieniem aspektów proekologicznych.

## **Właściwości trzcinobetonu**

Betony z wypełniaczami organicznymi składają się z trzech głównych składników: substancji organicznych, środków mineralizujących i spoiwa. Trzcinobeton jest kompozytem o osnowie cementowej, wypełnionej trzcina pospolita (rzeczną) i trocinami drzew iglastych, czyli surowcem pochodzenia roślinnego. Zalicza się go do materiałów strużkobetonowych, ponieważ zawiera rozdrobniony materiał organiczny. Trzcinobeton stosuje się przede wszystkim, jako materiał izolacyjny, wypełniający konstrukcje nośne budynku, płyty nośne budynku, maty pod tynk lub ekrany akustyczne.



**Rys. 2.** Trzcina pospolita – m. Białystok

**Źródło:** Zdjęcia własne – P. Pętszyńska

Trzcina pospolita to powszechnie znany, wszędobylski gatunek roślin, mający niewielkie wymagania środowiskowe. Jej niecodzienna żywotność i krótkotrwały wzrost powodują bardzo szybkie rozprzestrzenianie się w środowisku. Trzcina pospolita porasta liczne obszary Polski, zarówno podmokłe, jak i suche oraz eutroficzne zbiorniki wód, mające bogate w elementy popielne gleby, zbiornikach o dużej zawartości soli mineralnych i o odczynie zasadowym (Bołtryk i Krupa, 2015). Osiąga wysokość około 4 metrów, jej liście są dość ostre, sztywne, zielone do 60 cm długości, a jej kwiatostan to wielokwiatowa wiecha. Trzcina ma najmniejszy ze wszystkich materiałów termoizolacyjnych współczynnik przenikania ciepła równy od 0,048 do 0,140 W/mK (Sulma, 1954). W latach 1946-1956 trawa ta była wykorzystywana niezgodnie z fizyką budowli, ponieważ jej właściwości nie zostały dokładnie poznane. Trzcina zawiera 10,8% składników mineralnych, głównie krzemionki. Najlepszą porą roku do zbioru tej rośliny jest zima, ponieważ próbki pobrane w tym okresie mają największą wytrzymałość. Należy uważać, aby nie doszło do zczernienia bądź zagrzybienia (Prochalska, 1954).

Trzcina ma bardzo wysoką odporność na zasolenie, wysokie pH, mróz i ogień, dzięki czemu trzcinobeton jest stosowany jako materiał izolacyjny. Jego nasiąkliwość waha się między 30-40%. W celu neutralizacji cukrów zawartych w trzcinie przeprowadza się mineralizację chemiczną roztworem siarczanu glinu  $Al_2(SO_4)_3$ , łącznie z wapnem hydratyzowanym w proporcji 1:2 lub mineralizację organiczną w postaci pasty bitumicznej w wysokowrzącym rozpuszczalniku. Gęstość mieszanki trzcinobetonowej wynosi około 500-1200 kg/dm<sup>3</sup> i wzrasta po dodaniu żywicy. Surowa mieszanka ma plastyczną konsystencję, ale pozostawienie jej na pewien czas sprawia, że wysycha i staje się wilgotna. Gęstość pozorną (gęstość objętościową) (g/cm<sup>3</sup>) – wyraża stosunek masy do objętości wraz z zawartymi w minerale porami (pustkami), a gęstość właściwą 2,20-2,30 kg/dm<sup>3</sup> (stosunek masy do objętości materiału). Zależą one głównie

od składu mineralogicznego i chemicznego badanego materiału. Wartość średniej porowatości wynosi około 60%. Zarówno porowatość, jak i szczelność istotnie wpływają na właściwości izolacyjne, dźwiękochłonne, mrozoodporność i wytrzymałość. Mineralizacja, żużel, piasek kwarcowy, mączka ceglana sprawiają, że wytrzymałość trzcinobetonu na ściskanie znacznie wzrasta. Czynności mineralizacyjne są niezbędne nawet przy zastosowaniu cementu wysokiej klasy np. CEM I 42,5 R, ponieważ niektóre składniki: celuloza, pektyny, pentozany, hemiceluloza i inne substancje wpływają na proces hydratacji cementu. Ręczny sposób zagęszczania świeżej mieszanki trzcinobetonowej ma negatywny wpływ na cechy wytrzymałościowe. Jej skład jest zbliżony do znanych od dawna wiórobetonów, trocinobetonów i bambusobetonów. Różnica między nimi polega głównie na rodzaju kruszywa. Stosowanie trzcinobetonu budowlanego powoduje zmniejszenie masy budynku, co wiąże się z mniejszym ciężarem własnym, pozytywnie wpływając na wytrzymałość konstrukcji (Stefańczyk, (2005).

Wytrzymałość na ściskanie jest zależna od gęstości objętościowej. Najlepiej jest stosować frakcję trocin drzew iglastych przechodzącą przez sito o wymiarach oczek równych 0-2 mm i trzciny przechodzącej przez sito o wymiarach oczek równych 2-10 mm i 10-20 mm. Dzięki zastosowaniu tak optymalnego stosu okrucowego uzyskuje się trzcinobeton o bardzo dobrych właściwościach fizyko-mechanicznych. W tym przypadku wytrzymałość na ściskanie wzrasta od 2,5 do 3,1 MPa, poprawia się urabialność mieszanki, zmniejsza nasiąkliwość (Bołtryk i Małaszkiwicz, 2006).

Badania nad odpadami drzewnymi, słomą wykazały, że włókna roślinne mogą być użyte jako zbrojenie w betonach (Osiecka, 2000). Wiórobeton jest odporny na działanie grzybów i szkodników niszczących drewno, co oznacza, że trzcinobeton w pewnym stopniu również, gdyż składa się on z trzciny i trocin drzew iglastych (Dawdo, 2005).

Trzcina jest materiałem wrażliwym, łatwo ulega korozji w kontakcie z wodą. Nieumiejętne stosowanie jej w budownictwie stworzyło fałszywe przekonanie o jej nieprzydatności, ale konieczność zastosowania materiałów ekologicznych i tanich spowodowała powrót do jej stosowania, jako dodatku pochodzenia naturalnego do betonu. Stale dąży się do zmniejszenia właściwości trzcinobetonu takich, jak nasiąkliwość oraz higroskopijność, ponieważ w wyniku kontaktu z wodą materiał ten staje się bardzo dobrym przewodnikiem ciepła, co jest bardzo niekorzystną cechą obiektów budowlanych.



**Rys. 3.** Trzcina pospolita – m. Białystok

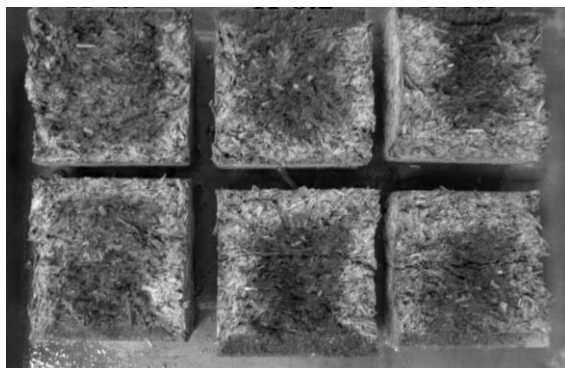
**Źródło:** zdjęcia własne - P. Petszyńska

Ze względu na właściwości trzciny, sadi się ją na poletkach oczyszczalni ścieków i pełni ona funkcję utylizatora zanieczyszczeń chemicznych.

Ciągle rosnące zanieczyszczenie środowiska naturalnego mobilizuje do badań pod kątem usuwania szkodliwego dwutlenku węgla. Dotychczas prowadzone badania wykazały, że trzinobeton absorbuje i usuwa go ze środowiska w procesie karbonatyzacji. Gdy w badaniach naukowych nasycano trzinobeton dwutlenkiem węgla wykazano, że zredukowana została absorpcja wody, zwiększyła się gęstość materiału, co wykazało, że zostały polepszone jego właściwości. Materiał ten bardzo dobrze pochłania dwutlenek węgla, dzięki zmineralizowanej trzinie i trocinom, wchodzącym w skład betonu oraz cementu, który ulega karbonatyzacji. To zjawisko polega na reakcji chemicznej dwutlenku węgla z powietrza i wód opadowych z wodorotlenkiem wapnia  $\text{Ca(OH)}_2$ , zawartego w zaczynie cementowym (Web-1). Jest to bezpieczna metoda długoterminowego składowania dwutlenku węgla. W wyniku tej reakcji powstaje węglan wapnia  $\text{CaCO}_3$ , obniżający poziom pH materiału. Karbonatyzacja może obniżyć poziom pH betonu od wartości 12,6 do nawet 8,3. Intensywność karbonatyzacji betonu swobodnie wystawionego na działanie środowiska zewnętrznego jest tym większa, im większa jest porowatość mate-

riału, podatność na rysy i spękania oraz wartość stężenia dwutlenku węgla w powietrzu. Czas trwania procesu karbonatyzacji nie zależy wyłącznie od wiązania i pochłaniania CO<sub>2</sub>, lecz jest to złożony proces, na który wpływają także inne czynniki (Orłowska, 2007).

Pozyskiwanie trzciny z rzek pomaga w ich oczyszczaniu i regulowaniu. Trzcina musi być wrywana, ponieważ rośnie w zbyt szybkim tempie, czego przykładem są niektóre obszary okolic Morza Śródziemnego o tropikalnym klimacie. Jej szybki wzrost powoduje także wypieranie innych gatunków roślin, co znacznie redukuje różnorodność środowiskową. Środkiem zaradczym jest odpowiednio wczesne koszenie trzciny, która po wysuszeniu i sezonowaniu może być wykorzystana w budownictwie. Zatem mamy do czynienia z obustronnymi korzyściami polegającymi na porządkowaniu środowiska poprzez redukcję monoupraw oraz pozyskiwanie surowców dla budownictwa (Gobcewicz, 2008; Kryszek, 2008).



**Rys. 4.** Próbkę trzciny poddanej przyspieszonej karbonatyzacji, spryskane fenoloftaleiną  
**Źródło:** [2]

Dwutlenek węgla używany jest do reakcji przez zhydratyzowany krzemian wapnia, niezhydratyzowany krzemian tri-wapnia i krzemian di-wapnia.

Trzcinobeton jest materiałem bardzo dobrze pochłaniającym dwutlenek węgla, dzięki obecności trzciny, zmineralizowanej roztworem siarczanu glinu i wapna zhydratowanego (Bołtryk i Rutkowska, 2005; Bołtryk i Pawluczuk, 2014).

Wpływ na szybkość karbonatyzacji mają głównie: warunki dojrzewania, stężenie dwutlenku węgla w środowisku zewnętrznym, dostęp do wilgoci i powietrza, występowanie uszkodzeń oraz pęknięć materiału budowlanego, współczynnik wodno-cementowy, bezpośrednio wpływający na porowatość materiału, rodzaj oraz zawartość cementu, gdyż cementy portlandzkie o dużej zawartości żużla wielkopiecowego wykazują zwiększony stopień karbonatyzacji w porównaniu do innych rodzajów cementu. Podczas karbonatyzacji CO<sub>2</sub> reaguje z wodorotlenkiem wapnia, dając w wyniku węglan wapnia i wodę, dzięki czemu masa końcowa (po nasyceniu)

jest większa od początkowej, wynikającej z pomiarów przed przystąpieniem do nasycania dwutlenkiem węgla.

Szacuje się, że przy 100% efektywności karbonatyzacji, 1 tona cementu jest w stanie pochłonąć 0,5 tony dwutlenku węgla i stworzyć 1,5 tony osadów węglanu wapnia i żeli krzemionkowych.

Zjawisko karbonatyzacji uznaje się za negatywne w żelbetowych obiektach budowlanych (Baoijian Znan i in., 2014). Gdy mamy do czynienia z wyrobami niezbrojonymi, np. trzcinobetonem, ma to bardzo duże znaczenie ekologiczne.

Trzcina jest łatwym do uzyskania materiałem do produkcji wyrobów budowlanych. Przygotowanie jej do zastosowania w budownictwie nie pochłania dużych nakładów finansowych. Wytwarzanie materiałów budowlanych z zastosowaniem trzciny umożliwia ograniczenie zużycia energii i ogólnych nakładów na wykonanie określonego elementu. Trzcina pospolita to powszechnie znany, wszędobylski gatunek roślin, mający niewielkie wymagania środowiskowe. Dotychczas prowadzone badania wykazały, że roślina absorbuje szkodliwy dwutlenek węgla, usuwając go ze środowiska w procesie karbonatyzacji.

Trzcinobeton jest kompozytem o osnowie cementowej, wypełnionej trzcina pospolitą i trocinami drzew iglastych. Ten materiał budowlany przyczynia się do ochrony środowiska, redukcji zanieczyszczeń chemicznych oraz usuwania dwutlenku węgla z atmosfery, ponadto jego koszt i ciężar własny sprzyjają rozwojowi budownictwa. Optymistyczne dane, przedstawione w dalszej części artykułu, służą ekologii oraz wskazują na redukcję stężenia CO<sub>2</sub>.

Celem pracy było przedstawienie współpracy kilku dyscyplin, takich jak: ekologia, ekonomia, budownictwo, ochrona środowiska i chemia organiczna. Konstruowanie ścian i stropów z trzcinobetonu pozwala na zaoszczędzenie materiałów, takich jak cegły, żelazo i inne.

Dzięki właściwościom utylizacyjnym, trzcina pozwala na zaoszczędzenie kosztów usuwania zanieczyszczeń chemicznych z oczyszczalni ścieków (Dryl, 2015).

Tłumienie hałasu przez wyroby z trzcinobetonu jest następnym ważnym działaniem proekologicznym. Celowym rozwiązaniem jest stosowanie materiałów, które same w sobie są ekologiczne. Takim rozwiązaniem są ekrany akustyczne z trzcinobetonu, których trwałość szacuje się na minimum 30 lat. Materiał ten uzyskał bardzo pozytywne opinie innych krajów, w których jest on masowo stosowany (Olkowska, 2009).



## Podsumowanie

Trzcinobeton to materiał dobrze izolujący, łatwy w pozyskaniu, niepochlaniający zbyt dużych kosztów w porównaniu do kosztów innych materiałów budowlanych. Przyczynia się do ochrony środowiska, redukcji zanieczyszczeń chemicznych oraz usuwania szkodliwego dwutlenku węgla z atmosfery. Wadą tego materiału jest stosunkowo niewielka wytrzymałość.

W ostatnich latach prowadzi się jednak intensywne prace poprawiające właściwości trzcinobetonów (Bołtryk i Rutkowska, 2005). Mineralizacja trzcinobetonu pospolitej siarczanem glinu lub magnezu i wodorotlenkiem wapnia, będącej wypełniaczem trzcinobetonu pozwala na uodpornienie go na gnicie, zwiększenie trwałości oraz zmniejszenie nasiąkliwości, a co za tym idzie mniejsze zmiany objętościowe materiału końcowego.

Materiały na bazie kruszyw organicznych (w tym trzcinobeton) mogą być szczególnie zastosowane na osłony akustyczne wzdłuż arterii komunikacyjnych, jak również na ściany zewnętrzne budynków.

Najnowsze technologie produkcji trzcinobetonów stwarzają nowe możliwości, ale też wymagają dalszego dopracowania.

Karbonizacja to proces dość złożony, na który wpływają różne czynniki i efekty. Wpływ na efektywność pochłaniania dwutlenku węgla w budynkach mieszkalnych może mieć na przykład grubość i rodzaj warstwy tynku, kleju, farb i izolacji termicznej. Zatem należy prowadzić dalsze badania nad wpływem różnych czynników. Konieczne jest badanie podatności na karbonizację trzcinobetonu i poszczególnych jego składników w programowalnej komorze przyspieszonej karbonizacji z możliwością utrzymania temperatury, wilgotności względnej i stężenia dwutlenku węgla na stałym poziomie. Szacunkowe wartości dotyczące ilości pochłanianego dwutlenku węgla przez trzcinobeton utwierdzają w przekonaniu, iż warto skupić się nad efektywnością pochłaniania tego gazu w zależności od różnych technologii wytwarzania trzcinobetonu.

Optymistyczne dane, wskazują na większą redukcję stężenia CO<sub>2</sub> w porównaniu z tradycyjnymi technologiami, przemawiają za zastosowaniem trzcinobetonu i zwiększeniem jego produkcji.

## Literatura

- [1] Baoijan Znan, Chi Sun Poon, Qiong Liu, Shicong Kon, Caijun Shi, *Experimental study CO<sub>2</sub> curing for enhancement of recycled aggregate properties*, The Hong Kong Polytechnic University 2014. *Construction and Building Materials* 67, s. 3–7.
- [2] Bołtryk M., Krupa A., *Metody zabezpieczania wypełniaczy organicznych w kompozytach cementowych*, Politechnika Białostocka 2014, Wybrane zadania rewitalizacji obiektów budowlanych, s. 215-226.
- [3] Bołtryk M., Krupa A., *Ocena podatności kompozytów cementowych z wypełniaczami organicznymi na działanie CO<sub>2</sub>*, Politechnika Białostocka 2015, *Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym* 1(15), s. 33-40.
- [4] Bołtryk M., Małaszkiwicz D., *Wpływ frakcji wypełniacza organicznego na właściwości trzcinobetonu*, *Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej* 2006, *Budownictwo. Z.* 27, s. 29-36.
- [5] Bołtryk M., Małaszkiwicz D., *Wpływ metody zagęszczania na wybrane parametry techniczne trzcinobetonu*, Konferencja Naukowo-Techniczna Technologia i Zarządzanie w Budownictwie, Łądek Zdrój 2008.
- [6] Bołtryk M., Pawluczuk E., *Properties of a lightweight cement composite with an ecological organic filler*, Politechnika Białostocka 2014, *Construction and Building Materials* 51, s. 97–105.
- [7] Bołtryk M., Rutkowska W., *Mineralizacja trzciny pospolitej*, *Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej* 2005, *Budownictwo. Z.* 26, s. 7-16.
- [8] Dawdo Cz., *Wiórobeton w budownictwie. Właściwości, projektowanie, produkcja, zastosowanie*, Politechnika Białostocka 2005, s. 62.
- [9] Dryl K., *Projekt budynku jednorodzinne z trzcinobetonu*, praca inżynierska Promotor: Bołtryk M. Politechnika Białostocka 2015.
- [10] Gobcewicz E., *Modyfikacja trwałości trzcinobetonu wybranymi żywicami*, praca magisterska, Promotor: Bołtryk M. Politechnika Białostocka 2008, Białystok.
- [11] Houst Y.F., Wittman F.H., *Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation*, *Cement and Concrete Research* 32, Qingdao Institute of Architecture and Engineering 2002, Qingdao, PR China.
- [12] Kryszek A., *Właściwości strukturalne trzcinobetonu*, praca magisterska. Promotor: Bołtryk M., Politechnika Białostocka 2008.
- [13] Olkowska A., *Wpływ pasty asfaltowej na nasiąkliwość trzcinobetonu*, praca magisterska Promotor: Bołtryk M. Politechnika Białostocka 2009.
- [14] Orłowska A., *Właściwości chemisorpcyjne trzcinobetonu*, praca magisterska, Promotor: Bołtryk M., Politechnika Białostocka 2007.

- 
- [15] Osiecka E., *Wybrane zagadnienia z technologii mineralnych kompozytów budowlanych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej 2000, s. 94.
- [16] Prochalska W., *Badania wartości technicznych trzciny z różnych siedlisk*, Prace Instytutu Techniki Budowlanej, Warszawa 1954, Nr.70.
- [17] Richardson M., *Fundamentals of durable reinforced concrete*, London 2002.
- [18] Stefańczyk B., *Budownictwo ogólne. Materiały i wyroby budowlane*, Arkady, Warszawa 2005, s. 483.
- [19] Sulma T., *Badania trzciny pospolitej, jako materiału budowlanego*, Prace ITB, Warszawa 1954.
- [20] Xiao J., Li J., Zhu B., Fan Z., *Experimental study on strength and ductility of carbonated concrete elements*, Department of Building Engineering, Tongji University, People's Republic of China 2002. *Construction and Building Materials* 16, s. 187-192.
- [21] Dostęp zdalny: [https://pl.wikipedia.org/wiki/Trzcina\\_pospolita](https://pl.wikipedia.org/wiki/Trzcina_pospolita), data wejścia: [15.02.2017]

Piotr Zawadzki<sup>1</sup>), dr inż. Edyta Kudlek<sup>2</sup>),

dr hab. inż. Mariusz Dudziak prof. nzw. w Pol. Śl.<sup>3</sup>)

Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki

Instytut Inżynierii Wody i Ścieków

<sup>1</sup>)zawadzki.piotr@onet.eu, <sup>2</sup>)edyta.kudlek@polsl.pl, <sup>3</sup>)mariusz.dudziak@polsl.pl

## **FOTOKATALIZATORY MODYFIKOWANE MATERIAŁAMI WĘGLOWYMI DO OCZYSZCZANIA STRUMIENI WODNYCH ZE ZWIĄZKÓW AKTYWNYCH BIOLOGICZNIE**

Carbon-modified photocatalyst for endocrine  
disrupting chemicals decomposition of aqueous  
samples

**Słowa kluczowe:**bisfenol A, zaawansowane utlenianie, fotokataliza,  
modyfikowane fotokatalizatory

**Keywords:**bisphenol A, advanced oxidation processes, photocatalysis,  
modified photocatalyst

### **Streszczenie:**

Wśród zanieczyszczeń spotykanych w ekosystemach wodnych wyróżnić można organiczne i nieorganiczne substancje zwane mikrozanieczyszczeniami. Występowanie tych związków w wodach i ściekach determinuje poszukiwanie nowych metod ich eliminacji. W pracy dokonano przeglądu literatury dotyczącej występowania oraz toksyczności organicznego związku zwanego bisfenolem A (BPA). Przedstawiono źródła narażenia na tego typu mikrozanieczyszczenia, w tym skażenie żyw-

ności oraz wody pitnej, a także obserwowane negatywne skutki zdrowotne. Omówiono także normatywy, którymi objęty jest bisfenol A. W dalszej części pracy skupiono się na opisanu technik pogłębionego utleniania (AOPs) jako alternatywnej metody dla klasycznych układów oczyszczania strumieni wodnych. Opisano metodę heterogenicznego utleniania wspomaganego promieniowaniem ultrafioletowym (UV). W pracy omówiono rolę wykorzystywanego w procesie fotokatalizy tlenku tytanu (IV). Kolejne punkty pracy traktują na temat metod modyfikacji ditlenku tytanu przez wprowadzenie w strukturę lub na powierzchnię półprzewodnika materiałów węglowych. Wśród opisanych metod wyszczególnić można: pokrywanie węgla za pomocą  $\text{TiO}_2$ , pokrywanie  $\text{TiO}_2$  węglem, domieszkowanie tlenku tytanu (IV) za pomocą atomów węgla. Opisano również zastosowanie oraz właściwości modyfikowanych fotokatalizatorów otrzymanych na bazie ditlenku tytanu w aspekcie ich wykorzystania w eliminacji mikrozanieczyszczeń, w tym bisfenolu A, fenolu, błękitu metylenowego, mikrocystyny-LR oraz sulfametoksazolu. W pracy podjęto również próbę przeglądu literatury pod kątem toksyczności próbek roztworów poprocesowych po metodach pogłębionego utleniania prowadzonych z wykorzystaniem katalizatorów bez i z modyfikacją.

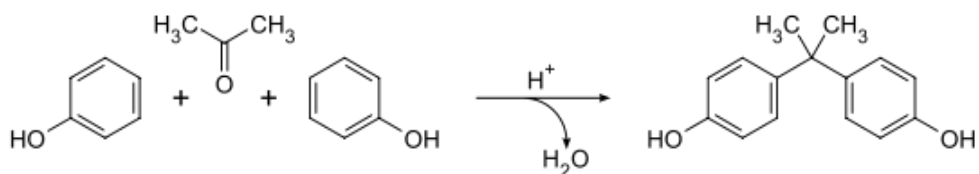
## Wprowadzenie

Występowanie w wodach substancji pochodzenia antropogenicznego spowodowane jest przede wszystkim przemysłową działalnością człowieka i w wyniku tej działalności zanieczyszczenia w postaci zrzutu ścieków oczyszczonych i nieoczyszczonych do środowiska dostają się do akwenów wodnych. W roku 2016 odprowadzono łącznie  $2,13 \text{ km}^3$  ścieków przemysłowych i komunalnych, z czego 95,0% stanowiły ścieki oczyszczone [1]. W wyniku odprowadzania nieoczyszczonych lub niedostatecznie oczyszczonych ścieków, w szczególności przemysłowych, do ekosystemów wodnych przedostają się substancje trudno podatne na rozkład biologiczny, stanowiące ryzyko chorobotwórcze lub podejrzewane o negatywne działanie na zdrowie człowieka [2, 3]. Związki te nazywane są mikrozanieczyszczeniami, gdyż w ekosystemach wodnych występują w stężeniach rzędu nanogramów lub mikrogramów, a ponadto w postaci skumulowanej w tkankach, pobierane są wraz z pokarmem przez ludzi [4].

Wśród mikrozanieczyszczeń wyróżnia się substancje organiczne oraz nieorganiczne. Organiczna grupa mikrozanieczyszczeń jest bardzo obszerna i wyróżnić w niej można: uboczne produkty dezynfekcji (UPD), polichlorowane bifenylole (PCB), pestycydy, środki powierzchniowo czynne (SPC) oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) [5]. Wśród tej grupy związków wymienia się również 2,2-bis(4-hydroksyfenylo)propan, szerzej znany jako bisfenol A.

## Występowanie bisfenolu A w środowisku

Bisfenol A (BPA) jest organicznym zanieczyszczeniem składającym się z dwóch ugrupowań fenoli [6]. Związek ten należy do grupy mikrozanieczyszczeń zwanych endokrynnie aktywnymi związkami chemicznymi (EDCs – Endocrine disrupting chemicals). Bisfenol A został po raz pierwszy zsyntetyzowany w 1905 roku z wykorzystaniem acetonu oraz dwóch cząsteczek fenolu, w wysokiej temperaturze oraz w obecności katalizatorów (rysunek 1). Charakterystyka BPA oraz jego właściwości chemiczne zostały zaprezentowane w tabeli 1.



Rys. 1. Schemat reakcji otrzymywania bisfenolu A

Źródło:[7]

Tabela 1. Charakterystyka fizykochemiczna bisfenolu A

Właściwości fizyko-chemiczne	
Wzór sumaryczny	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
Masa cząsteczkowa [g/mol]	228,28
Rozpuszczalność w wodzie	nierozpuszczalny
Prężność par (20 ÷ 25°C) [mmHg]	0,0008
logK <sub>ow</sub>	2,2 ÷ 3,82
Stała dysocjacji (pK <sub>a</sub> )	9 ÷ 10,2
Zapach	delikatny fenolu
Wygląd	ciało stałe, postać białych płatków lub kryształków

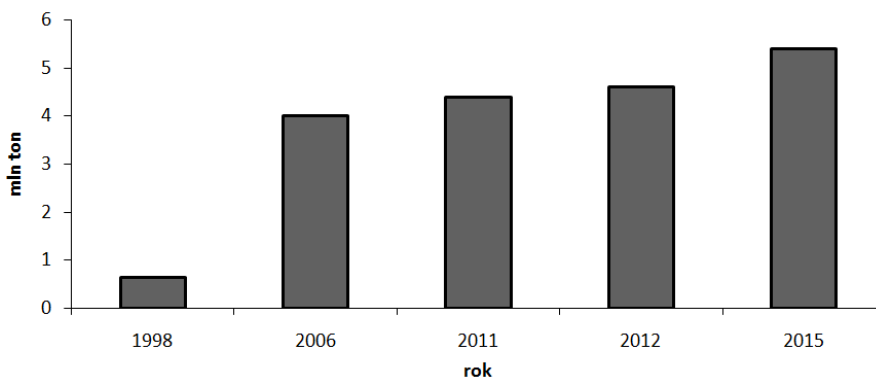
Źródło: opracowanie własne na podstawie [8, 9]

## Źródła

Bisfenol A, na skalę przemysłową, jest powszechnie wykorzystywany w produkcji tworzyw sztucznych (plastikowe butelki dla niemowląt), żywic epoksydowych (wieczka konserw spożywczych i pojemników na żywność przeznaczonych dla dzieci), poliwęglanów, a także przy wytwarzaniu materiałów zmniejszających palność, np. tetrabromobisfenolu-A (TBBP-A) oraz talerzy w mikrofalówkach [10].

Zapotrzebowanie na tworzywa sztuczne sprawia, że bisfenol A jest coraz częściej stosowanym związkiem, a efektem takiego stanu rzeczy jest fakt jego obecności

ści w wielu obszarach życia. Światową produkcję BPA w latach 1998 – 2015 przedstawiono na rysunku 2.



**Rys. 2.** Globalna produkcja bisfenolu A w latach 1998 – 2015

**Źródło:** opracowanie własne na podstawie [6, 11, 12]

Globalnym potentatem w produkcji bisfenolu A są kraje azjatyckie, w szczególności Chiny. Kraj ten plasuje się w rankingu pięciu największych producentów na świecie, a sama Azja jest wiodącym producentem BPA wytwarzającym ponad połowę światowej produkcji (ponad 2,4 mln ton) [12].

Do najważniejszych źródeł, które przyczyniają się do występowania BPA w środowisku, są procesy związane z produkcją, przetwarzaniem oraz obróbką BPA takie jak hydroliza polimerów oraz żywic epoksydowych. Powoduje to uwalnianie tego związku do żywności oraz ekosystemów wodnych, powietrza oraz gleby, czego efektem są zróżnicowane stężenia tego związku w wodach powierzchniowych począwszy od tysięcznych do dziesiętnych części miligrama w 1 m<sup>3</sup> wody. Zawartość bisfenolu A w wodach powierzchniowych w różnych krajach na świecie zaprezentowano w tabeli 2.

**Tabela 2.** Średnia zawartość bisfenolu A w wodach powierzchniowych na świecie

Kraj	Bisfenol A [mg/dm <sup>3</sup> ]	Literatura
Chiny	$1 \cdot 10^{-3} \div 1,6 \cdot 10^{-2}$	[6]
Dania	$<1 \cdot 10^{-6} \div 4,4 \cdot 10^{-4}$	[13]
Niemcy	$9 \cdot 10^{-6} \div 7,76 \cdot 10^{-4}$	[14]
	$<5 \cdot 10^{-5} \div 2,72 \cdot 10^{-4}$	[15]
Holandia	$8,8 \cdot 10^{-6} \div 2,1 \cdot 10^{-2}$	[16, 17]
Portugalia	$28,7 \cdot 10^{-6} \div 4 \cdot 10^{-2}$	[18, 19]
Stany Zjednoczone	$<1 \cdot 10^{-3} \div 8 \cdot 10^{-3}$	[20]

**Źródło:** opracowano na podstawie [6, 21]

Omawiany związek występuje w wodach powierzchniowych zwykle w niskich stężeniach. Badania prowadzone w Chinach wykazały, że stężenia BPA wykryte w wodach powierzchniowych były porównywalne do poziomów światowych (poniżej 1 mg/m<sup>3</sup>), z wyjątkiem kilku obszarów, gdzie stężenia sięgały 4 mg/m<sup>3</sup> [6]. Stężenia bisfenolu A w wielu przypadkach są zawsze większe w tych miastach, które są lepiej rozwinięte pod względem przemysłu, a źródłem tego związku są ścieki z fabryk związanych z wykorzystywaniem tego związku [22].

## Toksyczność

Główne drogi narażenia na bisfenol A to droga pokarmowa, układ oddechowy oraz kontakt poprzez skórę. Ze względu na obecność w strukturze bisfenolu A ugrupowań fenolowych, związek ten zdolny jest on do interakcji z receptorami estrogenowymi, efektem czego widoczne są zmiany w układzie dokrewnym. Związek ten wykazuje działanie zarówno toksyczne, objawiające się po krótkim czasie narażenia (tabela 3), lecz przede wszystkim jest analizowany pod względem odległych skutków zdrowotnych, takich jak możliwe działanie teratogenne oraz embriotoksyczne, a także zaburzające układ rozrodczy.

**Tabela 3.** Skutki toksycznego działania BPA na ludzi oraz zwierzęta

Gatunek	Stężeniebisfenolu A	Czas narażenia	Objawy	Literatura
człowiek	średnio 240 mg/m <sup>3</sup>	1 – 2 h, droga inhalacyjna	ból głowy, nudności, podrażnienie dróg oddechowych, kaszel	[23]
	brak danych	brak danych o czasie narażenia, dotyk	choroby skórne	
mysz	200 – 700 mg/m <sup>3</sup>	41 dni, droga inhalacyjna	uszkodzenie nerek, płuc, zaburzenia oddychania, śmierć	[24]
	0,002 mg/kg/dzień	11 – 17 dzień ciąży	zmniejszenie masy najądrzy, osłabienie spermatogenezy	
pies	450 mg/kg	90 dni, droga pokarmowa	zwiększenie masy wątroby	[25]
	3900 mg/kg	14 dni, droga pokarmowa	drgawki, biegunki, trudności w oddychaniu	[23]

**Źródło:** opracowanie własne na podstawie [8]

Najwięcej badań poświęca się temu związkowi z punktu widzenia szkodliwego działania na układ dokrewny. Wykazano, że BPA zachowuje się podobnie jak naturalny estrogen 17β-estradiol [26] i początkowo został zaklasyfikowany jako słaby estrogen. Jednak dalsze badania wykazały, że bardzo niskie jego stężenia w nega-



tywny sposób wpływają na funkcjonowanie komórek. Zaobserwowano także, że większość metabolitów BPA wywiera silniejsze działania estrogenne niż związek wyjściowy [27].

W eksperymentach przeprowadzonych przez Meeker i in. [28] udokumentowano, że wśród grupy składającej się z 167 mężczyzn, BPA w moczu został wykryty w 89% przypadków w zakresie stężeń  $<0,4 - 36,4 \text{ ng/cm}^3$ . Zaobserwowano między innymi odwrotną zależność pomiędzy stężeniem bisfenolu A w moczu a stosunkiem testosteronu do  $17\beta$ -estradiolu. Inne prace [29] dowiodły także, że istnieje wpływ dużego stężenia BPA na wzmożenie aktywności receptorów estrogenowych.

Badania laboratoryjne wykazują, że jako skutek odległego narażenia na opisany ksenobiotyk, obserwuje się przede wszystkim zmiany w układzie rozrodczym organizmów wodnych, w tym ryb oraz skorupiaków. Efekty najczęściej obserwowane to [30]:

- feminizacja obu płci u żab,
- zniekształcenia larw płazów,
- deformacja zarodków,
- redukcja męskich hormonów.

O ile brak jest informacji i są one niejednoznaczne lub niepełne, na temat ryzyka nowotworowego, otyłości, zaburzeń tarczycy, to najwięcej badań poświęca się temu związkowi pod kątem estrogeniczności. U zwierząt laboratoryjnych, narażonych na BPA w okresie życia płodowego, obserwowano zaburzenia układu rozrodczego, zmiany zachowania samic w okresie godów oraz stymulacja rozwoju piersi u samic. W badaniach [31] dokonano przeglądu literatury dotyczącej toksykologicznych aspektów bisfenolu A stwierdzając, że zaburzenia układu endokrynego różnych gatunków mogą pojawiać się już przy stężeniu  $21 \mu\text{g/dm}^3$ .

## Normatywy prawne

Bisfenol A, jako przykład plastyfikatora stosowanego jako dodatek do PCW, nie jest ujęty żadnymi aktami i rozporządzeniami prawnymi odnośnie stężeń dopuszczalnych w wodzie. Pomimo, że związek ten w środowisku wodnym jest powszechnie występującą substancją, a ślady BPA wykrywane są w ściekach pochodzących z zakładów przemysłowych oraz w osadach rzecznych [6], bisfenol A jak do tej pory nie został ujęty zarówno w polskich, jak i europejskich aktach prawnych dotyczących wody pitnej.

Występowanie substancji chemicznych w środowisku determinuje, że coraz więcej związków wymienianych jest w Dyrektywach Unii Europejskiej. Dyrektywa 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. w zakresie substancji priorytetowych obejmuje 33 substancje priorytetowe, które stanowią szczególne zagrożenie dla ekosystemów wodnych. Dyrektywa określa również podstawowe cele polityki wodnej,

w myśl których należy zapobiegać zanieczyszczeniom wód powierzchniowych oraz należycie kontrolować to zjawisko [32]. Choć w poprzedniej wersji Dyrektywy [33] bisfenol A został wyszczególniony jako „substancja podlegająca przeglądowi w celu ewentualnego uznania za substancję priorytetową lub niebezpieczną substancję priorytetową”, to obecna wersja tego dokumentu nie kwalifikuje BPA jako substancji priorytetowej. Nie określono także stężenia dopuszczalnego dla tej substancji w wodach powierzchniowych.

BPA jest związkiem stosowanym, w głównej mierze, do produkcji tworzyw sztucznych, jednak jego obecność wykrywa się również w zabawkach [20]. Fakt ten przyczynił się do umieszczenia tego związku w gronie substancji chemicznych, dla których określono stężenia graniczne (limit migracji) na poziomie  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  [34].

Ze względu na liczne publikacje naukowe dotyczące endokrynnego oddziaływania bisfenolu A na żywe organizmy, materiały oraz wyroby zawierające BPA mające kontakt z żywnością zostały objęte w niektórych Państwach kontrolami urzędowymi. W 2008 roku Ministerstwo Zdrowia Kanady na mocy Kanadyjskiej Ustawy o Ochronie Środowiska [35], poprzez umieszczenie bisfenolu A na liście substancji toksycznych, zakazało importu oraz eksportu butelek dziecięcych zawierających BPA oraz wykonanych z poliwęglanu [36].

W niektórych krajach Unii Europejskiej, w tym w Danii oraz Francji, wydano podobne zakazy. W 2010 roku w Danii, w wyniku przeprowadzonej narodowej dyskusji, wprowadzono zakaz stosowania tego związku w pojemnikach przeznaczonych do karmienia dzieci do 3 roku życia. Podobny zakaz wydała Francja w lipcu 2010 roku [37].

Od 1 marca 2011 roku w całej Unii Europejskiej zgodnie z Dyrektywą Komisji 2011/8/UE z dnia 28 stycznia 2011 r. zmieniająca Dyrektywę 2002/72/WE w odniesieniu do ograniczenia stosowania bisfenolu A w butelkach z tworzyw sztucznych do karmienia niemowląt [38] zabroniono zarówno importu jak i sprzedaży butelek dziecięcych zawierających bisfenol A.

## Zaawansowane utlenianie chemiczne

Jedną z grup, będącą alternatywnym rozwiązaniem dla tradycyjnych metod oczyszczania opartych o układy koagulacja/sedymentacja/filtracja/chlorowanie, są metody zaawansowanego utleniania (AOPs – Advanced Oxidation Processes). Metody te wykorzystują procesy fizykochemiczne, które umożliwiają całkowicie lub częściowo, eliminację niebezpiecznych substancji, przez ich mineralizację, do niegroźnych dla środowiska dwutlenku węgla i wody oraz innych, prostych związków chemicznych [3].

Zaawansowane procesy utleniania odnoszą się do procesów mających na celu usuwanie zanieczyszczeń z wód i ścieków. Ich cechą wspólną jest utlenienie zwią-

ków organicznych przez wytworzenie rodnika hydroksylowego ( $\text{OH}^\bullet$ ). Skuteczność tych niekonwencjonalnych technik eliminacji zanieczyszczeń wynika z wykorzystania wysoce reaktywnych, nieselektywnych rodników, charakteryzujących się dużym potencjałem utleniającym ( $E^0 = 2,80 \text{ V}$ ,  $\text{pH} = 7,0$ ) [39]. Jest to wartość o 35% większa od potencjału innego, ale bardzo silnego utleniacza – tj. ozonu.

Walorem rodników hydroksylowych jest ich zdolność do wchodzenia w reakcje z wieloma związkami, występującymi w zróżnicowanej ilości i stężeniach, w ściekach przemysłowych. Liczne badania wykazują, że procesy wykorzystujące rodnik  $\text{OH}^\bullet$  są wysoce efektywne w eliminacji farmaceutyków [40], związków aktywnych endokrynnie [41] i metali ciężkich [42].

W tabeli 4 zgromadzono wybrane metody pogłębionego utleniania chemicznego bez i z promieniowaniem ultrafioletowym (UV). W omawianych technikach usuwania zanieczyszczeń, wyróżnić można cztery sposoby wytwarzania rodników hydroksylowych:

- homogeniczne procesy utleniania bez naświetlania,
- homogeniczne procesy utleniania wspomagane promieniowaniem UV,
- heterogeniczne procesy utleniania bez naświetlania,
- heterogeniczne procesy utleniania wspomagane promieniowaniem UV.

**Tabela 4.** Wybrane, zaawansowane metody utleniania

Faza	Światło	Proces
Homogeniczna	Bez naświetlania	$\text{O}_3/\text{OH}^\bullet$
		$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (odczynnik Fentona)
		ozonowanie katalityczne
	Z naświetlaniem	$\text{O}_3/\text{UV}$
		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
		$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
		foto-Fenton
Heterogeniczna	Bez naświetlania	ultradźwięki (+UV, $\text{H}_2\text{O}_2$ )
		elektro-Fenton
	Z naświetlaniem	ozonowanie katalityczne
		$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$
		$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
		ozonowanie fotokatalityczne

Źródło: opracowano na podstawie [43]

## Heterogeniczne procesy utleniania wspomagane promieniowaniem UV (fotokataliza)

IUPAC definiuje fotokatalizę jako proces zmiany szybkości reakcji lub jej inicjacja pod wpływem działania promieniowania ultrafioletowego, podczerwonego

lub widzialnego w obecności fotokatalizatora pochłaniającego światło, biorącego udział w przemianie chemicznej substratów reakcji. Technologia ta odznacza się takimi zaletami jak [39]:

- częściowa lub całkowita mineralizacja zanieczyszczeń,
- niewielkie koszty procesu (w szczególności modyfikowane katalizatory aktywne w świetle widzialnym),
- brak konieczności zmiany ciśnienia lub temperatury roztworu.

Proces fotokatalizy oparty jest o wykorzystanie półprzewodników takich jak  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{SnO}_2$ . Polega on na zastosowaniu promieniowania UV do fotowzbudzenia katalizatora w celu wytworzenia rodników hydroksylowych. Popularnym katalizatorem stosowanym w tym procesie, wyróżniający się licznymi zaletami, jest tlenek tytanu (IV), którego niewątpliwymi cechami jest fotostabilność oraz praktycznie zerowa rozpuszczalność.  $\text{TiO}_2$  jest również tani i łatwy pod względem dostępu oraz nietoksyczny [44].

Proces fotokatalizy bardzo często prowadzony jest z udziałem energii promieniowania ultrafioletowego, przy czym ostatnie dane literaturowe [45, 46] donoszą, że poszukuje się nowych katalizatorów aktywnych w świetle Vis ( $\lambda > 400$  nm), dzięki czemu eliminacja szkodliwych związków, w tym mikrozanieczyszczeń, może odbywać w zakresie promieniowania światła słonecznego, a więc odnawialnego źródła energii.

## Modyfikacja fotokatalizatorów materiałami węglowymi

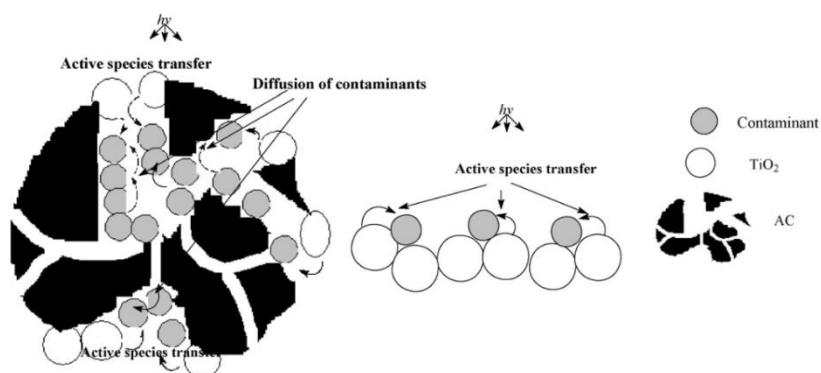
Metody modyfikowania ziaren tlenku tytanu (IV) stosowane są do różnych celów. Wprowadzenie do cząstek fotokatalizatora materiałów węglowych daje wiele korzyści, w tym między innymi zapewnienie większej aktywności fotokatalitycznej oraz zdolności do adsorpcji zanieczyszczeń. Wśród metod wytwarzania kompozytów lub mieszanin opartych o ditlenek tytanu oraz materiały węglowe, takie jak węgiel aktywny, alkohole, cukry oraz inne źródła węgla, wyróżnia się trzy podstawowe metody modyfikacji [47]:

- pokrywanie węgla za pomocą  $\text{TiO}_2$ ,
- pokrywanie  $\text{TiO}_2$  węglem,
- domieszkowanie  $\text{TiO}_2$  za pomocą atomów węgla.

## Pokrywanie węgla aktywnego ditlenkiem tytanu

Celem modyfikowania węgla aktywnych za pomocą tlenku tytanu (IV) jest, przede wszystkim, eliminacja negatywnego wpływu zanieczyszczeń lub produktów ich rozkładu. Innym powodem wykorzystania węgla aktywnego jest problematycz-

ne odzyskanie nanocząsteczek fotokatalizatora po procesie fotokatalizy. Węgiel aktywny jest powszechnym materiałem stosowanym w technologii uzdatniania wody. Charakteryzuje się silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą, wynoszącą nawet 700 – 1800 m<sup>2</sup>/g [43]; jest łatwo dostępny i stosunkowo tani. Duża powierzchnia umożliwia immobilizację cząstek ditlenku tytanu na powierzchni węgla aktywnego, w związku z czym możliwe jest uzyskanie synergistycznego efektu redukcji zanieczyszczeń, gdyż węgiel aktywny przyciąga zanieczyszczenia do miejsc aktywnych ziaren ditlenku tytanu, jednocześnie nie będąc konkurencyjnym dla procesu fotokatalizycznego (rysunek 3) [48 – 50].



**Rys. 3.** Rola węgla aktywnego w foto-degradacji zanieczyszczeń  
**Źródło:** [50]

Wśród dominujących metod modyfikacji katalizatorów o wymienionych właściwościach stosuje między innymi metody: mieszania mechanicznego, zol-gel, impregnację oraz metody hybrydowe, będące połączeniem na przykład sonikacji oraz kalcynacji [47].

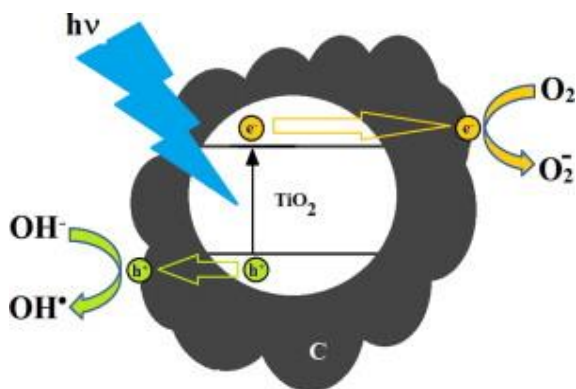
Zaletą metody zol-żel jest wszechstronność form otrzymywanych materiałów (proszek, aerożel, fotokatalizator osadzony na nośniku) oraz możliwość dostosowania właściwości ditlenku tytanu do własnych potrzeb, czego nie można uzyskać wykorzystując materiały komercyjne. Torimoto i in. w pracy [51] prowadzili badania nad otrzymywaniem kompozytu TiO<sub>2</sub>-węgiel aktywny metodą zol-żel z wykorzystaniem izopropanolanu tytanu (IV) TIP jako prekursora TiO<sub>2</sub>. Efektem prowadzonych procesów było uzyskanie połączenia TiO<sub>2</sub>/AC o powierzchni właściwej większej niż powierzchnia samego tylko TiO<sub>2</sub>, a skuteczność adsorpcji dichlorometanu wzrosła z 10 do 60% po 5 godzinach kontaktu z zanieczyszczeniem.

## Pokrywanie $\text{TiO}_2$ za pomocą węgla

Węgiel w procesie pokrywania tlenku tytanu (IV) ma kilka zasadniczych zalet. Szereg badań dowodzi [46, 52], że zastosowanie takich źródeł węgla jak: proste alkohole (metanol, etanol), poli(alkohol winylowy), glikol polietylenowy oraz cukry (sacharoza) wpływają pozytywnie na wysoką aktywność fotokatalityczną  $\text{TiO}_2$ , dzięki:

- zwiększeniu pojemności adsorpcyjnej,
- inhibicji wzrostu krystalitów,
- zahamowaniu przejścia anatazu w rutil,
- zwiększenie skuteczności usuwania pewnych zanieczyszczeń,
- większej absorpcji światła słonecznego przez ziarno ditlenku tytanu.

Proponowana rola materiałów węglowych w synergistycznym układzie  $\text{TiO}_2/\text{C}$  przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Rola węgla w układzie  $\text{TiO}_2/\text{C}$

Źródło: [53]

Na powyższym rysunku, ze względu na wysoką porowatość swojej powierzchni, węgiel pełni rolę adsorbenta, który sorbuje cząsteczki zanieczyszczeń na swojej powłoce, a następnie zanieczyszczenia są rozpraszane na powierzchni ziarna ditlenku tytanu, podlegając rozkładowi fotokatalitycznemu [54].

Badania prowadzone przez Matsunaga i in. [54] w kontekście zastosowania ditlenku tytanu modyfikowanego węglem dostarczają informacji na temat wpływu ilości tego materiału na aktywność powierzchni  $\text{TiO}_2$ . Optymalną ilością węgla, przy którym obserwowano największy stopień redukcji barwników z wody, uzyskano dla modyfikowanych fotokatalizatorów zawierających 5% masowych węgla. Zbyt duża ilość węgla wpływała negatywnie na aktywację fotokatalizatora, gdyż powierzchnia cząsteczki  $\text{TiO}_2$  była w zbyt dużej ilości pokryta węglem, przez co

obniżona została zdolność tego półprzewodnika do absorpcji promieniowania ultrafioletowego.

W badaniu Yun i in. [46] zaproponowali prostą metodę pokrywania  $\text{TiO}_2$  metodą impregnacji za pomocą cukru jako źródła węgla. Badania morfologii powierzchni materiałów modyfikowanych oraz bez źródeł węgla, prowadzone pod mikroskopem elektronowym wykazały, że przygotowane fotokatalizatory niewiele różniły się od siebie pod względem powierzchni, przy czym w katalizatorach pokrytych węglem pojawiły się nowe pasma absorpcyjne. Podczas analizy XRD (X-ray crystallography) nie zauważono większych zmian stopnia krystaliczności w porównaniu do  $\text{TiO}_2$  wyjściowego, natomiast bardzo ważne informacje dostarczyła analiza UV-Vis. W porównaniu do czystego anatazu  $\text{TiO}_2$ , próbki pokryte sacharozą przesunęły zdolność absorpcji fotokatalizatora w stronę pochłaniania promieniowania słonecznego, co świadczy o wpływie węgla na fotoaktywność układu  $\text{TiO}_2/\text{C}$ .

## Domieszkowanie $\text{TiO}_2$ za pomocą węgla

Modyfikacja  $\text{TiO}_2$  za pomocą domieszek takich jak metale oraz niemetale ma na celu przede wszystkim poprawę aktywności fotokatalizatora oraz zdolność tego półprzewodnika do absorpcji promieniowania widzialnego. W polu zainteresowań badaczy pojawiają się modyfikowane fotokatalizatory aktywne w świetle widzialnym – tak zwane katalizatory drugiej generacji.

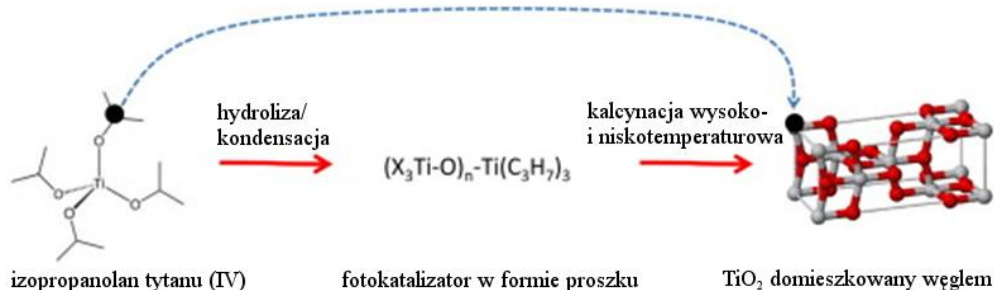
Wprowadzenie domieszek umożliwia zmianę struktury półprzewodników. Przez wprowadzenie dodatkowych stanów energetycznych możliwe jest poszerzenie absorpcji światła widzialnego przez modyfikowany fotokatalizator [55].

Metalami stosowanymi w preparatyce tego rodzaju fotokatalizatorów mogą być jony metali o tych samych wartościowościach, co jon tytanu, bądź jony metali o ładunkach niższych, takie jak lantan, pallad oraz neodym. Przykładem jonów niemetali stosowanych w domieszkowaniu tlenku tytanu są: siarka, fosfor, azot oraz węgiel [55].

Tradycyjne metody wytwarzania układów  $\text{TiO}_2$  domieszkowanych węglem obejmują takie metody jak [48, 55, 56]:

- hydrotermiczna lub solwotermalna w obecności prekursorów  $\text{TiO}_2$  zawierających węgiel,
- chemiczne osadzanie w fazie gazowej (CVD, z ang. chemical vapour deposition),
- fizyczne osadzanie w fazie gazowej (PVD, z ang. physical vapour deposition),
- zol-żel.

Na rysunku 5 przedstawiono proponowany schemat procesu preparowania fotokatalizatora aktywnego w świetle widzialnym z wykorzystaniem prekursora tytanu ( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ ) jako źródło atomów węgla.



**Rys.5.** Struktura  $TiO_2$  domieszkowanego węglem z wykorzystaniem prekursora tytanu

Źródło:[57]

## Zastosowanie modyfikowanych kompozytów w eliminacji mikrozanieczyszczeń

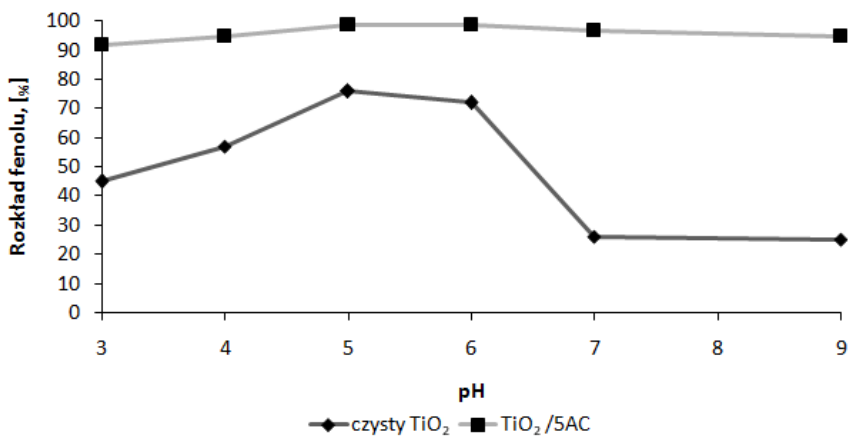
### Fenol

Badania prowadzone przez Lin i inni [50] dotyczyły oceny efektywności kompozytu  $TiO_2$ /węgiel aktywny (AC) w rozkładzie organicznego zanieczyszczenia – fenolu. W badaniu wykorzystano różne proporcje  $TiO_2$ :AC wynoszące od 0 do 100 % wagowych węgla aktywnego.

W pracy przedstawiono metodykę preparowania kompozytu  $TiO_2$ /AC o wysokiej aktywności fotokatalitycznej oraz łatwej separacji wytworzonego katalizatora po procesie utleniania. Wyniki doświadczenia dowiodły wpływ materiału węglowego na aktywność  $TiO_2$ .

Dzięki odpowiedniej zawartości węgla aktywnego, modyfikowane fotokatalizatory były znacznie bardziej efektywne w rozkładzie fenolu niż w przypadku komercyjnych materiałów. Spośród badanych kompozytów zaobserwowano, że katalizator oznaczony symbolem  $TiO_2$ /5AC, a więc zawierający 5% wagowych węgla aktywnego, umożliwił osiągnięcie największego stopnia rozkładu fenolu. Zastosowanie katalizatora zawierającego 5% wagowych węgla aktywnego umożliwiło rozkład fenolu w 99,5% po 160 minutach trwania procesu. Była to wartość o 3,3% większa względem czystego  $TiO_2$ . Ponadto stwierdzono bardzo niską podatność tego kompozytu na zmiany odczynu w szerokim zakresie pH, wynoszącym od 3 do 9 (rysunek 6).

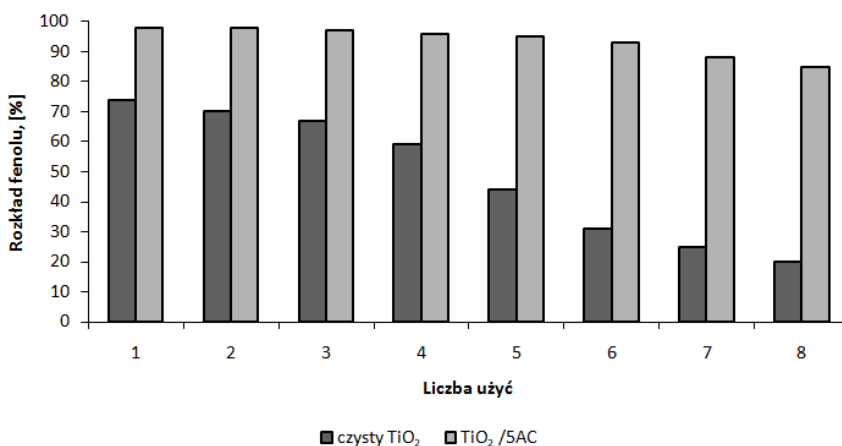




**Rys. 6.** Wpływ odczynu na fotodegradację fenolu na czystym oraz zmodyfikowanym TiO<sub>2</sub>

Źródło: [50]

W celu określenia dezaktywacji tych półprzewodników, czysty (TiO<sub>2</sub>) oraz modyfikowany katalizator (TiO<sub>2</sub>/5AC) użyto w kilku seriach badawczych, wykorzystując za każdym razem ten sam odseparowany od roztworu katalizator (rysunek 7).



**Rys. 7.** Wpływ liczby naświetleń katalizatora TiO<sub>2</sub> oraz TiO<sub>2</sub>/5AC na rozkład fenolu

Źródło: [50]

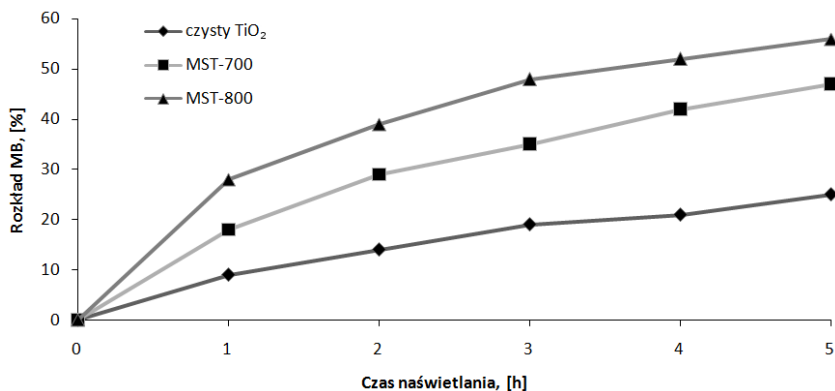
Wyniki przedstawione na rysunku wykazują, że efektywność czystego tlenku tytanu (IV) w rozkładzie fenolu zmniejszyła się z około 75% po pierwszym użyciu, do wartości około 20% po ósmej serii badawczej. Z kolei aktywność kompozytu

TiO<sub>2</sub>/5AC obniżyła się nieznacznie, bo do 95% po ośmiu seriach badawczych i prawie nie nastąpiła jego dezaktywacja.

## Błękit metylenowy

W pracy [54] wykorzystano metodę mechanicznego mieszania komercyjnego fotokatalizatora TiO<sub>2</sub> (ST-01) z alkoholem poliwinylowym (PVA) w stosunku 90:10 wagowych. Połączenie TiO<sub>2</sub>-AC kalcynowano w temperaturze 500 – 1000°C w atmosferze azotu przez godzinę.

Węgiel w tym układzie pełnił rolę inhibitora wzrostu krystalitów tlenku tytanu (IV) w wysokich temperaturach kalcynacji, co sprzyja lepszej fotodegradacji zanieczyszczeń w wodzie. Ponadto modyfikowane fotokatalizatory mogą charakteryzować się również wysoką zdolnością adsorpcji zanieczyszczeń z powodu porowatości warstwy węglowej, która powleka cząstki ditlenku tytanu. Spośród przebadanych modyfikowanych katalizatorów, najwyższą aktywnością odznaczała się próbka ogrzewana w temperaturze 800°C, oznaczona jako MST-800 (rysunek 8).



**Rys.8.** Rozkład błękitu metylenowego w obecności komercyjnego tlenku tytanu (IV) oraz modyfikowanych fotokatalizatorów w trakcie naświetlania promieniowaniem UV

Źródło:[54]

Tlenek tytanu (IV) kalcynowany w obecności źródła węgla (PVA) w temperaturze 800°C okazał się efektywniejszy w rozkładzie błękitu metylenowego również w porównaniu z komercyjnym fotokatalizatorem TiO<sub>2</sub> (ST-01). W badaniu odnotowano również najwyższą aktywność dla materiałów zawierających 5% masowych węgla. Zbyt duża ilość węgla pokrywającego powierzchnię TiO<sub>2</sub> obniża zdolność przenikania promieniowania UV do cząsteczki fotokatalizatora, a tym samym jego aktywację.

## Mikrocystyna-LR (MC-LR)

Jedną z metod umożliwiających poszerzenie absorpcji światła widzialnego jest wprowadzenie domieszek zawierających w swoim składzie węgiel w postaci pierwiastkowej. W badaniu Liu i in. [58] przedstawili wpływ domieszkowania tlenku tytanu (IV) za pomocą kwasu oleinowego (OA) na rozkład mikrocystyny-LR przy użyciu światła widzialnego (Vis). Kwas oleinowy był zarówno źródłem węgla, środkiem zwiększającym porowatość oraz objętość porów fotokatalizatora (tabela 5).

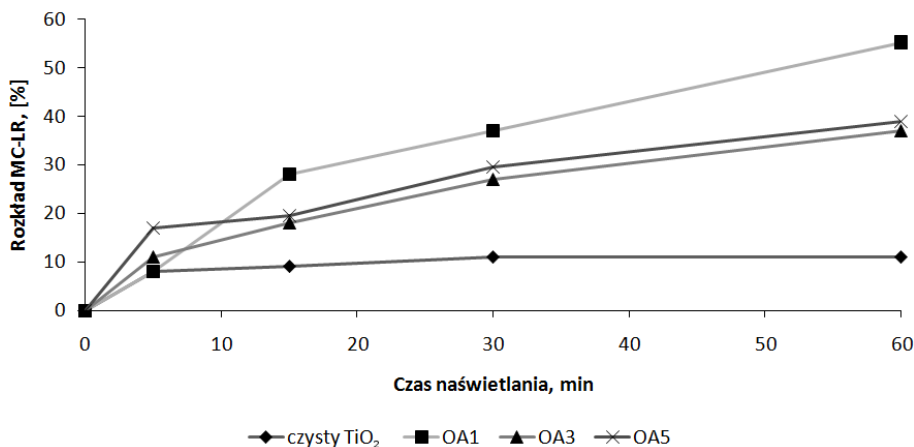
**Tabela 5.** Charakterystyka strukturalna czystego i modyfikowanego fotokatalizatora

Fotokatalizator	Powierzchnia S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	Objętość porów [cm <sup>3</sup> /g]	Porowatość [%]	Wielkość kryształów [nm]
Czysty TiO <sub>2</sub>	13,1	0,076	22,9	17,0
OA <sub>1</sub>	102,8	0,147	36,4	13,4
OA <sub>3</sub>	129,1	0,213	45,4	12,0
OA <sub>5</sub>	171,7	0,358	58,3	11,3

**Źródło:** opracowano na podstawie [58]

Próbki przygotowywano metodą zol-żel stosując tetraizopropanolanu tytanu (TTIP) jako prekursor tlenku tytanu (IV). Określono również wpływ stężenia kwasu oleinowego na aktywność badanego półprzewodnika. W tym celu zastosowano różne proporcje pomiędzy kwasem oleinowym a prekursorem katalizatora (OA:TTIP) wynoszące 1:1, 3:1 oraz 5:1. Oznaczono je odpowiednio OA1, OA3 i OA5. Próbki porównano z fotokatalizatorem wytworzonym w ten sam sposób, lecz bez dodatku kwasu oleinowego.

Aktywność fotokatalityczną półprzewodnika C-TiO<sub>2</sub> oceniono podczas rozkładu mikrocystyny-LR przy pH 3,0 w świetle widzialnym ( $\lambda > 420$  nm). W badaniu wykazano, że materiały domieszkowane materiałem węglowym wykazywały wyższą efektywność i szybkość rozkładu badanego zanieczyszczenia niż czysty TiO<sub>2</sub>. Najwyższą aktywność fotokatalityczną zaobserwowano dla próbki przygotowanej w stosunku 1:1 (rysunek 9). W porównaniu z próbkami zawierającymi wyższe stężenia kwasu oleinowego stwierdzono, że większe ilości węgla pierwiastkowego mogą wpływać na obniżenie aktywności fotokatalizatora. Wprowadzenie w strukturę i/lub na powierzchnię zbyt dużych ilości węgla może utrudniać docieranie promieniowania do tlenku tytanu (IV) uniemożliwiając absorpcję energii niezbędnej do aktywacji tego katalizatora. Nadmiar węgla może ponadto powodować re-kombinację par dziura-elektron.



**Rys. 9.** Rozkład mikrocytyny-LR pod wpływem promieniowania Vis w obecności czystego i modyfikowanego fotokatalizatora

**Źródło:** opracowano na podstawie [58]

## Sulfametoksazol (SMX)

Celem pracy [59] było zbadanie synergistycznego efektu układów składających się z ditlenku tytanu i węgla aktywnego: a) mieszaniny TiO<sub>2</sub>-AC (2% wag.) oraz b) kompozytu TiO<sub>2</sub>/AC do rozkładu różnych substancji farmaceutycznych, w tym między innymi diklofenaku, ibuprofenu oraz sulfametoksazolu. W badaniu oceniono zarówno usunięcie farmaceutyków w procesie adsorpcji oraz rozkład zanieczyszczeń w procesie fotokatalizy. W badaniu wykorzystano lampę o mocy 18 W (UV-A). Kompozyty wytwarzano w oparciu o zastosowanie komercyjnego ditlenku tytanu (Degussa, P-25) oraz węgla aktywnego (tabela 6).

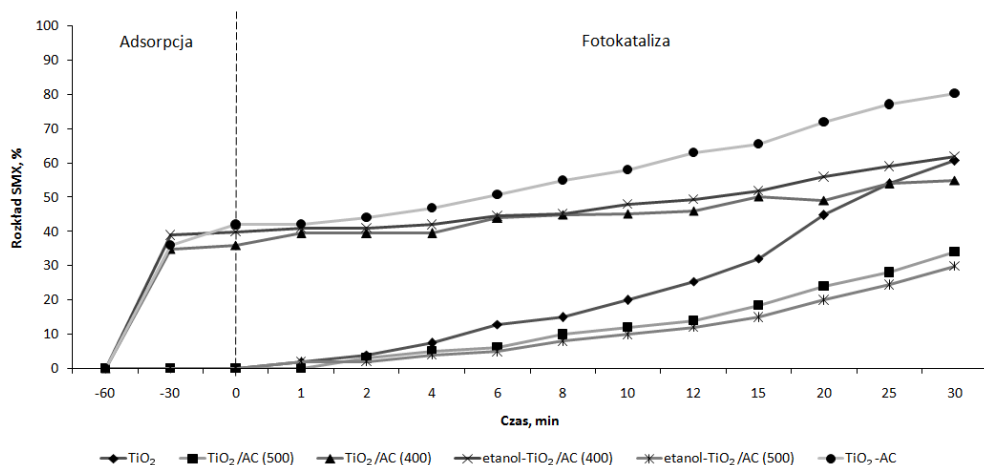
**Tabela 6.** Synteza kompozytów TiO<sub>2</sub>/AC oraz mieszanin TiO<sub>2</sub>-AC

Oznaczenie	Opis wytwarzania fotokatalizatora
TiO <sub>2</sub> /AC(400)	mieszaniemiCHANICZNE fotokatalizatora z węglem aktywnym w odpowiednich proporcjach w 300 cm <sup>3</sup> wody dejonizowanej; filtracja zawiesiny i suszenie w 100°C; kalcynacja w 400°C
TiO <sub>2</sub> /AC(500)	mieszaniemiCHANICZNE fotokatalizatora z węglem aktywnym w odpowiednich proporcjach w 300 cm <sup>3</sup> wody dejonizowanej; filtracja zawiesiny i suszenie w 100°C; kalcynacja w 500°C
etanol-TiO <sub>2</sub> /AC(400)	mieszaniemiCHANICZNE fotokatalizatora z węglem aktywnym w odpowiednich proporcjach w 250 cm <sup>3</sup> wody dejonizowanej, 50 cm <sup>3</sup> etanolu i 1 cm <sup>3</sup> HCl (37%); mieszanie; ogrzewanie w 80°C/2h; filtracja zawiesiny i suszenie w 100°C; kalcynacja w 400°C
etanol-TiO <sub>2</sub> /AC(500)	mieszaniemiCHANICZNE fotokatalizatora z węglem aktywnym w odpowiednich proporcjach w 250 cm <sup>3</sup> wody dejonizowanej, 50 cm <sup>3</sup> etanolu i 1 cm <sup>3</sup> HCl (37%); mieszanie; ogrzewanie w 80°C/2h;

	filtracja zawiesiny i suszenie w 100°C; kalcynacja w 500°C
TiO <sub>2</sub> -AC	mieszanie mechaniczne tlenku tytanu (IV) z węglem aktywnym w odpowiednich proporcjach

**Źródło:** opracowanie własne na podstawie [59]

Na rysunku 10 przedstawiono efektywność adsorpcji i rozkładu SMX w obecności czystego ditlenku tytanu oraz kompozytów/mieszanin składających się z TiO<sub>2</sub> oraz węgla aktywnego. W ciągu pierwszej godziny adsorpcji analizowanego zanieczyszczenia (czas od -60 do 0 min), stopień usunięcia SMX z roztworu, w przypadku komercyjnego tlenku tytanu (IV) oraz kompozytów kalcynowanych w temperaturze 500°C, był znikomy. Z kolei mieszanina TiO<sub>2</sub>-AC oraz kompozyty kalcynowane w 400°C cechowały się 40% skutecznością usunięcia sulfametoksazolu po 60 minutach trwania procesu.



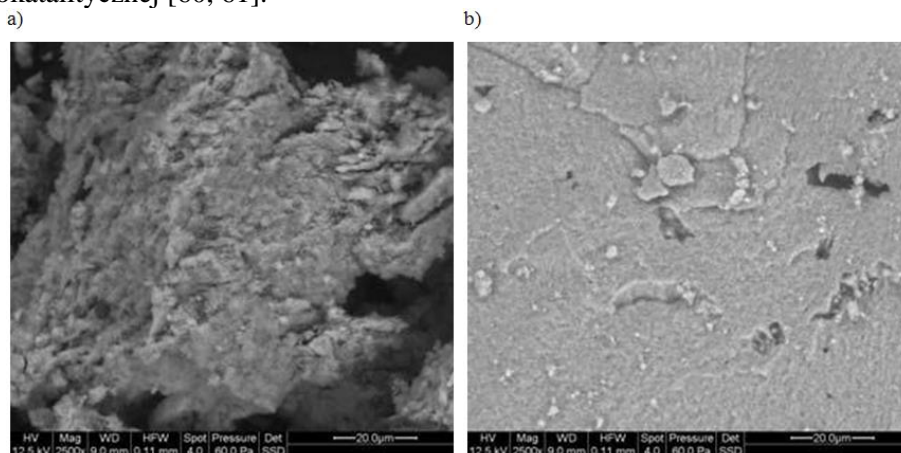
**Rys. 10.** Rozkład SMX w procesie adsorpcji oraz dla wszystkich przygotowanych fotokatalizatorów

**Źródło:** opracowano na podstawie[59]

Wykazano, że spośród otrzymanych materiałów, największą efektywnością w obniżeniu stężenia badanego farmaceutyku odznaczała się mieszanina ditlenku tytanu – węgiel aktywny. Pozwoliła ona na około 40% usunięcie SMX z badanego roztworu w procesie sorpcji oraz na około 40% rozkład tego związku w ciągu 30 minut od włączenia źródła promieniowania. Pomimo największej efektywności w obniżeniu początkowego stężenia SMX w obecności mieszaniny TiO<sub>2</sub>-AC, dodatek węgla aktywnego umożliwił jedynie na większy stopień usunięcia sulfametoksazolu z roztworu wodnego, jednak nie zwiększył efektywności rozkładu tego farmaceutyku. Największą efektywnością w rozkładzie SMX podczas procesu fotodegradacji odznaczał się czysty tlenek tytanu (IV), którego efektywność wynosiła około 60% po 30 minutach naświetlania.

Wśród możliwych przyczyn tej sytuacji wymienia się między innymi wysokie temperatury stosowane w obróbce kompozytów powodujące ich wyżarzanie, efektem czego jest zmiana struktury fotokatalizatorów. W tych warunkach staje się ona bardziej zwarta i zagęszczona w porównaniu do mieszaniny czystego ditlenku tytanu i węgla aktywnego (rysunek 11).

Oznacza to, że substancje farmaceutyczne mają utrudniony dostęp do miejsc aktywnych fotokatalizatora, przez co zakłócony jest zarówno proces adsorpcji jak i rozkładu tych zanieczyszczeń w procesie fotokatalizy. Ponadto wysokie temperatury mogą spowodować przejście anatazu w rutyl, tj. z najbardziej aktywnej formy ditlenku tytanu do formy charakteryzującej się praktycznie brakiem aktywności fotokatalizacyjnej [60, 61].



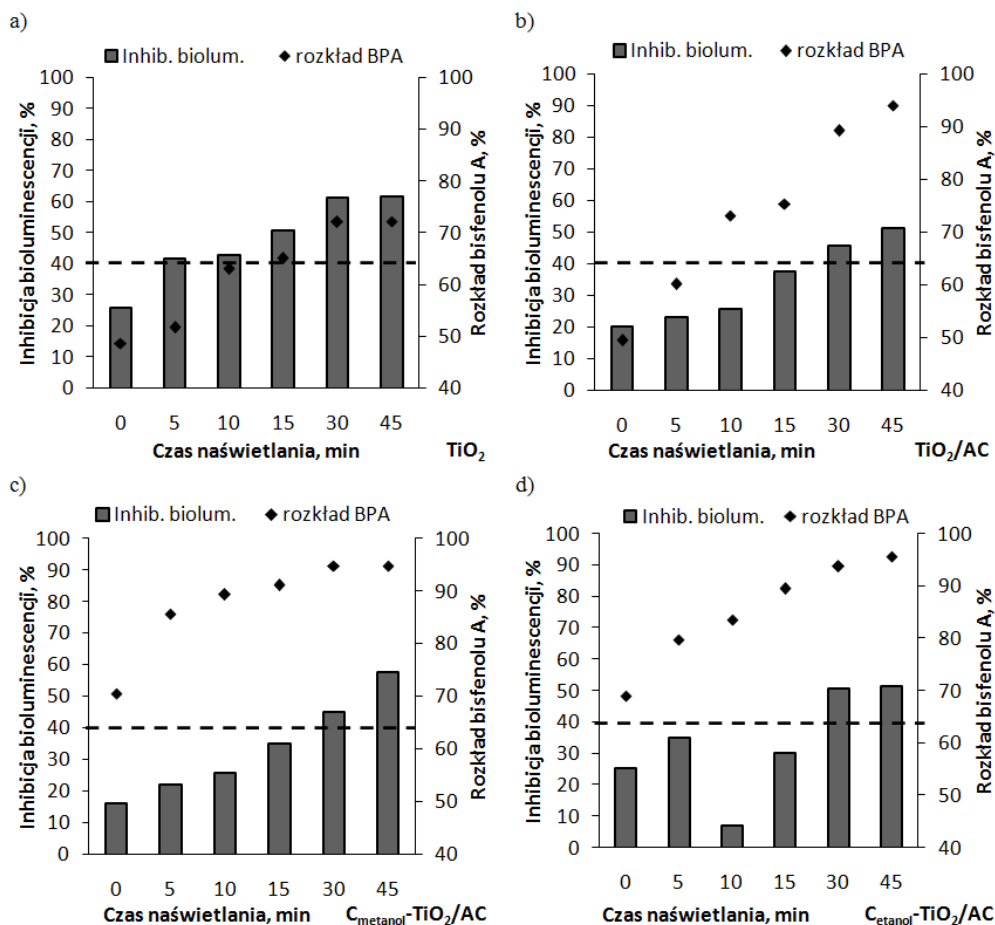
**Rys. 11.** Charakterystyka powierzchni (SEM) a) mieszaniny TiO<sub>2</sub>-AC i b) kompozytu TiO<sub>2</sub>/AC(500)  
**Źródło:** [59]

## Bisfenol A

W pracy [62] przedstawiono badania doświadczalne dotyczące zastosowania katalizatorów modyfikowanych materiałami węglowymi pod kątem rozkładu bisfenolu A. W badaniu oceniono toksyczność roztworów poprocesowych z wykorzystaniem komercyjnego biotestu Microtox® wykorzystującego bioluminescencyjne bakterie *Aliivibrio fischeri*. W doświadczeniu jako źródło węgla wykorzystano alkohole, cukier oraz sproszkowany węgiel aktywny. Fotokatalizatory otrzymano z wykorzystaniem komercyjnego tlenku tytanu (IV).

Badaniu poddano roztwory modelowe zawierające 1 mg BPA/dm<sup>3</sup>. Proces fotoutleniania prowadzono naświetlając roztwory promieniowaniem ultrafioletowym (UV) w obecności komercyjnego tlenku tytanu (IV), modyfikowanych katalizatorów oraz mieszaniny węgiel aktywny-ditlenek tytanu. W badaniu wykazano, że

pomimo wysokiego stopnia rozkładu bisfenolu A, na skutek powstawania ubocznych produktów utleniania, roztwory poprocesowe charakteryzują się wyższą toksycznością niż roztwór modelowy wody. Interesujące wnioski dostarczyła analiza wyników otrzymanych podczas oceny toksyczności roztworów poprocesowych modyfikowanych materiałami węglowymi (rysunek 12). Przerywaną linią zaznaczono toksyczność roztworu modelowego o stężeniu 1 mg BPA/dm<sup>3</sup>.



**Rys. 12.** Rozkład bisfenolu A i zmiana inhibicji bioluminescencji charakteryzującej roztwory wodne podczas fotokatalizy prowadzone z użyciem modyfikowanych katalizatorów

**Źródło:** opracowano na podstawie [62]

W badaniu zaobserwowano, że pomimo wzrostu inhibicji bioluminescencji w kolejnych minutach trwania procesu fotokatalizy, roztwory poreakcyjne charakteryzowały się mniejszymi wartościami tego parametru po 45 minutach naświetlania

niż w przypadku komercyjnego tlenku tytanu (IV). W doświadczeniu stwierdzono również, że w próbkach inhibicja bioluminescencji wzrastała mniej intensywniej, niż w przypadku komercyjnego materiału. Roztwory poprocesowe w pierwszych 15 minutach trwania procesu fotoutleniania odznaczały się mniejszą wartością inhibicji bioluminescencji niż roztworu modelowego przy jednoczesnym rozkładzie bisfenolu A w zakresie 75% – 91%.

## Wnioski

Odprowadzanie nieoczyszczonych lub niedostatecznie oczyszczonych ścieków wiąże się ze wprowadzaniem do ekosystemów wodnych substancji antropogenicznych stanowiących poważne zagrożenie dla organizmów żywych.

W związku z tym poszukuje się nowych, alternatywnych procesów oczyszczania ścieków. Wśród tych procesów wymienić można techniki pogłębionego utleniania, oparte na tworzeniu wysoce reaktywnych jonów wodorotlenowych, które rozkładają najbardziej odporne zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne powodując ich mineralizację.

Wśród metod zaawansowanego utleniania na uwagę zasługują metody heterogenicznego utleniania w obecności promieniowania ultrafioletowego wykorzystujące tlenek tytanu (IV).

Wadą fotokatalizatorów jest ich drobnocząsteczkowy charakter, utrudniający odzyskanie tego materiału z roztworów wodnych oraz konieczność zastosowania energochłonnych źródeł promieniowania, takich jak lampy UV w celu aktywacji tych półprzewodników.

Obecnie poszukuje się tzw. fotokatalizatorów drugiej generacji, aktywnych w świetle widzialnym (Vis). Wśród nich wyróżnia się katalizatory modyfikowane materiałami węglowymi, dzięki którym możliwy jest lepszy stopień usunięcia zanieczyszczeń z wody, absorpcja promieniowania widzialnego, stabilność półprzewodników w różnych matrycach wodnych oraz redukcja toksyczności roztworów po procesach zaawansowanego utleniania.



## Literatura

- [1] Główny Urząd Statystyczny, *Regiony Polski*, [online], dostęp zdalny: [http://stat.gov.pl/download/gfx/portalinformacyjny/pl/defaultaktualnosci/5499/6/10/1/regiony\\_polski\\_2016.pdf](http://stat.gov.pl/download/gfx/portalinformacyjny/pl/defaultaktualnosci/5499/6/10/1/regiony_polski_2016.pdf);
- [2] Cebula J., Górka P., Barbusiński K., Kościelniak H., Księżyk-Sikora A.: *Wybrane zagadnienia ochrony środowiska*. Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2003, str. 83;
- [3] Zarzycki R., Imbierowicz M., Stelmachowski M.: *Wprowadzenie do inżynierii i ochrony środowiska*. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2007, str. 9, 298 – 299, 304 – 305;
- [4] Anielak A. M.: *Wysokoefektywne metody oczyszczania wody*. Wyd. Naukowe PWN. Warszawa, 2015, str. 10, 49;
- [5] Włodarczyk-Makuła M.: *Wybrane mikrozanieczyszczenia organiczne w wodach i glebach*. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2013, str. 9;
- [6] Huang Y.Q., Wong C.K.C., Zheng J.S., Bouwman H., Barra R., Wahlström B., Neretin L., Wong M.H.: *Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts*, Environment International, Vol. 42, 2012, str. 91 – 99;
- [7] *Synthesis of Bisphenol A*, [online], dostęp zdalny: [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/07/Synthesis\\_Bisphenol\\_A.svg/550px-Synthesis\\_Bisphenol\\_A.svg.png](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/07/Synthesis_Bisphenol_A.svg/550px-Synthesis_Bisphenol_A.svg.png);
- [8] Szymańska J.A., Frydrych B.: *2,2-Bis(4-hydroksyfenylo)-propan. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego*, Podstawy i metody oceny środowiska pracy, nr 3(49), 2006, str. 101 – 117;
- [9] Dudziak M., Bodzek M.: *Separacja nanofiltracyjna bisfenolu A w warunkach saturacji powierzchni membrany*, Ochrona Środowiska, nr 2(30), 2008, str. 17 – 21;
- [10] *Toxicological and health aspects of Bisphenol A*. World Health Organization. Ottawa, Canada, 2011;
- [11] Lyons G.: *Bisphenol A. A known endocrine disruptor*. A WWF European Toxics Programme Report, United Kingdom, April, 2000;
- [12] *Global BPA production*, [online], dostęp zdalny: <http://www.prweb.com/releases/2014/04/prweb11761146.htm>;
- [13] Winther-Nielsen M., Helweg C.: *Feminisation of fish. The effect of estrogenic compounds and their fate in sewage treatment plants and nature*. Danish Environmental Protection Agency, Denmark, No. 729, 2002;
- [14] Heemken O.P., Reincke H., Stache B., Theobald N.: *The occurrence of xenoestrogens in the Elbe river and the North Sea*, Chemosphere, Vol. 45(3), 2001, str. 245 – 259;

- [15] Bolz U., Hagenmaier H., Korner W.: *Phenolic xenoestrogens in surface water, sediments, and sewage sludge from Baden-Wurttemberg, south-west Germany*, Environmental Pollution, Vol. 115(2), 2001, str. 291 – 301;
- [16] Vethaak A.D., Rijs G.B.J., Schrap S.M., Ruiter H., Gerritsen A., Lahr J.: *Estrogens and xeno-estrogens in the aquatic environment of the Netherlands. Occurrence, potency and biological effects*. Riza/RikZ – report, 2002;
- [17] Belfroid A., Van Velzen M., Van der Horst B., Vethaak D.: *Occurrence of bisphenol A in surface water and uptake in fish: evaluation of field measurements*, Chemosphere, Vol. 49, 2002, str. 97–103;
- [18] Rocha S., Domingues V., Pinho C., Fernandes V., Delerue-Matos C., Gameiro P., Mansilha C.: *Occurrence of bisphenol A, Estrone, 17 $\beta$  - Estradiol and 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in Portuguese Rivers*, Bull. Environ. Contam. Toxicol. Vol. 90(1), 2013, str. 73 – 78;
- [19] Azevedo D. A., Lacorte S., Viana P., Barceló D.: *Occurrence of nonylphenol and bisphenol-A in surface waters from Portugal*, J. Braz. Chem. Soc., Vol. 12(4), 2001, str. 532 – 537;
- [20] Staples C.A., Dorn P.B., Klecka G.M., O'block S.T., Branson D.R., Harris L.R.: *Bisphenol A concentrations in receiving waters near US manufacturing and processing facilities*, Chemosphere, Vol. 40 (5), 2000, str. 521 – 525;
- [21] Dudziak M., Bodzek M.: *Badania zawartości ksenoestrogenów w wodzie metodą ekstrakcji sorpcyjnej*, Ochrona Środowiska, nr 1(31), 2009, str. 9 – 14;
- [22] Lee Ch-Ch., Jiang L-Y., Kuo Y-L., Hsieh Ch-Y., Chen C., Tien Ch. J.: *The potential role of water quality parameters on occurrence of nonylphenol and bisphenol A and identification of their discharge sources in the river ecosystems*, Chemosphere, Vol. 91(7), 2013, str. 904 – 911;
- [23] CHEMINFO, Canadian Centre for Occupational Health and Safety. Database, 2002;
- [24] Vom Saal F.S., Cooke P.S., Buchanan D.L., Palanza P., Thayer K.A., Nagel S.C., Parmigiani S., Welshons W.V.: *A physiologically based approach to the study of bisphenol A and other estrogenic chemicals on the size of reproductive organs, daily sperm production and behavior*, Toxicol. Ind. Health., Vol. 14(1-2), 1998, str. 239 – 260;
- [25] *Bisphenol A (2,2-Bis-(4-Hydroxyphenyl) Propan)*, 1997, Vol. 203, str. 124;
- [26] Iso T., Watanabe T., Iwamoto T., Shimamoto A., Furuichi Y.: *DNA damage caused by bisphenol A and estradiol through estrogenic activity*, Biol. Pharm. Bull., Vol. 29(2), 2006, str. 206 – 210;
- [27] Alonso-Magdalena P., Ropero A., Rosiano S., Garcia-Arevalo M., Ripolli C., Fuentes E., Quesada I., Nadal A.: *Bisphenol-A acts as a potent estrogen via non-classical estrogen triggered pathways*, Mol. Cell. Endocrinol., Vol. 355(2), 2012, str. 201 – 207;

- [28] Meeker, J., Calafat, A., Hauser, R.: *Urinary bisphenol A concentration in relation to serum thyroid and reproductive hormones in men from an infertility clinic*, Environ. Sci. Technol., Vol. 44, 2010, str. 1458 – 1463;
- [29] Melzer D., Harries L., Cipelli R., Henley W., Money C., McCormack P., Young A., Guralnik J., Ferrucci L., Bandinelli S., Corsi A., Galloway T.: *Bisphenol A exposure is associated with in vivo estrogenic gene expression in adults*, Environ. Health Perspect., Vol. 119, 2011, str. 1788–1793;
- [30] *Toxicological Profile for bisphenol A*, Office of Environmental Health Hazard Assessment, United States, 2009;
- [31] Crain D. A., Eriksen M., Iguchi T., Jobling S., Laufer H., LeBlanc G. A., Guillette L. J.: *An ecological assessment of bisphenol-A: Evidence from comparative biology*, Reproductive Toxicology, Vol. 24(2), 2007, str. 225 – 239;
- [32] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej;
- [33] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej, zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy Rady 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG i 86/280/EWG oraz zmieniająca dyrektywę 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady;
- [34] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/48/WE z dnia 18 czerwca 2009 r. w sprawie bezpieczeństwa zabawek;
- [35] Canadian Environmental Protection Act, S.C. 1999, c. 33;
- [36] *Bisphenol A*, [online], dostęp zdalny: <http://chemicalsubstanceschimiques.gc.ca/challenge-defi/batch-lot-2/bisphenol-a/index-eng.php>;
- [37] Ćwiek-Ludwicka K.: *Zagrożenia dla zdrowia związane z migracją substancji z opakowań do żywności*, Rocznik PZH vol. 61(4), 2010, str. 341 – 347;
- [38] Dyrektywa Komisji 2011/8/UE z dnia 28 stycznia 2011 r. zmieniająca dyrektywę 2002/72/WE w odniesieniu do ograniczenia stosowania bisfenolu A w butelkach z tworzyw sztucznych do karmienia niemowląt;
- [39] Barbusiński K.: *Zaawansowane utlenianie w procesach oczyszczania wybranych ścieków przemysłowych*. Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013, str. 9, 17 – 18;
- [40] Bohdziewicz J., Kudlek-Jelonek E., Dudziak M.: *Analytical control of diclofenac removal in the photocatalytic oxidation process*, Architecture Civil Engineering Environment, Vol. 6(3), 2013, str. 71 – 75;
- [41] Dudziak M., Burdzik-Niemiec E.: *Comparative studies on elimination of estrogens and xenoestrogens by the oxidation processes*, Ecol. Chem. Eng. A., Vol. 21(2), 2014, Pages 189 – 198;

- [42] Lenoble V., V Deluchat B., Serpaud J., Bollinger J.: *Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method*, *Talanta*, Vol. 61(3), 2003, Pages 267 – 276;
- [43] *Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne*. Część 1. Pod red. Nawrocki J. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 2010, str. 2, 219, 326, 342, 371;
- [44] Bzdon S., Perkowski J., Szadkowska-Nicze M.: *Zastosowanie modyfikowanego  $TiO_2$  w procesach fotokatalitycznego utleniania związków organicznych w roztworach wodnych*, *Prace Instytutu Elektrotechniki*, Vol. 228, 2006, str. 204 – 222;
- [45] Janus M., Inagaki M., Tryba B., Toyoda M., Morawski A.W.: *Carbon-modified  $TiO_2$  photocatalyst by ethanol carbonisation*, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 63(3-4), 2006, str. 272 – 276;
- [46] Yun S-M., Palanivelu K., Kim Y-H., Kang P-H., Lee Y-S.: *Preparation and characterization of carbon covered  $TiO_2$  using sucrose for solar photodegradation*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 14(5), 2008, str. 667 – 671;
- [47] Inagaki M., Kojin F., Tryba B., Toyoda M.: *Carbon-coated anatase: the role of the carbon layer for photocatalytic performance*, *Carbon*, Vol. 43(8), 2005, str. 1652 – 1659;
- [48] Kusiak-Nejman E.: *Preparatyka i badania fotokatalizatorów  $TiO_2/C$  do oczyszczania wody i ścieków*. Praca doktorska, Szczecin, 2012;
- [49] Lim T. T., Fane A.G.:  *$TiO_2/AC$  composites for synergistic adsorption-photocatalysis processes: present challenges and further developments for water treatment and reclamation*, *Critical reviews in environmental science and technology*, Vol. 41(13), 2011, str. 1173 – 1230;
- [50] Liu S.X., Chen X.Y., Chen X.: *A  $TiO_2/AC$  composite photocatalyst with high activity and easy separation prepared by a hydrothermal method*, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 143(1-2), 2007, str. 257 – 263;
- [51] Torimoto T., Okawa Y., Takeda N., Yoneyama H.: *Effect of activated carbon content in  $TiO_2$ -loaded activated carbon on photodegradation behaviors of dichloromethane*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 103(1-2), 1997, str. 153 – 157;
- [52] Lin L., Lin W., Zhu Y.X., Zhao B.Y., Xie Y.C., He Y., Zhu Y.F.: *Uniform carbon-covered titania and its photocatalytic property*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 236(1-2), 2005, str. 46 – 53;
- [53] *Graphical abstract*, [online], dostęp zdalny: [www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979711013014](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979711013014);
- [54] Matsunaga T., Inagaki M.: *Carbon-coated anatase for oxidation of methylene blue and NO*, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 64(1-2), 2006, str. 9 – 12;

- [55] Dong F., Guo S., Wang H., Li X., Wu Z.: *Enhancement of the visible light photocatalytic activity of C-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials prepared by a green synthetic approach*, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 115(27), 2011, str. 13285 – 13292;
- [56] Lin X., Rong F., Ji X., Fu D.: *Carbon-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> film and its photocatalytic activity*, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 142(1), 2011, str. 276 – 281;
- [57] Sullivan J. A., Neville E. M., Herron R., Thampi K. R., MacElroy J. M. D.: *Routes to visible light active C-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts using carbon atoms from the Ti precursors*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 289, 2014, str. 60–65;
- [58] Liu G., Han Ch., Pelaez M., Zhu D., Liao S., Likodimos V., Ioannidis N., Kontos A. G., Falaras P., Dunlop P., Byrne J. A., Dionysiou D.D.: *Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of visible light activated C-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, *Nanotechnology*, Vol. 23(29), 2012, str. 1 – 10;
- [59] Rioja N., Benguria P., Scifo L., Zorita S.: *Synergy effect in the photocatalytic degradation of pharmaceuticals on a suspended mixture of titania and activated carbon*, 5th International Conference, Nanocon, 2013;
- [60] Chen Y. X., Luo B. H., Zhao B. Y., Lai Y. J., Wang H. Z., Gao M. Y., Zhang W. X., Chen K. B.: *Method to control the phase of TiO<sub>2</sub> in porous carbon-TiO<sub>2</sub> composite*, *J. of Inorg. and organomet. polymer mat.*, Vol. 22, 2012, str. 90 – 96;
- [61] Addamo M., Augugliaro V., Di Paola A., Garcia-Lopez E., Loddo V., Marci G., Molinari R., Palmisano L., Schiavello M.: *Preparation, characterization, and photoactivity of polycrystalline nanostructured TiO<sub>2</sub> catalysts*, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108(10), 2004, str. 3303 – 3310;
- [62] Zawadzki P., Kudlek E., Dudziak M.: *Biotest Microtox<sup>®</sup> w ocenie toksyczności roztworów zawierających bisfenol A poddanych naświetlaniu w obecności różnych katalizatorów*, [w:] pod. red. Czop M., Kajda-Szcześniak M.: *Współczesne problemy ochrony środowiska*, Konferencja Ochrona Środowiska i Energetyka, Gliwice, 2017, str. 79 – 95.

dr hab. Grażyna Łaska prof. PB<sup>1)</sup>, mgr inż. Bożena Nazaruk<sup>2)</sup>  
Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska  
Katedra Ochrony i Kształtowania Środowiska  
<sup>2)</sup>bozena.naz@wp.pl

## **MISKANT OLBRZYMI – PRZYKŁAD ROŚLINY UPRAWIANEJ NA CELE ENERGETYCZNE**

### **Miscanthus giganteus - plants grown for energy purposes**

**Słowa kluczowe:** miskant olbrzymi, rośliny energetyczne, odnawialne źródła energii  
**Keywords:** miscanthus giganteus, energy crops, renewable energy sources

#### **Streszczenie:**

Przystąpienie Polski do Unii Europejskiej spowodowało konieczność pozyskiwania części energii z odnawialnych źródeł. W Polsce dominującym źródłem energii odnawialnej jest biomasa, stąd wzrost zainteresowania uprawą gatunków, z których uzyskany plon można przeznaczyć na cele energetyczne. Wypełnienie przez Polskę zakładanych wskaźników energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych nie będzie możliwe bez systematycznego wzrostu powierzchni wieloletnich plantacji roślin energetycznych. Jednym z gatunków uprawianych w tym celu jest miskant olbrzymi (*Miscanthus giganteus*) należący do rodziny traw.

W pracy przedstawiono charakterystykę miskanta olbrzymiego, rośliny energetycznej wykorzystywanej do produkcji biopaliw stałych, używanych w procesach spalania bezpośredniego lub współspalania z węglem. Miskant olbrzymi jest rośliną mało znaną w kraju, ale potencjalnie mającą szansę na zastosowanie w rodzimym energetyce w ciągu najbliższych lat. Gatunek ten opisano botanicznie, pod wzglę-

dem wymagań klimatyczno-glebowych i zabiegów agrotechnicznych oraz możliwości jego wykorzystania. Dane literaturowe porównano z doświadczeniem polowym prowadzonym od 2013 roku w województwie podlaskim, na glebie brunatnej wylugowanej o średnio kwaśnym odczynie. W badaniach własnych kłącza miskanta olbrzymiego posadzono na czterech poletkach badawczych w czterech powtórzeniach, a do nawożenia zastosowano odpady: osad ściekowy, popiół ze spalania biomasy i obornik bydlęcy.

## Charakterystyka ogólna miskanta olbrzymiego

Miskant olbrzymi *Miscanthus giganteus* J. M. Greef & Deuter ex Hodk. & Revoize jest mieszańcem międzygatunkowym diploidalnego gatunku Miskanta chińskiego (*Miscanthus sinensis*) i tetraploidalnego Miskanta cukrowego (*Miscanthus sacchariflorus*) (Rys. 1). Powstały w ten sposób triploidalny gatunek *Miscanthus x giganteus* jest sterylny i nie wytwarza nasion na drodze rozmnażania generatywnego, a jedynie reprodukuje się wegetatywnie przez podział podziemnych kłączy. Może być również wysadzany sztucznie – sadzonkami otrzymanymi z kultur „in vitro” [1].

a)



b)



Rys. 1. Pokrój ogólny miskanta olbrzymiego a) latem i b) późną jesienią

Źródło: Wólka Terechowska 2015 r., B. Nazaruk

Miskant olbrzymi jest rośliną wieloletnią o cyklu fotosyntetycznym C4, charakteryzującą się zwiększoną absorpcją CO<sub>2</sub>, wysokim potencjałem plonowania oraz oszczędnym gospodarowaniem wodą w okresie wegetacji, co ma istotne znaczenie w produkcji rolniczej, szczególnie w uprawie na glebach lżejszych i w latach posuchy. Już w pierwszym roku uprawy (rok założenia plantacji) rośliny uzyskują wysokość około 2 m i dają plon suchej masy z 1 ha w granicach od 1 do 3 ton w

zależności od stanowiska, nawożenia, terminu zbioru (jesienny lub wiosenny) i użytego materiału sadzonkowego (kłącza, sadzonki „in vitro”) [2]. W drugim roku uprawy, miskant olbrzymi osiąga często wysokość przekraczającą 3 metry i plonuje na poziomie 8-15 ton suchej masy. Od trzeciego roku, rozpoczyna się najbardziej wydajny rozwój roślin, który skutkuje uzyskaniem plonów na poziomie 25-30 ton suchej masy z powierzchni 1 hektara [3]. Potencjał plonotwórczy miskanta olbrzymiego, na zasobnych w składniki pokarmowe glebach i przy korzystnym przebiegu pogody w okresie wegetacji, szacowany jest na podstawie dotychczasowych doświadczeń polowych i plantacji produkcyjnych na około 40 ton suchej masy z 1 ha [4]. Ze względu na długowieczność użytkowania raz założonej plantacji miskanta (15-20 lat), jak i dużą produktyjność biomasy oceniany jest on jako bardzo cenne alternatywne źródło energii. Wadą miskanta w warunkach klimatu Polski jest jego mała odporność na mrozy, która znacząco może ujawnić się w pierwszym roku uprawy i w skrajnych przypadkach powodować obniżenie obsady roślin na jednostce powierzchni dochodzące nawet do 50%. Stwarza to konieczność dosadzania roślin w drugim roku uprawy, co jest jednym z czynników zwiększających kosztocłonność prowadzenia plantacji [5].

## Sadzenie i pielęgnacja roślin

Wegetatywny sposób rozmnażania miskanta jest bardzo ważną cechą nie tylko z rolniczego punktu widzenia, ale również w kontekście ochrony środowiska. Z jednej strony można traktować to jako wadę, gdyż brak możliwości rozmnażania generatywnego uniemożliwia uzyskanie materiału siewnego, który mógłby szybko stać się podstawą zakładania plantacji miskanta olbrzymiego na cele energetyczne [5]. Ma również istotne znaczenie z punktu widzenia logistyki zakładania nowych plantacji. Należy mieć na uwadze konieczność zorganizowania odpowiedniego transportu kłączy lub sadzonek otrzymanych z kultur „in vitro” z miejsca ich pozyskania do plantatora. Wiąże się to nierozdzielnie z terminowością dostaw materiału roślinnego do producentów biomasy. Z drugiej jednak strony, ze względu na sposób wykorzystania tego gatunku, brak nasion może być postrzegany również jako cecha pożądana, która zabezpiecza przed możliwością niekontrolowanego rozprzestrzeniania się tego gatunku, czy też przypadkowego krzyżowania z roślinami pokrewnymi i dawania potomstwa mieszańcowego potencjalnie szkodliwego dla ekosystemów i gospodarki człowieka [6].

Materiał sadzonkowy miskanta olbrzymiego można uzyskać przez podział kłączy (rhizomów) oraz z kultur „in vitro”. Pierwszy sposób polegający na podziale kłączy na fragmenty i ich późniejszym wysadzeniu na plantacji jest prosty i przynosi dobre rezultaty w postaci szybko i prawidłowo rozwijających się roślin, ale wiąże się z koniecznością posiadania dostępu do liczego materiału matecznego oraz jest czasochłonny i pracochłonny. W związku z tym może być stosowany jedynie wów-



czas, gdy posiadamy już pewien areal uprawy miskanta i chcemy go we własnym zakresie powiększyć. Pozyskiwanie materiału sadzonkowego z kultur „in vitro” jest bardziej zaawansowanym technicznie sposobem i wymaga pracy specjalistycznego laboratorium, jednak dzięki tej technice można uzyskać w krótkim czasie wiele roślin potomnych. Rośliny uzyskane na drodze kultur „in vitro” nie różnią się zasadniczo od roślin otrzymanych z podziału kłączy za wyjątkiem mniejszego początkowego tempa wzrostu i mniejszej mrozoodporności w pierwszym roku po posadzeniu. Jednak różnice te niwelują się już w drugim roku uprawy, i w trzecim sezonie wegetacyjnym uzyskiwane plony biomasy są na porównywalnym poziomie [2]. Wegetacja miskanta w kolejnych latach trwa od kwietnia do pierwszych jesiennych przymrozków. Jednak w warunkach polowych proces fotosyntezy zostaje zahamowany w temperaturze około 6°C, co wiąże się z zatrzymaniem wzrostu roślin. Wsadzenia roślin miskanta powinno się wykonywać, podobnie jak siew kukurydzy, w glebę ogrzaną (ok. 10°C), ręcznie (pod znacznik lub dołownik) lub mechanicznie za pomocą sadzarek. W przypadku wysadzania kłączy dobre efekty daje ich umieszczanie na głębokości 10-15 cm, natomiast głębokość sadzenia rozsady wyhodowanej „in vitro” jest uwarunkowana wzrostem otrzymanych roślin [3]. Obsada roślin na 1 m<sup>2</sup> powinna wynosić od 1 do 3 sztuk, co daje na powierzchni 1 ha liczbę od 10 000 do 30 000 sadzonek. Posadzenie 3 osobników na 1 m<sup>2</sup> pozwala roślinom miskanta bardziej konkurować z pojawiającymi się na plantacji chwastami i szybciej doprowadza do zwarcia rzędów i międzyrzędzi, a przez to niemal całkowicie eliminuje problem zachwaszczenia. Stąd w praktyce polowej rozstawa rzędów wynosi od 0,7 do 1,0 metra, a odległość między roślinami w rzędzie od 45 do 100 cm [3]. Pielęgnacja miskanta ogranicza się praktycznie do eliminacji pojawiającego się zachwaszczenia, szczególnie w pierwszym roku uprawy. W tym celu, w początkowych fazach rozwoju tego gatunku, można wykonać opielanie pielnikiem w międzyrzędziach lub stosować, na pojawiające się chwasty dwuliścienne, herbicydy (typowe w uprawach kukurydzy), które nie spowodują uszkodzenia rosnących roślin miskanta. Ograniczenie występowania chwastów jednoliściennych, za pomocą oprysków herbicydowych jest znacznie trudniejsze. Od drugiego lub trzeciego roku uprawy silnie rosnący miskant olbrzymi w sposób naturalny ogranicza liczebność występujących chwastów na plantacji, co pozwala zrezygnować z zabiegów odchwaszczających [6]. Drugim wskazanym zabiegiem w pierwszym roku po posadzeniu (po wykonaniu zbioru jesiennego) jest obsypanie sadzonek na wysokość około 30 cm glebą, aby lepiej zabezpieczyć je przed mrozem w okresie spoczynku zimowego. Potraktowanie miskanta jak rośliny okopowej daje bardzo dobre rezultaty, szczególnie jeśli sadzonki były uzyskane na drodze kultur „in vitro”. Dotychczas nie stwierdzono występowania szkodników na roślinach miskanta, natomiast z chorób odnotowano jedną o charakterze wirusowym, która powoduje zahamowanie wzrostu i chlorozę, lecz choroba ta nie przenosi się z rośliny na roślinę

nę. Jedynym jej źródłem mogą być zakażone sadzonki, stąd ważny jest zakup zdrowego materiału sadzonkowego [6].

## Wymagania glebowe

Miskant olbrzymi nie ma szczególnie dużych wymagań glebowych i agrotechnicznych. Plantacje tego gatunku można lokalizować na glebach IV i V klasy, a nawet na glebach klasy VI pod warunkiem, że stanowisko nie będzie stale przesuszone [7]. Prowadzenie uprawy miskanta na glebach klas wyższych (III a i b) będzie skutkowało możliwością uzyskania wysokich i stabilnych plonów w poszczególnych latach uprawy, w mniejszym stopniu zależnych od zastosowanego poziomu agrotechniki (nawożenie) [8]. Odczyn pH może wahać się w szerokich granicach od 4,5 do 8,2, ale najkorzystniejszym jest zbliżony do 6,2. Rośliny miskanta dzięki silnie rozwijającemu się systemowi korzeniowemu są odporne na okresowe posuchy oraz zacieniające sąsiedztwo drzew. Z tego też względu istnieje również możliwość wykorzystania tego gatunku jako rośliny przeciwoerozyjnej [8].

## Nawożenie

Miskant olbrzymi nie jest gatunkiem bardzo wymagającym w odniesieniu do zaopatrzenia gleby w składniki mineralne. Wymagania nawozowe miskanta są małe, dzięki zdolności roślin do przemieszczania składników pokarmowych z pędów i akumulowania ich dużych zawartości w rhizomach, pod koniec sezonu wegetacyjnego.

Jeżeli w gospodarstwie wykonywano analizy chemiczne i wskazują one na wysoką lub bardzo wysoką zasobność gleby w potas i fosfor, to wówczas jesienią można całkowicie zrezygnować z nawożenia mineralnego tymi składnikami [9]. Taką decyzję można również podjąć na stanowiskach słabszych, pod warunkiem że nie oczekujemy uzyskania maksymalnych plonów i uprawę traktujemy jako niskonakładową. W przeciwnym wypadku wskazane jest zastosowanie jesienią 30-90 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i 80-120 kg K<sub>2</sub>O, w zależności od zasobności stanowiska [9]. Dotychczasowe doświadczenia wskazują, że miskant korzystnie reaguje na wiosenne nawożenie azotem, szczególnie w pierwszym roku uprawy. Dobre zaopatrzenie roślin w azot warunkuje ich szybki wzrost i rozwój, a także prawidłowe wykształcanie podziemnych kłączy (rhizomów). Ma to istotny wpływ na stopień przezimowania i obsadę roślin w kolejnym roku uprawy. Jest to szczególnie ważne, jeżeli materiałem sadzonkowym są rośliny wyhodowane metodą kultur „in vitro”. Stąd też wiosenną dawkę, przed sadzeniem roślin, w wysokości około 100 kg N·ha<sup>-1</sup> przyjmuje się najczęściej jako optymalną w pierwszym roku uprawy [9]. W kolejnych latach prowadzenia plantacji miskanta wraz z rozrastaniem się pojedynczych roślin

(współczynnik krzewienia 8-12) można dawkę azotu stopniowo zwiększać do 150-180 kg na 1 ha lub w celu ograniczenia nakładów pozostać na dotychczasowym poziomie 100 kg N·ha<sup>-1</sup>. Nawożenie potasowo-fosforowe nie jest konieczne w kolejnych latach uprawy miskanta, jeśli zdecydujemy się na zbiór biomasy w terminie wiosennym. Wówczas to w okresie spoczynku zimowego, obłamane przez wiatr i działanie mrozu pędy vegetatywne i części wierzchołków roślin, będą stanowiły naturalne źródło zaopatrzenia miskanta w te składniki pokarmowe w kolejnych okresach vegetacyjnych. Przy dokonywaniu zbioru biomasy w terminie jesiennym, warto okresowo wykonywać analizy zasobności gleby w przyswajane formy fosforu i potasu, w przypadku stwierdzenia niskich lub bardzo niskich ich wartości zastosować nawożenie potasem i fosforem interwencyjnie [9].

## Terminy, sposoby zbioru i przechowywania biomasy

Zbiory miskanta olbrzymiego mogą przypadać w dwóch terminach, tj. zbiór jesienny od października do listopada, kiedy rośliny kończą swoją vegetację lub zbiór wiosenny od lutego do marca jeszcze przed rozpoczęciem rozwoju młodych pędów. Plon i jakość uzyskiwanej do spalania biomasy (słomy) uwarunkowane są terminem zbioru [4]. Zawartość suchej masy w zebranych jesienią plonie kształtuje się w przedziale 35-45%, a przy zastosowaniu zbioru wiosennego wynosi od 60 do 70%. Uzyskany plon suchej masy jest istotnie zależny od roku uprawy oraz terminu zbioru i waha się w szerokich granicach od 1 do 3 ton z ha w pierwszym roku, 8-15 ton w drugim i około 25-30 ton w trzecim i dalszych latach. Podczas spoczynku zimowego, liście roślin obumierają i opadają na glebę, co powoduje powrót przede wszystkim potasu do obiegu [10]. Konsekwencją tego procesu jest redukcja zawartości sodu i potasu w słomie, a tym samym po spaleniu w popiele [7]. Biomase o najlepszej jakości na cele energetyczne uzyskujemy decydując się na zbiór wiosenny miskanta.

Technika zbioru powinna się odbywać maszynami łatwo dostępnymi rolnikowi i będącymi w powszechnym użytkowaniu. Stąd też proponowane są zasadniczo dwie metody postępowania. Pierwsza z nich to wykorzystanie kombajnu jak do zbioru kukurydzy na kiszonkę i ścinaniu miskanta z jednoczesnym rozdrabnianiem uzyskanej biomasy na sieczkę. Wstępne informacje serwisowe sugerują wykonanie jedynie niewielkich przeróbek zespołu żniwnego kombajnu polegających na wzmocnieniu kosi i noży rozdrabniających [11]. Uzyskana sieczka charakteryzuje się małą gęstością 80-100 kg·m<sup>3</sup> suchej masy i jest łatwa do zadawania, gdyż instalacja do spalania nie musi być wyposażona w rozdrabniacz, co znacząco redukuje koszty pozyskiwania energii. Podstawową wadą tego rozwiązania jest duża objętość uzyskanej sieczki i potrzeba zagwarantowania dużych powierzchni do jej składowania. Stąd bardziej racjonalne jest użycie kombajnu lub sieczkarni polowej, a następnie zebranie sieczki w kontenery i przewiezienie ich transportem drogo-

wym bezpośrednio do elektrociepłowni. Wiąże się to jednak z sugestią lokalizowania plantacji miskanta w bliskiej odległości od użytkownika końcowego [11]. Druga metoda polega na ścinaniu jej kosiarkami i następnie prasowaniu w baloty prasami zwijającymi lub prasami wysokiego zgniotu. Należy przy tym pamiętać o wzmocnieniu kosy, szczególnie jeżeli posługujemy się kosiarkami listwowymi, natomiast prasy nie wymagają praktycznie żadnych modyfikacji. Prasując słomę miskanta oszczędzamy miejsce na jego magazynowanie, gdyż operujemy okrągłymi (200-250 kg) lub sześciennymi (400-600 kg) belami, które jest łatwo transportować i układać. Wadą tego rozwiązania jest konieczność posiadania instalacji do spalania zaopatrzonej w szarpacz umożliwiający porcjowanie dużych beli na fragmenty. Spalanie bel miskanta w całości powoduje nieznaczne zmniejszenie sprawności cieplnej całej instalacji [11].

## Wykorzystanie biomasy

Najprostszy sposób wykorzystania miskanta olbrzymiego w krajowym sektorze energetycznym opiera się na spalaniu biomasy w postaci rozdrobnionej (sieczeni) lub sprasowanej (bele). Biomasa pozyskana z miskanta charakteryzuje się dobrymi właściwościami energetycznymi, tj.: ciepłem spalania na poziomie  $21,6 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  oraz niską zawartością substancji chemicznych po spalaniu: popiołu 3,38%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,42%),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (5,34%),  $\text{K}_2\text{O}$  (26,42%),  $\text{SiO}_2$  (2,15%) [13]. Charakteryzuje ją również duża zawartość celulozy i ligniny, co umożliwia jej zastosowanie nie tylko w energetyce, ale też w przemyśle celulozowo-papierniczym, budownictwie (jako materiał izolacyjny, pokryciowy oraz komponent lekkiego betonu), w przemyśle chemicznym (tworzywa ulegające biodegradacji), w biologicznych oczyszczalniach ścieków oraz jako roślinę przeciwerozryną [14]. Realizacja wyżej wymienionych przemysłowych zastosowań miskanta wymaga różnych zabiegów mechanicznych i hydromechanicznych, takich jak: cięcie, rozdrabnianie, prasowanie, zagęszczanie rozdrobnionej masy. Kontrola przebiegu, takich procesów technologicznych wymaga wszechstronnego poznania właściwości fizycznych, a w szczególności geometrycznych i mechanicznych miskanta. Wdrożenie intensywnych form uprawy roślin o dużym przyroście biomasy stwarza szerokie spektrum ich energetycznego wykorzystania, głównie poprzez spalanie, a także inne formy termicznego przetwarzania [14]. Biomasa miskanta może być spalana oraz przetwarzana energochemicznie w procesach pirolizy, zgazowania i upłynniania. W praktyce do najczęściej stosowanych technologii energetycznego wykorzystania biomasy, w tym biomasy miskanta, należy zaliczyć:

- bezpośrednie spalanie w postaci (rozdrobnionej, kompaktowanej – peletyzowanej, brykietowanej),
- bezpośrednie współspalanie z węglem (tzw. *co-firing*) wykorzystujące konwencjonalne kotły,

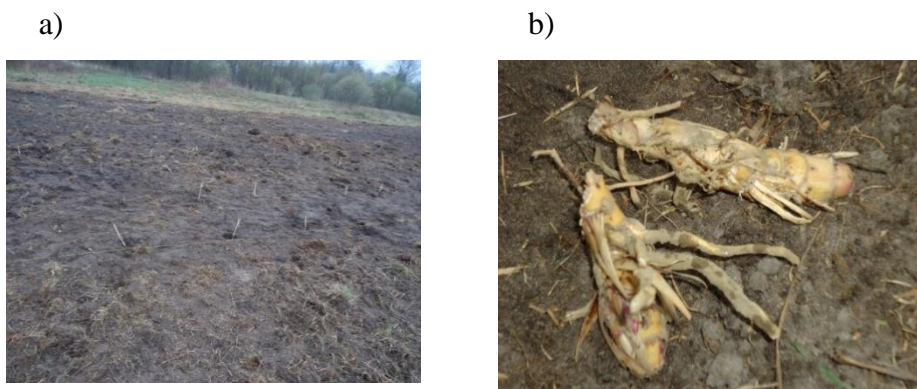
- pośrednie współspalanie z węglem, tj. wstępne zgazowanie biomasy i następcze współspalanie wytworzonego gazu procesowego [13].

Właściwości fizykochemiczne miskanta są zbliżone do słomy, co sprawia, że jego spalanie w kotłach przeznaczonych do spalania słomy nie sprawia większych problemów. Duża zawartość substancji lotnych pokazuje, że znaczna część właściwego spalania następuje w fazie gazowej, dlatego też efektywne przeprowadzenie procesu spalania wymaga większej komory spalania oraz dostarczenia dodatkowego powietrza do drugiej części paleniska, tzw. powietrza wtórnego.

Dane literaturowe odnośnie wartości opałowej, zawartości popiołu oraz przydatności energetycznej miskanta olbrzymiego są zróżnicowane. O energetycznym wykorzystaniu biomasy miskanta w procesach spalania decyduje przede wszystkim zawartość wilgoci, pokrój roślin (liczebność pędów, łodyg) i stan skupienia. Wilgotność roślin w dużej mierze zależy od terminu zbioru - im niższa wilgotność biomasy, tym wyższa wartość opałowa [15]. Odnotowano, że termin zbioru (wiosenny lub jesienny), a co za tym idzie - wilgotność biomasy wpływają na średnio 2-krotne zwiększenie wartości opałowej miskanta olbrzymiego. Przy wilgotności ok. 55% (jesień) wartość opałowa miskanta wynosi ok. 7,5 MJ/kg s.m., a przy wilgotności ok. 25% (wiosna) pozwala na uzyskanie wartości opałowej na poziomie ok. 12,5 MJ/kg s.m.

## Badania własne

W badaniach własnych, dotyczących uprawy i nawożenia miskanta olbrzymiego prowadzonych w miejscowości Wólka Terechowska, w maju 2013 roku założono doświadczenie polowe na glebie brunatnej wylugowanej, wytworzonej z piasku słabogliniastego, o odczynie równym  $\text{pH}_{\text{KCl}} = 4,7$ . Badania prowadzono na polu czasowo wyłączonym spod produkcji rolniczej, które jesienią zaorano, następnie dokonano odchwaszczenia, a przed założeniem uprawy wykonano podorywkę. W badaniach wyznaczono 4 poletka o powierzchni 4 m<sup>2</sup> (2 m x 2 m) w czterech powtórzeniach w układzie losowym. Na wszystkich poletkach posadzono po 4 sadzonki miskanta olbrzymiego *Miscanthus giganteus*. Obsada na 1 m<sup>2</sup> wynosiła cztery rośliny, co odpowiada rozstawie międzyrzędzi i odległości między roślinami w rzędach odpowiednio 1,0 m i 1,0 m. Sadzonki (z podziału podziemnych kłączy) pochodzą z plantacji matecznej firmy AES Sp. z o.o. z Torunia, która jest dystrybutorem oraz producentem biomasy (Rys. 2).



**Rys. 2.** Poletko doświadczalne a) założone w 2013 r. w Wólce Terechowskiej i b) z widocznymi kłączami miskanta olbrzymiego

**Źródło:** Wólka Terechowska 2013 r., B. Nazaruk

Doświadczenie polowe obejmowało następujące obiekty nawozowe w dawkach  $10 \text{ t ha}^{-1}$ : 1. osad ściekowy z Oczyszczalni Ścieków w Białymstoku, 2. popiół ze spalania biomasy z Elektrociepłowni Białystok S.A., 3. obornik bydlęcy, 4. bez nawożenia (kontrola). Nawozy zastosowano mieszając je z warstwą powierzchniową gleby. W badaniach stwierdzono, że skład chemiczny wysuszonego osadu ściekowego pozyskanego z Oczyszczalni Ścieków w Białymstoku, wykazuje przydatność do nawożenia roślin zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z 2010 roku (Dz.U. 2010, Nr 137, poz. 924) [16]. Nawożenie gleb osadami ściekowymi jest korzystne nie tylko z gospodarczego punktu widzenia, ale także niezbędne do odtwarzania i zachowania równowagi ekologicznej, ponieważ wykorzystanie osadów ściekowych na plantacjach energetycznych pozwala na zamknięcie obiegu składników pokarmowych w całym lokalnym ekosystemie. Miskant olbrzymi, dzięki odpowiedniemu nawożeniu posiada znaczny potencjał produkcyjny, a jego wartość energetyczna jest stosunkowo wysoka. Zastosowanie nawożenia mineralnego (NPK) wiąże się zawsze z dodatkowymi kosztami, które mogą sięgać ponad 40% całkowitych nakładów prowadzenia plantacji, a ponadto może generować dodatkowe problemy ekologiczne. Dlatego stosowanie odpadów jako źródła składników odżywczych do nawożenia upraw energetycznych jest korzystne zarówno z punktu widzenia ekologicznego, jak i ekonomicznego.

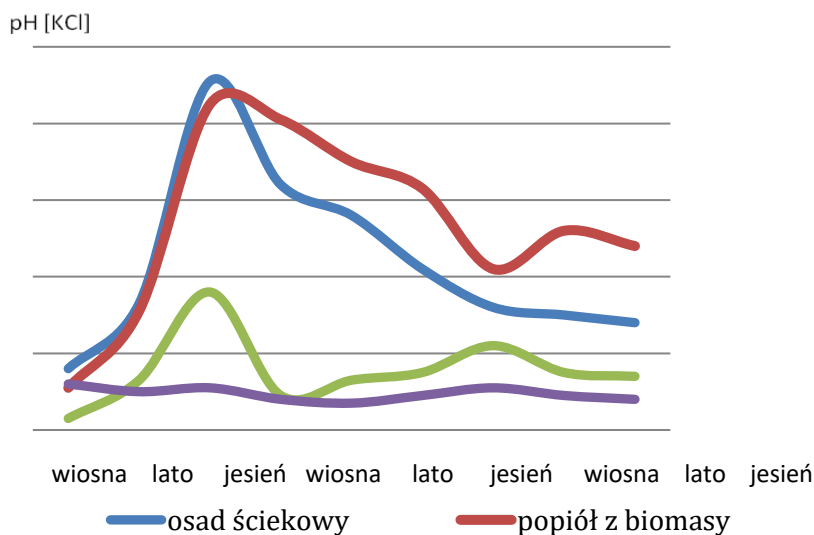
## Wyniki plonowania

W cyklu rozwojowym nadziemnych pędów miskanta olbrzymiego pierwszy okres zimowy jest istotnym czynnikiem ograniczającym jego przeżywalność. Dane literaturowe mówią o śmiertelności roślin w uprawie, po pierwszym okresie zimowym w granicach 3-5% [6]. Średnia roczna temperatura dla badanego obszaru

w 2013 roku wynosiła  $6,8^{\circ}\text{C}$ , w 2014 roku  $8^{\circ}\text{C}$ , a w 2015 roku  $8,6^{\circ}\text{C}$ . Średnie temperatury dla czterech najzimniejszych miesięcy (listopad, grudzień, styczeń, luty) wynosiły w 2013 roku  $-3,85^{\circ}\text{C}$ , w 2014 roku  $-0,72^{\circ}\text{C}$ , a w 2015 roku  $0,7^{\circ}\text{C}$  [17]. W prowadzonych badaniach eksperymentalnych, po trzech okresach zimowych, nie odnotowano śmiertelności miskanta olbrzymiego. Przeprowadzone badania i obserwacje sugerują możliwość uprawy miskanta olbrzymiego w warunkach klimatycznych województwa podlaskiego.

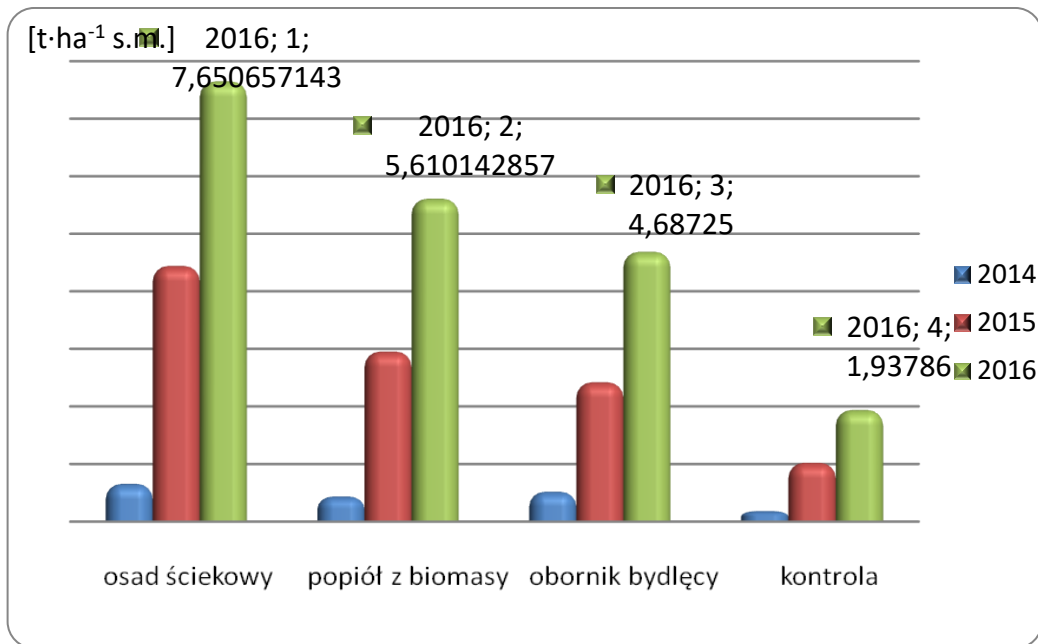
Nawożenie odpadami wpłynęło na poprawę odczynu gleby. W badaniach własnych odczyn pH pod wpływem nawożenia zwiększył się od (4,7) średnio kwaśnego do (5,5) słabo kwaśnego (Rys. 3). Odczyn jest bardzo ważną cechą gleby, decyduje bowiem bezpośrednio o możliwości wzrostu roślin, przyswajalności przez nie składników pokarmowych, szybkości i kierunku procesów biologicznych i fizyczno-chemicznych w glebach, a także o kształtowaniu innych form kwasowości.

Trzyletni okres badań wykazał, że nawożenie odpadami wpłynęło na zwiększenie plonu. Plon miskanta zebranego wiosną 2016 roku, zwiększył się po nawożeniu odpadami w porównaniu z powierzchnią kontrolną ( $1,94 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1} \text{ s.m.}$ ), odpowiednio: czterokrotnie – na poletkach z osadem ściekowym ( $7,65 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1} \text{ s.m.}$ ), trzykrotnie – na poletkach z popiołem ze spalania biomasy ( $5,61 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1} \text{ s.m.}$ ) i dwukrotnie – na poletkach nawożonych obornikiem bydlęcym ( $4,69 \text{ t}\cdot\text{ha}^{-1} \text{ s.m.}$ ) (Rys. 4,5).



**Rys. 3.** Wpływ nawożenia odpadami na odczyn gleb

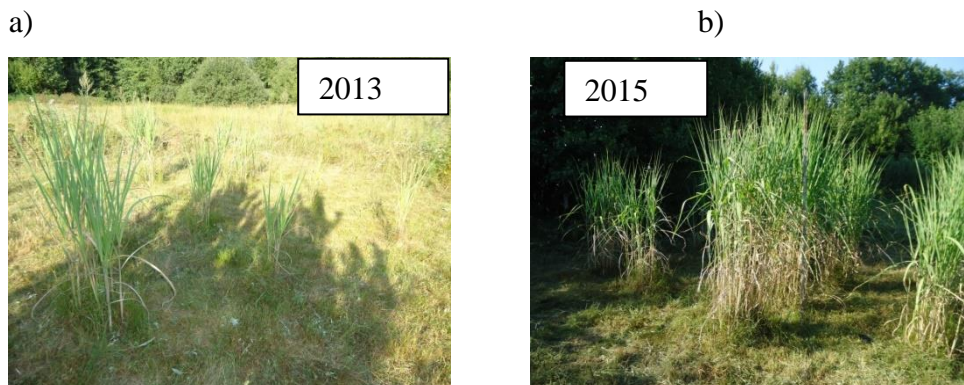
**Źródło:** opracowanie własne



**Rys. 4.** Wpływ nawożenia odpadami na plonowanie roślin

**Źródło:** opracowanie własne





**Rys. 5.** Uprawa miskanta olbrzymiego a) w pierwszym (2013 r.) i b) w trzecim (2015 r.) roku

**Źródło:** Wólka Terechowska 2013, 2015, B. Nazaruk

Bardzo znaczący wpływ na wartość opałową obok nawożenia ma wilgotność roślin, która zależy w dużej mierze od terminu zbioru - im niższa wilgotność biomasy, tym wyższa wartość opałowa. W badaniach własnych biomasa zbierano wiosną, co wiąże się z mniejszym zbiorem biomasy, ale też i zdecydowanie niższą jej wilgotnością. Biomasa ze zbioru wiosennego charakteryzowała się wilgotnością w przedziale 25-33% i nadawała się do bezpośredniego spalania bez dosuszania.

## Wnioski

1. Zwiększające się zapotrzebowanie na surowce energetyczne pochodzące ze źródeł odnawialnych stanowi podstawę do powstawania plantacji miskanta olbrzymiego, rośliny która dzięki odpowiedniemu nawożeniu posiada duży potencjał produkcyjny, a jej wartość energetyczna jest wysoka.

2. Wykorzystanie pól czasowo odłogowanych do produkcji miskanta na cele energetyczne może zapobiec w przyszłości ich całkowitemu wyłączeniu z produkcji polowej i stanowić naturalną ochronę przed ich stopniową degradacją.

3. Badania własne potwierdzają możliwość uprawy miskanta olbrzymiego w warunkach klimatycznych województwa podlaskiego.

4. Stosowanie odpadów jako źródła składników odżywczych do nawożenia upraw energetycznych jest korzystne zarówno z punktu widzenia ekologicznego, jak i ekonomicznego. Należy jednak monitorować skład chemiczny nawożonej gleby i materiału roślinnego pod względem zawartości w nich możliwych substancji niebezpiecznych.

## Literatura

- [1] Acaroglu M., Sami Aksoy A., *The cultivation and energy balance of Miscanthus x giganteus production in Turkey*, Biomass and Bioenergy 2005, 29, 1, s. 42–48.
- [2] Deuter M., Jeżowski S., *Szansy i problemy hodowli traw z rodzaju Miscanthus jako roślin alternatywnych*, Hod. Roś. i Nas. 1998, 2, s. 45–48.
- [3] Majtkowski W., *Trawy z rodzaju Miscanthus Anders. – zróżnicowanie morfologiczne i fenologiczne*, Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych 2004, 497.
- [4] Lewandowski I., Clifton-Brown J.C., Scurlock J.M.O., Huisman W., *Miscanthus: European with a novel energy crop*, Biomass and Bioenergy 2000, 19, 4, s. 209–227.
- [5] Jeżowski S., *Miskant chiński (Miscanthus sinensis (Thunb.) Andersson) – źródło odnawialnych i ekologicznych surowców dla Polski*, Zesz. Prob. Post. Nauk Rol. 1999, 468, s. 159–166.
- [6] Kotecki A., *Uprawa miskanta olbrzymiego: energetyczne i pozaenergetyczne możliwości wykorzystania słomy*, Uniwersytet Przyrodniczy, Wrocław 2010.
- [7] Clifton-Brown J.C., Lewandowski I.: *Screening Miscanthus genotypes in field trials to optimize biomass yield and quality in Southern Germany*, European Journal of Agronomy 2002, 16, 2, s. 97–110.
- [8] Majewska-Sawka A., *Miskant olbrzymi - rozwój plantacji w Polsce i zagranicą*, Czysta Energia 11: 2000, 2009, s. 34–35.
- [9] Schwarz H., Liebhard P., Ehrendorfer K., Ruckebauer P., *The effect of fertilization on yield and quality of Miscanthus sinensis "Giganteus"*, Industrial Crops and Products 1994, 2, 3, s. 153–159.
- [10] Kahle P., Beuch S., Boelcke B, Leinweber P., Schulten H.R., *Cropping of Miscanthus in Central Europe: biomass production and influence on nutrients and soil organic matter*, European Journal of Agronomy 2001, 15, 3, s. 171–184.
- [11] <http://www.miskantus.fora.pl>, [data wejścia: 15.12.2016r.]
- [12] Kościk B.: *Rośliny energetyczne*, Wyd. AR Lublin 2003.
- [13] Lewandowski I., Kicherer A., *Combustion quality of biomass: practical relevance and experiments to modify the biomass quality of Miscanthus x Giganteus*, European Journal of Agronomy 1997, 6, s. 163–177.
- [14] Lewandowski I., Clifton-Brown J.C., Scurlock J.M.O., Huisman W., *Miscanthus: European with a novel energy crop*, Biomass and Bioenergy 2000, 19, 4, s. 209–227.
- [15] Stolarski M., *Produkcja oraz pozyskiwanie biomasy z wieloletnich upraw roślin energetycznych*, Problemy Inżynierii Rolniczej 2004, 3(45), 47–56.

- [16] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U. 2010, Nr 137, poz. 924).
- [17] Ochrona Środowiska, GUS, Warszawa, 2014, 2015, 2016.

mgr Paweł Iwański<sup>1)</sup>, dr Bartłomiej Igliński, dr hab. Roman Buczkowski prof. UMK,  
dr Marcin Chichosz

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii  
Zakład Chemicznych Procesów Proekologicznych

<sup>1)</sup> piwanski@doktorant.umk.pl

## **BADANIE WPŁYWU KARBONIZACJI SZLAMU Ca-Mg NA PROCES OCZYSZCZANIA SOLANKI METODĄ ŁUGOWO-SODOWĄ**

### **Study on impact of Ca-Mg slurry carbonization on brine purification process by the lye-sodium method**

**Słowa kluczowe:** karbonizacja, solanka, oczyszczanie, metoda ługowo-sodowa

**Keywords:** carbonization, brine, purification, lye-sodium method

#### **Streszczenie:**

W artykule scharakteryzowano solankę jako surowiec dla przemysłu chemicznego i podano metody jej oczyszczania z jonów wapnia i magnezu. Porównano czasy filtracji zawiesiny oraz czasy przemywania placka filtracyjnego w różnych warunkach. Dokonano oceny odmycia placka filtracyjnego na podstawie wyników miareczkowania potencjometrycznego jonów  $Cl^-$ ,  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$ . Dodatkowo wykonano analizy SEM-EDX i XRD w celu określania składu placka filtracyjnego. Analiza SEM-EDX pozwoliła ponadto określić kształt i średnice aglomeratów. Uzyskane wyniki wraz z danymi literaturowymi pozwoliły wskazać optymalny przebieg procesu sączenia i filtracji gęstwy pod względem wymywania jonów  $Cl^-$ .

## Charakterystyka solanki – właściwości, złoża soli w Polsce i metody wydobycia

Solanka jest jednym z podstawowych surowców wykorzystywanych przez przemysł. Jest to dominująca forma soli stosowana w przemyśle. Stosowana jest głównie przy produkcji chloru, sody kaustycznej (wodorotlenku sodu) i sody kalcyonowanej (węglanu sodu) oraz w znacznie mniejszych ilościach kwasu solnego, chlorków i innych związków chemicznych. Odpowiada to 60-65% światowej produkcji soli. Pozostałe zużycie soli obejmuje cele spożywcze 15-20% w czym wyróżniono sól bezpośrednio spożywaną przez ludzi, wykorzystywaną jako konserwant oraz stosowaną w rolnictwie. Kategoria ta obejmuje głównie sól w stanie stałym sprzedawaną jako sól warzona i kamienna. W krajach europejskich, w tym w Polsce i w krajach Ameryki Północnej, sól używana jest w okresie zimowym do utrzymania dróg; przeciwdziałaniu gołoledzi. W skali globu zużywa się, w zależności od pogody, w danym sezonie od 10 do 15 % światowej produkcji soli głównie w postaci mieszanek z substancjami antyzbrylającymi np. piaskiem. Pozostała sól, do 5 % światowej produkcji, zużywana jest przez przemysł rafineryjny, papierniczy, farmaceutyczny i inne. Światowe zużycie soli pod różnymi postaciami w przeliczeniu na chlorek sodu wynosi 230-240 mln ton w skali roku [1,2].

Solanka jest medium wysoce korozyjnym szczególnie przy kontakcie aparatury z powietrzem. Otrzymywana jest poprzez rozpuszczenie wydobytej soli kamiennej w wodzie lub poprzez ługowanie pokładów solnych bezpośrednio w kopalni. Pokłady soli kamiennej powstały w procesie odparowywania wody z mórz lub słonych jezior, które następnie zostały na skutek procesów geologicznych przykryte kolejnymi warstwami skorupy ziemskiej. W składzie soli kamiennej poza chlorkiem sodu (97-99%) znajdują się również inne składniki. Usunięcie ich jest konieczne przed zastosowaniem solanki w procesie technologicznym. Skład przykładowej solanki przedstawiono poniżej [1,3].

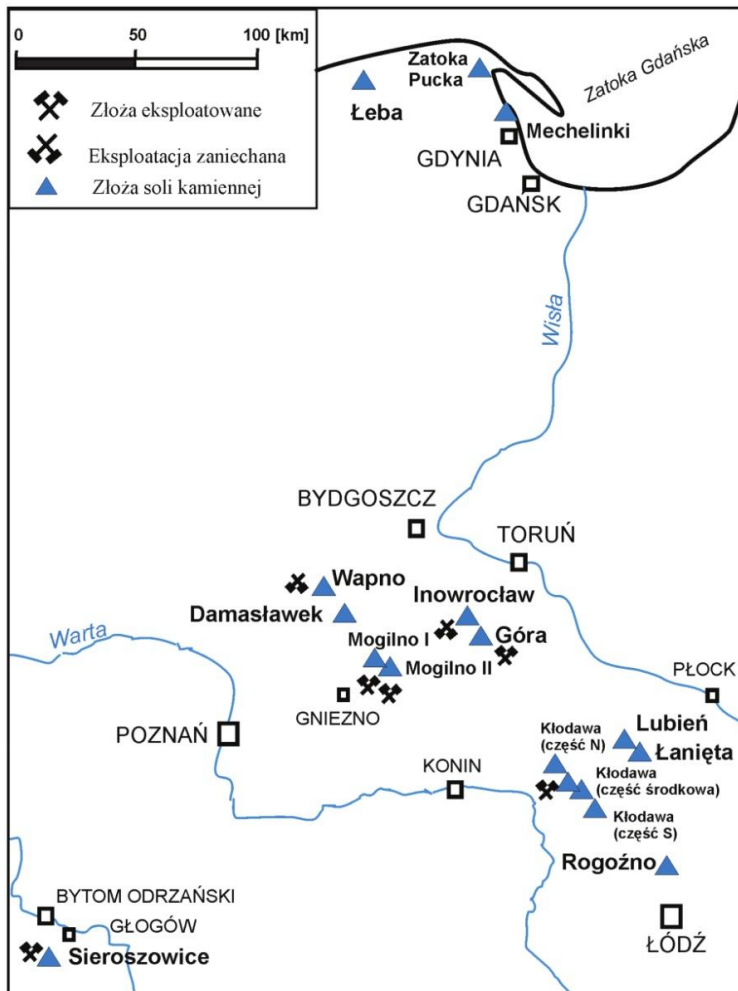
**Tabela 1.** Przykładowy skład solanki surowej (nieoczyszczonej) do zastosowań przemysłowych

Składnik	Stężenie
$Cl^-$	5 mol/dm <sup>3</sup>
$Ca^{2+}$	8 mmol/dm <sup>3</sup>
$Mg^{2+}$	12 mmol/dm <sup>3</sup>
$HCO_3^-$	4 mmol/dm <sup>3</sup>

**Źródło:** Opracowanie i wyniki własne

Aby otrzymać solankę o podanych parametrach należy rozpuścić około 300-310 g soli kamiennej w 1 dm<sup>3</sup> wody. Otrzymana solanka będzie prawie nasyconym roztworem chlorku sodu o gęstości około 1,2 g/dm<sup>3</sup>. Poza przedstawionymi w tabeli

składnikami do zanieczyszczeń zalicza się jony:  $K^+$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  oraz krzemionkę. Dodatkowo w ilościach śladowych występują: fosfor, wanad, chrom, srebro, złoto, i inne [1,4-6].

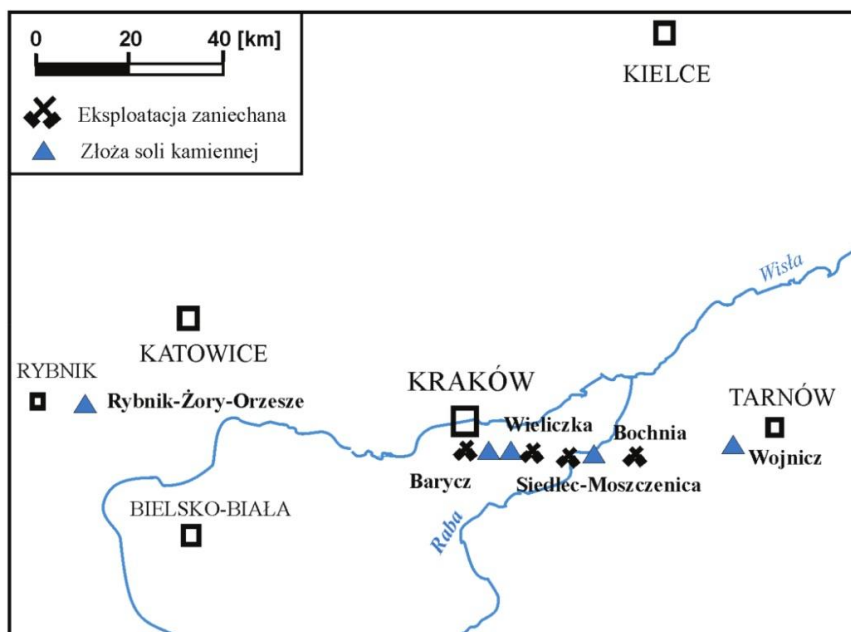


**Rys. 1.** Mapa rozmieszczenia cechsztyńskich złóż soli w Polsce

**Źródło:** Cyran K., Garlicki A. *Złóża soli kamiennnej w Polsce i możliwości jej wykorzystania*, Przemiany środowiska naturalnego a rozwój zrównoważony, Wydawnictwo TBPS GEOSFERA, Kraków 2008, s. 233

Złóża soli w Polsce dzielimy na trzy formacje: cechsztyńską (rys. 1), miocenijską (rys.2) i triasową. Najbardziej rozpowszechnione są osady cechsztyńskie, które obejmują około 2/3 powierzchni kraju i są głównym źródłem soli kamiennnej

w Polsce. Złoża mające znaczenie przemysłowe występują w trzech okręgach przemysłowych południowozachodnim (obszar Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego – LGOM), śródkowopolskim (obszar pomiędzy Bydgoszczą, Poznaniem Łodzią i Płockiem) i północnym (wyniesienie Łeby). Złoża soli zalegają na głębokości 500-600 m w północnej części wyniesienia Łeby. Natomiast na południu występują one na znacznie większych głębokościach dochodzących do 8000 m pod ziemią. Na południu i północy Polski złoża składają się z pokładów, natomiast w Polsce środkowej mają formę wsadów. Najlepiej zbadane i obecnie eksploatowane są złoża położone pomiędzy Bydgoszczą, Poznaniem, Łodzią i Płockiem. Wykształcenie osadów w środkowej części tego obszaru jest najpełniejsze z miąższością dochodzącą do 2500 m. Natomiast w rejonie Łeby miąższość jest zmienna i waha się od 2 m do 230 m [5,7].



**Rys. 2.** Mapa rozmieszczenia miocenijskich złóż soli w Polsce

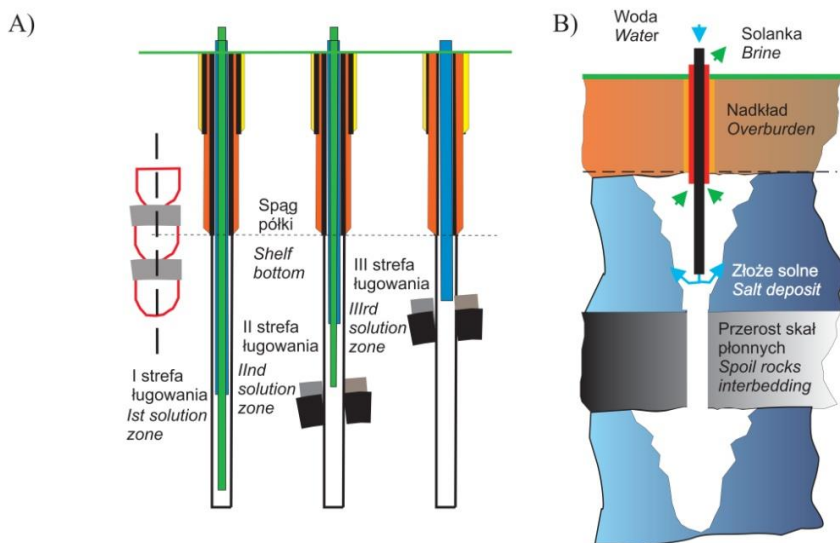
**Źródło:** Cyran K., Garlicki A. *Złoża soli kamiennej w Polsce i możliwości jej wykorzystania*, Przemiany środowiska naturalnego a rozwój zrównoważony, Wydawnictwo TBPS GEOSFERA, Kraków 2008, s. 233

Jak przedstawiono na rys. 2. złoża miocenijskie znajdują się w okręgu południowo-zachodnim, który obejmuje złoża pomiędzy Tarnowem i Rybnikiem, z czego zdecydowaną większość rozpoznano pomiędzy Tarnowem i Krakowem. Nie są one obecnie eksploatowane na dużą skalę i nie mają znaczenia przemysłowego.

wego. Są to najstarsze złoża soli w Polsce o miąższości między 100, a 200 m. Pokłady o pierwotnie niewielkiej miąższości 20-60 m uległy sfałdowaniu u czoła orogenu karpackiego. Eksploatowano te złoża w rejonie Bochni i Wieliczki i wydobywanie zostało zakończone pod koniec lat 90 ubiegłego wieku [5,7,8].

Złoża soli triasowej odkryto w centralnej i południowo zachodniej Polsce głównie w rejonach pomiędzy Gorzowem Wielkopolskim i Zieloną Górą oraz pomiędzy Poznaniem i Łodzią. Ze względu na położenie ich na dość dużych głębokościach, poniżej 1100 m przy niewielkiej miąższości poniżej 25 m sole te nie są eksploatowane [7].

W Polsce sól jest produkowana trzema metodami. Pierwsza z nich to metoda mokra polegająca na ługowaniu złóż soli wodą i pozyskiwaniu soli w postaci solanki. Przykładem jest tu Inowrocławska Kopalnia Soli „Solino” SA. Druga jest to metoda sucha polegająca na podziemnym urabianiu złoża tradycyjnymi metodami górnictwami i pozyskiwaniu soli w postaci soli kamiennej. Przykładem jest tu Kopalnia Soli „Kłodawa” SA. Trzecia metoda polega na odzyskiwaniu soli z zasolonych wód podziemnych i pozyskiwaniu soli bezpośrednio w postaci solanek oraz w postaci stałej jako sól warzoną. Przykładem jest tu Kopalnia Soli „Wieliczka” SA [9].



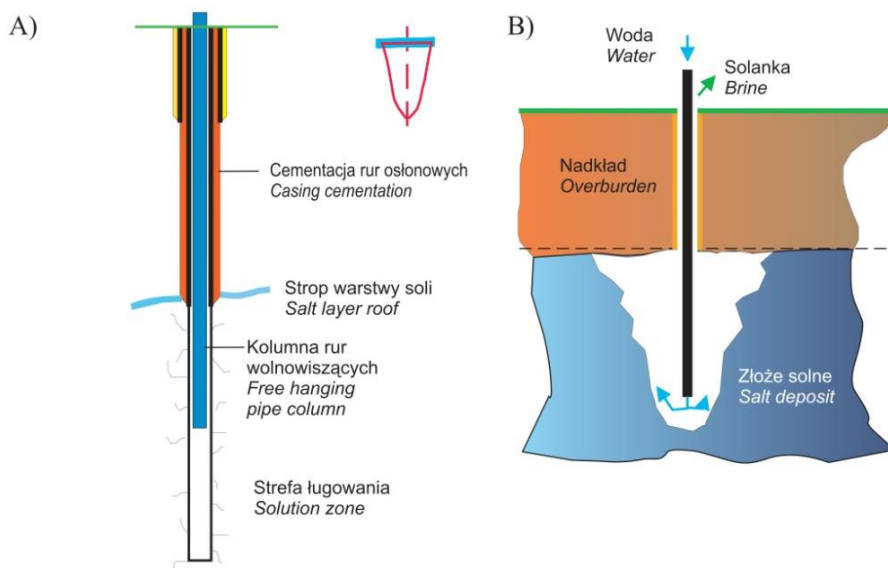
**Rys. 3.** Eksploatacja złoża z przerostem skał płonnych

**Źródło:** Poborska-Młynarska K., Techniki eksploatacji ługowniczej w złożu solnym tężkowiec – z historii produkcji solanki na Podkarpaciu, Geologia 2009, Tom 35 Zeszyt 3, s. 396.

Sposób ługowania złoża soli zależy od jego budowy, występowania (rys. 3) lub nie (rys. 4) skał przerastających złożę. Dodatkowo w sytuacji, gdy ługowane jest złożę, w którym prowadzono uprzednio wydobywanie soli kamiennej klasycznymi



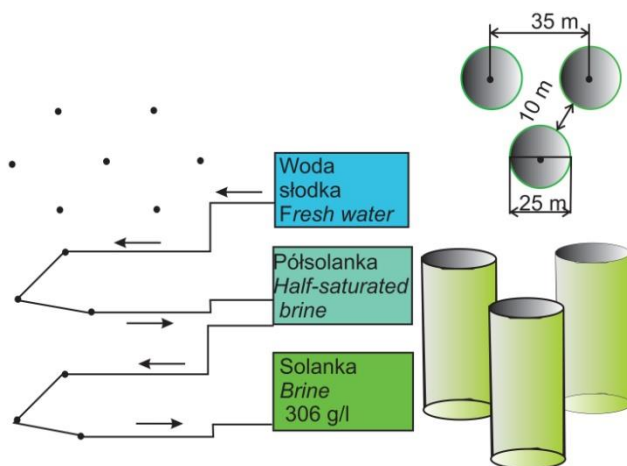
metodami górnictwymi, występują w nim wolne przestrzenie chodniki, komory i szyby, co musi być uwzględnione w trakcie planowania wydobywania [9,10].



**Rys. 4.** Eksploatacja złoża bez przerostu skał płonnych

**Źródło:** Poborska-Młynarska K., Techniki eksploatacji ługowniczej w złożu solnym Łężkowiec – z historii produkcji solanki na Podkarpaciu, Geologia 2009, Tom 35 Zeszyt 3, s. 396.

Ługowanie złóż soli odbywa się z wykorzystaniem zespołów ługowniczych. Przykładowy zespół ługowniczy użyty na złożu Łężkowiec, trzy otwory eksploatacyjne ułożono na wierzchołkach trójkąta równobocznego o boku 35 m i połączone na powierzchni rurociągami. Schemat zespołu ługowniczego przedstawiono na rys. 5. Złoże ługowano do osiągnięcia komór ługowniczych o średnicy 25 m co zapewniło co najmniej 10 m szerokości filarów międzykomorowych. Zaprojektowano uzyskiwanie solanki przemysłowej w procesie dwuetapowym. Do pierwszego zespołu ługowniczego, złożonego z trzech otworów eksploatacyjnych, kierowano wodę słodką i otrzymywano półsolankę, którą następnie zatłaczano do drugiego zespołu i otrzymywano ostatecznie solankę o stężeniu 304 g/l. Czas eksploatacji zespołu wynosi 8-10 lat [9,10].



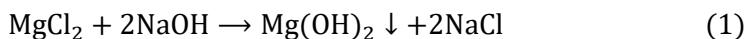
**Rys. 5.** Eksploatacja zespołem ługowniczym

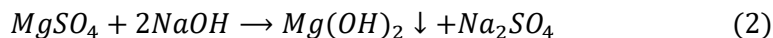
**Źródło:** Poborska-Młynarska K., Techniki eksploatacji ługowniczej w złożu solnym Łężkowiec – z historii produkcji solanki na Podkarpaciu, Geologia 2009, Tom 35 Zeszyt 3, s. 395.

Eksploatacja złóż soli metodą ługowania powoduje powstawanie zapadlisk. W celu zabezpieczenia gruntu przed ich powstawaniem wykonuje się podsadzenia pustek poeksploatacyjnych. Po zakończonej eksploatacji konieczne jest przeprowadzenie rekultywacji terenu kopalni. Wypełnieniu już powstałych zapadlisk oraz likwidacji otworów eksploatacyjnych i podsadzkowych. Możliwe jest również wykorzystanie komór ługowniczych jako podziemnych magazynów paliw [9-11].

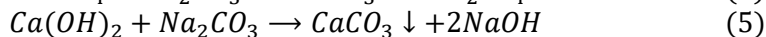
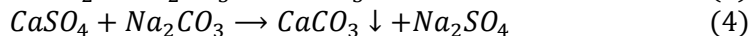
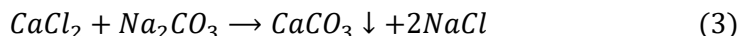
## Oczyszczanie solanki – opis procesu i zagospodarowanie odpadów

W procesie oczyszczania usuwane są związki wapnia i magnezu, gdyż ich obecność może doprowadzić do wytrącania się związków wewnątrz aparatury co prowadzi do jej uszkodzenia oraz zanieczyszczenia produktu. Niekorzystne jest również pozostawienie związków potasu i siarczanów. Do usuwania wapnia i magnezu z solanki surowej stosuje się dwie metody: ługowo-sodową, gdzie czynnikami strącającymi są wodorotlenek sodu i węglan sodu, oraz sodowo-wapienną, gdzie czynnikami strącającym są wodorotlenek wapnia (podawany w postaci mleka wapiennego) oraz węglan sodu. W metodzie ługowo-sodowej, nazywanej również sodowo-wodorotlenkową wytrącanie jonów magnezowych zachodzi pod wpływem dodania roztworu wodorotlenku sodu zgodnie z poniższymi równaniami reakcji [1,12-14]:





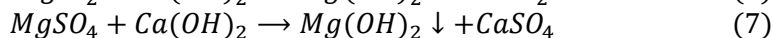
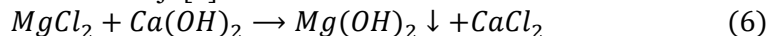
Z kolei jony wapniowe wytrącane są w reakcji z węglanem sodu, zgodnie z równaniem [1]:



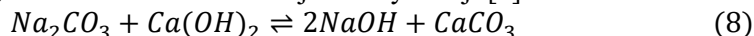
Jeśli w zakładzie przemysłowym dostępne jest źródło dwutlenku węgla np. spalane są paliwa kopalne takie jak gaz ziemny, możliwe jest zastosowanie modyfikacji reakcji (3) z wytwarzaniem węglanu sodu *in situ*. Zachodzi ona wtedy zgodnie z równaniem [12]:



W metodzie sodowo-wapiennej wytrącanie jonów magnezowych zachodzi pod wpływem dodania wodorotlenku wapnia w postaci mleka wapiennego zgodnie z poniższymi równaniami reakcji [1]:



Z kolei jony wapniowe usuwane są w analogicznych reakcjach jak w metodzie ługowo-sodowej. Powstający w nich wodorotlenek sodu jest dodatkowym czynnikiem ułatwiającym strącania jonów magnezowych w reakcjach analogicznych jak w metodzie ługowo-sodowej. Zwiększa się szybkość reakcji oraz stopień oczyszczenia solanki z jonów  $Mg^{2+}$ . Mleko wapienne i soda mogą być wprowadzane również zmieszane, zachodzi wówczas reakcja kaustyfikacji [1]:



W czasie oczyszczania solanki istotne jest nie dopuszczenie do rozcieńczenia solanki na skutek wprowadzania wodnych roztworów wodorotlenku sodu (metoda ługowo-sodowa), wodorotlenku wapnia (metoda sodowo-wapienna) i węglanu sodu. W związku z tym dodawane roztwory czynników strącających przygotowywane są z użyciem oczyszczonej solanki o takim stężeniu by nie dochodziło w nich do krystalizacji chlorku sodu. Zachowanie możliwie dużego stężenia chlorku sodu w oczyszczonej solance ma korzystny wpływ na proces oczyszczania. Zaobserwowano, że zmniejsza ona rozpuszczalność węglanu wapnia i wodorotlenku magnezu. W omawianym etapie oczyszczania jony  $SO_4^{2-}$  nie są usuwane. Usuwa się je w następnym etapie. Dawniej stosowano do jego usunięcia chlorek baru i chlorek wapnia. W drugim przypadku proces prowadzono przed usuwaniem wapnia i magnezu. Obecnie stosuje się metodę NDS (ang. *new desulfation system*), która polega na wykorzystaniu zamiast chlorku baru anionitu cyrkonowego [1,12].

Oczyszczanie powinno być prowadzone w takich warunkach aby węglan wapnia i wodorotlenek sodu, były łatwe do oddzielenia. Produkty te nazywamy szlamem lub gęstwą. Ich oddzielenie jest prostsze gdy wytrącane cząstki mają odpowiednio duże rozmiary [1].

Wykazano, że zawarty w oczyszczonej solance wodorotlenek magnezu ma ładunek dodatni, równocześnie ładunek zgromadzony na węglanie wapnia na znak przeciwny. Zaobserwowano, że powoduje to tworzenie się aglomeratów w różnych postaciach np. płatków. Dodatkowo zaobserwowano, że z upływem czasu, początkowo bezpostaciowe osady wykazują zmianę struktury w kierunku formy krystalicznej, co ma korzystny wpływ na proces sedymentacji gęstwy. Węglan wapnia tworzy większe kryształy, które łatwo zespalają z drobnymi kryształami wodorotlenku magnezu, który absorbuje się na powierzchni węglanu. Przebieg tego procesu zależy w dużym stopniu od stosunku molowego jonów  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$  w surowej solance. Jak przedstawiono w tabeli 2 wraz ze wzrostem stosunku molowego następuje wzrost szybkości dekantacji co powoduje spadek zawartości szlamu w solance w stosunku do objętości początkowej [1].

**Tabela 2.** Wpływ stosunku molowego  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$  na dekantację przy  $C_{Ca^{2+}+Mg^{2+}}=50$  mmol/dm<sup>3</sup>

$Ca^{2+}/Mg^{2+}$	Szybkość dekantacji [mm/min]	Zawartość szlamu w solance po upływie		
		2 h	3 h	24 h
0	1,04	47,8	26,8	10,5
1/9	2,40	15,8	12,7	5,7
1/3	2,98	11,7	10,0	4,2
1	5,50	4,7	4,0	2,6
3	15,58	3,0	2,0	1,4
9	25,60	3,0	1,8	1,0

**Źródło:** Praca zbiorowa, *Soda i produkty towarzyszące*, WNT, Warszawa 1978, s. 40.

Zagospodarowanie odpadów powstających w trakcie oczyszczania solanki staje się ważnym problemem wymagającym zarówno odpowiednich unormowań prawnych jak i rozwiązań technologicznych. Szlamy powstające w trakcie oczyszczania solanki mogą być wykorzystywane jako źródło wapnia i magnezu w różnych gałęziach gospodarki. Ich potencjalne zastosowanie obejmuje zarówno nawozy jak i dodatki paszowe. Muszą być one jednak poddane szeregowi procesów fizykochemicznych, które poprawią właściwości szlamu. Celem tych procesów jest eliminacja potencjalnie szkodliwych składników, którym w przypadku szlamu solankowego jest duży ładunek chlorku sodu. Przed rolniczym wykorzystaniem zachodzi konieczność nadania mu postaci bezpiecznej i łatwej w użyciu. Należy zadbać o zmaksymalizowanie pozytywnego oddziaływania na zwierzęta gospodarcze i uprawiane rośliny oraz zminimalizowanie negatywnych skutków dla środowiska.

W referacie zaproponowano zastosowanie karbonizacji szlamu w celu poprawienia skuteczności filtracji szlamu. Zaproponowano rozwiązania mające na celu zmniejszenie ładunku soli w szlamie trafiającym na składowiska. Pociągnęłoby to zmniejszenie ładunku  $Cl^-$  w odciekach, które stanowią potencjalne zagrożenie dla flory i fauny otaczającej składowisko. Zmniejszenie ładunku chlorków poniżej odpowiednich poziomów zawartych w prawie (tab. 3) umożliwi zastosowanie prze-

tworzonego szlamu w rolnictwie jako nawozu lub komponentu nawozowego. W wymaganiach dla wapna nawozowego z produkcji ubocznej uwzględnione są te wapna nawozowe, które nie zawierają magnezu. Wydłuża to drogę rejestracji wapna nawozowego, zawierającego magnez, pochodzącego z produkcji ubocznej [12,13,15,16].

**Tabela 3.** Typy wapna nawozowego niezawierającego magnezu z produkcji ubocznej

Odmiana	Składniki podstawowe i sposób otrzymania	Minimalna zawartość składników nawozowych CaO %	Inne wymagania
06	Tlenek wapnia, węglan wapnia, krzemiany wapnia. Wapno posodowe suche, wapno defekacyjne, wapno pokarbidowe.	35	Zawartość wody, % najwyżej 10; zawartość chlorków, % najwyżej 2,5 <sup>1)</sup> .
07	Węglan wapnia. Wapno pocelulozowe, wapno posiarkowe, wapno dekarbonizacyjne, wapno defekacyjne, wapno pokarbidowe wilgotne, wapno posodowe podsuszone, wapno pogaszalnicze podsuszone.	30	Zawartość wody, % najwyżej 30; zawartość chlorków, % najwyżej 3,5 <sup>2)</sup> lub 3 <sup>3)</sup> ; zawartość siarczanów %, najwyżej 1,5 <sup>4)</sup>
08	Węglan wapnia. Wapno defekacyjne, wapno posodowe odsączone, wapno pocelulozowe wilgotne, wapno poneutralizacyjne	25	Zawartość wody, % najwyżej 40; zawartość chlorków, % najwyżej 3 <sup>3)</sup> lub 3,5 <sup>2)</sup>
09	Węglan wapnia. Wapno defekacyjne mokre, wapno posodowe mokre.	20	Zawartość wody, % najwyżej 50; zawartość chlorków, % najwyżej 3 <sup>3)</sup>

Uwagi:

1) Tylko dla wapna posodowego suchego.

2) Tylko dla wapna pocelulozowego

3) Tylko dla wapna posodowego podsuszonego, wapna posodowego odsączonego i wapna posodowego mokrego

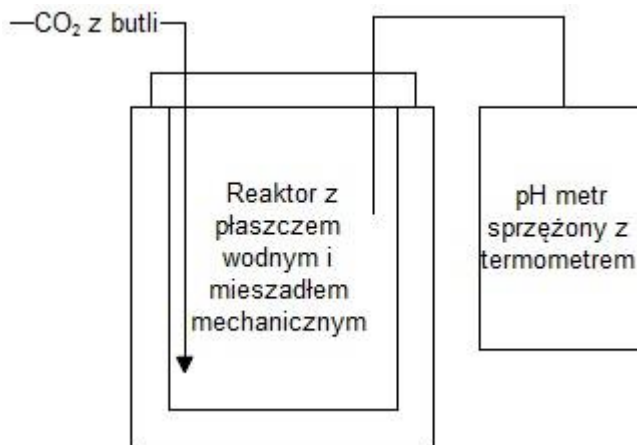
4) Tylko dla wapna pocelulozowego i posiarkowego

**Źródło:** Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 września 2010 roku w sprawie sposobu pakowania nawozów mineralnych, umieszczania informacji o składnikach nawozowych na tych opakowaniach, sposoby badania nawozów mineralnych oraz typów wapna nawozowego (Dz. U. nr 183, poz. 1229) s. 13871.

## Materiał badawczy

W badaniach wykorzystano szlam pobrany z instalacji oczyszczania solanki pracującej w technologii ługowo-sodowej. Dostarczono go do laboratorium w zamkniętych pojemnikach zabezpieczających przed wpływem czynników zewnętrznych. Następnie podzielono próbkę i poddano karbonizacji. Część próby zachowano jako odniesienie.

## Proces karbonizacji sedymentacji i filtracji szlamu



Rys. 6. Uproszczony schemat układu do karbonizacji

Źródło: Opracowanie własne

Próbki karbonizowano w układzie przedstawionym na rys. 6. w temperaturze  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , przy prędkości obrotów mieszadła około 600 obr/min, przepływie dwutlenku węgla wynoszącym  $10\text{ dm}^3/\text{min}$ . Po osiągnięciu założonego pH lub czasu karbonizacji próbkę przenoszono do cylindrów, gdzie prowadzono analizę kinetyki procesu sedymentacji. Zaobserwowano znaczne różnice w przebiegu procesu sedymentacji pomiędzy poszczególnymi próbkami z tych samych serii w związku z czym zaniechano ich dalszej analizy.

Po homogenizacji próby w cylindrze pobrano z niego  $100\text{ cm}^3$  zhomogenizowanego szlamu. Próbkę przenoszono na lejek Büchnera zaopatrzony w sączek o gęstości  $84\text{ g/m}^2$  firmy Munktell®. Solankę odsączono i trzykrotnie przemyto osad wodą w ilości  $20\text{ cm}^3$  (około 2/3 objętości placka filtracyjnego) pod próżnią z wykorzystaniem pompy Rocker 600®. W czasie sączenia i przemywania zmierzono czas poszczególnych etapów. Ze względu na tendencję placka do pęknięcia kolejne porcje cieczy przemywanej dodawano w momencie gdy najwyższy fragment placka filtracyjnego osiągnął powierzchnię cieczy. W przypadku trzeciego przemywania proces prowadzono do „ostatniej kropli”. Przyjęto za nią moment gdy pomiędzy

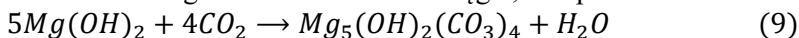
nią, a kolejną kroplą mijało powyżej 5 minut. Próbę odniesienia wykonano analogicznie z pominięciem etapu karbonizacji.

## Metodyka oznaczeń

Z przesączonego i odmytego z chlorku sodu osadu pobrano próbki w celu oznaczenia wilgoci. Pozostałą część osadu poddano suszeniu na powietrzu. Wszystkie następne badania wykonano z wykorzystaniem osadu powietrzno suchego. Oznaczono w nim powtórnie wilgoć z wykorzystaniem wagi analitycznej Explorer EX225DM® firmy Ohaus® o działce elementarnej 0,00001g i suszarki laboratoryjnej KBC-65G® firmy Wamed®. Do części analiz wykorzystano osad roztworzony za pomocą 65% kwasu azotowego (V) ultra-czystyf. Kwas ultra czysty zastosowano w celu nie zanieczyszczania próbki dodatkowymi związkami chloru, wapnia i magnezu. Określono zawartość jonów  $Cl^-$  w przeliczeniu na chlorek sodu jonów  $Ca^{2+}$  w przeliczeniu na węglan wapnia oraz jonów  $Mg^{2+}$  w przeliczeniu na wodorotlenek magnezu dla próby odniesienia i hydroksywęglanu magnezu dla pozostałych prób. Wykorzystano w tym celu automatyczny titrator potencjometryczny 736 GP Titrino® firmy Metrohm® oraz azotan srebra CZDA i kwasu etydyodiaminotetraoctowy CZDA. Analizę topografii powierzchni wraz z mapowaniem poszczególnych pierwiastków w technice dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDX wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM 1430 VP® firmy LEO Electron Microscopy LTD®. Wykonano analizę dyfraktograficzną z użyciem aparatu Philips X"Pert®, z detektorem X'Celerator Scientific® w celu określenia jakościowego składu placka filtracyjnego. Dodatkowo dokonano analizy jonów  $Cl^-$ ,  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$  w powstałej w trakcie procesów sączenia i przemywania solanki odpadowej.

## Wyniki badań i ich omówienie

W czasie badań zaobserwowano dużą zmienność czasów sączenia i przemywania pomiędzy poszczególnymi próbkami w ramach tej samej serii dla próby odniesienia (tab. 4) co wskazują duże wartości odchyień i zakresów ufności. Po poddaniu próbek procesowi karbonizacji do pH 7 zaobserwowano bardzo duże skrócenie czasu sączenia i przemywania (tab. 5). Podobne wartości uzyskano przy poddaniu prób karbonizacji 5h (tab. 6). Zmiana struktury krystalicznej osadu związana jest z reakcją wodorotlenku magnezu z dwutlenkiem węgla, co opisano równaniem:



**Tabela 4.** Uśrednione czasy sączenia dla próby odniesienia

Czas	Średnia	$\sigma$	$\Delta_t$ dla $\alpha=0,95$
Sączenia [min]	261	36	29

Przemywanie I [min]	127	67	53
Przemywanie II [min]	86	42	34
Przemywanie III [min]	113	30	24
Czas sumaryczny [min]	587	50	40

Źródło: Opracowanie i wyniki własne

**Tabela 5.** Uśrednione czasy sączenia dla próby karbonizowanej do osiągnięcia pH 7

Czas	Średnia	$\sigma$	$\Delta_t$ dla $\alpha=0,95$	Redukcja czasu [%]
Sączenia [s]	235	28	23	99
Przemywanie I [s]	246	10	8	97
Przemywanie II [s]	295	30	24	94
Przemywanie III [min]	65	15	12	42
Czas sumaryczny [min]	78	15	12	87

Źródło: Opracowanie i wyniki własne

Największą redukcję czasu zaobserwowano w przypadku sączenia odpowiednio 99% dla karbonizacji do osiągnięcia pH 7 i 97% dla karbonizacji 5h. Najmniejsza redukcja czasu trzeciego przemywania wynika z odsączenia do ostatniej kropli, który nie zależy od procesu karbonizacji. Ponadto zaobserwowano zmniejszenie stosunku odchylenia standardowego względem średnich czasów dla serii próbek skarbonizowanych, co wskazuje na większą stabilność i powtarzalność procesu.

**Tabela 6.** Uśrednione czasy sączenia dla próby karbonizowanej przez 5 h

Czas	Średnia	$\sigma$	$\Delta_t$ dla $\alpha=0,95$	Redukcja czasu [%]
Sączenia [s]	432	4	5	97
Przemywanie I [s]	321	15	17	96
Przemywanie II [s]	458	15	17	91
Przemywanie III [min]	55	21	23	52
Czas sumaryczny [min]	75	21	24	87

Źródło: Opracowanie i wyniki własne

Dokonano analizy zawartości kluczowych dla bezpieczeństwa składowania i potencjalnego przyszłego zastosowania jonów w osadzie (tab. 7) oraz solance odpadowej (tab. 8).

**Tabela 7.** Wyniki oznaczeń dla osadu

Seria	Oznaczany jon	Forma przeliczeniowa	Średnia zawartość	Odchylenie standardowe	Ufność
Odniesienie	$Cl^-$	$NaCl$ [mg/g]	57	0,3	0,3
	$Ca^{2+}$	$CaCO_3$ [mg/g]	487	8	9



Karbonizacja do pH 7	$Mg^{2+}$	$Mg(OH)_2$ [mg/g]	412	4	4
	$Cl^-$	$NaCl$ [mg/g]	45	0,1	0,2
	$Ca^{2+}$	$CaCO_3$ [mg/g]	412	6	7
Karbonizacja przez 5h	$Mg^{2+}$	$Mg_5(OH)_2(CO_3)_4$ [mg/g]	452	2	2
	$Cl^-$	$NaCl$ [mg/g]	160	0,1	0,1
	$Ca^{2+}$	$CaCO_3$ [mg/g]	320	8	9
	$Mg^{2+}$	$Mg_5(OH)_2(CO_3)_4$ [mg/g]	398	42	48

**Źródło:** Opracowanie i wyniki własne

Zaobserwowano niewielki spadek zawartości chlorku sodu w skarbonizowanym osadzie. Jego dalsza karbonizacja sprzyja jednak kumulowaniu się chlorku sodu w osadzie, co wskazuje na wiązanie zawierającego go roztworu z osadem, co utrudnia jego odmycie. Po przeliczeniu oznaczonych stężeń jonów na węglan wapnia i wodorotlenek magnezu dla próby odniesienia oraz węglan wapnia i węglan magnezu dokonano bilansu masy osadu. Brakująca masa przypada przede wszystkim na wilgoć, która wynosi do 5% masy osadu wysuszonego. W świeżo przemytym osadzie wilgotność wynosi do 70%. Głównym czynnikiem decydującym o czasie suszenia są silnie higroskopijne chlorki wapnia i magnezu, będące zanieczyszczeniami towarzyszącymi chlorkowi sodu w osadzie, im ich zawartość jest większa tym proces suszenia jest wolniejszy.

**Tabela 8.** Wyniki oznaczeń dla solanki odpadowej

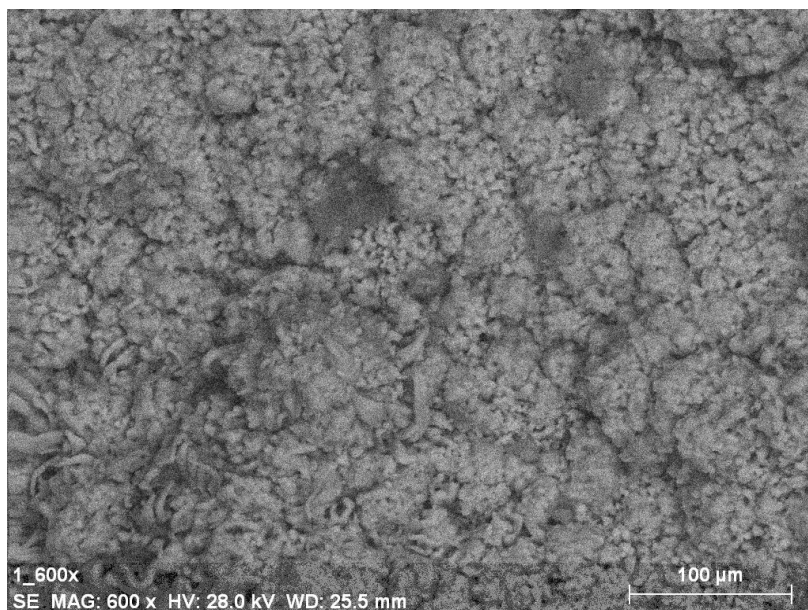
Seria	Oznaczany jon	Średnie stężenie	Odchylenie standardowe	Ufność
Odniesienie	$Cl^-$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	4,27	0,02	0,02
	$Mg^{2+}$ [mmol/dm <sup>3</sup> ]	0,29	0,04	0,04
Karbonizacja do pH 7	$Cl^-$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	4,52	0,03	0,03
	$Mg^{2+}$ [mmol/dm <sup>3</sup> ]	1,78	0,29	0,33
Karbonizacja przez 5h	$Cl^-$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	4,64	0,05	0,06
	$Mg^{2+}$ [mmol/dm <sup>3</sup> ]	2,66	0,11	0,13

**Źródło:** Opracowanie i wyniki własne

W solance powstającej jako produkt zmieszania solanki z etapu sączenia oraz cieczy przemywanej ze wszystkich etapów oznaczono stężenie jonów magnezowych przy czym w próbie odniesienia było ich najmniej, a w solance z 5h karbonizacji solanki było ich najwięcej. Wynika to z większej rozpuszczalności węglanu magnezu niż wodorotlenku magnezu [17]. Zmniejszenie stężenia solanki odpadowej w porównaniu do solanki surowej wynika z zastosowania wody w trakcie przemywania. Jednoczesne większe stężenie chlorku sodu w solance odpadowej z

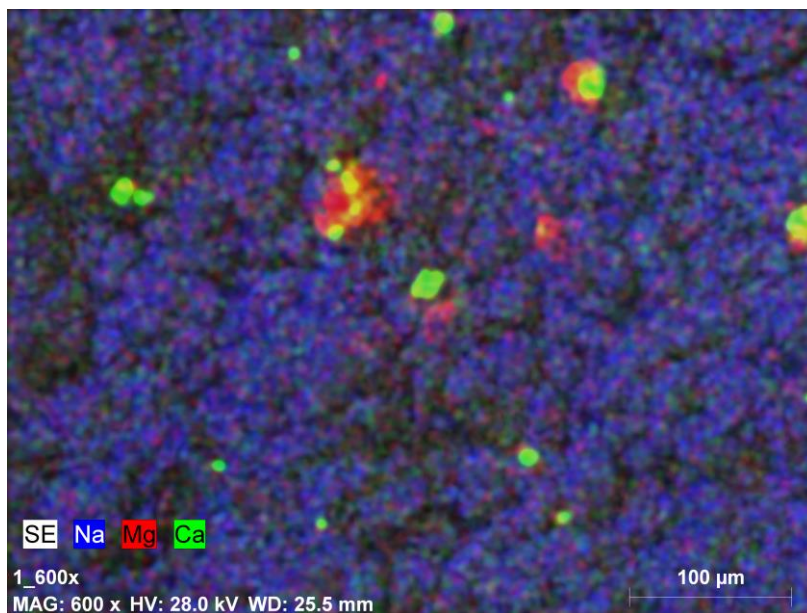
przemycania skarbonizowanego szlamu wynika z parowania wody w trakcie tego procesu.

Wykonano obrazy morfologii powierzchni placka filtracyjnego (rys. 7) i wykonano mapowanie rozmieszczenia poszczególnych pierwiastków. Zaobserwowano nieregularną powierzchnię, w której nie da się rozróżnić poszczególnych kryształów. Dzięki mapowaniu stwierdzono tworzenie się na etapie suszenia warstwy chlorku sodu na powierzchni placka filtracyjnego (rys. 8). Stwierdzono również obecność atomów wapnia i magnezu w związkach znajdujących w głębszych warstwach próbki w miejscach gdzie doszło do naruszenia ciągłości warstwy chlorku sodu. W przypadku karbonizacji trwającej 5h i próby odniesienia zauważono analogiczną strukturę powierzchni.



**Rys. 7.** Morfologia powierzchni dla próbki karbonizowanej do pH 7

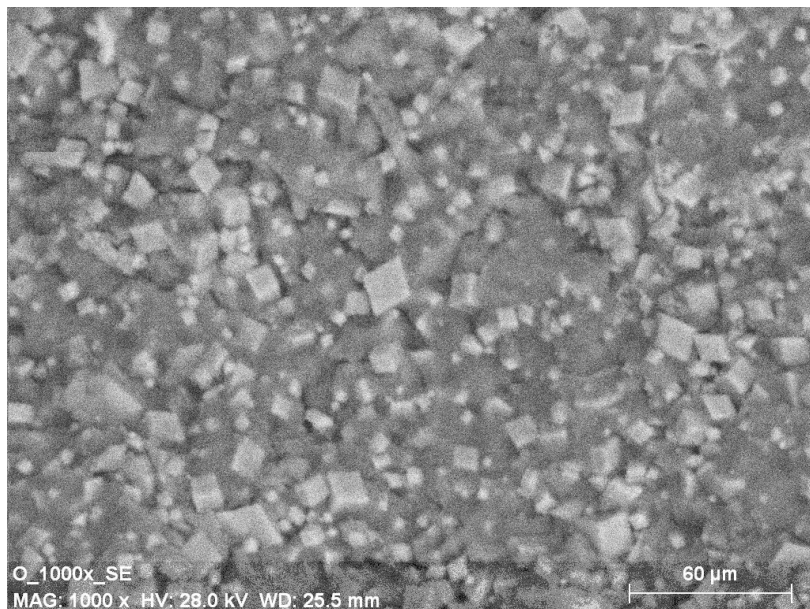
**Źródło:** Pracownia Analiz Instrumentalnych Wydział Chemii UMK; opracowanie własne



**Rys. 8.** Mapa pierwiastków na powierzchni próbki karbonizowanej do pH 7

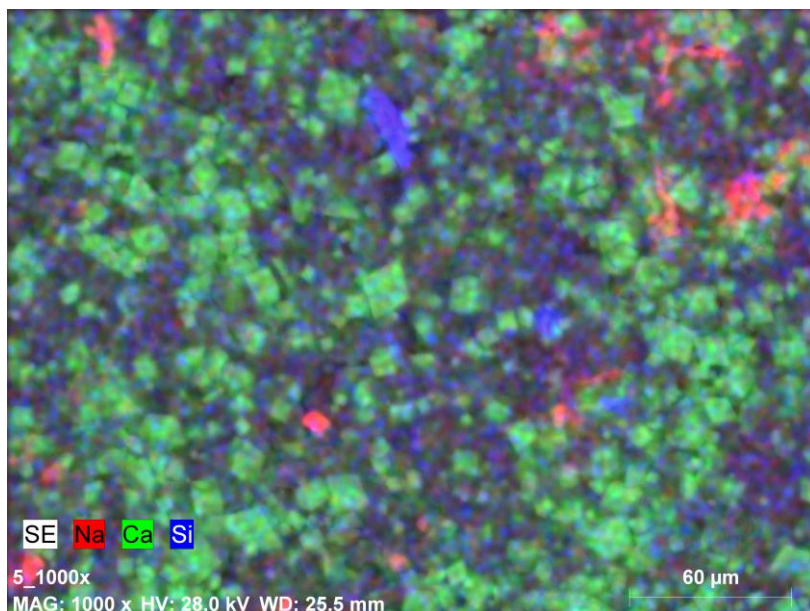
**Źródło:** Pracownia Analiz Instrumentalnych Wydział Chemii UMK; opracowanie własne

Na rys 9 i 10 widoczna jest powierzchnia próby odniesienia bez zewnętrznej warstwy chlorku sodu. Zaobserwowano na niej duże kryształy węglanu wapnia, o średnicach dochodzących do 30μm. Widoczne są również mniejsze i nieregularnie rozłożone skupiska chlorku sodu, a także krzem, którego źródłem jest krzemionka. Jest to często występujące zanieczyszczenie w solankach, ze względu na przerastanie złóż solnych warstwami skał płonnych, w skład których wchodzi między innymi krzemiany.



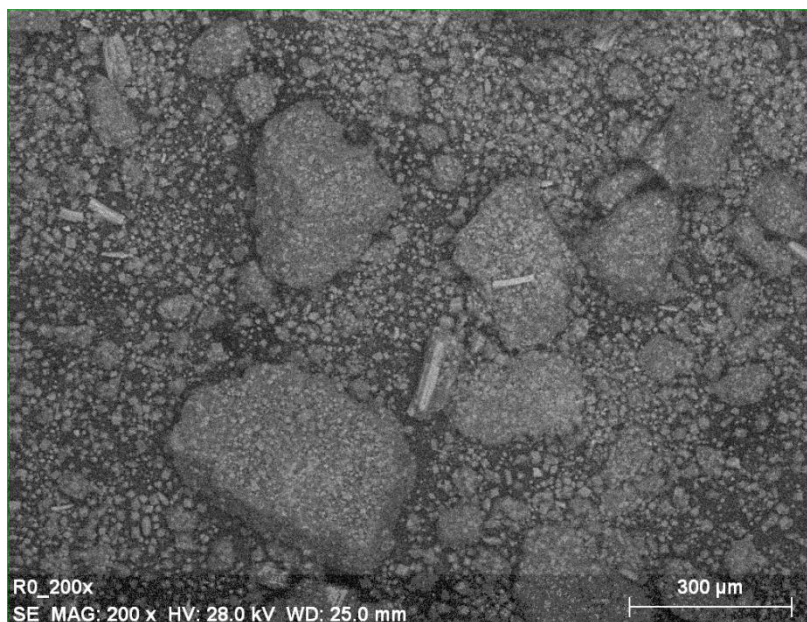
**Rys. 9.** Morfologia powierzchni dla próbki odniesienia

**Źródło:** Pracownia Analiz Instrumentalnych Wydział Chemii UMK; opracowanie własne



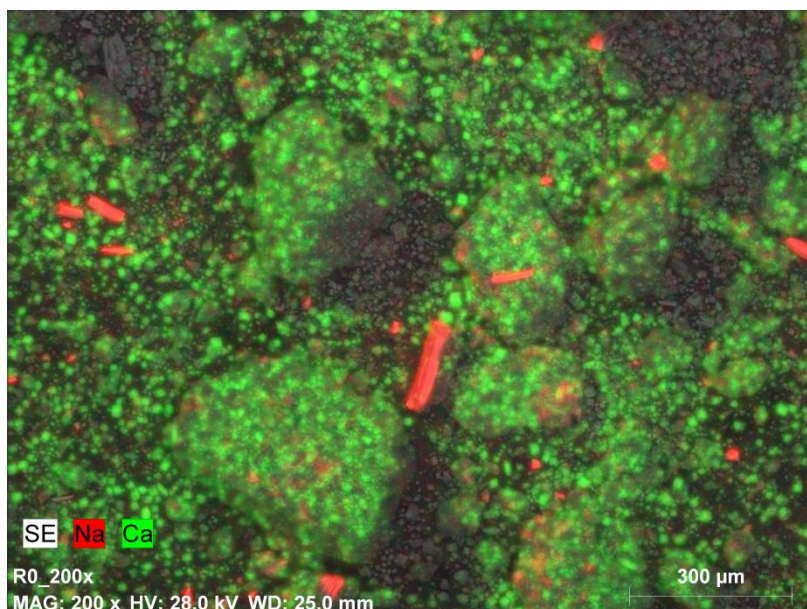
**Rys. 10.** Mapa pierwiastków na powierzchni próbki odniesienia

**Źródło:** Pracownia Analiz Instrumentalnych Wydział Chemii UMK; opracowanie własne



**Rys. 11.** Morfologia powierzchni rozdrobnionej próbki odniesienia

**Źródło:** Pracownia Analiz Instrumentalnych Wydział Chemii UMK; opracowanie własne

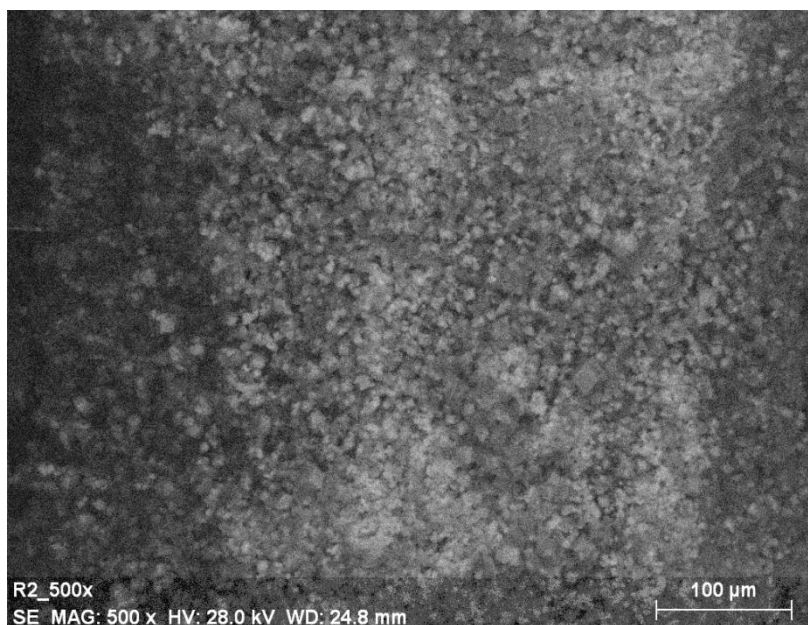


**Rys. 12.** Mapa pierwiastków na powierzchni rozdrobnionej próbki odniesienia

**Źródło:** Pracownia Analiz Instrumentalnych Wydział Chemii UMK; opracowanie własne

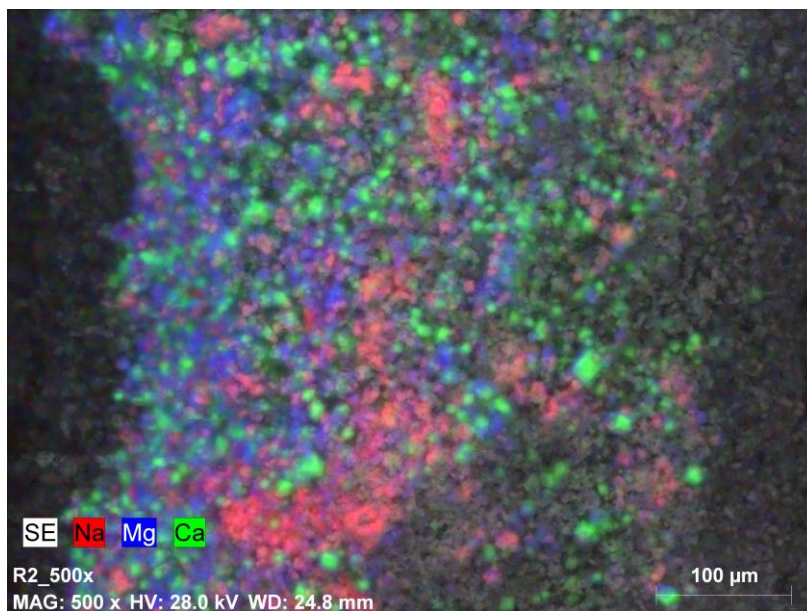
Na obrazach rozdrobionej próby odniesienia (rys. 11 i 12) wykryto duże wydłużone kryształy chlorku sodu. Dodatkowo widoczny jest brak homogeniczności rozdrobionej próbki pod względem mikroskopowym, co wskazuje na dużą trwałość kryształów wchodzących w skład placka filtracyjnego. Na obrazie zaobserwowano zarówno duże aglomeraty o średnicach dochodzących do 300 $\mu\text{m}$  jak i dużo bardzo drobnych kryształów.

Na obrazie rozdrobionego osadu podanego 5h procesowi karbonizacji (rys. 13 i 15) zaobserwowano liczne aglomeraty zawierające w swoim składzie sól z chlorku sodu. Potwierdza to wcześniejsze wyniki analiz miareczkowych na podstawie których stwierdzono słabe odmycie chlorków w próbce podanej 5h karbonizacji. W morfologii stwierdzono duże zróżnicowanie zarówno rozmiarów jak i kształtów kryształów i agregatów.

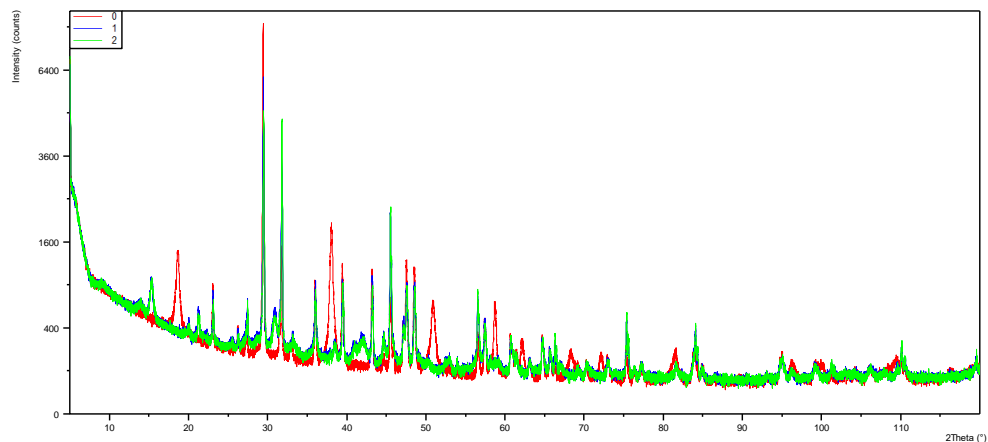


**Rys. 13.** Morfologia powierzchni rozdrobionej próbki karbonizowana przez 5h

**Źródło:** Pracownia Analiz Instrumentalnych Wydział Chemii UMK; opracowanie własne

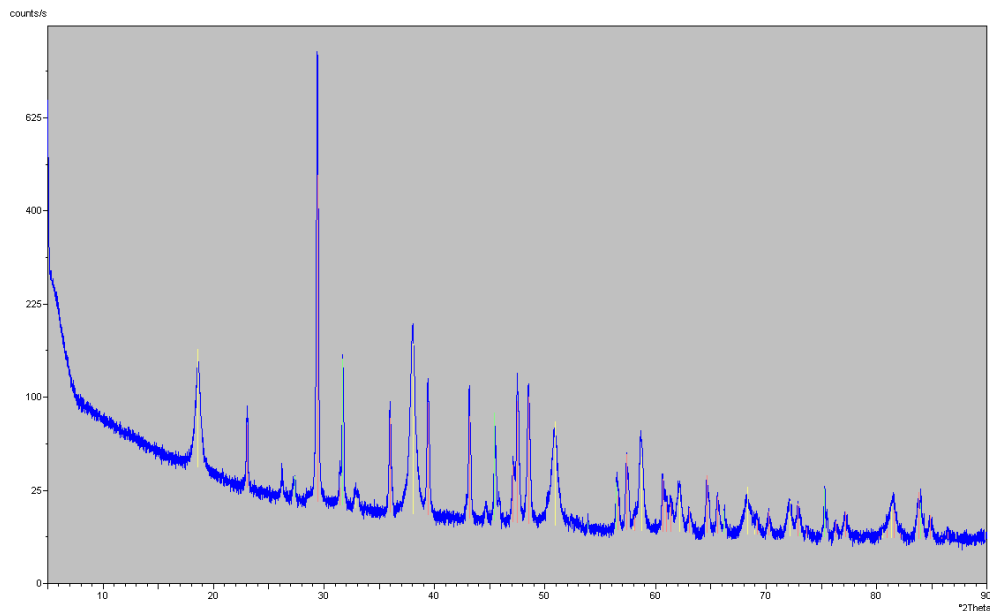


**Rys. 14.** Mapa pierwiastków na powierzchni rozdrobionej próbki karbonizowana przez 5h  
**Źródło:** Pracownia Analiz Instrumentalnych Wydział Chemii UMK; opracowanie własne



**Rys. 15.** Zbiorcza analiza XRD

**Źródło:** Pracownia Analiz Instrumentalnych Wydział Chemii UMK; opracowanie własne

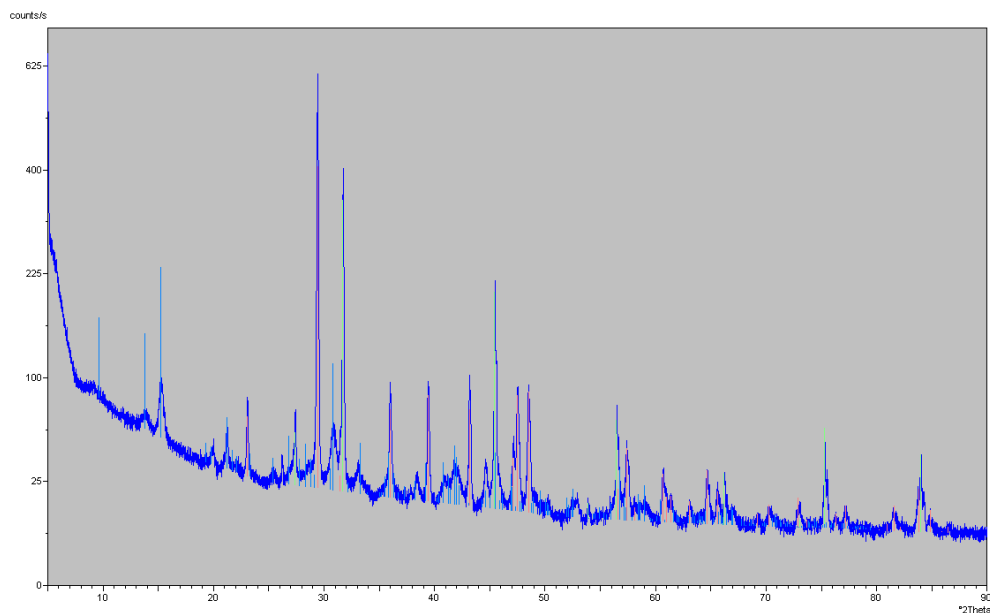


**Rys. 16.** Porównanie analizy XRD dla próbki odniesienia z wzorcami: węglan wapnia – ciemno różowy, wodorotlenek magnezu – żółty, chlorek sodu – zielony

**Źródło:** Pracownia Analiz Instrumentalnych Wydział Chemii UMK; opracowanie własne

W celu jakościowego określenia składu wykonano dyfrakcję rentgenowską (XRD). Na diagramie zbiorczym (rys. 15) zobrazowano nieznaczne różnice pomiędzy próbkami poddanymi karbonizacji do pH 7, linia 1 na diagramie i poddanej 5h karbonizacji, linia 2 na diagramie. Porównując wynik analizy XRD dla próbki odniesienia (rys. 16) względem wyniku dla próbki karbonizowanej do pH 7 (rys. 17) zaobserwowano zanikanie refleksów charakterystycznych dla wodorotlenku magnezu, a pojawienie się refleksów pochodzących od hydroksywęglanu magnezu. Na rentgenogramach dla próbki odniesienia (rys. 16) i próbki karbonizowanej do pH 7 (rys. 17) porównano otrzymane wyniki z wzorcami w celu ustalenia składu gęsty przed i po karbonizacji.





**Rys. 17.** Porównanie analizy XRD dla próbki karbonizowanej do pH 7 z wzorcami: węglan wapnia – ciemno różowy, hydroksowęglan magnezu – jasno niebieski, chlorek sodu – zielony

**Źródło:** Pracownia Analiz Instrumentalnych Wydział Chemii UMK; opracowanie własne

## Podsumowanie i wnioski

Powstający, w czasie oczyszczania solanki metodą ługowo-sodową, szlam jest zagrażającym środowisku odpadem ze względu na zawartość chlorku sodu, który musi być składowany na specjalnie przystosowanych składowiskach z kontrolą odcieków. Przemycanie go wodą umożliwia nie tylko zawrócenie do procesu części traconego chlorku sodu co zwiększa wydajność produkcji z jednostki substratu, ale również zmniejsza szkodliwość i koszty składowania szlamu solankowego. Szlam, ze zredukowaną zawartością chlorku sodu, może ponadto znaleźć zastosowanie ze względu na dużą zawartość wapnia i magnezu, dzięki czemu z niebezpiecznego odpadu staje się pożądanym substratem.

Zaproponowano sączenie i przemycanie wcześniej skarbonizowanego szlamu co umożliwiło redukcję czasu procesów czasu sumarycznego sączenia i przemycania o 87% zarówno dla karbonizacji prowadzonej do pH 7 jak i trwającej 5h. W przełożeniu na warunki przemysłowe umożliwia to lepsze wykorzystanie dostępnych reaktorów. Dodatkowo wyższa powtarzalność zapewnia stabilną pracę instalacji przemysłowej.

Parametry solanki odpadowej są na tyle zbliżone do parametrów solanki surowej, że możliwe jest połączenie obu tych strumieni przed instalacją oczyszczania

solanki surowej. Zastosowanie tego procesu umożliwia osiągnięcie korzyści ekonomicznej, lepsze wykorzystanie surowca oraz ekologicznej, zmniejszenia ilości produkowanych przez zakład słonych odpadów.

Na podstawie analizy SEM/EDX stwierdzono, że wszystkie trzy próbki charakteryzują się występowaniem na powierzchni wysuszonego placka filtracyjnego warstwy chlorku sodu, która krystalizuje w trakcie procesu suszenia. Źródłem jest zamknięty w placku roztwór. W zastosowaniu przemysłowym musi on być usunięty np. na drodze prasowania przemytego osadu. Proces ten pozwoli ponadto zmniejszyć ilość wody, co ułatwi jego późniejsze przechowywanie i przetwarzanie na cele nawozowe i paszowe.

Z wyników analizy XRD wywnioskowano, że proces karbonizacji szlamu powstającego w trakcie oczyszczania solanki metodą ługowo-sodową prowadzi do powstania hydroksywęglanu magnezu. Równocześnie nie stwierdzono sygnałów świadczących o obecności wodorotlenku magnezu. Proces ten zachodzi zarówno dla próbki karbonizowanej do pH 7 jak i dla próbki poddanej 5h karbonizacji.

Prowadzenie procesu w warunkach przemysłowych wymaga optymalnego wykorzystania aparatury i substratów. Dodatkowo w przypadku karbonizacji 5h obserwuje się akumulację chlorku sodu w osadzie co dyskwalifikuje długą karbonizację jako metodę przerobu i utylizacji szlamu z procesu oczyszczania solanki metodą ługowo-sodową. Obecnie stosowana metoda oczyszczania solanki napotyka znaczące problemy z odmywaniem pozostającego w szlamie chlorku sodu co przekłada się na powstawanie groźnego dla środowiska odpadu. Koszty zabezpieczenia środowiska oraz rosnące normy z zakresu ochrony środowiska wymuszają jej modyfikację. Wykorzystanie karbonizacji do pH 7 umożliwia uzyskanie osadu o optymalnym czasie sączenia i przemywania oraz składzie wskazującym na perspektywiczne zastosowanie w rolnictwie jako składnika paszowego i nawozowego.

## Literatura

- [1] Bukowski A., Koczorowicz C., Koneczny H., Kowarzyk W., Leszczyński S., Niederliński A., Pawiński E., Radoń F., Strokowski M., Tarczyński L., Walaśek W., Wiśniewski E., *Soda i produkty towarzyszące*, WNT, Warszawa 1978, s. 37-40.
- [2] Kamy J., *Rynek soli w Polsce – stan obecny i perspektywy zmian*, Gospodarka Surowcami Mineralnymi 2008, Tom 24 Zeszyt 4/4, s. 143-153.
- [3] Norma branżowa z dnia 25 sierpnia 1986 r. Solanka BN-86 6011-07.
- [4] Bunikowska B., Synowiec P., *Utylizacja odpadowej solanki z warzelni soli*, Przemysł Chemiczny 2005, 84/1, s. 36-40.
- [5] Ponikowska I., *O soli i solance w wielu odśłonach*, [w:] Kubiak S., *Solanka i jej produkty naszym narodowym dobrem*, Zeszyt nr 1, Ciechocinek 2008, s. 7-13.
- [6] Hodge E., Martinez P., Sweetin D., *Determination of inorganic cations in brine solution by ion chromatography*, Journal of Chromatography A 2000, 884, s. 223-227.
- [7] Cyran K., Garlicki A., *Złoża soli kamiennej w Polsce i możliwości jej wykorzystania*, [w:] Kotarby M., *Przemiany środowiska naturalnego a rozwój zrównoważony*, Wydawnictwo TBPS GEOSFERA, Kraków 2008, s. 231-239.
- [8] Markiewicz A., Becker R., *Pierwotny zasięg występowania najstarszej soli kamiennej (Na1) w południowej części monokliny przedsudeckiej (SW Polska)*, Geologia 2009, Tom 35 Zeszyt 3, s. 327-348.
- [9] Kołodziejewski J., *Wielkość produkcji i importu soli kamiennej w Polsce w okresie ostatnich pięciu lat (2005-2009)*, Geologia 2011, Tom 37 Zeszyt 2, s. 307-311.
- [10] Poborska-Młynarska K., *Techniki eksploatacji ługowniczej w złożu solnym Łęzkowiec – z historii produkcji solanki na Podkarpaciu*, Geologia 2009, Tom 35 Zeszyt 3, s. 393-405.
- [11] Drogowski J., Tadych J., *Budowa geologiczna i zagospodarowanie wysadów solnych „Mogilno I” i „Góra” – stan aktualny i perspektywy*, Przegląd Geologiczny 2006, vol. 54 nr 4, s. 306.
- [12] Pisarska B., Nowak M., *Zmodyfikowany sposób oczyszczania solanki do produkcji chloru i chloranu(V) sodu*, Przemysł Chemiczny 2009, 88/12, s. 1359-1361.
- [13] Romiński M., Michalak P., Jaskulski D., Jaskulska I., *Technologia wytwarzania nawozu magnezowego granulowanego z wykorzystaniem odpadów po produkcji chloru*, Przemysł Chemiczny 2011, 90/4, s.628-630.

- [14] Steinhäuser E., *Split-Precipitation – An Ecological Alternative in the Purification of Crude Sodium Chloride Brine*, BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 2005, 150 (8), s. 283-286.
- [15] Ustawa z dnia 10 lipca 2007 roku o nawozach i nawożeniu (Dz. U. nr 147, poz. 1033 z późn. zm.).
- [16] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 września 2010 roku w sprawie sposobu pakowania nawozów mineralnych, umieszczania informacji o składnikach nawozowych na tych opakowaniach, sposoby badania nawozów mineralnych oraz typów wapna nawozowego (Dz. U. nr 183, poz. 1229).
- [17] Lide D., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton 2007, s. 4-73.

inż. Aleksandra Czylok<sup>1)</sup>

Akademia Techniczno - Humanistyczna w Bielsku - Białej

Zakład Zrównoważonego Rozwoju Obszarów Górskich

<sup>1)</sup>czylok.al@gmail.com

## OCHRONA SIEDLISK PTASICH, A ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ OBSZARÓW WIEJSKICH

### Birds habitats preservation and sustainable development of rural area

**Słowa kluczowe:** ptaki, siedliska, zrównoważony rozwój, wieś

**Keywords:** birds, habitats, sustainable development, village

#### Streszczenie:

Celem pracy jest wskazanie kierunków i sposobów użytkowania terenu wsi Drogomyśl (woj. śląskie), pod kątem ochrony siedlisk ptasich. Opracowanie oparte zostało na własnych obserwacjach ornitologicznych, umożliwiających wyróżnienie kluczowych gatunków ptaków, których ochrona przyniesie korzyści dla całokształtu środowiska wsi. Do tzw. gatunków parasolowych Drogomyśla zaliczyć można m.in.: bociana czarnego (*Ciconia nigra*), który wymaga zachowania płatów drzewostanu wyłączonych z gospodarczego użytkowania, zimorodka (*Alcedo atthis*), którego ochrona powinna obejmować cały fragment koryta rzeki, błotniaka stawowego (*Circus aeruginosus*) i gęś gęgawę (*Anser anser*), których gniazdowanie przy stawowych groblach powinno zatrzymywać wykaszanie traw w okresie lęgowym, gatunki związane ze środowiskami wodnymi, których ochrona wymaga utrzymania urozmaiconej rzeźby dna i brzegów zbiorników wodnych [np. sieweczka rzeczna (*Charadrius dubius*), rybitwa rzeczna (*Sterna hirundo*), mewa śmieszka (*Chroicocephalus ridibundus*), krwawodziób (*Tringa totanus*)]. Do najważniejszych dla wsi

gatunków, związanych z krajobrazem rolniczym, należą np.: czajka (*Vanellus vanellus*), gąsiorek (*Lanius collurio*), dla których kluczowe jest np. zapobieganie intensyfikacji i chemizacji rolnictwa, zachowanie mozaikowego charakteru krajobrazu czy powstrzymanie osuszania łąk i terenów podmokłych - zachowanie bioróżnorodności wsi jest zatem zarówno warunkiem, jak i konsekwencją ochrony ptaków i ich siedlisk.

## Wstęp

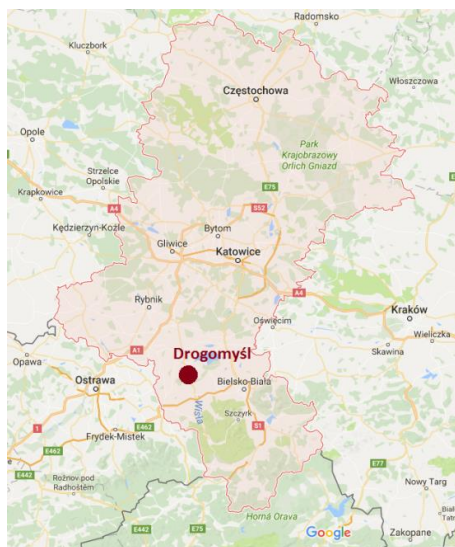
Drogomyśl - wieś niegdyś odseparowana od terenów miejskich, w czasach postępującej urbanizacji zbliża się do uzyskania statusu przedmieścia i narażona jest na degradację i utratę naturalnych obszarów. Jednocześnie, nadal zachowuje tradycyjny charakter, z mozaiką pól uprawnych, stawów i zadrzewień w krajobrazie. Celem opracowania jest wskazanie roli awifauny w ochronie bioróżnorodności wsi, poprzez wybór gatunków parasolowych dla ekosystemów Drogomyśla, dzięki którym możliwe będzie sporządzenie wskazówek dla zagospodarowania wsi zgodnego z zasadą zrównoważonego rozwoju.

## Zakres i metody badań

Część badawczą opracowania stanowią wizyty terenowe, prowadzone w latach 2015 - 2016 w obrębie zwirowni oraz w roku 2016 na pozostałych obszarach. Podczas każdej wizyty notowano wszystkie słyszane lub widziane gatunki ptaków. Większość wizyt odbywała się w godzinach porannych. Starano się spenetrować jak najdokładniej każde z wybranych siedlisk, z jednoczesnym minimalizowaniem niepokojenia ptaków w okresie lęgowym. Prawdopodobieństwo gniazdowania na danym terenie określono na podstawie kryteriów lęgowości [1]. Ze względu na przeglądowy charakter badań, priorytetem było określenie, jakie gatunki występują na danym terenie. W opracowaniu pominięto dane dotyczące liczebności poszczególnych gatunków, szczegółowe informacje są wprowadzane do internetowej bazy ([www.ornitho.pl](http://www.ornitho.pl)). Wyniki obserwacji stanowią podstawę do opracowania wytycznych dla zagospodarowania i rozwoju wsi, uwzględniających ochronę ornitofauny.

## Teren badań

Sołectwo Drogomyśl należy do miejsko - wiejskiej gminy Strumień. Zlokalizowane jest w południowej części województwa śląskiego (Rys.1.). Najbliższe miasta położone są 4 km (Strumień) i 8 km (Skoczów) od wsi, a odległość do najbliższych dużych ośrodków miejskich - Bielska-Białej i Katowic, to odpowiednio około 30 i 50 km.



**Rys. 1.** Położenie Drogomyśla w województwie śląskim

**Źródło:** maps.google.com

W krajobrazie i otoczeniu wsi przeważa mozaika pól uprawnych i rozproszonej zabudowy jednorodzinnej. Geograficznie miejscowość leży na terenie makroregionu Kotlina Oświęcimska oraz zachodniej części mezoregionu Dolina Górnej Wisły. Gmina Strumień należy do krainy klimatycznej Pogórze. Wieś leży w granicach obszaru specjalnej ochrony ptaków Dolina Górnej Wisły, utworzonego w 2004 w celu ochrony głównie ptaków wodno - błotnych Zbiornika Goczałkowickiego i okolicznych stawów rybnych [2].

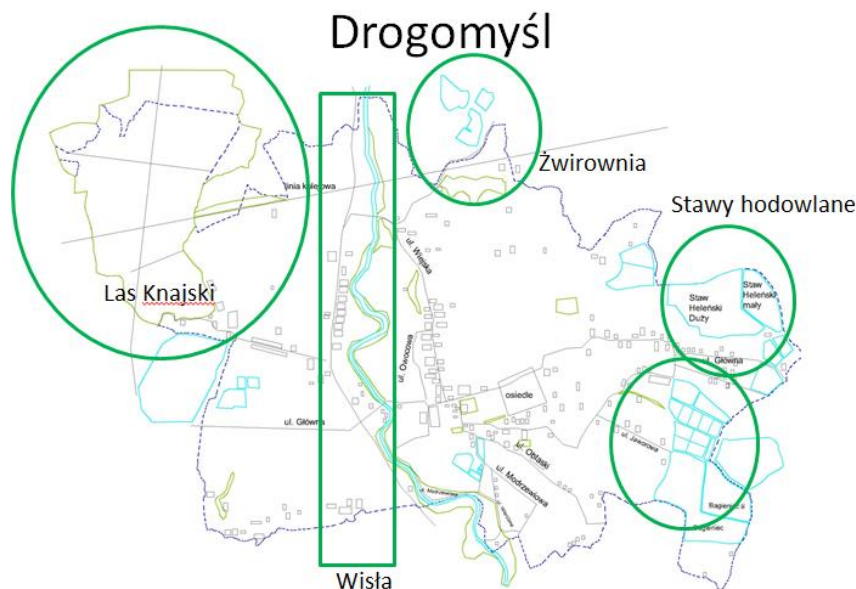
## Zakres i metody badań

W wyniku przeprowadzonych obserwacji terenowych, na terenie wsi wyróżniono najważniejsze siedliska bytowania ptaków, które stanowią swoisty łącznik człowieka z przyrodą:

- Las Knajski,
- stawy hodowlane,
- żwirownia (teren należy do wsi Zabłocie, jednak obiekt został uwzględniony w opracowaniu).

Ponadto, pomimo silnego przekształcenia przez człowieka, ważnym elementem środowiska jest rzeka Wisła, która stanowi ważny punkt w bazie pokarmowej takich gatunków, jak bocian czarny, czapla siwa, ślepowron. Jest miejscem gniaz-

dowania zimorodka i zimowania m.in. pluszcza, perkozów, nurogęsi. Rozmieszczenie wymienionych siedlisk przedstawiono na poniższym schemacie (rys.2).



**Rys. 2.** Ważniejsze siedliska Drogoomyśla

**Autor:** Aleksandra Czyłok

Poniżej przedstawiono opisy poszczególnych siedlisk wraz z listami gatunkowymi ptaków. Dla gatunków zakwalifikowanych jako lęgowe, obok nazwy gatunku wpisano kryterium lęgowości. Pogrubioną czcionką zaznaczono gatunku priorytetowe Natura 2000, wymienione w załączniku I Dyrektywy Ptasiej.

**Las Knajski** - las gospodarczy zarządzany przez nadleśnictwo Ustroń. Zajmuje powierzchnię ok. 200 ha, z czego większość leży w obrębie granic Drogoomyśla. Dominujący udział mają gatunki liściaste. Obserwuje się nadmierny rozwój roślinności trawiastej w runie oraz krzewów w podszyciu [3]. Północno - wschodnia granica kompleksu ograniczona jest rzeką Knajką. Ciek o szerokości od 1 do 2 metrów stanowi miejsce bytowania bobrów (liczne ślady), spotkać tam można również zimorodka, czapłę siwą, krzyżówki. W tabeli (Tabela 1.) zestawiono listę zaobserwowanych gatunków ptaków w lesie i przy jego obrzeżach. Litera w nawiasie oznacza kategorię lęgowości, ustaloną na podstawie europejskich kryteriów lęgowości, w zależności od okoliczności obserwacji osobników danego gatunku. (A) - gniazdowanie możliwe, (B) - gniazdowanie prawdopodobne, (C) - gniazdowanie



pewne. Brak kryterium oznacza, że ptak nie gniazduje w danym miejscu, lub okoliczności nie były wystarczające do stwierdzenia odbywania lęgu.

**Tabela 1.** Lista gatunków dla Lasu Knajskiego

<b>bocian czarny</b> (C)	kruk (B)	sikora sosnowka (B)
bogatka (B)	kukułka (A)	słowik rdzawy (B)
cierniówka (B)	<b>mucholówka białoszyja</b> (B)	sójka (B)
czyż (A)	mucholówka szara (B)	sroka (A)
drozd śpiewak (B)	mysikrólik (A)	strumieniówka (B)
<b>dzięcioł czarny</b> (B)	myszolów (B)	strzyżyk (B)
dzięcioł duży (C)	paszkot (A)	szpak (C)
dzięcioł średni	pełzacz leśny (A)	świergotek drzewny (B)
<b>dzięcioł zielonosiwy</b> (B)	pełzacz ogrodowy (A)	świstunka leśna (A)
dzięcioł zielony (B)	piecuszek (A)	trznadel (B)
gil	pierwiosnek (B)	wilga (B)
grubodziób (A)	pokrzywnica (B)	zięba (C)
grzywacz (B)	puszczyk (A)	zniczek (A)
jastrząb	raniuszek (B)	
kapturka (B)	rudzik (B)	
kos (B)	sikora czarnogłówka (B)	
kowalik (B)	sikora czubatka	
krogulec (A)	sikora modra (B)	

**Źródło:** Obserwacje własne

Zalety siedliska: obecność płątów „zaniedbanych” gospodarczo (z przewróconymi drzewami, licznymi oczkami wodnymi), brak drogi szybkiego ruchu przecinającej las (biegnąca wzdłuż kompleksu droga to utwardzona żwirem trasa służąca tylko lokalnym mieszkańcom), rowy przecinające, które las nadają podmokły charakter jego fragmentom.

Zagrożenia: remont magistrali kolejowej, wycinanie krzewów wzdłuż torów, zaśmiecanie zwłaszcza fragmentu lasu biegnącego przy torach i przy miejscu gromadzenia sprzętu robotniczego, psy biegające bez nadzoru.

**Stawy hodowlane** - w obrębie Drogomyśla leży kompleks stawów Heleńskich i część kompleksu stawów Gołyskich, gdzie prowadzona jest głównie intensywne hodowla karpia [2]. Hodowle karpia w gminie Strumień i sąsiedniej gminie Chybie stanowią jedno z ważniejszych w Polsce [4]. Tradycja hodowli karpia w tym rejonie sięga już czasów średniowiecza [3].

a) Stawy Gołyskie: część w obrębie Drogomyśla stanowią dwa duże stawy (Bagieniec I i II) o łącznej powierzchni ok. 40 ha oraz kompleks mniejszych zbiorników, o łącznej powierzchni ok. 20 ha [na podstawie Google Earth]. Położenie dwóch największych stawów wraz z ich otoczeniem przedstawiono na poniższym schemacie (rys.3).



**Rys.3.** Schemat stawów Bagieniec I i Bagieniec II

**Autor:** Aleksandra Czylok

W tabeli (Tabela.2.) przedstawiono listę zaobserwowanych gatunków (ograniczając się do gatunków związanych ze środowiskami wodno - błotnymi). Rozległość stawów oraz rezygnacja z wchodzenia na groble w sezonie lęgowym (w celu uniknięcia niepotrzebnego płoszenia ptaków) skutkują zapewne zaniżeniem wykrytej liczby gatunków.

Jednym z najważniejszych elementów kompleksu jest znajdująca się po stronie Ochab kolonia lęgowa ślepowrona.

**Tabela 2.** Lista gatunków dla stawów Heleńskich (uwzględniono tylko gatunki związane ze środowiskami wodnymi)

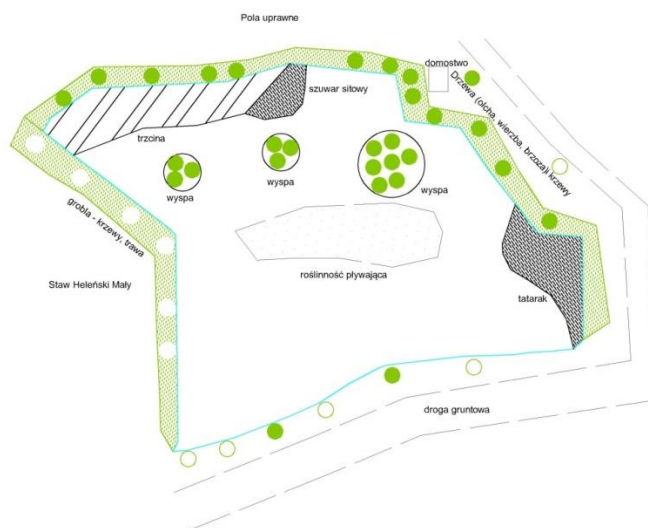
bączek (B)	łabędź niemy (C)
bielik	łyśka (C)
błotniak stawowy (A)	perkoz dwuczuby (C)
cyranka (A)	perkozek (C)
czajka (B)	potrzos (A)
czapla biała	rokitniczka (B)
czapla siwa (A)	rybitwa białowąsa
czernica (B)	rybitwa czarna
gągoł (B)	rybitwa rzeczna (A)
gęgawa (C)	sieweczka rzeczna (B)
głowienka (B)	ślepowron (C)
kokoszka (C)	śmieszka (C)
kormoran	trzciniak (B)
krakwa (A)	zimorodek (B)
krzyżówka (C)	

**Źródło:** Obserwacje własne

Zalety: krajobraz stawów urozmaicony zadrzewieniami, natężenie ruchu ludzi ograniczone w większości do dróg gruntowych pomiędzy stawami, choć latem zdarzają się przypadki wchodzenia do stawów, wjeżdżania samochodami na groble itp.

Zagrożenia: zaśmiecanie (dzikie wysypisko śmieci zlokalizowane przy granicy z Ochabami), niepokojenie ptaków, wycinanie traw z grobli w trakcie sezonu lęgowego.

b) Stawy Heleńskie: stanowią ważną ostoję rybitwy białowąsej i perkoza zausznika - największa liczba notowanych w sezonie lęgowym stanowisk wyniosła minimum 50 dla zausznika i min. 20 dla rybitwy białowąsej. W listopadzie 2016 na stawie Małym i Dużym obserwowano łącznie 90 łabędzi niemych. Układ stawu Dużego przedstawiono na schemacie (rys.4).



**Rys. 4.** Staw Heleński Duży  
**Autor:** Aleksandra Czyłok

**Zalety:** zadrzewione wyspy, szeroki pas szuwaru, duża powierzchnia, kępki roślinności nadwodnej urozmaicające rzeźbę zbiornika.

**Zagrożenia:** spuszczenie wody ze stawu w trakcie sezonu lęgowego, polowania na ptactwo wodno - błotne (już pod koniec sierpnia, gdy np. perkozy dwuczube wodzą jeszcze młode), koty i psy, odstraszenie kormoranów, polowania.

Ze względu na ograniczony dostęp do wschodniego brzegu stawu Heleńskiego Dużego, gatunki gniazdujące w obrębie szuwaru mogły pozostać niezanotowane. Gatunki ptaków dla stawów Heleńskich zestawiono w tabeli (tabela 3.; uwzględniono tylko gatunki związane ze środowiskami wodnymi).

**Tabela 3.** Ptaki stawów Heleńskich (gatunki związane ze środowiskami wodnymi)

Staw Heleński Duży	Staw Heleński Mały	Staw Heleński (b.n.)
cyraneczka (B)	bernikla białolica	cyranka (A)
cyranka (A)	czajka (A)	czajka (B)
czapla biała	czapla siwa	czapla biała
czernica (C)	czernica (C)	czapla siwa
gęgawa (C)	gęgawa (A)	czernica (B)
głowienka (B)	głowienka (A)	gęgawa (C)
kokoszka (C)	kormoran zw.	głowienka (B)
kormoran zw. (A)	krakwa (A)	kormoran zw.
krakwa (A)	krzyżówka (B)	krakwa (A)
krzyżówka (C)	łabędź niemy (A)	krzyżówka (B)
łabędź niemy (C)	łyśka (C)	łyśka (C)

łyska (C) mewą srebrzystą perkoz dwuczuby (C) perkozek (C) rybitwa białowąsa (C) ślepowron zausznik (C) śmieszka (C) zimorodek (A)	mewą srebrzystą perkoz dwuczuby (C) perkozek (B) śmieszka	perkoz dwuczuby (C) perkozek (C) płaskonos rybitwa białowąsa (C) rybitwa rzeczna (B) ślepowron zausznik (B)
--	--	---

**Źródło:** Obserwacje własne

**Źwirownia** - teren kopalni kruszyw, w przeważającej części wyłączony z eksploatacji i zrehabilitowany. Po zaprzestaniu prac i odpompowywania wody, wyrobiska utworzyły stawy. Ze względu na położenie w granicach Obszaru Specjalnej Ochrony Ptaków Dolina Górnej Wisły, rekultywację prowadzono pod kątem ptaków wodno-błotnych. Zalecono zmniejszenie nachylenia skarp wyrobisk do 30 - 40° oraz uformowanie urozmaiconej linii brzegowej. W efekcie prac i późniejszej rekultywacji, powstało osiem wyrobisk, a podnoszący się poziom wody na największym ze stawów spowodował zalanie jednego z mniejszych zbiorników. Łączna powierzchnia stawów i grobli wynosi ok. 50 ha. Listę zaobserwowanych gatunków ptaków zestawiono w tabeli (Tabela 4.; uwzględniono gatunki lęgowe).

**Tabela 4.** Lista gatunków ptaków dla zwirowni

Gatunki lęgowe		
bażant (B) bączek (B) brodziec piskliwy (A) cierniówka (B) czajka (B) czernica (B) dzierzba gąsiorek (C) dziwonia (A) gęgawa (C) kapturka (B) kłaskawka (C) łabędź niemy (C) łyska (B)	mewą śmieszka (C) perkoz dwuczuby(B) kokoszka (C) kopciuszek (B) krwawodziób (B) krzyżówka (B) kukułka (B) perkozek (A) pliszka siwa (B) pliszka żółta (B) pokląskwa (B) potrzos (C) pustułka (C)	rokitniczka (B) wodnik (A) zausznik (A) zimorodek (C) rybitwa rzeczna (B) sieweczka rzeczna(B) słowik rdzawy (B) strumieniówka (A) strzyżyk (B) szpak (C) trzciniak (B) trznadel (A) uszatka (B)

**Źródło:** Obserwacje własne

Uszatka gniazduje kilkaset metrów od żwirowni, a łąki i groble stanowią jej bazę pokarmową. Tokujące kszyki były słyszane w maju 2016 na łące oddzielonej od żwirowni trakcją kolejową. Żurawie były słyszane w pobliżu żwirowni w kwietniu 2016 r.

Zalety: urozmaicone zbiorowiska roślinne i rzeźba terenu, liczne zadrzewienia i zakrzaczenia, wyspa na jednym ze stawów, spokojne otoczenie obiektu (głównie pola uprawne), pasy szuwarów.

Wady: nadmierna liczebność wędkarzy w sezonie lęgowym, niepokojenie ptaków wchodzeniem na groble, podjeżdżanie skuterami i samochodami do samej krawędzi wody, urządzenie ognisk i kąpielisk, polowania, psy i koty.

## Dyskusja

Koncepcja gatunków osłonowych (parasolowych) zakłada, że dany gatunek współwystępuje z dużą liczbą innych gatunków, o mniejszych areałach osobniczych i podobnych preferencjach siedliskowych. Fleishman i in. (za: Roberge, Angelstam 2003 [5]) definiuje gatunek parasolowy jako taki, którego ochrona zapewnia osłonę („parasol ochronny”) dużej liczbie współwystępujących gatunków (tzw. beneficjentom). Jako typowy przykład wskazywane są m.in. dzięcioły, zwłaszcza te najmocniej związane z dostępnością martwego drewna w drzewostanie (dzięcioł czarny, trójpalczasty, białostrzybi) [6]. Obecność dzięciołów warunkuje bytowanie innych grup nie tylko ptaków, ale również ssaków, czy bezkręgowców, dla których dziuple stanowią często niezastąpione źródło miejsc gniazdowania czy mieszkania [7]. Wyróżnia się klasyczną i rozszerzoną koncepcję gatunków parasolowych [5]. Pierwsza zakłada, że dobrym gatunkiem osłonowym są organizmy o wysokich wymaganiach przestrzennych - zabezpieczenie siedlisk o przynajmniej minimalnej wymaganej powierzchni, automatycznie zapewni schronienie dla wielu gatunków zamieszkujących mniejsze areały. Przykładem takiego gatunku może być puchacz - sowa zajmująca siedliska, które tworzy mozaika lasów i terenów otwartych, zajmujące średnio 12-20 km<sup>2</sup> [8]. Druga koncepcja w wymaganiach gatunku uwzględnia, oprócz wielkości siedliska, inne cechy środowiska, takie jak łączność pomiędzy siedliskami, dostępność deficytowych zasobów, czy procesy zachodzące w ekosystemach. W tym przypadku koncepcja zakłada na przykład, że jeśli dany ekosystem charakteryzuje się wystarczającą dla gatunku osłonowego integracją siedlisk, będzie odpowiadał również wielu innym gatunkom. Ponadto, Lambeck (1997) [5],[9] zaleca wytyczyć listę kluczowych gatunków („focal species”), z pomocą których możliwe będzie zdefiniowanie niezbędnych przestrzennych, funkcjonalnych i kompozycyjnych cech danego środowiska. Spełnienie wytycznych dla najbardziej wymagającego (kluczowego) gatunku zagwarantuje odpowiednie warunki dla pozostałych, mniej wymagających organizmów.

Pomimo braku zdefiniowanej w polskim ustawodawstwie roli, koncepcja gatunków parasolowych może spełniać rolę pomocniczą w lokalnym zarządzaniu środowiskowym. Oprócz gatunków osłonowych, wyróżnia się gatunki wskaźnikowe, kluczowe, flagowe (charyzmatyczne) i zagrożone gatunki z czerwonych list [6]. Gatunki charyzmatyczne określa się jako powszechnie znane i lubiane gatunki, pełniące rolę swoistych ambasadorów przyrody wśród ludności. Ponadto, ich ochrona przynosi korzyści również dla innych organizmów [10]. Definicje organizmów parasolowych i charyzmatycznych pokrywają się w części. Połączenie cech organizmów osłonowych i charyzmatycznych przy wyborze przedstawicieli lokalnych zasobów wymagających ochrony, może stanowić swoistą kartę przetargową w dyskusjach na temat ochrony przyrody, a także wpływać na wzrost świadomości ekologicznej mieszkańców wsi.

Ze względu na brak typowych gatunków osłonowych dla niektórych siedlisk wsi Drogomyśl, na potrzeby opracowania wybrano kilka reprezentantów lokalnej awifauny, które pomimo mniej rozległych i kompleksowych powiązań z ekosystemem, niż wynika to z definicji, nadal stanowią potencjalnie źródło korzyści dla danego ekosystemu. Mozaikowość krajobrazu Drogomyśla sprawia, że niemożliwym i bezcelowym jest wybranie jednego gatunku parasolowego dla całej wsi. Przed wyborem takich gatunków, należy dokonać przeglądu kryteriów i uwarunkowań lokalnych.

W tabeli (Tabela.5.) zestawiono listę propozycji gatunków parasolowych, w zależności od różnie przyjętych kryteriów:

a) stan populacji w Polsce – gatunek umożliwi wzmocnienie w mieszkańcach potrzeby ochrony lokalnej przyrody poprzez wyróżnienie jej wartości na tle reszty kraju.

b) stan populacji w Europie - wybór gatunku, który w Polsce występuje liczniej niż w innych miejscach Europy. Uświadomienie mieszkańcom, że na terenie ich miejscowości gniazdują gatunki, które dla np. Szweda czy Niemca są rzadkością, może sprawić, że zwrócą większą uwagę na ich obecność i będą bardziej skłonni do podjęcia działań na rzecz ich ochrony.

c) gatunki parasolowe dla każdego z kluczowych siedlisk - wobec niejednorodnego charakteru krajobrazu Drogomyśla, najwięcej korzyści powinno przynieść wybranie kluczowych gatunków ptaków spośród strategicznych typów siedlisk.

Tabela uwzględnia cechy wyróżniające gatunek, główne zagrożenia siedliskowe, szczególne wymagania siedliskowe, których wypełnienie przyniesie korzyści dla innych gatunków oraz przykłady tych gatunków spośród awifauny Drogomyśla (beneficjenci).

Tabela 5. Gatunki parasolowe Drogomyśla

Kryterium	Gatunek	Cechy	Zagrożenia	Wymagania	Beneficjenci
stan populacji w Polsce	ślepowron	<ul style="list-style-type: none"> <li>- bardzo nieliczny w skali kraju ptak lęgowy, jedyne stałe miejsca gniazdowania na terenie Doliny Górnej Wisły, ostatnimi czasy notuje się wzrost liczebności populacji</li> <li>- gniazduje w Ochabach (sąsiednia wieś), a w Drogomyślu znajdują się jego żerowiska [11]</li> <li>- pomimo skrytego trybu życia, w Drogomyślu można go obserwować podczas żerowania nad Wisłą (nawet za dnia)</li> <li>- gniazduje najczęściej na zadrzewionych wyspach na stawach i jeziorach</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- niepokojenie w miejscach lęgowych</li> <li>- zanikanie miejsc żerowania</li> <li>- zaniechanie hodowli ryb na stawach [11]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- odizolowane od ludzi, porośnięte drzewami wyspy na stawach</li> <li>- możliwość polowania (ryby, skorupiaki wodne itp.) do kilku kilometrów od gniazd, elementy w budowie brzegów umożliwiające czatowanie na zdobycz (konary, skały)</li> <li>- spokój w czasie sezonu lęgowego [13],[8]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- czapla siwa</li> <li>- blaszkodziobe mogące gniazdownać na wyspach (krzyżówka, gęga-wa)</li> </ul>
	rybitwa białowąsa	<ul style="list-style-type: none"> <li>- bardzo nieliczny w Polsce ptak lęgowy</li> <li>- zakłada gniazda na pływającej roślinności płytkich zbiorników wodnych</li> <li>- poluje na owady nadwodne [12]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- sporty i inne aktywności związane z wodą</li> <li>- zmiany w strukturze zbiorników wodnych</li> <li>- zanieczyszczenie</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- płytkie zbiorniki wodne z roślinnością wynurzoną odpowiednią do budowy gniazd</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- zausznik</li> <li>- łyska</li> <li>- kokoszka</li> <li>- perkoz dwuczuby</li> <li>- perkozek</li> </ul>



			<p>wód powierzchniowych</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- zaniechanie hodowli ryb na stawach</li> <li>- drapieżnictwo</li> <li>- wypalanie traw i trzcin [11],[14]</li> <li>- spuszczenie wody ze stawu w trakcie sezonu lęgowego</li> </ul>			
stan populacji w Europie	bocian biały	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Polska stanowi ważną ostoję tego gatunku w skali europejskiej (ok. ¼ populacji Europy gniazduje w Polsce)</li> <li>- jeden z najbardziej rozpoznawalnych gatunków awifauny polskiej [12],[16]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- sznurki i plastikowe elementy pozostawiane na polach, które wbudowane w gniazdo stanowią śmiertelne zagrożenie dla piskląt</li> <li>- utrata żerowisk w wyniku zabudowywania terenów otwartych [15]</li> <li>- linie energetyczne</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- dostępność odpowiednich miejsc do gniazdowania</li> <li>- tereny otwarte odpowiednie do żerowania w pobliżu miejsc gniazdowania - łąki, użytki zielone, tereny podmokłe [15]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- gatunki związane z terenami otwartymi - czajka, skowronek, pliszka żółta itp.,</li> </ul>	
kluczowe siedliska	las	bocian czarny	<ul style="list-style-type: none"> <li>- gniazduje wyłącznie w lasach</li> <li>- kiedyś bardzo skryty mieszkawiec dużych i odizolowanych kompleksów leśnych, obecnie zdarza się, że wybiera mniej roz-</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- zmiana warunków na żerowiskach (np. regulacja koryt rzecznych, podnoszenie się poziomu wody na Wiśle)</li> <li>- płoszenie na żero-</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- dostępność starych, rozłożystych drzew do budowy gniazda</li> <li>- dostępność żerowisk, najlepiej z czystą wodą,</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- dzięcioły, sikory, kowalik</li> <li>- gatunki preferujące podobne żerowiska -</li> </ul>

			<p>ległe lasy [17]</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- w Drogomyślu często może być obserwowany podczas żerowania w płytszych strefach Wisły razem ze ślepowronami lub czapłą siwą</li> </ul>	<p>wiskach</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- niepokojenie w pobliżu gniazda</li> <li>- modernizacja magistrali kolejowej- z powodu bliskiej lokalizacji gniazda (ok. 200 m od torów), hałas, wycinanie krzewów narażają ptaki na stres w okresie lęgowym</li> <li>- sznurki i śmieci (jak w przypadku bociana białego)</li> <li>- linie energetyczne [17]</li> </ul>	<p>niedaleko miejsca gniazdowania (rzeki, potoki, tereny podmokłe)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- prawnie konieczne jest utworzenie strefy ochronnej wokół gniazda (100 m w promieniu od gniazda - strefa ochrony ścisłej i 500 m - strefa ochrony częściowej) [18]</li> </ul>	<p>bocian biały, ślepowron, czapla siwa</p>
	stawy	gęgawa	<ul style="list-style-type: none"> <li>- jedyna lęgowa w Polsce gęś</li> <li>- przodek gęsi domowej, przez co po II wojnie światowej jej populacja została zdziesiątkowana (zabieranie jaj i piskląt dzikim parom), teraz powoli odbudowuje swoją liczebność [12]</li> <li>- gniazdo w szuwarach na ziemi, lub na podstawie z roślinności</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- zmiana warunków siedlisk, zmniejszanie powierzchni szuwarów, wykaszanie traw na groblach w trakcie sezonu</li> <li>- duża aktywność ludzi na stawach</li> <li>- latem, wędkarstwo</li> <li>- zaniechanie hodowli ryb na stawach</li> <li>- drapieżnictwo</li> <li>- zbyt wczesne roz-</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- odpowiednio duże pasy szuwarów na stawach</li> <li>- spokój w czasie wysiadywania jaj i wychowywania młodych</li> <li>- dostępność żerowisk w pobliżu gniazda (pola uprawne, łąki)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- bączek</li> <li>- kaczki, np. krzyżówka, czernica, głowienka</li> <li>- łabędź niemy</li> <li>- błotniak stawowy</li> </ul>

			- w Drogomyślu, oprócz stawów, w 2016 r. obserwowano jedną parę łęgową na żwirowni	poczynanie okresu polowań na ptactwo wodne [11]		
		błotniak stawowy	- gniazdo - konstrukcja z trzciny w szuwarze - w 2016 r. obserwowany przy zbieraniu materiału na gniazdo	- niepokojenie w czasie sezonu lęgowego - wykaszanie grobli w sezonie lęgowym (w przypadku lokalizacji gniazda przy grobli)	- rozległe trzcinowiska i szuwały - mozaikowy krajobraz (pola uprawne i łąki) [13]	- gęgawa - łabędź niemy - bączek
	Wisła	zimorodek	- gniazdo w ziemi, w stronnym brzegu rzeki lub zbiornika wodnego - w Drogomyślu co najmniej 3 miejsca lęgowe	- wycinanie krzewów i drzew nadwodnych - gatunki inwazyjne wypierające rodzime krzewy wzdłuż koryt rzecznych - wędkarstwo - zanieczyszczenie wód, zwłaszcza latem	- strome, odsłonięte fragmenty brzegów - miejsca do czatowania na ryby - wystające konary, gałęzie krzewów - utrzymywanie dobrego stanu wód	- nurogęś - krzyżówka - czapla siwa - pliszka górską - sieweczka rzeczna - ślepowron
		nurogęś	- nieliczny ptak lęgowy z tendencją wzrostową liczebności w ostatnich latach [12] - gniazduje w dziuplach starych drzew nad rzekami lub czystymi śródlęsnymi oczkami wodnymi	- pozostawiane śmieci i żyłki wędkarskie - upraszczanie rzeźby koryt rzecznych, regulacje rzek, powodujące zaniemiejsc do żerowania i wodzenia młodych	- stare dziuplaste drzewa nad wodą - koryta rzeki z zakolami, płyciznami i miejscami do ukrycia się w razie niebezpieczeństwa	- zimorodek - ślepowron - czapla siwa

				<ul style="list-style-type: none"> <li>- wycinka drzew wzdłuż koryt rzecznych</li> <li>- niepokojenie, wędkarstwo</li> </ul>		
	żwirownia	sieweczka rzeczna	<ul style="list-style-type: none"> <li>- zakłada gniazdo bezpośrednio na ziemi</li> <li>- ze względu na zanik naturalnych siedlisk w korytach rzecznych, zaczęły zajmować nowe siedliska (np. żwirownie) [12]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- drapieżniki, psy, koty</li> <li>- ryzyko zdeptanie gniazda przez ludzi, pojazdy</li> <li>- ciągłe niepokojenie w czasie sezonu lęgowego</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- fragmenty brzegów wyłączone z aktywności ludzi</li> <li>- niezarośnięte, odsłonięte płyty brzegów</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- mewa śmieszka</li> <li>- rybitwa rzeczna</li> </ul>
		krwawodziób	<ul style="list-style-type: none"> <li>- nieliczny w Polsce ptak lęgowy</li> <li>- związany głównie z podmokłymi łąkami</li> <li>- w sezonie 2016 widywany regularnie na żwirowni (możliwe gniazdowanie na podmokłej łące w sąsiedztwie, lub na łąkowych fragmentach pomiędzy wyrobiskami)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- zarastanie łąk roślinnością wysoką</li> <li>- nadmierna penetracja terenu przez ludzi w sezonie lęgowym</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- rozwijająca się sieć melioracyjna łąk i pól uprawnych</li> <li>- obniżenie poziomu wód gruntowych przez zalanie wyrobisk</li> <li>- żwirowni może spowodować osuszenie podmokłej łąki</li> <li>- wjazd quadów na łąkę</li> <li>- nadmierna penetracja terenu przez ludzi, psy, koty</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- kszczyk</li> <li>- pokląskwa, kłaskawka, potrzos</li> <li>- czajka</li> </ul>

		śmieszka	<ul style="list-style-type: none"> <li>- pełni rolę „strażnika” stawu, na którym gniazduje</li> <li>- poprzez swą niezwykłą czujność i zaciętość ostrzega również inne gatunki przed zagrożeniami (obserwowano przypadki przeganiaania wydry, mewy srebrzystej, a nawet łabędzia niemego przez grupę śmieszek)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- nadmierna penetracja terenu przez ludzi w sezonie lęgowym</li> <li>- ćwiczenia strażackie (maj 2016)</li> <li>- podchodzenie za blisko miejsc lęgowych, jeżdżenie quadami i podjeżdżanie samochodami jak najbliżej wody</li> <li>- zarastanie wyspy, na której gniazdują śmieszki</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- spokój w trakcie wychowywania młodych</li> <li>- zapobieganie pogarszaniu stanu siedlisk</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- rybitwa rzeczna</li> <li>- sieweczka rzeczna</li> <li>- krzyżówka, czernica</li> <li>- zimorodek</li> <li>- gęgawa</li> </ul>
	mozaika łąk i pól uprawnych	czajka	<ul style="list-style-type: none"> <li>- charakterystyczny ptak o widowiskowych lotach godowych</li> <li>- powszechnie znany i budzący sympatię</li> <li>- gniazdo zakładane na ziemi</li> <li>- jeden z dziesięciu ptaków programu rolnośrodowiskowego [21]</li> <li>- liczebność w Polsce spada (najszybsze tempo spadku liczebności spośród ptaków podmokłych terenów otwartych) [21]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- wzrost stopnia zmeliorowania terenów otwartych</li> <li>- obniżenie sukcesu lęgowego spowodowane niekorzystnymi zmianami w środowisku na skutek intensyfikacji rolnictwa (powstawanie monokultur, redukcja ilości organizmów glebowych)</li> <li>- strome rowy melioracyjne stanowią bezpośrednie zagro-</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- tereny otwarte, najlepiej podmokłe, z elementami odsłoniętej gleby, z roślinnością nie przekraczającą 15 cm wysokości</li> <li>- mozaika terenów uprawnych i użytków zielonych [19]</li> <li>- oddalenie od siedzib ludzkich<sup>11</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- krwawodziób, kszczyk, kłaskawka, pokłaskwa, potrzos</li> <li>- sieweczka rzeczna</li> </ul>

				żenie dla piskląt (ryzyko utonięcia) - wysoka frekwencja ludzi i pojazdów		
		gąsiorek	- ptak o specyficznym sposobie gromadzenia zapasów w postaci ofiar (głównie drobne gryzonie) nadzianych na kolce krzewów	- intensyfikacja rolnictwa - likwidacja zadrzewień śródpolnych	-wilgotne tereny otwarte lub zbiorowiska krzewiaste - oddalenie od siedzib ludzkich [20]	- czajka, krwawodziób - pokląskwa, kłąskawka

**Źródło:** Obserwacje własne

Żeby w pełni wykorzystać potencjał gatunków osłonowych, konieczne jest, obok odpowiedniego programu ich ochrony, prowadzenie kampanii edukacyjnej mieszkańców. Jednym z najważniejszych czynników szkodliwych we wsi jest wchodzenie na terytoria lęgowe ptaków, nadmierny ruch pieszych i pojazdów, zwłaszcza wędkarzy. Na nic prawna ochrona gatunku i jego siedliska, jeśli w danym miejscu nieustannie będzie niepokoiony. Szczególnie widoczne było to w przypadku sieweczki rzecznej, rybitwy rzecznej i mewy śmieszki w sezonie 2016. Rybitwy i mewy wielokrotnie siadały na wypłyceniach przy jednym z brzegów wyrobiska, nosiły materiał na gniazdo, widoczne były również zachowania godowe (przekazywanie sobie ryb). Sieweczka natomiast obserwowana była podczas wysiadywania, widoczna była nawet zmiana partnera wysiadującego przez drugiego. Brzeg ten niestety był bardzo narażony na obecność ludzi. Codziennie kilka osób przechodziło tamtędy w poszukiwaniu wygodnego miejsca do łowienia ryb. W końcu ptaki zaprzestały prób zakładania tam gniazd, pozostały tylko osobniki na wyspie. Nie wiadomo, czy sieweczce udało się wyprowadzić lęg. Takie sytuacje nie miałyby miejsca, gdyby wędkarze byli poinformowani o konieczności omijania pewnych obszarów na zwirowni, lub gdyby łowienie ryb mogło się odbywać tylko w wyznaczonych punktach.

Zagrożenia i zalecenia dla gniazdujących ptaków posłużyły do wyznaczenia celów środowiskowych, jakie wieś powinna realizować:

## **Zachowanie zróżnicowania krajobrazu rolniczego**

### **Zachowanie zadrzewień śródpolnych**

Zadrzewienia śródpolne spełniają wiele ważnych funkcji w krajobrazie rolniczym i są wskazywane jako najważniejszy rodzaj zadrzewień dla środowiska Polski [22]. Pełnią m.in. rolę stanowisk obserwacyjnych dla ptaków drapieżnych (np. myszołów, dzierzba gąsiorek), tworzą miejsce do gniazdowania np. dla pliszki żółtej, pokląskwy, a także owadów, w tym gatunków polujących na szkodniki upraw (funkcja biocenotyczna).

Zarówno populacje owadów jak i ptaków, zależnych od obecności drzew i krzewów, mogą pozytywnie wpłynąć na warunki wzrostu roślin hodowlanych poprzez obniżanie liczebności szkodników upraw [23].

Oprócz funkcji biocenotycznej, zadrzewienia zapobiegają erozji wietrznej i wodnej gleb, zapewniają ciągłość ekosystemów i tworzą korytarze ekologiczne (głównie dla ssaków), hamują sptyw biogenów z pól [24], zatrzymują zanieczyszczenia i odory [22].

## Zachowanie mozaikowości krajobrazu rolniczego

Rozdrobnione użytki rolne, przeplecione stawami i ciekami wodnymi, łąkami, miedzami i pasami lub płatami zadrzewień, to ważna cecha krajobrazu polskiej wsi, pełniąca kluczową rolę w zachowaniu bioróżnorodności krajobrazu wiejskiego [25]. Postęp rolnictwa nie może odbywać się kosztem jakości krajobrazu i ekosystemu. Program Rozwoju Obszarów Wiejskich na lata 2014 - 2020 [25] wyraźnie zaznacza konieczność pracy nad poprawą lub zachowaniem bioróżnorodności krajobrazu rolniczego Polski. Szansą na rozwój wsi jest postawienie na wysoką jakość produktów pochodzących ze zrównoważonych upraw i promowanie produktów lokalnych.

## Racjonalizacja melioracji użytków rolnych

Coraz gęstsza sieć rowów melioracyjnych przecinająca pola uprawne stanowi zagrożenie nie tylko dla stosunków wodnych w glebie, ale także bezpośrednio dla zwierząt. Głębokie rowy o stromych ścianach utrudniają zwierzętom wędrówki i wodzenie piskląt w poszukiwaniu pokarmu (np. czajce).

Obecnie równie poważnym co podtopienia zagrożeniem dla upraw są susze. Sieć rowów melioracyjnych powinna dawać możliwość nie samego odprowadzania nadmiaru wód, ale ich retencjonowania w razie konieczności (np. poprzez zastawki) [26].

## Programy rolnośrodowiskowe

System świadczeń finansowych, służący popularyzacji działań proekologicznych w rolnictwie. Świadczenia może dostawać właściciel gospodarstwa rolnego na terenie Polski, w zamian za wypełnianie konkretnych wytycznych, w obrębie jednego z pakietów: Rolnictwo zrównoważone, Rolnictwo ekologiczne, Ekstensywne trwałe użytki zielone, Ochrona zagrożonych gatunków ptaków i siedlisk przyrodniczych na obszarach Natura 2000, Zachowanie zagrożonych zasobów genetycznych roślin w rolnictwie, Zachowanie zagrożonych zasobów genetycznych zwierząt w rolnictwie, Ochrona gleb i wód.

Pakiety mogą zapobiec odchodzeniu rolników do bardziej opłacalnych i wydajnych, ale degradujących środowisko metod uprawy i hodowli. Są szansą na zachowanie różnorodności krajobrazu rolniczego. Konieczne jest jednak dotarcie z informacją do rolników poprzez szkolenia lub spotkania informacyjne, nie tylko uświadamiające o korzyściach finansowych i środowiskowych, ale budujących świadomość ekologiczną i potrzebę ochrony lokalnej przyrody.



## **Zapobieganie kurczeniu się terenów niezabudowanych**

### **Zapobieganie rozproszeniu zabudowy**

Rozproszona zabudowa to zjawisko niekorzystne nie tylko środowiskowo, ale również finansowo (wysokie koszty doprowadzenia uzbrojenia działki). Zabronienie ludziom osiedlania się w pożądanym, pozamiejskich terenach nie rozwiąże problemu - spowoduje tylko niechęć do planistów i obrońców przyrody. Koniczne jest raczej zapewnienie odpowiednich warunków życia w mieście i terenach już zabudowanych (wzrost stopnia zadrzewienia, renaturyzacja cieków wodnych i terenów ruderalnych). Miasta powinny zapewnić swoim mieszkańcom warunki do odpoczynku i regeneracji na miejscu [27].

### **Poprawa stanu wód powierzchniowych**

#### **Podłączenie do kanalizacji**

Krok ten jest już realizowany systematycznie przez gminę Strumień (rozbudowa i modernizacja oczyszczalni ścieków, rozbudowa sieci kanalizacyjnej) [4].

Poprawa stanu spływów powierzchniowych z pól poprzez roślinność wzdłuż rowów melioracyjnych i zadrzewienia śródpolne

Jak wspomniano w punkcie 1.1., rola zadrzewień śródpolnych w oczyszczaniu wód powierzchniowych jest niezwykle istotna. Utrzymanie istniejących i nasadzenia nowych drzew i krzewów mogą zwiększyć sieć naturalnych barier dla biogenów.

### **Zapobieganie zaśmiecaniu brzegów Wisły i innych cieków**

Folie, plastikowe butelki, puszki, szkło, a zwłaszcza porzucone żyłki wędkarskie nie tylko szpecą krajobraz, ale stanowią zagrożenie organizmów wodnych i ptaków. Obecnie bardzo dużo śmieci jest pozostawianych przez przyjezdnych wędkarzy i nieodpowiedzialnych turystów. Obowiązkiem dzierżawcy danego fragmentu Wisły powinno być rozstawienie koszy na śmieci w najbardziej uczęszczanych miejscach i ich wywóz. W przypadku przyłapania na zaśmiecaniu, konsekwencją powinna być co najmniej utrata karty wędkarskiej na dany okres. W kwestii ochrony przyrody lepiej jednak budować pozytywne skojarzenia, niż karać, ważną rolę pełni więc tu edukacja i budowanie świadomości ekologicznej. Pojem-

niki na śmieci i tablice informacyjne to jeden z bezkonfliktowych wariantów próby rozwiązania problemu.

## **Zachowanie zadrzewień nadrzecznych**

W celu zwiększania przepustowości koryta rzeki, w ramach ochrony przeciwpowodziowej, wycięto większość drzew rosnących na brzegach Wisły. Spowodowało to inwazję niecierpka gruczołowatego i całkowitą degradację pierwotnych zbiorowisk. Niecierpek porasta większość powierzchni brzegów, poza niewielkimi fragmentami, gdzie zachowały się pojedyncze drzewa. Obecność drzew zapobiega rozwojowi tej inwazyjnej rośliny, ponadto korzenie wiążą ziemię brzeg i zapobiegają osuwaniu brzegu.

## **Budowanie świadomości ekologicznej mieszkańców i przyjezdnych**

### **Kontrolowane łowiska**

Jak obrazuje wspomniany wyżej przykład sieweczki rzecznej i innych ptaków żwirowni, konieczna jest kontrola i ograniczenie aktywności wędkarzy do wyznaczonych punktów lub wprowadzenie płatnych zezwoleń na łowienie w danym miejscu. Działania te, by nie wzbudzić powszechnej niechęci, powinny być wprowadzane kompromisowo i skorelowane z kampanią edukacyjną.

## **Warsztaty i zajęcia w szkołach**

Budowanie pozytywnego obrazu ptaków w krajobrazie rolniczym - przedstawienie pozytywnej roli ptaków żywiących się szkodnikami upraw.

Wybór „ambasadora przyrody” (np. co dwa lata inny gatunek) spośród gatunków parasolowych Drogomyśla i ustalanie działań ochronnych i edukacyjnych według jego wymagań – np. czajka - edukowanie dzieci w szkołach na temat jej zagrożeń i wymagań, wiosenne spacerzy przyrodnicze w poszukiwaniu widowiskowo tokujących samców, wzbudzenie w dzieciach i młodzieży potrzeby ochrony, zachęcanie rolników do dostosowania hodowli do rytmu lęgów czajki (np. pakiety rolno-środowiskowe), realizowanie małych kroków dla polepszania warunków gniazdowania (np. przekształcenie brzegów rowów melioracyjnych na mniej strome), zorganizowanie jesiennych sianokosów na łące - edukacja połączona z rozrywką.

## Ścieżka przyrodnicza

Trasa spacerowa i nordic - walkingowa biegnąca po istniejących już drogach gruntowych pomiędzy stawami, wyposażona w stacje informacyjne, umiejscowione w miejscach z dobrym widokiem, ale oddaleni od siedzib gniazdujących ptaków. Akcentowanie gatunków wyróżniających region - ślepowron, rybitwa białowąsa

Ze względu na obszerność problemu zrównoważonego rozwoju obszarów wiejskich, powyższe propozycje stanowią jedynie namiastkę sposobów ochrony środowiska życia ptaków i pozytywnych skutków, jakie takie działania mogą przynieść dla wsi. Ptaki jako jedna z najbardziej widocznych w codziennym otoczeniu grup zwierząt dają wiele możliwości uświadamiania ekologicznego mieszkańców. Przez ich często wielośrodowiskowy tryb życia, skuteczna ochrona poszczególnych gatunków wymaga kompleksowej ochrony siedlisk lęgowych i żerowisk, co przynosi korzyści dla całokształtu środowiska danego obszaru.

## Literatura

- [1] Wilk T., *Kryteria lęgowości ptaków- materiały pomocnicze. Wersja 2.*, Ogólnopolskie Towarzystwo Ochrony Ptaków, Miarki, 2015.
- [2] Król J., Betleja J.: *Dolina Górnej Wisły*, [w:] Wilk T. Jujka M. Krogulec J. Chyralecki P. (red.): *Ostoje ptaków o znaczeniu międzynarodowym w Polsce*, OTOP, Miarki, 2010, s. 397-399.
- [3] Miłowska S., Miłowski T., *Opracowanie ekofizjograficzne dla miasta i gminy Strumień*, 2011.
- [4] Chyjak A., Kulikowski S., *Program ochrony środowiska dla gminy Strumień na lata 2012-2015 z perspektywą do roku 2019. Aktualizacja - wersja skrócona*, 2012
- [5] Roberge J.M., Angelstam P.: *Usefulness of the umbrella species concept as a conservation tool*, [w:] *Conservation Biology*, 18, 2004, str: 76-85.
- [6] Zawadzka D., Zawadzki J.: *Ptaki jako gatunki wskaźnikowe różnorodności biologicznej i stopnia naturalności lasów*, [w:] *Studia i Materiały Centrum Edukacji Przyrodniczej*, 4 (14), 2006, str. 249 – 262.
- [7] Wübbenhorst J., Südbeck P. *Woodpeckers as indicators for sustainable forestry?*, [online], dostęp zdalny: [www.svo.se/eng/life/default.html](http://www.svo.se/eng/life/default.html).
- [8] Zawadzka D., Anderwald D.: *Puchacz Bubo bubo*, [w:] Zawadzka D., Ciach M., Figarski T., Kajtoch Ł., Rejt Ł.: *Materiały do wyznaczania i określania stanu zachowania siedlisk ptasich w obszarach specjalnej ochrony ptaków Natura 2000*, GDOŚ, Warszawa, 2013, s. 198-202.

- [9] Freudenberger D., Brooker L.: *Development of the focal species approach for biodiversity conservation in the temperate agricultural zones of Australia*, [w:]: *Biodiversity and Conservation*, 13, 2004, str. 253-274.
- [10] WWF, *Global Species Programme: how WWF classifies species* [online], dostęp zdalny: [http://wwf.panda.org/about\\_our\\_earth/species/flagship\\_keystone\\_indicator\\_definition/](http://wwf.panda.org/about_our_earth/species/flagship_keystone_indicator_definition/)
- [11] Obszar Natura 2000 Dolina Górnej Wisły PLB240001 – plan zadań ochronnych [online], dostęp zdalny: <http://pzo.gdos.gov.pl/obszary/download/7532/3034/134.html>
- [12] Kruszewicz A. (red.), *Ptaki Polski. Tom I i II*. MULTICO, Warszawa, 2008.
- [13] Durmus A., Adizel O.: *Breeding ecology of Night Heron (Nycticorax nycticorax, Linne, 1758) in the lake Van Basin, Turke*, [w:]: *The Journal of Animal & Plant Sciences*, 20(2), 2010, str. 73-78.
- [14] European Environment Agency, *Chlidonias hybrida. Report under the Article of the Birds Directive. Period 2008-2012* [online], dostęp zdalny: <http://bd.eionet.europa.eu/article12/static/factsheet/chlidonias-hybrida.pdf>
- [15] Mielczarek P., Profus P.: *Bocian biały Ciconia ciconia*, [w:]: Wilk T., Bobrek R., Pępkowska-Krol A., Neubauer G., Kosicki J.Z. (red.): *Ptaki polskich Karpat – stan, zagrożenia, ochrona*. OTOP, Marki, 2016, str. 182-191.
- [16] Kaługa I., *Bocian biały. Poradnik praktycznej ochrony*, Towarzystwo przyrodnicze „Bocian”, Siedlce, 2007.
- [17] Profus P.: *Bocian czarny Ciconia nigra*, [w:]: Wilk T., Bobrek R., Pępkowska-Krol A., Neubauer G., Kosicki J.Z. (red.) 2016. *Ptaki polskich Karpat – stan, zagrożenia, ochrona*. OTOP, Marki, 2016, str. 173 – 198.
- [18] Mikusek R., *Ochrona strefowa ptaków*, Fundacja Wspierania Inicjatyw Ekologicznych, Kraków, 2012.
- [19] Office for Official Publications of the European Communities, *European Union Management Plan 2009-2011. Lapwing Vanellus vanellus*, Luxembourg, 2009.
- [20] Kuczyński L., Chyralecki P., *Atlas pospolitych ptaków lęgowych Polski. Rozmieszczenie, wybiórczość siedliskowa, trendy*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa, 2012.
- [21] Chodkiewicz T., Meissner W., Chylarecki P., Neubauer G., Sikora A., Pietrasz K., Cenian Z., Betleja J., Kajtoch Ł., Lenkiewicz W., Ławicki Ł., Rohde Z., Rubacha S., Smyk B., Wieloch M., Wylegała P., Zielińska M., Zieliński P.: *Monitoring Ptaków Polski w latach 2015–2016*, [w:]: *Biuletyn Monitoringu Przyrody*, 15, 2016, str. 1–86.
- [22] Kamiński W., *Rola zadrzewień w kształtowaniu różnorodności biologicznej – wybrane aspekty prawne dotyczące ochrony zadrzewień*, Stowarzyszenie Centrum Aktywności Społecznej „Pryzmat”, Suwałki, 2016.

- 
- [23] Karg J., Biernacki Z., *Zadrzewienia śródpolne w krajobrazie rolniczym*, [w:] Harasim A. (red.), *Problem erozji gleb w procesie przemian strukturalnych na obszarach wiejskich*, Studia i raporty IUNG-PIB, zeszyt 10, Puławy, 2008, s. 39-57.
- [24] Biernacki Z., Karg J., *Zadrzewienia śródpolne jako bariery antyerozyjne i biogeochemiczne*, [w:] Harasim A. (red.), *Problem erozji gleb w procesie przemian strukturalnych na obszarach wiejskich*, Studia i raporty IUNG-PIB, zeszyt 10, Puławy, 2008, s. 58-67.
- [25] Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi, *Program Rozwoju Obszarów Wiejskich na lata 2014 – 2020*. Warszawa, 2016.
- [26] Kiryluk A., *Urządzenia melioracyjne, ich stan techniczny i rola w ekoinżynierii i ochronie środowiska obszarów rolniczych województwa podlaskiego*, Inżynieria Ekologiczna, 40, 2014, str. 33-43.
- [27] Kronenberg J., Bergier T. (red), *Wyzwania zrównoważonego rozwoju w Polsce*, Fundacja Sendzimira, Kraków, 2010.

mgr inż. Piotr Bara<sup>1)</sup>

Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska  
Katedra Ciepłownictwa, Ogrzewnictwa i Wentylacji

<sup>1)</sup>p.bara@wp.pl

## **EKOSYSTEM LEŚNY, JAKO „MAGAZYN” ENERGII ODNAWIALNEJ**

### **Forest ecosystem as a magazine of renewable energy**

**Słowa kluczowe:** energia odnawialna, biomasa, usługi ekosystemowe

**Keywords:** renewable energy, biomass, ecosystem services

#### **Streszczenie:**

Artykuł podejmuje tematykę wykorzystania biomasy, jako odnawialnego źródła energii w świetle koncepcji usług ekosystemowych. W celu omówienia tematu całość artykułu została podzielona na 4 główne części:

- Wstęp – uzasadniający aktualność poruszanego zagadnienia;
- Koncepcja usług ekosystemowych – to rozdział artykułu, który podejmuje trud opisu zagadnienia usług (świadczeń) ekosystemowych. W tym celu przedstawiono genezę, definicję oraz klasyfikację usług ekosystemowych, a wyodrębnione grupy ściśle scharakteryzowano;
- Ekosystem leśny, jako „magazyn” energii odnawialnej – część opracowania, w której scharakteryzowano ekosystem leśny pod kątem jego energetycznych walorów. W rozdziale zawarto także wprowadzenie teoretyczne dotyczące odnawialnych źródeł energii ze szczególnym uwzględnieniem biomasy. Energetyczne

aspekty wykorzystania biomasy omówiono w oparciu o wybrane dane literaturowe oraz statystyczne.

- Podsumowanie – stanowiące wnioski oraz konkluzje wynikające z całości treści.

Użyte do opracowania artykułu dane oraz treści pochodzą ze źródłowych pozycji literaturowych, oficjalnych publikacji Głównego Urzędu Statystycznego, a także obserwacji i własnych przemyśleń autora.

## Wstęp

Klasyfikacja biologiczna umieszcza człowieka wśród ssaków naczelnych – spionizowana pozycja, dwunożna postawa oraz wypracowana zdolność do wytwarzania i posługiwania się narzędziami, której zawdzięczamy zaszczytne automiano człowieka rozumnego (*Homo sapiens*). Jednak warto tu wspomnieć, że samą zdolność do używania narzędzi zaobserwowano też u innych gatunków zwierząt, np. szympansov, słońi, ośmiornic, delfinów, czy niektórych gatunków ptaków i ryb. Nasze pozostałe cechy anatomiczne to, oprócz wyprostowanej postawy, także ograniczone owłosienie ciała, stałocieplność i czerwień wargowa – występujące także u niektórych innych zwierząt [1,2]. Jesteśmy, zatem, zwierzęciem, tworem natury, elementem biocenozy, konsumentem w ekosystemie, organizmem żywym itd. Ostatecznie jesteśmy istotą, na której barkach spoczywa obowiązek troski i rozumnego eksploataowania przyrody.

## Koncepcja usług ekosystemowych

Od zarania dziejów środowisko naturalne zaspokaja różne potrzeby człowieka. Koncepcja usług ekosystemowych stanowi jedno z narzędzi do prowadzenia dyskusji na temat zależności współczesnych społeczeństw od przyrody. Podejmuje próbę przedstawienia powiązań między zagadnieniami ekologicznymi i ekonomicznymi oraz łączną analizę tych podsystemów. Usługi, czy też świadczenia ekosystemów, należy rozumieć, jako wytwory i funkcje ekosystemu, które są przydatne dla społeczeństwa ludzkiego [3]. Definicja prezentowana przez G.Daily określa je, jako stany i procesy, przez które naturalne ekosystemy podtrzymują i wypełniają ludzkie procesy życiowe [4]. Opracowana w ramach raportu zespołu „Milenijnej Oceny Ekosystemów” z roku 2005 (ang. *Millenium Ecosystem Assessment*) klasyfikacja wyodrębnia 4 grupy świadczeń ekosystemowych:

- zaopatrzeniowe (ang. *provisioning services*),
- regulacyjne (ang. *regulating services*),
- wspomagające (ang. *supporting services*),
- kulturowe (ang. *cultural services*).

Usługi zaopatrzeniowe realizowane przez ekosystemy dotyczą wszelkich dóbr i zasobów, jakie pozyskujemy dzięki środowisku naturalnemu. Ekosystemy dostarczają nam żywności i wody, ale także stwarzają warunki do uprawy i hodowli. Żywność pochodzi głównie z zarządzanych „agroekosystemów”, ale pozyskiwana jest również z wód morskich i słodkowodnych, a także lasów. Ponadto ekosystemy zapewniają szeroki dostęp do materiałów i surowców budowlanych w postaci różnorodnych odnawialnych i nieodnawialnych zasobów naturalnych. Drewno, oprócz roli konstrukcyjnej, stanowi paliwo, do których zalicza się również biopaliwa i oleje roślinne. Z bioróżnorodności szeroko korzysta również przemysł farmaceutyczny wykorzystując np. niektóre gatunki roślin, jako tradycyjne leki [5].

Jako świadczenia regulacyjne należy rozumieć pewne funkcje, jakie spełniają ekosystemy w roli regulatorów np. wpływają na skład jakościowy atmosfery i gleby, bądź zapewniają ochronę przed rozprzestrzenianiem się kataklizmów naturalnych oraz chorób zakaźnych. Obszary zadrzewione tworzą lokalny klimat, zapewniają cień podczas upałów, wpływają na retencję wody. Wzrost roślin zielonych zmniejsza zawartość dwutlenku węgla w powietrzu, a zwiększa stężenie tlenu. Lasy stanowią naturalne bufory w przypadku katastrof naturalnych takich jak np. lawiny, tsunami czy osunięcia ziemi. Rify koralowe i lasy namorzynowe pomagają chronić linię brzegową przed uszkodzeniami w czasie sztormów. Mokradła i bagna mogą stanowić bufor bezpieczeństwa, który chłonie wodę w czasie powodzi. Tereny podmokłe znajdują również zastosowanie, jako naturalne oczyszczalnie ścieków. Żyjące w nich mikroorganizmy wykorzystują zawarte w ściekach zanieczyszczenia, jako pokarm, a warstwy glebowe stanowią naturalny filtr dla przepływającej wody. Ekosystemy regulują również wzrost owoców i warzyw. Wiele gatunków roślin wykorzystuje owady i wiatr do zapylenia oraz przenoszenia nasion. Podaje się, że blisko 75% światowych upraw jest uzależniona od zapylenia przez zwierzęta, w tym np. kakao oraz kawa [5].

Jako usługi wspomagające należy rozumieć te funkcje i procesy ekosystemów, które są niezbędne do świadczenia wszelkich pozostałych usług. Ekosystemy zapewniają warunki, dzięki którym poszczególne gatunki organizmów żywych mogą żyć i przetrwać, tworzą siedliska i schronienia. Zapewniają też podtrzymanie różnorodności genetycznej, a także wspomagają obieg pierwiastków w przyrodzie [5].

Grupa świadczeń kulturowych obejmuje funkcje i znaczenie ekosystemów w obszarach ludzkiej percepcji i odczuć, które związane są przede wszystkim z walorami estetycznymi, edukacyjnymi, historycznymi oraz duchowymi. Piękne krajobrazy wielokrotnie stanowiły inspirację dla wielu artystów wpływając na kształtowanie sztuki oraz architektury. Tereny atrakcyjne krajobrazowo tworzą miejsca szczególnie pożądane pod tereny rekreacji i wypoczynku. Turystyka w znacznej mierze bazuje na różnorodności ekosystemowej, co przynosi wymierne korzyści ekonomiczne, a dla wielu krajów stanowi jedno z głównych źródeł dochodu. W roku 2008 globalne zyski z turystyki wyniosły około 944 mld USD [5].



Istotne pozostają również pewne walory duchowe środowiska naturalnego. W wielu częściach świata takie miejsca jak lasy, jaskinie, czy góry uznawane są za miejsca święte, bądź mają znaczenie religijne. Ponadto natura stanowi element wspólny dla wielu religii świata.

Usługi ekosystemów można rozumieć, zatem, dwojako. Po pierwsze, jako funkcje środowiska naturalnego i zachodzące w nim procesy, po drugie, jako pewne produkty i rezultaty, które owe procesy przynoszą w swoim następstwie. Przyjmując podejście ukierunkowane na określenie rezultatów i produktów usługą byłoby np. dostarczenie oczyszczonego powietrza o określonej ilości tlenu, a nie sam proces oczyszczania. Miarodajność rezultatów jest istotna w późniejszym szacowaniu wartości pieniężnej świadczonych usług ekosystemowych, co stanowi główne założenie koncepcji [5].

Idea świadczeń ekosystemowych jest tworem, który pojawił się w literaturze stosunkowo niedawno, tj. pod koniec XX wieku [4]. Jednym z pionierów w dziedzinie ekonomii ekologicznej jest amerykański ekonomista, profesor Uniwersytetu Stanowego w Portland, Pan Robert Costanza. W jednym ze swoich artykułów przedstawił próbę wyceny usług środowiska na podstawie biomów – przestrzennych jednostek przyrodniczych. Szacunki przeprowadzone według 17 kategorii wykazały, że globalna wartość pieniężna usług świadczonych przez ekosystemy wyniosła ponad 33 biliony USD [4]. Uzyskana wartość daje pewien pogląd na skalę poruszanych problemów. Mimo to pozostaje kwestią dyskusyjną, gdyż w zakresie metodyki kalkulowania wartości usług ekosystemów nie da się wyodrębnić jednego, ogólnie obowiązującego i w pełni wiarygodnego zbioru metod.

Najprostszym sposobem określania wartości świadczeń ekosystemowych zdaje się być przyjęcie wartości wyrażonej ceną rynkową. Ma ona jednak ograniczone zastosowanie, a najlepiej sprawdza się w przypadku większości usług zaopatrzeniowych. W przypadku innych rodzajów usług, których rola nie polega na dostarczeniu typowych dóbr rynkowych, muszą być zastosowane inne, często znacznie mniej jednoznaczne metody wyceny. Do najczęściej stosowanych należą np. metoda kosztów zastępczych, która związana jest z możliwością substytucji dóbr naturalnych przez dobra wytwarzane przez człowieka, bądź metoda kosztów podróży, którą stosuje się do wyceny wartości walorów kulturowych [6].

Istotnym dokumentem pomagającym w lepszym zrozumieniu koncepcji usług ekosystemowych i ich rzeczywistej wartości ekonomicznej jest projekt „Ekonomia ekosystemów i bioróżnorodności” (TEEB – z ang. *The Economics of Ecosystems and Biodiversity*). Projekt ten, realizowany w ramach polityki zrównoważonego rozwoju, został zainicjowany w marcu 2007 roku przez rząd niemiecki, Komisję Europejską oraz Program Środowiskowy Organizacji Narodów Zjednoczonych – UNEP i był bezpośrednim wyrazem potrzeby podjęcia działań w kwestii ochrony wartości ekosystemów i różnorodności biologicznej. Inicjatywa TEEB pozwoliła zwrócić uwagę na rosnące koszty związane z degradacją bioróżnorodności i środo-

wiska naturalnego, odwołując się do stosownego dla ekonomii ekologicznej (środowiska) terminu „kapitału naturalnego”<sup>1</sup>. Całość projektu badawczego została podzielona na dwie zasadnicze fazy. W znacznym uproszczeniu można powiedzieć, że zadaniem fazy pierwszej było prowadzenie prac badawczych w celu zgromadzenia niezbędnych danych. Głównymi celami fazy drugiej projektu TEEB są opracowanie i opublikowanie „naukowych i ekonomicznych podstaw”, dzięki którym możliwe będzie stworzenie ram metod wyceny obejmującej większość ekosystemów. Dalej, stworzenie metodologii skutecznej wyceny, która obejmie biomy i wartości nie dogłębnie zbadane w pierwszej fazie projektu. Ponadto faza druga stawia za cel przedstawienie pakietu narzędzi dla decydentów i administratorów, który będzie wspierał reformowanie instrumentów polityki oraz przeprowadzanie ocen oddziaływania na środowisko, bazując na wiarygodnych teoriach ekonomicznych [8].

## **Ekosystem leśny, jako „magazyn” energii odnawialnej**

Z przyrodniczego punktu widzenia las tworzony jest przez kompleks roślinności z dużym udziałem drzew rosnących w zwarciu wraz z występującymi w nim zwierzętami i wszelkimi czynnikami przyrody nieożywionej. Często dany las, czy kompleks leśny, traktowany jest, jako jeden ekosystem, jednak w przypadku dużych masywów leśnych należałoby mówić o kompleksach ekosystemów leśnych [9].

Z gospodarczego punktu widzenia należy docenić rolę i znaczenie lasów. Człowiek od zarania dziejów korzystał z ich dobrodziejstwa. Ekosystem leśny zapewniał zarówno pożywienie, jak i schronienie. Lasy to również ogromny „magazyn” materiałów budowlanych i paliwa. Korzyści płynących z gospodarowania lasem jest wiele, toteż współcześnie gospodarka leśna odbywa się w sposób zorganizowany, kontrolowany i podlega m.in. ustawie o lasach z 1991 roku. Ustawa wyodrębnia lasy przeznaczone do produkcji leśnej, stanowiące rezerваты przyrody lub wchodzące w skład parków narodowych, czy też wpisane do rejestru zabytków. Należy tu nadmienić, że w sensie prawnym do lasów należą też grunty, budynki i budowle zajęte pod potrzeby gospodarki leśnej, a także wszelkie urządzenia melioracji wodnych, linie podziału przestrzennego lasu, drogi i szkółki leśne oraz miejsca wykorzystane pod parkingi, infrastrukturę turystyczną i składowanie drewna.

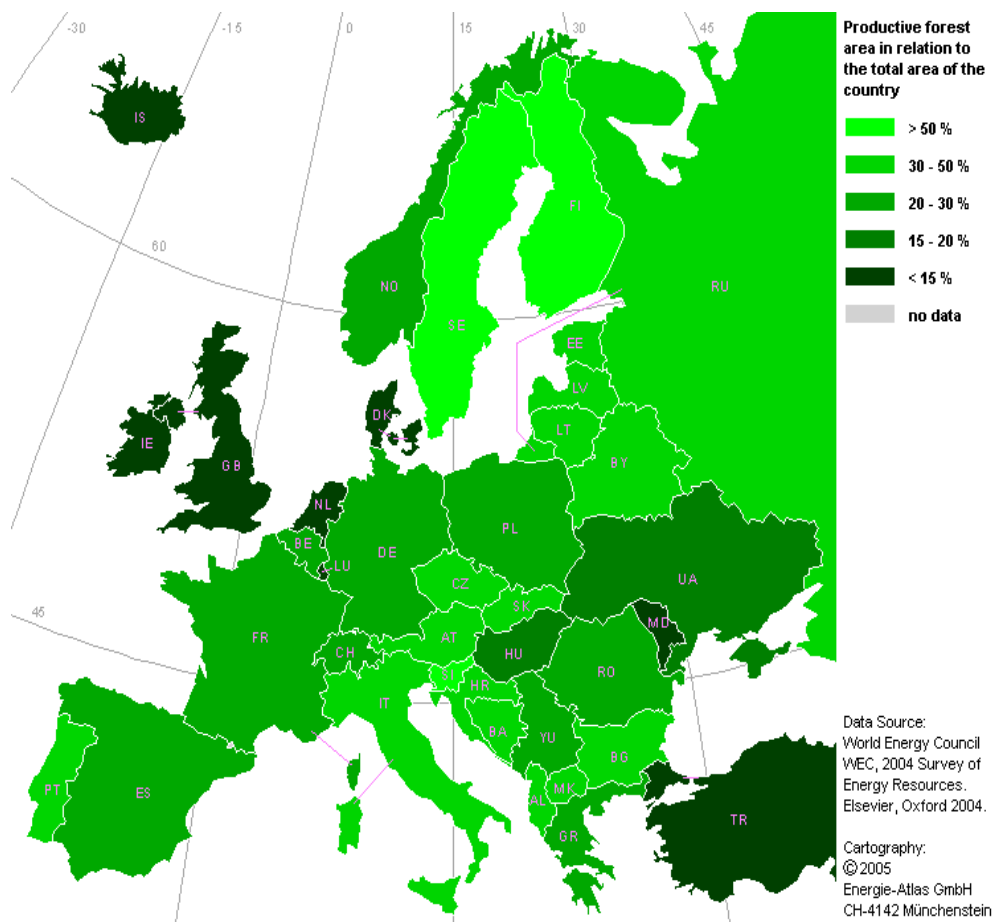
---

<sup>1</sup> **Kapitał naturalny** (przyrodniczy) tworzą zasoby naturalne, czyli ziemia i wszystko, co znajduje się na jej powierzchni oraz we wnętrzu, jest użyteczne dla człowieka, ale nie jest wynikiem jego pracy. Kapitał naturalny dzieli się na zasoby odnawialne - energia słoneczna, energia geotermiczna, ziemia uprawna, lasy, powietrze, wiatr, woda oraz nieodnawialne - ropa naftowa, gaz ziemny, węgiel, rudy [7].

Jednoznaczne zdefiniowanie lasu nie jest łatwym zadaniem. Lasy różnią się między sobą, występują pod wieloma różnorodnymi formami i postaciami. Różna też będzie definicja lasu w zależności od autorów i dyscyplin naukowych przez nich reprezentowanych. Las inaczej scharakteryzuje fitogeograf, biolog, bądź zoolog. Niepodważalne pozostaje, że las to złożony, bogaty i różnorodny kompleks bioekologiczny o wielu funkcjach i wartościach. Ze względu jednak na tematykę poruszanego zagadnienia w dalszej części pracy przedstawione zostaną te wartości ekosystemów leśnych, które zaspokajają energetyczne potrzeby człowieka i bezpośrednio dotyczą tematyki odnawialnych źródeł energii (OZE).

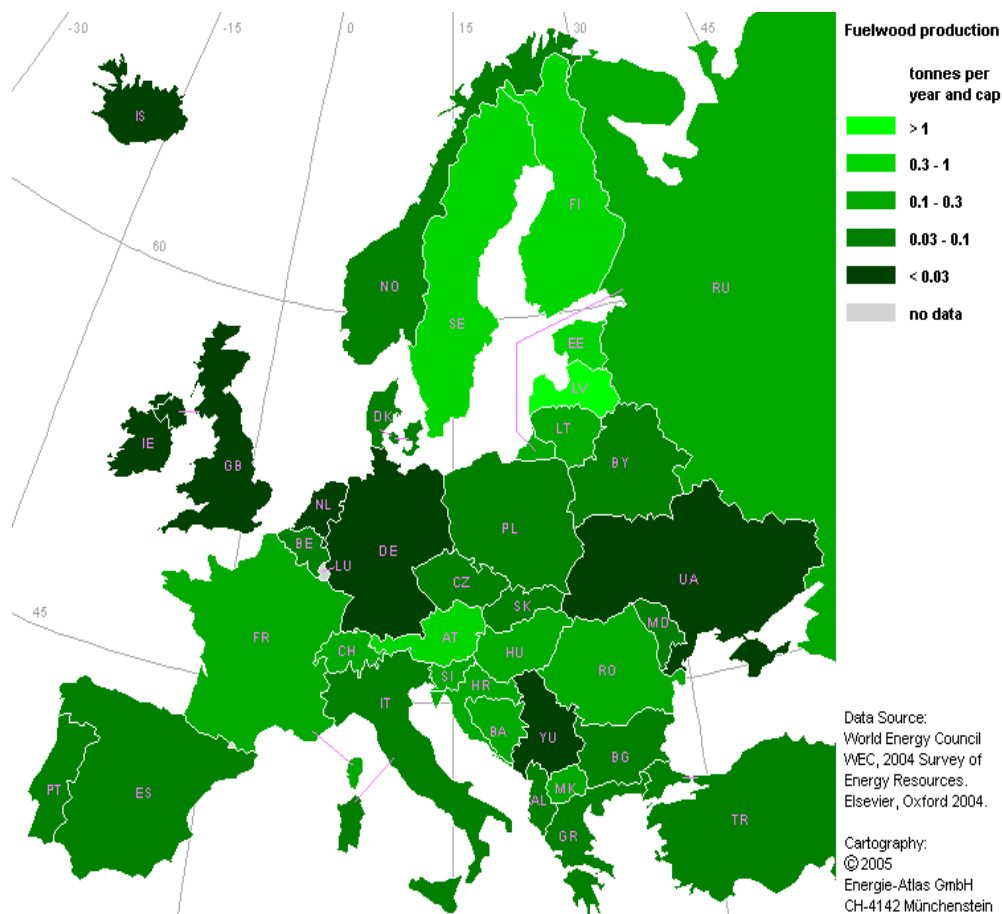
Eksploatacja lasów w celach energetycznych wiąże się przede wszystkim z pozyskiwaniem drewna opałowego. Innymi słowy dotyczy pozyskania i przetwarzania elementów tzw. biomasy, zaliczanej do odnawialnych źródeł energii, do których należą również energia słońca, wody, wiatru oraz pływów i fal morskich [10]. Przez pojęcie biomasy należy rozumieć wytworzoną w sposób naturalny masę organiczną zawierającą węgiel. Biomasa stosowana technologicznie występuje głównie w postaci drewna, ale też słomy, roślin i odpadów roślinnych, osadów ściekowych czy odchodów zwierzęcych, które stanowią tzw. energetyczne surowce pierwotne. Może występować również w postaci stanowiącej energetyczne surowce przetworzone, takie jak biogaz, alkohole, estry oleju rzepakowego czy makulatura [11,12].

Potencjał energetyczny biomasy w skali świata wynosi ok.  $3 \cdot 10^{15}$  MJ/rok [12]. Jej zasoby wynoszą około 276 EJ/rok i stanowią w ciągu roku źródło ok. 44 EJ energii [11]. Wykorzystanie potencjału biomasy jest stosunkowo niewielkie i wynosi jedynie ok. 7%, z czego 35% w krajach rozwijających się i 3% w krajach uprzemysłowionych [13]. Roczny przyrost biomasy, wytworzonej za sprawą procesu fotosyntezy, wynosi 220 bln ton suchej masy [12]. Zasobność państw Europy w biomasę obrazują poniższe mapy - rysunki 1 i 2.



**Rys. 1.** Stosunek produktywnej powierzchni lasów względem powierzchni kraju

Źródło: <http://www.geni.org/>



**Rys. 2.** Roczna produkcja paliw drewnopochodnych wyrażona w tonach na mieszkańca

**Źródło:** <http://www.geni.org/>

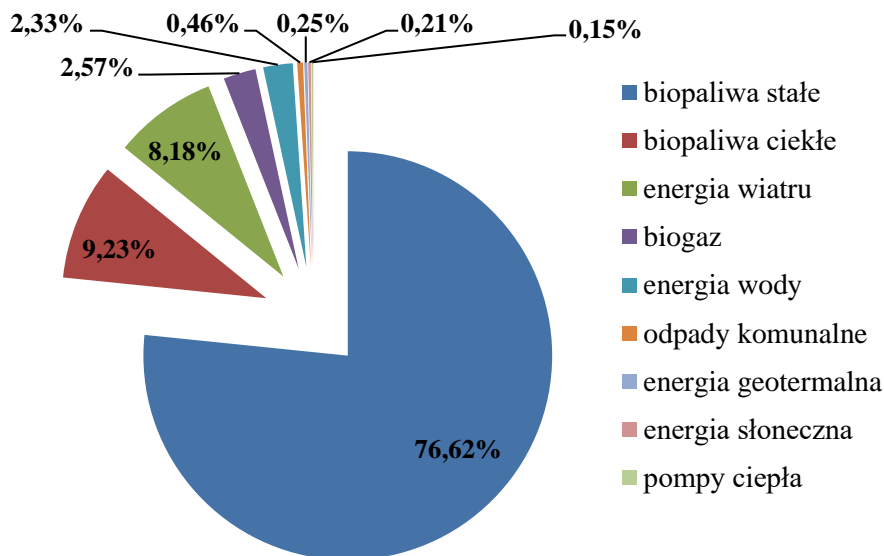
Roczny potencjał energetyczny biomasy w Polsce szacowany jest na poziomie ok. 30 mln ton [13]. Przyjmuje się, że energetyczne wykorzystanie biomasy w postaci drewna dostarcza, w ujęciu kalorycznym, około 50% energii dostarczonej z tej samej masy węgla [11].

Szeroki wachlarz możliwości pozyskania, przetworzenia i wykorzystania biomasy stanowi jej główną zaletę. Za jej wykorzystaniem mogą przemawiać takie czynniki jak dobrze znane i sprawdzone metody pozyskiwania energii, niskie nakłady inwestycyjne oraz technologiczne, czynnik stymulacji lokalnego rynku i poprawienie bilansu paliwowego regionu. W aspekcie ekologicznym spalanie biomasy w odniesieniu do spalania paliw kopalnych charakteryzuje niższa emisja dwutlenku siarki i dwutlenku węgla [11].

Problemy z eksploatacją biomasy są związane przede wszystkim z jej parametrami jakościowymi oraz trudnościami w zaopatrzeniu i transporcie na większe odległości. Jako wadę podaje się jej nie w pełni „czysty” charakter, gdyż procesy technologicznego wykorzystania biomasy nie pozostają bez wpływu na środowisko naturalne. Mimo, że biomasa charakteryzuje się teoretycznie korzystniejszym bilansem dwutlenku węgla w stosunku do paliw kopalnych ze względu na pochłanianie w procesie fotosyntezy, to w praktyce bilans ten jest mniej korzystny niż mogłoby to wynikać z obliczeń np. ze względu na transport biomasy na większe odległości, czy też stosowane procesy obróbki [11].

## Biomasa w ujęciu statystycznym

Jak podaje Główny Urząd Statystyczny energia ze źródeł odnawialnych w Polsce pochodzi z wiatru, wody, zasobów geotermalnych, bezpośredniego wykorzystania energii słonecznej, ale przede wszystkim z biomasy, a ściślej rzecz ujmując z biopaliw stałych oraz ciekłych (rysunek 3). Pozyskanie energii pierwotnej ogółem w Polsce w 2013r. wyniosło 71,8Mtoe, z czego blisko 12 % pozyskano z OZE [14].



**Rys. 3.** Struktura pozyskania energii z OZE wg nośnika w 2014r.

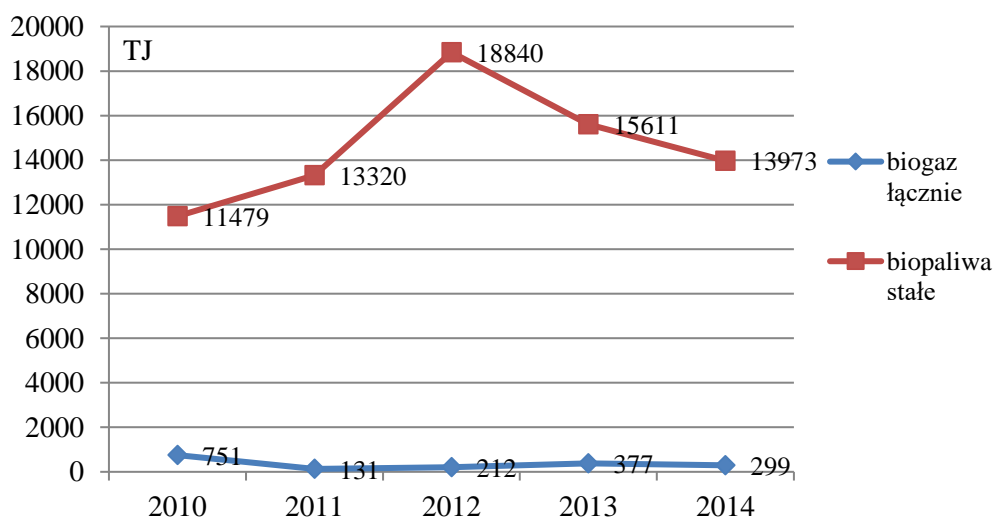
**Źródło:** Opracowanie własne na podst. danych GUS

Biomasa to najistotniejszy element w strukturze pozyskania energii z OZE w Polsce, w ramach której największą część stanowią biopaliwa stałe (blisko 77%). Zgodnie z definicją prezentowaną przez GUS zalicza się do nich wszelkie organiczne i niekopalne substancje pochodzenia biologicznego, które mogą być wyko-

rzystane w charakterze paliwa do produkcji ciepła lub wytwarzania energii elektrycznej. Zarówno w przypadku jednej jak i drugiej możliwości najważniejszym paliwem w Polsce jest drewno opałowe [14].

## Produkcja ciepła

Produkcja ciepła w ramach OZE to dziedzina od lat zdominowana przez biopaliwa stałe. Blisko 98% - tj. 13973 TJ - wyprodukowanego w elektrowniach zawodowych i przemysłowych ciepła w 2014r. pochodziła ze spalania biomasy stałej. Pozostałe ok. 2% (299 TJ) uzyskane zostało w procesach spalania biogazu – rysunek 4 [14].

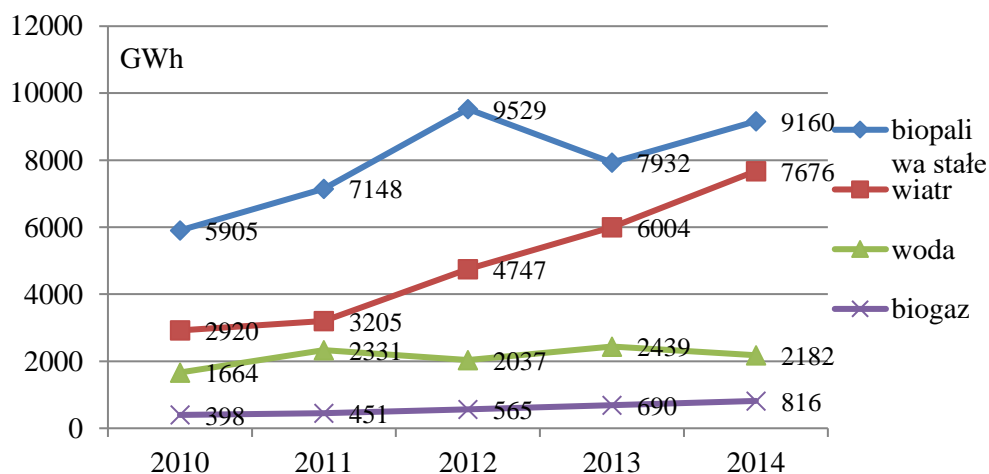


Rys. 4. Produkcja ciepła z biogazu w latach 2010 - 2014

Źródło: Opracowanie własne na podst. danych GUS

## Energia elektryczna

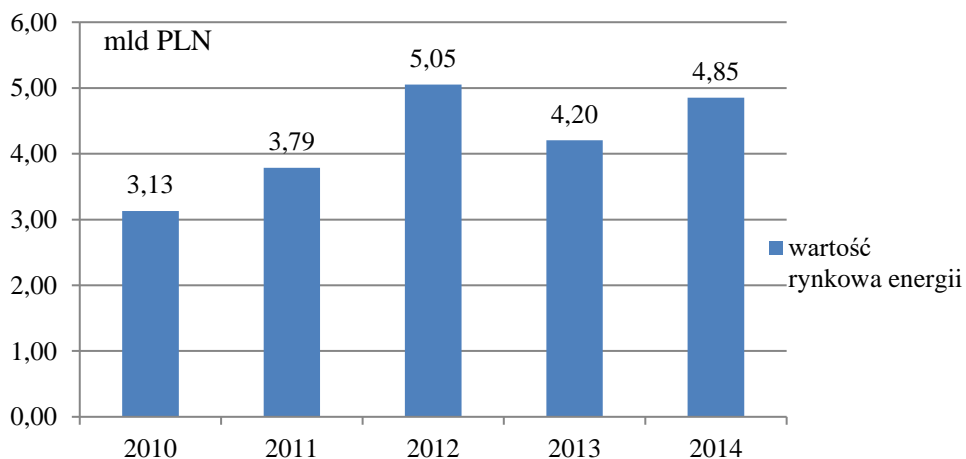
Analizując dane statystyczne za okres 2010 – 2014 można łatwo stwierdzić, że podobnie jak w przypadku ciepła, największa część energii elektrycznej wytwarzana w ramach OZE pochodziła z paliw stałych, co obrazuje poniższy wykres (rysunek 5).



Rys. 5. Produkcja energii elektrycznej z OZE w latach 2010 - 2014

Źródło: Opracowanie własne na podst. danych GUS

Dane statystyczne bezsprzecznie dowodzą, że biomasa stanowi najistotniejszy element w strukturze odnawialnych źródeł energii. W analizowanym okresie, tj. lata 2010 – 2014, biopaliwa stałe odpowiadały za produkcję 46-56% całkowitej energii elektrycznej wytwarzanej z odnawialnych źródeł energii. Można w tym miejscu podjąć próbę oszacowania wartości rynkowej wyprodukowanego w ten sposób prądu elektrycznego – rysunek 6.



Rys. 6. Wartość rynkowa energii elektrycznej z biopaliw stałych

Źródło: Opracowanie własne na podst. danych GUS

Do przeprowadzenia tych prostych obliczeń niezbędne było przyjęcie ceny energii elektrycznej, którą założono zgodnie z taryfikatorem PGE dla przedsię-



biorstw, na poziomie 0,53 zł/kWh. Na powyższym wykresie widać, że szacunkowa wartość wyprodukowanego prądu osiągała nawet poziom powyżej 5 mld PLN (2012r). W prawdzie wartości te nie odnoszą się jedynie do drewna opałowego, lecz całej grupy biopaliw stałych, jednak dają pewien pogląd o skali zagadnienia, jakim jest realizacja świadczeń zaopatrzeniowych przez ekosystemy w zakresie energetyki odnawialnej.

## Podsumowanie

Obecnie, w dobie rosnącego zapotrzebowania energetycznego, energetyka bazująca na OZE nabiera istotnego znaczenia. Wytwarzanie energii z odnawialnych zasobów energetycznych stanowi teraz nie tylko ciekawe zagadnienie technologiczne, ale także obowiązek, który spoczywa na barkach państw członkowskich Unii Europejskiej. Długofalowa polityka integracyjna obliguje państwa do osiągnięcia określonych wielkości produkcji energii pochodzącej z odnawialnych źródeł w bilansie energetycznym. Obowiązek ten realizuje postumenty ogólnie przyjętej zasady zrównoważonego rozwoju mającego zapewnić korzystne efekty ekologiczno-energetyczne i stabilną przyszłość przyszłych pokoleń, ale też skłania do szukania dróg najefektywniejszego wykorzystania źródeł energii o odnawialnym potencjale. Ma to na celu poprawę efektywności wykorzystania zasobów energetycznych oraz stanu środowiska naturalnego przez zmniejszenie emisji zanieczyszczeń. Istnieje niemal powszechna opinia, że to właśnie rozwój energetyki opartej o odnawialne źródła energii stanowi odpowiedź na wiele problemów kształtowanych przez energetykę tradycyjną [11].

W Polsce najistotniejszym odnawialnym źródłem energii pozostaje biomasa, a kluczowym paliwem drewno opałowe. Pomimo, że zasoby biomasy mają zdolność do odnawiania się w stosunkowo krótkim czasie, realizacja usług zaopatrzeniowych musi odbywać się przy jednoczesnym zminimalizowaniu niekorzystnych wpływów na bioróżnorodność i ekosystem. Zachowanie właściwej równowagi pomiędzy konkurującymi ze sobą potrzebami jest możliwe dzięki zrozumieniu ekonomicznego przepływu zasobów i monitorowaniu potencjału biologicznego, który ten przepływ zapewnia. Jak powiedział Pavan Sukhdev, lider projektu badawczego TEEB – „Nie da się zarządzać tym, czego się nie zmierzyło. Niezależnie od trudności, jakie napotkamy, jeśli naprawdę chcemy kierować naszym bezpieczeństwem ekologicznym, musimy „mierzyć” ekosystemy i różnorodność biologiczną – zarówno w sensie naukowym jak i ekonomicznym” [8]. Odpowiedzialne eksploatowanie środowiska naturalnego stanowi obecnie największy problem, przed jakim stanęła ludzkość.

## Literatura

- [1] Kowalski K.: *Ssaki, zarys teriologii*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1971.
- [2] Bresiński W.: *Encyklopedia audiowizualna Britannica : zoologia. Cz. 1*. Wyd. Kurpisz, Poznań, 2006.
- [3] Solon J.: *Koncepcja „Ecosystem Services” i jej zastosowania w badaniach ekologiczno-krajobrazowych*. Instytut Gospodarki i Przestrzennego zagospodarowania Polskiej Akademii Nauk, 2008.
- [4] Daily, G.: *What Are Ecosystem Services?; Nature’s Services. Societal Dependence on Natural Ecosystems*, Island Press, Waszyngton, 1997.
- [5] <http://www.teebweb.org/resources/ecosystem-services/>
- [6] Sudra P.: *Usługi ekosystemowe na tle wybranych koncepcji ekologii miasta*. Człowiek i Środowisko nr 1 tom 39. Instytut Gospodarki Przestrzennej i Mieszkalnictwa, 2015..
- [7] Jeżowski P.: *Kapitał naturalny i trwałość w ekonomii środowiska i ekonomii ekologicznej*, Katedra Ekonomii Środowiska i Zasobów Naturalnych, Szkoła Główna Handlowa w Warszawie, 2008.
- [8] Komisja Europejska: *Ekonomia ekosystemów i bioróżnorodności. Raport wstępny*. Luksemburg: Urząd Oficjalnych Publikacji i Wspólnot Europejskich, 2008.
- [9] Obmiński Z.: *Ekologia lasu*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1977.
- [10] Berent-Kowalska G., Kacprowska J., Gogacz I., Jurgaś A.: *Energia ze źródeł odnawialnych w 2011r.*, Główny Urząd Statystyczny Departament Produkcji, Ministerstwo Gospodarki Departament Energetyki, Warszawa, 2012.
- [11] Tytko R.: *Odnawialne źródła energii*, OWG, Warszawa, 2009.
- [12] Gronowicz J.: *Niekonwencjonalne źródła energii*, Wydawnictwo Technologii Eksploatacji – PIB, Radom – Poznań, 2010.
- [13] Lewandowski W.: *Proekologiczne źródła energii odnawialnej*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2003.
- [14] Berent-Kowalska G., Kacprowska J., Moskal I., Jurgaś A.: *Energia ze źródeł odnawialnych w 2014r.*, Główny Urząd Statystyczny Departament Produkcji, Agencja Rynku Energii S.A., Warszawa, 2015.

dr hab. inż. Elżbieta Skorbiłowicz<sup>1)</sup>, dr hab. inż. Mirosław Skorbiłowicz<sup>2)</sup>  
mgr inż. Emilia Zamojska<sup>3)</sup>, mgr inż. Paulina Wójtowicz<sup>4)</sup>

Politechnika Białostocka

Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska

<sup>1)</sup>e.skorbilowicz@pb.edu.pl <sup>2)</sup>m.skorbiłowicz@pb.edu.pl

<sup>3)</sup>ezamojska1992@gmail.com <sup>4)</sup>paulinawojtowicz92@wp.pl

## **JAKOŚĆ ŚRODOWISKA PRZYRODNICZEGO NA TERENIE POWIATU EŁCKIEGO**

The quality of the natural environment in the county  
of Ełk

**Słowa kluczowe:** środowisko, wody powierzchniowe i podziemne, gleby, hałas,  
powietrze

**Keywords:** environment, surface and underground water, soil, noise, air

### **Streszczenie:**

Powiat ełcki nie należy do terenów silnie uprzemysłowionych, ale i tu zaznacza się wpływ działalności antropogenicznej człowieka. Ochrona środowiska przyrodniczego na terenie powiatu odgrywa ważną rolę. Warunkiem prowadzenia odpowiednich działań ochronnych jest znajomość obecnego stanu poszczególnych komponentów środowiska. Powiat ełcki charakteryzuje się bogactwem w zasoby wodne i leśne. Jeziora stanowią charakterystyczny element krajobrazu powiatu ełckiego ze względu na ich ilość. Bardzo ważną częścią zasobów wodnych jest rzeka Ełk. Lasy stanowią znaczną część obszaru powiatu i zajmują 23% całego terenu.

Za najważniejsze przyczyny degradacji środowiska przyrodniczego powiatu ełckiego należy uznać: oczyszczalnie ścieków, emisje zanieczyszczeń pyłowych i ga-

zowych z zakładów przemysłowych i budynków mieszkalnych, szlaki komunikacyjne, składowanie odpadów komunalnych i przemysłowych, prowadzenie robót budowlanych, eksploatację surowców oraz intensywne użytkowanie rekreacyjne. Jakość środowiska przyrodniczego na terenie powiatu ełckiego należy uznać za dobrą co jest skutkiem istnienia stosunkowo małej ilości źródeł oddziaływania a także niezbyt dużej jego intensywności.

Celem pracy jest analiza jakości środowiska powiatu ełckiego, którą opracowano na podstawie badań prowadzonych przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Olsztynie.

## **Wstęp**

Powiat ełcki położony jest we wschodniej części województwa warmińskomazurskiego i zajmuje obszar 1112 km<sup>2</sup>. Teren wchodzący w granice powiatu posiada liczne walory przyrodnicze. Wody powierzchniowe i lasy są charakterystycznym elementem krajobrazu ełckiego.

Ze względu na swoje zasoby powiat ełcki stał się bardzo atrakcyjny dla turystów a także potencjalnych inwestorów. Na przestrzeni lat obserwuje się intensywny rozwój turystyki i infrastruktury technicznej na analizowanym terenie. Zjawisko to może mieć negatywny wpływ na jakość poszczególnych elementów środowiska. Bardzo istotne jest monitorowanie i kontrolowanie jakości środowiska na terenie powiatu aby zapobiec jego degradacji.

Jakość i stan czystości środowiska przyrodniczego na terenie powiatu ełckiego bada i kontroluje Wojewódzki Inspektorat Środowiska w Olsztynie w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska. Prowadzone badania obejmują wody powierzchniowe i podziemne, gleby, powietrze atmosferyczne, hałas, lasy i są powtarzane co kilka lat.

Celem pracy jest analiza jakości środowiska powiatu ełckiego, którą opracowano na podstawie badań prowadzonych przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Olsztynie.

## **Wody powierzchniowe**

Wody powierzchniowe na terenie powiatu ełckiego należą do dorzecza Wisły. Głównym i największym ciekim wodnym na terenie powiatu ełckiego jest rzeka Ełk. Powierzchnia zlewni rzeki zajmuje około 1524,5 km<sup>2</sup>, a jej długość wynosi 113,4 km. Większa część rzeki położona jest w województwie warmińskomazurskim (około 86 km), pozostała część rzeki płynie przez województwo podlaskie. Jako źródło rzeki przyjmuje się Szeską Górę w okolicach Gołdapi, natomiast ujście znajduje się w Osowcu, gdzie rzeka Ełk wpada do Biebrzy [2,4,5].

W latach 1991-2002 oceny rzeki Ełk w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska dokonywano w oparciu o wyniki badań próbek pobieranych w dziewięciu punktach wytypowanych na rzece: Połom, Malinówka, Straduny, Miluki, Ełk, Nowa Wieś Ełcka, Lipińskie Małe i Bogusze. W latach 1991-1994 elementy fizykochemiczne i bakteriologiczne kontrolowane w wodach z prawie wszystkich punktów zaliczono do III klasy jakości. O klasyfikacji zadecydował deficyt tlenowy, zanieczyszczenia bakteriologiczne, a także nadmierna ilość azotu i fosforu, których źródłem były oczyszczalnie ścieków i spływy powierzchniowe. W latach 1998-2002 stan wód poprawił się prawie we wszystkich punktach i osiągnął II klasę jakości. Do poprawy jakości wód przyczyniła się m.in. modernizacja oczyszczalni ścieków [10].

Badania wód prowadzone w okresie od 2002 do 2008 roku wskazywały na dobrą jakość wód rzeki Ełk. W 2009 roku Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Olsztynie poddał badaniom wody Ełk tylko w punkcie pomiarowym Barany. Elementy biologiczne ocenione na podstawie badań chlorofilu „a” i makrofitów zakwalifikowały wody do I klasy jakości. Na podstawie wartości wskaźników chemicznych i fizykochemicznych oceniono stan wód jako dobry.

Natomiast w roku 2010 monitoring rzeki Ełk przeprowadzono w miejscowości Lipińskie Małe, która stanowi punkt pomiarowy, zlokalizowany poniżej dopływu ścieków z oczyszczalni miejskiej. Stanowisko pomiarowe należy do jednolitej części wód Ełku od wypływu z jeziora Ełckiego aż do ujścia. Prawie wszystkie elementy fizykochemiczne zakwalifikowano do I klasy jakości. Do drugiej klasy jakości zaliczono wody ze względu na stężenie węgla organicznego i tlenu rozpuszczonego. Jedynym wskaźnikiem który obniżył stan ekologiczny był azot Kjeldahla. Stan fizykochemiczny rzeki Ełk na stanowisku pomiarowym Lipińskie Małe oceniono poniżej dobrego [13].

W 2012 roku Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska przeprowadził badania wód powierzchniowych w ramach monitoringu diagnostycznego w punkcie pomiarowym Czerwony Dwór. Elementy biologiczne takie jak: makrofitowy indeks rzeczny i makrobezkręgowce kwalifikowały wody Ełk do II klasy jakości. Wskaźniki fizykochemiczne kwalifikowały badane wody do I i II klasy jakości. Na podstawie badań wskaźników hydromorfologicznych przypisano wodom Ełku I klasę jakości. Stan chemiczny wód rzeki Ełk zdefiniowano jako dobry [2,6].

Ostatnie badania wód rzeki Ełk przeprowadzono w 2014 roku w punkcie pomiarowym Barany. Jakość wód rzeki nie zmieniła się i ocena badanych wskaźników wypadła podobnie jak w roku 2012. Na podstawie badań elementów biologicznych i fizykochemicznych zaklasyfikowano wody Ełk do II klasy jakości, badań wskaźników hydromorfologicznych do I klasy jakości a stan chemiczny jej wód określono jako dobry [2,6].

Na terenie powiatu Ełckiego występuje 128 jezior. Stanowią one istotny element krajobrazu. Łączna powierzchnia jezior zajmuje około 6,5% powierzchni

powiatu. Zlokalizowane są w środkowej części powiatu. Największym jeziorem jest jezioro Ełckie, którego głębokość wynosi 58,2 m, a zwierciadło wody obejmuje powierzchnię około 382 ha [12]. W 1998 roku obliczono ładunek fosforu jaki wnosi Potok Woszczelski do jeziora Ełk, który wyniósł ok 3955 kg P.

Nadmierna ilość fosforu przyczyniła się do eutrofizacji plosa północnego jeziora, a tym samym do jego degradacji. Nadmierna zawartość fosforu w wodach jeziora przyczyniła się do podjęcia próby jego rekultywacji. W roku 2002 na podstawie wyników badań przeprowadzonych przez Wojewódzki Inspektorat Środowiska dla jeziora Ełckiego przypisano II klasę jakości wód. W 2011 roku badania wód jeziora Ełckiego, przeprowadzone w ramach monitoringu diagnostycznego wskazywały na dobry stan jednolitej części jego wód. Wśród źródeł zanieczyszczeń znalazły się spływy powierzchniowe ze zlewni jeziora, zanieczyszczenia spływające z terenów nieskanalizowanych znajdujących się w pobliżu badanego obiektu, a także spływy wód opadowych [1,2,6,9].

Dzięki wzrastającej świadomości ekologicznej społeczeństwa, stosowaniu dobrych praktyk rolniczych a także inwestycja w rozbudowę sieci wodno-kanalizacyjnej spowodowały, że stan wód powierzchniowych na terenie powiatu ełckiego nie pogarsza się i pozostaje stabilny. Głównymi zanieczyszczeniami obecnymi w wodach są związki azotu i fosforu, których źródłem są ścieki komunalne. Obserwuje się, że w przypadku jezior duży wpływ na ich zanieczyszczenia ma nieorganizowany rozwój turystyki [3].

## Wody podziemne

Powiat ełcki znajduje się na terenie słabo rozwiniętym hydrogeologicznie. Obszar powiatu leży w jednolitej części wód podziemnych, w której głębokość wód sięga około 300 m. Stopień wykorzystania wód spośród wszystkich jej zasobów wynosi 7%. Na obszarze powiatu znajduje się jeden zbiornik wód podziemnych (Pradolina Rzeki Biebrzy), którego całkowita powierzchnia wynosi 1295 km<sup>2</sup>. Na terenie miasta Ełk znajdują się płytko zalegające wody gruntowe [2].

W roku 2000 i na przestrzeni kolejnych dziesięciu lat, badania wód podziemnych wykazywały dobrą klasę jakości. W latach 2011-2012, pod względem jakości wody podziemne zaliczono do III klasy. Są to wody o zadawalającym stanie chemicznym, w których zawartości elementów fizykochemicznych są podwyższone na skutek naturalnych procesów lub stałego wpływu człowieka. Stan wód pod względem chemicznym i ilościowym oceniono jako dobry. Podobne wyniki badań wód podziemnych w tych samych punktach pomiarowych otrzymano w latach 2011 i 2012 [2,4].

Według powiatowego programu ochrony środowiska na lata 2012-2015 wody podziemne są narażone w małym stopniu na zanieczyszczenia antropogeniczne. Podstawowym problemem związanym z wodami podziemnymi jest nadmierna za-

wartość żelaza i manganu. Jakość wód podziemnych płytko zalegających, które ujmowane są poprzez studnie, spełnia normy odpowiednie dla wód pitnych, jednak w niektórych studniach występują zanieczyszczenia bakteriologiczne i chemiczne. Stan wód podziemnych zależy w dużej mierze od instalacji sieci kanalizacyjnej a jej braki na terenach wiejskich mają na ewentualną migrację składników niepożądanych. Do źródeł zanieczyszczeń wód podziemnych można zaliczyć składowiska odpadów, złe gospodarowanie nawozami mineralnymi i naturalnymi, a także nieumiejętne stosowanie środków chemicznych [2,4,6].

## **Powietrze atmosferyczne**

W latach 1994-1999 informacje na temat stanu powietrza na terenie powiatu ełckiego udostępniane były w ogólnopolskich raportach o zanieczyszczeniu powietrza. W opracowaniach umieszczono informacje dotyczące stężenia pyłu, dwutlenku siarki i dwutlenku azotu. Jakość powietrza w latach 1994-1999 na terenie powiatu ełckiego określono jako dobrą. W latach 2000-2002 raporty o czystości powietrza opracował Wojewódzki Inspektorat Środowiska w Olsztynie. Na podstawie opublikowanych wyników, w latach 2000-2002 nie zaobserwowano przekroczeń poziomu badanych tlenków i pyłów. Powiat Ełcki charakteryzował się najmniejszą emisją dwutlenku azotu i pyłów do atmosfery w województwie warmińsko-mazurskim [10].

W latach 2003-2009 badania jakości powietrza wypadły podobnie jak w latach 2000-2002. W latach 2010 – 2012 według Wojewódzkiego Inspektoratu Środowiska w Olsztynie na obszarze powiatu ełckiego zaobserwowano przekroczenie w powietrzu dopuszczalnego poziomu PM<sub>10</sub> oraz benzo(a)pirenu. Przypuszcza się, że przyczyną przekroczenia norm dopuszczalnych była intensywna emisja spalin ze źródeł komunalnych. Przekroczenia dopuszczalnego poziomu benzo(a)pirenu mogły być spowodowane niewłaściwą jakością paliwa, spalane go w zbyt niskiej temperaturze. Występujące przekroczenia przyczyniły się do sporządzenia programu ochrony powietrza, który miał na celu obniżyć stężenie pyłu PM<sub>10</sub> i benzo(a)pirenu w powietrzu. W 2012 roku wystąpiły przekroczenia dopuszczalnej zawartości ozonu. Emisję ze źródeł bytowych i komunikacyjnych na terenie powiatu ełckiego określa się jako niską. Według WIOŚ największymi emitorami zanieczyszczeń na terenie powiatu ełckiego są kotłownie. Źródłem zanieczyszczeń do atmosfery mogą być także paleniska domowe, zakłady przemysłowe występujące na opisywanym terenie, emisja z terenów, na których nie występuje roślinność, a także ruch pojazdów silnikowych na drogach i tereny z nieutwardzoną nawierzchnią [2,6,8].

W latach 2013-2014 jakość powietrza była podobna jak w okresie 2010-2012. W 2015 roku Wojewódzki Inspektorat Środowiska opublikował raport, w którym stwierdził, że w powietrzu ze strefy warmińsko-mazurskiej, do której zalicza się

powiat ełcki wystąpiły przekroczenia niektórych badanych wskaźników. Zarejestrowano przekroczenia dopuszczalnego poziomu średniej dobowej dla pyłu PM 10, a także przekroczenia poziomu docelowego benzo (a)pirenu [14]. Według Zalewskiego (2016) główną przyczyną przekroczeń była emisja zanieczyszczeń ze źródeł komunalnych warunkowana również czynnikami klimatycznymi.

## Hałas

Największy wpływ na akustykę w powiecie ełckim ma ruch komunikacyjny na drogach krajowych nr 16 i nr 65, drodze wojewódzkiej nr 656 oraz niektórych drogach gminnych i powiatowych. Ze względu na rozwijający się ruch kołowy na terenie powiatu, obserwuje się tendencję wzrostową natężenia hałasu komunikacyjnego. Ruch samochodowy powoduje dodatkowo powstawanie wibracji, które są wyczuwalne w obiektach znajdujących się najbliżej dróg. Źródłem hałasu są także szlaki kolejowe. Najbardziej uciążliwy i odczuwalny jest hałas w porze nocnej w pobliżu stacji kolejowych. W 2011 roku Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Olsztynie dokonał pomiaru hałasu komunikacyjnego w Ełku. Zaobserwowano największe przekroczenia dopuszczalnego poziomu w porach nocnych, przy ulicach najbardziej ruchliwych [2,6,7].

Hałas przemysłowy na terenie powiatu ełckiego nie stanowi dużego zagrożenia. Do rzadkości należy emisja hałasu przez zakłady przemysłowe o poziomie przekraczającym dopuszczalną wartość. W 2011 roku Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Olsztynie dokonał pomiarów hałasu emitowanego w ciągu dnia z zakładu „Prefabet Ełk”, znajdującego się przy ulicy Sikorskiego w Ełku. Na podstawie wyników pomiaru, zaobserwowano przekroczenia dopuszczalnego poziomu hałasu [7].

W celu eliminacji hałasu na terenie powiatu ełckiego wprowadza się nowoczesne rozwiązania architektoniczne, urbanistyczne i komunikacyjne, aby ograniczyć niebezpieczeństwo związane z jego emisją. Prowadzi się również sukcesywne kontrole poziomu hałasu.

## Gleby

W latach 1998-2001 Wojewódzka Stacja Chemiczno-Rolnicza w Olsztynie przedstawiła wyniki badań gleb na terenie województwa warmińsko-mazurskiego, na podstawie których stwierdziła, że gleby powiatu ełckiego charakteryzują się słabym zakwaszeniem. Gleby kwaśne w powiecie zajmowały tylko 30% gleb wykorzystywanych rolniczo. Wyniki badań gleb wykazały małą zawartość fosforu (0,02-0,2%) i potasu (1,5-2,5%). Zawartość magnezu wynosiła 2%, co jest korzystne dla całego środowiska glebowego. Stwierdzono, że zawartość azotu mineralnego



i azotanowego w glebach na terenie powiatu ełckiego w odniesieniu do całego województwa jest mała. Z analiz wynika, że na terenie powiatu ełckiego jest mała ilość antropogenicznych źródeł zakwaszenia gleb [10].

W latach 2007-2010 Okręgowe Stacje Chemiczno-Rolnicze badały odczyn i zasobność w makroelementy gleb w powiecie ełckim. Pobrano 4066 próbek. Otrzymane wyniki wykazały, że na terenie powiatu dominują gleby obojętne (37%) i lekko kwaśne (27%). W glebach określono małą zawartość fosforu i potasu w [13].

W latach 2009-2012 monitoring gleb na terenie powiatu ełckiego wykazał, dominację gleb obojętnych (39%) i lekko kwaśnych (25%). Wówczas powiat ełcki znajdował się na trzecim miejscu pod względem występowania gleb kwaśnych w odniesieniu do innych powiatów województwa warmińsko-mazurskiego[2].

W latach 2012-2015 wykazano, że 22% gleb miało odczyn kwaśny i bardzo kwaśny w czym 12% wymagała wapnowania. Pod względem zawartości makroelementów, w powiecie ełckim dominują gleby o małej zawartości fosforu i potasu i o średniej zawartości magnezu [2].

Na terenach powiatu ełckiego występują gleby orne o średnio dobrej i dobrej jakości, zaliczające się do III klasy bonitacyjnej. Największy udział wśród wszystkich gleb mają gleby klasy IVA i IVB i są to grunty średniej jakości. Duży procent gleb stanowią grunty bardzo słabe i nieurodzajne - klasy V [2,3].

## Lasy

Lasy występujące na terenie powiatu ełckiego są to siedliska charakterystyczne dla obszaru północno-wschodniego Polski. Dominującymi gatunkami są drzewa iglaste (świerk i sosna) z domieszką lipy, dęby, wierzby, brzozy i olchy. Ze względu na występowanie zbiorników wodnych, naturalna jest obecność roślinności wodnej, związanej z siedliskami wilgotnymi. Ocenia się, że stan zdrowotny lasów w ciągu ostatnich dwudziestu lat pogorszył się, na co może mieć wpływ szereg czynników, w tym również klimatycznych [3].

W latach 1991-2002 zmiany defoliacji lasów były niewielkie mimo nieznacznego wzrostu jej poziomu. Lasy na terenie powiatu ełckiego charakteryzowały się dobrym stanem, a przyczyny nieznacznego corocznego wzrostu defoliacji doszukiwano się w źródłach antropogenicznych, emisji zanieczyszczeń ze źródeł komunalnych i rozwijającej się turystyce. Już w 2009 roku oszacowano, że defoliacja w lasach Nadleśnictwa Ełk wynosi około 18% [10].

Jednym z najniebezpieczniejszych czynników antropogenicznych są pożary lasów. Na terenie powiatu ełckiego rzadko powstają pożary samoistnie a najczęściej ich przyczyną są działania człowieka. Szacuje się, że w latach 2003-2012 pożary w większości spowodowane podpaleniami objęły około 22,03 ha lasów [3,10,13].

## Podsumowanie

1. Na podstawie wyników badań w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska stan wód powierzchniowych i podziemnych na terenie powiatu ełckiego na przestrzeni analizowanych lat, ocenia się jako dobry. Ze względu na duże stężenie fosforu wody jeziora Ełk wymagają ciągłych działań w kierunku rekultywacji i odnowy jego zlewni.
2. Według ostatnich badań Państwowego Monitoringu Środowiska w powiecie ełckim obserwuje się przekroczenia dopuszczalnego poziomu pyłu PM10 oraz benzo(a)pirenu w powietrzu atmosferycznym. Głównym źródłem zanieczyszczenia powietrza jest emisja ze źródeł komunalnych i palenisk domowych.
3. Obserwuje się niebezpieczeństwo związane z emisją hałasu na obszarze powiatu ełckiego. Najbardziej intensywny ruch komunikacyjny, występuje w porze nocnej, co nie jest obojętne dla jego mieszkańców.
4. Gleby na terenie powiatu charakteryzują się niskim poziomem zakwaszenia, a także małą zawartością azotu i fosforu.
5. Stan lasów na terenie powiatu ocenia się jako dobry mimo nieznacznego wzrostu poziomu defoliacji na przestrzeni ostatnich lat.
6. Jakość środowiska przyrodniczego na terenie powiatu ełckiego należy uznać za dobrą co jest skutkiem istnienia stosunkowo małej ilości źródeł oddziaływania a także niezbyt dużej jego intensywności.

Badania zostały zrealizowane w ramach pracy nr S/WBiŚ/3/2014 i sfinansowane ze środków na naukę MNiSW



mgr Rafał Olchowski<sup>1)</sup>, mgr Marzena Dąbrowska  
Uniwersytet Marii Curie – Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii  
Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej  
<sup>1)</sup>rafal.olchowski@gmail.com

## **MONITORING PLATYNY I JEJ ZWIĄZKÓW W ŚRODOWISKU METODĄ ABSORPCYJNEJ SPEKTROMETRII ATOMOWEJ**

Monitoring of platinum and its chemical compounds  
in the environment by atomic absorption  
spectrometry

**Słowa kluczowe:** związki platyny, mobilność, biodostępność, absorpcja atomowa, wzbogacanie

**Keywords:** platinum compounds, mobility, bioavailability, atomic absorption, enrichment

### **Streszczenie:**

W niniejszej pracy przedstawiono historię odkrycia Pt, naturalne i antropogeniczne źródła platyny i jej związków w środowisku, ich mobilność, biodostępność i właściwości fizykochemiczne. Ponadto omówiono związki kompleksowe platyny stosowane w terapii antynowotworowej oraz metodę oznaczania platyny i jej związków z wykorzystaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

## Historia odkrycia platyny

Platyna razem z palladem, rodem, rutenem, osmem i irydem tworzy wspólną grupę nazywaną platynowcami. Ponadto stanowi najwcześniej poznany metal z tej grupy. Śladowe ilości platyny zostały znalezione między innymi w złotej biżuterii pochodzącej z XII wieku p. n. e. z Afryki. Natomiast pierwsza europejska wzmianka na temat platyny pochodzi z 1557 roku. Ówczesny włoski humanista Juliusz Cezar Scaliger opisał ją jako metal niemożliwy do stopienia znaleziony w kopalniach Ameryki Środkowej, w pobliżu Panamy. Z kolei w 1748 roku Don Antonio de Ulloa użył w swoim dzienniku wyprawy do Peru wyrazu *platina*, który oznaczał metal, utrudniający wydobycie złota na terenie dzisiejszej Kolumbii. W tamtym okresie platyna cieszyła się złą sławą, o czym świadczy jej ówczesna nazwa *platina*, oznaczająca sreberko (liche srebro). Poza tym była w tamtym okresie wykorzystywana przez oszustów fałszujących monety. Z tego też powodu rząd hiszpański zakazał wydobycia platyny [1].

Badania naukowe nad nowym pierwiastkiem zostały zapoczątkowane w 1741 roku przez Charles'a Wood'a. Stwierdził on, że owy metal nie jest ani złotem, ani srebrem. Natomiast dziesięć lat później szwedzki naukowiec Henrik Theophilus Scheffer stopił platynę w niskiej temperaturze, stosując dodatek arsenu. Zaliczył on platynę do grupy metali szlachetnych. Od tamtego momentu rozpoczęły się intensywne badania jej właściwości, które wykazały dużą odporność platyny na działanie wysokiej temperatury, agresywnych chemikaliów i dobrą rozpuszczalność w wodzie królewskiej [1].

Przełom nastąpił w 1759 roku, kiedy król Hiszpanii Karol III ufundował laboratorium w celu badania metalurgii platyny. W 1795 roku we Francji utworzono system metryczny miar i wag. Uznając platynę za najtrwalszy metal, sporządzono z niej wzorzec masy o wadze 1 kilograma, który do dziś jest przechowywany w Międzynarodowym Biurze Miar i Wag w Sèvres pod Paryżem [1].

W 1813 roku odkryto złoża platyny na Uralu i Syberii w Rosji. Zaczęto bić monety z platyny, lecz nie trwało to długo i metal ten stracił na popularności. Wartość platyny doceniono dopiero w XX wieku, gdy Wilhelm Ostwald opatentował metodę katalitycznego (na siatce platynowej) utlenienia amoniaku do kwasu azotowego [1].

Kolejne lata badań platyny pozwoliły na poznanie jej charakterystycznych właściwości, takich jak wysoka odporność na działanie czynników chemicznych w szerokim zakresie temperatur, niski współczynnik rozszerzalności cieplnej, stabilne właściwości termoelektryczne, wysoka odporność mechaniczna i znakomite właściwości katalityczne [1].

## Źródła platyny w przyrodzie

Platynowce wykazują niskie rozpowszechnienie w skorupie ziemskiej ( $10^{-6}$  % jej zawartości). Bogate złoża Pt zawierają 8mg/kg tego metalu. Platyna obecna jest w pokładach rud niklu, chromu, miedzi oraz markasytu ( $\text{FeS}_2$ ). Światowe zasoby tego pierwiastka szacuje się na około 31 000 ton. Najważniejsze złoża platyny znajdują się w Republice Południowej Afryki (60% globalnych zasobów), Kanadzie, Rosji (Ural), Stanach Zjednoczonych (Alaska), Chinach i w Kolumbii (El Chôco). W Polsce platyna jest wydobywana z dolnośląskich rud miedzi, gdzie jej zawartość dochodzi do 1g/tonę. Do najbardziej znanych rodzimych stopów platyny należą: platynoiryd (20 – 50 % Pt), ferroplatyna (60 – 90 % Pt) oraz osmoiryd (<3 % Pt). Ważniejsze minerały zawierające Pt zestawiono w Tab. 1. Pokłady platynowców są także obecne na dnie mórz i oceanów [1,2].

**Tabela 1.** Ważniejsze minerały zawierające Pt oraz ich skład chemiczny

Nazwa	Wzór chemiczny	Skład pierwiastkowy [%]
Bragit	(Pt, Pd, Ni)S	Pt: 59,1; Pd: 18 – 20,9; Ni: 2,8 – 4,7; S: 16,8 – 19,0
Kuperyt	(Pt, Pd)S	Pt: 80,2 – 82,5; Pd: 0 – 4,3; S: 14,3 – 17,5
Sperrylit	$\text{PtAs}_2$	Pt: 23,8 – 63,0; As: 30,7 – 41,9
Gewersyt	$\text{PtSb}_2$	Pt: 45,0; Sb: 51,5
Niglit	$\text{PtSn}$	Pt: 58,5 – 63,3; Sn: 38,0 – 42,0

**Źródło:** Rao C.R.M., Reddi G.S., Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination, Trends in Analytical Chemistry 2000, 19, s. 565 - 586

Platyna wykazuje wyjątkowe właściwości fizykochemiczne: wysoką temperaturę topnienia i wrzenia, ciągliwość, dużą odporność chemiczną, dobre właściwości katalityczne i równie dobre przewodnictwo elektryczne. Te cechy platyny sprawiają, że znajduje ona szerokie zastosowania w przemyśle chemicznym, samochodowym (katalizatory samochodowe), elektronicznym i elektrycznym, petrochemicznym (produkcja wysokooktanowej benzyny, katalityczny kraking), hutnictwie szkła, jubilerstwie, medycynie i stomatologii. Platynę stosuje się także jako katalizator w różnych procesach przemysłowych, takich jak utlenianie amoniaku, produkcja kwasu siarkowego, czy uwodornianie związków organicznych. Coraz częściej stosuje się recykling metali szlachetnych w celu ich ponownego wykorzystania [1,3].

Głównym antropogenicznym źródłem emisji związków platyny do środowiska naturalnego są katalizatory samochodowe, w których nanocząstki metalicznej platyny są osadzone na nośniku ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Podczas jazdy samochodem cząstki nośnika z platyną są porywane przez gazy spalinowe, a następnie opadają na powierzchnię dróg i pobliskich gleb. Zawartość Pt w gazach spalinowych zależy od rodzaju silnika, stopnia zużycia katalizatora, prędkości samochodu oraz temperatury spalin.

W przypadku samochodów wyposażonych w silniki benzynowe emisja związków platyny w gazach spalinowych wynosi 6 – 102 ng/km. Z kolei samochody wyposażone w silniki Diesla emitują te związki na poziomie 110 – 812 ng/km [1].

Część wyemitowanych cząstek nośnika z osadzoną na nich platyną jest przenoszona przez wiatr, tworząc aerozole atmosferyczne. Natomiast opady atmosferyczne powodują przedostawanie się związków platyny z powierzchni dróg i gleb do wód naturalnych, a stamtąd do osadów dennych rzek i jezior. Kolejnym źródłem związków platyny są ścieki szpitalne, które zawierają 0,1 – 145 µg/L tego pierwiastka, w postaci toksycznych związków wykazujących działanie antynowotworowe (cis – platyna i jej pochodne). Do źródeł związków platyny należą także popioły ze spalarni odpadów oraz emisja przez zakłady przetwarzające platynę [1].

## Mobilność platyny w środowisku i jej biodostępność

Spaliny samochodowe pojazdów wyposażonych w katalizatory zawierają platynę głównie w postaci metalicznej. Natomiast większa ilość rozpuszczalnej rakcji tego pierwiastka znajduje się w aerozolach atmosferycznych. Pył tunelowy zawiera mobilną frakcję platyny, która stanowi 40% całkowitej zawartości tego metalu. Z kolei w osadach ściekowych nie stwierdzono obecności mobilnych form platyny [1].

Związki platyny po przedostaniu się do środowiska naturalnego ulegają przemianom w rozpuszczalne formy. Ich mobilność w glebie mogą zwiększać obecne w niej siderofory, czyli organiczne ligandy wykazujące duże powinowactwo do żelaza, które są wytwarzane przez rośliny, grzyby i bakterie w celu zwiększenia biodostępności tego metalu. Siderofory wykazują duże powinowactwo także względem metalicznej platyny i  $PtO_2$  [4].

Mobilność związków platyny w wodach naturalnych uzależniona jest od wartości pH, potencjału redoks, a także zawartości  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $HS^-$  i amoniaku. Wody powierzchniowe ze względu na warunki utleniające zawierają związki platyny głównie w formie hydroksokompleksów. Z kolei połączenia platyny z jonami siarczkowymi i wodorosiarczkowymi tworzą się w warunkach redukujących, a kompleksy amoniakalne powstają w warunkach utleniających przy obojętnym i zasadowym pH. W środowisku kwaśnym, w warunkach utleniających i przy dużych stężeniach jonów chlorkowych związki platyny występują w postaci kompleksów chlorkowych. Wody morskie o pH około 8,2 i odpowiednim zasoleniu zawierają przede wszystkim chlorkową formę Pt(II):  $PtCl_4^{2-}$ . Przy niższym zasoleniu przeważa forma  $PtCl_3(OH)^{2-}$ . W obecności jonów wodorowęglanowych może powstawać  $PtCl_3CO_3^{3-}$ . Wody morskie zawierają także rozpuszczalne formy Pt(IV):  $PtCl_6^{2-}$  i  $PtCl_5(OH)^{2-}$ . W wodach rzecznych platyna występuje w postaci  $Pt(OH)_5(H_2O)^-$  i kompleksów z naturalną materią organiczną (substancjami humusowymi). Nieor-

ganiczne kompleksy platyny z większą efektywnością ulegają procesowi adsorpcji na cząstkach osadów niż organiczne kompleksy tego metalu [5-7].

Związki platyny w warunkach środowiskowych ulegają przemianom w biodostępne formy, które mogą być pobierane przez organizmy żywe. Różne formy związków platyny przedostają się do organizmów żywych drogą pokarmową i oddechową. Ten pierwiastek akumuluje się przede wszystkim w nerkach, wątrobie i włosach. Chlorkowe kompleksy platyny są silnymi alergenami, wywołującymi astmę, zapalenie spojówek i skóry. Należy wspomnieć, że nieorganiczne sole Pt(IV) są bardziej toksyczne niż sole Pt(II). Toksyczne działanie nieorganicznych soli platyny polega na indukowaniu nadmiernej produkcji reaktywnych form tlenu. Ponadto wykazano, że negatywny wpływ na ludzkie komórki wywierają cząstki metalicznej platyny o rozmiarach 0,25 – 0,5  $\mu\text{m}$ . Poza tym zaobserwowano genotoksyczne działanie związków tego pierwiastka. Ze względu na wzrost zawartości Pt i jej związków w otoczeniu człowieka, ich dobrą biodostępność, a także działanie alergizujące i toksyczne koniecznością staje się monitoring zawartości platyny i jej związków w próbkach środowiskowych [1].

## Właściwości fizykochemiczne platyny

Platyna jest metalem szlachetnym charakteryzującym się dużą odpornością chemiczną, która wynika z wysokiej wartości potencjału jonizacji. To miękki, szarobiały metal wykazujący wysoką temperaturę topnienia (1772°C). Ponadto Pt posiada zdolność do pochłaniania gazów, takich jak wodór i tlen. W temperaturze ciemnego żaru platyna utlenia się do lotnych tlenków: PtO<sub>2</sub> i PtO<sub>3</sub>. Silnie rozdrobniona platyna cechuje się dobrymi właściwościami katalitycznymi. Pt ogrzana do wysokiej temperatury reaguje z fluorem, chlorem, siarką, fosforem, krzemem, arsenem, ołowiem, rtęcią i węglem. Niezapełniona podpowłoka d tego pierwiastka przyczynia się do tworzenia anionowych i kationowych związków kompleksowych o różnych liczbach koordynacyjnych i strukturze geometrycznej. W skład tych związków mogą wchodzić fluorowce, CN<sup>-</sup>, NO, NH<sub>3</sub>, OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Platyna tworzy także liczną grupę związków metaloorganicznych [1].

**Tabela 2.** Wybrane właściwości fizykochemiczne platyny

Liczba atomowa	Masa atomowa [u]	Konfiguracja elektronowa	Stopień utlenienia	Temperatura topnienia [°C]	Temperatura wrzenia [°C]
78	195,08	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>	II, IV	1772	3827

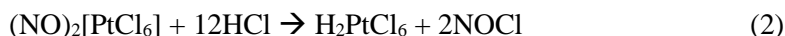
**Źródło:** Bielański A., Podstawy chemii nieorganicznej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2011

Metaliczna platyna roztwarza się jedynie w wodzie królewskiej (mieszanka stężonych HCl i HNO<sub>3</sub> w stosunku objętościowym 3:1), tworząc kompleksy nitro-



zylowe  $(\text{NO})_2(\text{PtCl}_6)$ . Można ją przeprowadzić w rozpuszczalne formy w wyniku stapiania z alkaliami w obecności czynników utleniających. Z kolei reakcja chlorowania prowadzona w wysokiej temperaturze z NaCl prowadzi do otrzymania rozpuszczalnych chlorków platyny [1,8].

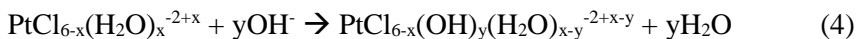
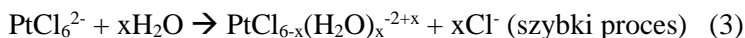
Najtrwalsze związki chemiczne platyny występują na II i IV stopniu utlenienia. Najistotniejszym związkiem platyny, w którym występuje ona na IV stopniu utlenienia, jest kwas heksachloroplatynowy (IV)  $(\text{H}_2\text{PtCl}_6)$ . Kwas ten powstaje na skutek roztworzenia metalu w stężonym kwasie solnym nasyconym chlorem lub po roztworzeniu metalicznej Pt w wodzie królewskiej i kilkukrotnym odparowaniu  $\text{zHCl}$  (rozkład związków nitrozylowych) [3,8]:

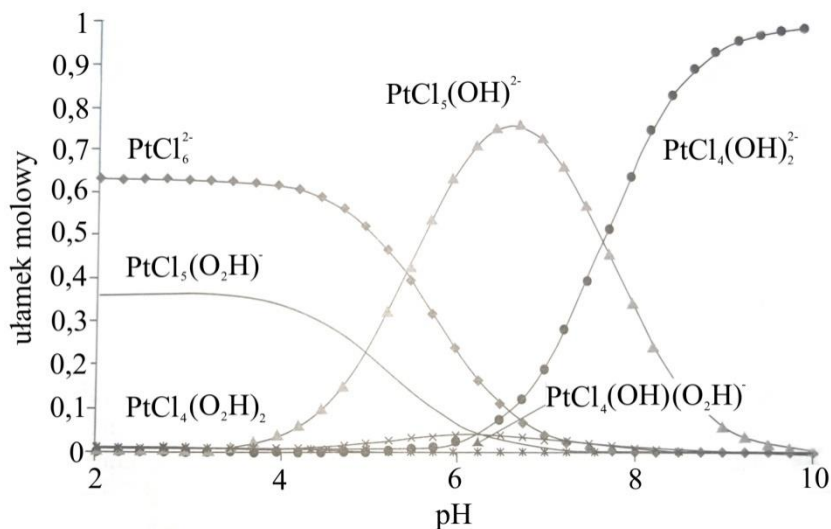
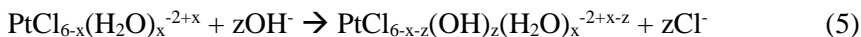


Kwas heksachloroplatynowy (IV) podczas prażenia rozkłada się i tworzy gąbkę platynową (szary proszek o dużej powierzchni). Natomiast ogrzewając ten kwas w temperaturze  $300^\circ\text{C}$  w atmosferze chloru, można uzyskać  $\text{PtCl}_4$ , który jest łatwo rozpuszczalny w wodzie. Poddając kwas heksachloroplatynowy (IV) działaniu silnej zasady uzyskuje się biały osad  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ , a w reakcji  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  z solami amonowymi powstaje osad  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  o żółtym zabarwieniu. Z kolei przepuszczanie  $\text{H}_2\text{S}$  przez wrzący roztwór kwasu heksachloroplatynowego (IV) skutkuje wytrąceniem czarnego osadu  $\text{PtS}_2$ , rozpuszczalnego w wodzie królewskiej. Stosując dodatek mrówczanu sodu do tego kwasu możliwe jest wytrącenie metalicznej Pt. Poza tym redukując  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  uzyskuje się  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  [8].

Jony platyny posiadają zdolność do tworzenia w środowisku kwasowym trwałych kationowych połączeń z tiomocznikiem, co jest często wykorzystywane w celu wydzielenia tego pierwiastka ze stałych sorbentów. Platyna charakteryzuje się dodatnim, wysokim potencjałem standardowym. Poza tym redukcja Pt(IV) do Pt(II) przebiega dosyć wolno, ze względu na konieczność zmiany geometrii układu (zmiana liczby koordynacyjnej jonu centralnego z 6 do 4) [1].

Z analitycznego punktu widzenia najważniejsze są chlorkowe kompleksy platyny. W roztworze wodnym Pt(IV) tworzy kompleksy o liczbie koordynacyjnej 6, co wiąże się z oktaedrycznym rozmieszczeniem ligandów. Natomiast Pt(II) tworzy związki o liczbie koordynacyjnej 4. Wszystkie chlorkowe kompleksy platyny łatwo ulegają procesowi hydrolizy, tworząc ogromną liczbę skomplikowanych form chemicznych [3]:





**Ry. 1.** Udział poszczególnych form Pt (IV) w zależności od pH roztworu

**Źródło:** Reedijk J., Metal-Ligand Exchange Kinetics in Platinum Ruthenium Complexes, Platinum Metals Review 2008, 52, s. 2 – 11

W roztworach o  $\text{pH} < 4$  dominują  $\text{PtCl}_6^{2-}$  oraz  $\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ , a w  $\text{pH} > 8$  główną formą platyny jest  $\text{PtCl}_4(\text{OH})_2^{2-}$ . Trwałość chemicznych form platyny jest uzależniona od kwasowości roztworu, obecności jonów chlorkowych i stężenia jonów metalu, a także stopnia utlenienia platyny – Pt (II) szybciej ulega hydrolizie niż Pt (IV). Duża liczba występujących związków kompleksowych, ich labilny charakter podczas wymiany ligandów na cząsteczki wody, zachodzące reakcje hydrolizy, a także zdolność do zmiany stopnia utlenienia platyny powodują, że wydzielenie i oznaczenie tego metalu sprawia wiele trudności [1].

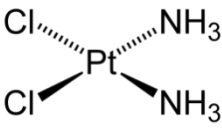
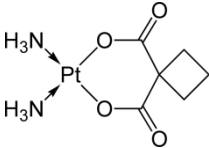
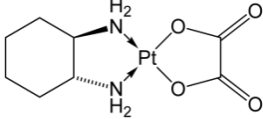
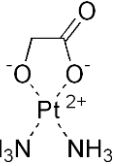
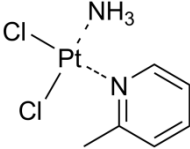
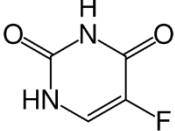
## Zastosowanie związków chemicznych platyny w terapii antynowotworowej

Co roku na całym świecie u ponad 10 milionów ludzi stwierdza się różnego rodzaju nowotwory. Do obecnych metod leczenia pacjentów zalicza się operacje chirurgiczne, chemioterapię i radioterapię. Interwencja chirurgiczna nie zawsze jest możliwa. Z kolei chemioterapia bywa w wielu przypadkach efektywna, szczególnie wówczas, gdy lek dociera bezpośrednio do komórki nowotworowej. Mimo to ten rodzaj leczenia ciągle posiada wady związane z wysokim stopniem uśmiercania

zdrowych komórek i towarzyszącą temu toksycznością, co jest przyczyną poszukiwania mniej inwazyjnych i bardziej specyficznych wobec komórek nowotworowych terapii [9].

W chemioterapii często wykorzystuje się związki kompleksowe platyny (Tab.3). Najwcześniej poznanym i stosowanym aż do chwili obecnej lekiem antynowotworowym opartym na platynie jest cisplatyna (cis – diaminadichloroplatyna (II)). Cisplatyna została po raz pierwszy opisana w 1845 roku przez Michelego Peyronego (chlorek Peyronego), a jej właściwości cytostatyczne odkryto dopiero w 1965 roku. Wówczas potwierdzono jej antyproliferacyjne działanie (hamowanie podziałów mitotycznych komórek). Wdrożono ją jako lek w roku 1978 [1].

**Tabela 3.** Kompleksy Pt wykorzystywane w terapii antynowotworowej i fluorouracyl

		
<b>Cisplatyna</b>	<b>Karboplatyna</b>	<b>Oksaliplatyna</b>
		
<b>Nedaplatyna</b>	<b>Pikoplatyna</b>	<b>5 – fluorouracyl</b>

**Źródło:** Godlewska-Żytkiewicz B.(red.), Pyrzyńska K.(red.), Platynowce. Zastosowanie i metody oznaczania., Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2012

Cisplatyna to nieorganiczny kompleks, w którym jednakowe ligandy są położone obok siebie. W terapii antynowotworowej jest podawana głównie dożylnie. Do 90% tego kompleksu wiąże się z białkami osocza krwi, a pozostała jego część wydalana jest z moczem lub akumuluje się w wątrobie, nerkach i macicy. Ze względu na znaczną zawartość chlorków we krwi ligandy chlorkowe nie ulegają tam dysocjacji [1]. Cisplatyna przechodzi do wnętrza komórek nowotworowych w wyniku dyfuzji pasywnej lub z udziałem białek transportujących. W komórce cisplatyna ulega hydrolizie, wymieniając ligandy chlorkowe na cząsteczki wody. Powstają wówczas bardzo aktywne, dodatnio naładowane formy cisplatyny, które wiążą się z DNA (ang. *deoxyribonucleic acid*, kwas deoksyrybonukleinowy). Powstają addukty cisplatyna – DNA charakteryzujące się różnego typu wiązaniami krzyżowymi:

- wewnątrzniowe typu 1,2 GpG (z sąsiadującymi ze sobą guaninami, najliczniejsze),

- wewnątrzniowe typu 1,2 ApG (z sąsiadującymi ze sobą adeniną i guaniną),
- wewnątrzniowe typu 1,3 GpNpG (z dwoma niesąsiadującymi ze sobą guaninami),
- międzyciowe typu 1,2 GG [1].

Po utworzeniu wiązania koordynacyjnego następuje deformacja podwójnej helisy DNA, a czasem jej rozplecenie i skrócenie długości nawet o połowę. Skutkiem tego działania są zaburzenia funkcjonowania DNA (replikacji i transkrypcji), prowadzące do śmierci komórki (cytotoksyczność cisplatyny) [1].

Cisplatyna oddziałuje także z innymi składnikami komórki, takimi jak RNA (ang. *ribonucleic acid*, kwas rybonukleinowy) i białka posiadające grupy tiolowe. Oddziaływanie cisplatyny z grupami tiolowymi biocząsteczek jest jednym z mechanizmów lekooporności, która może się objawiać także zmniejszonym wchłanianiem leku przez komórki i udoskonaloną naprawą uszkodzonego DNA [1].

Toksyczność platyny i jej związków uzależniona jest od stopnia utlenienia i formy występowania pierwiastka w organizmie żywym. Najmniejszą toksyczność wykazuje metaliczna Pt i jej nierozpuszczalne związki. Natomiast wszystkie kompleksy Pt posiadają silne właściwości toksyczne. Związki platyny należą do silnych alergenów, powodujących podrażnienie błon śluzowych i skóry, astmę oskrzelową, anemię, zaburzenia funkcji wątroby i uszkodzenie nerek [1].

Cisplatyna ulega w wątrobie nieenzymatycznej przemianie do kilku metabolitów. Ponadto w bardzo małym stopniu przenika przez barierę krew – mózg. Cisplatyna związana z białkiem nie wykazuje działania przeciwnowotworowego. Ten kompleks platyny charakteryzuje się wielonarządowym toksycznym działaniem wobec układu nerwowego, przewodu pokarmowego, nerek, słuchu i układu krwiotwórczego. Toksyczne efekty cisplatyny są spowodowane brakiem rozróżniania komórek nowotworowych od zdrowych [1].

W celu zmniejszenia niekorzystnego oddziaływania cisplatyny i innych leków przeciwnowotworowych na zdrowe tkanki poszukuje się substancji ochronnych (cytoprotekcyjnych). Wyróżnia się chemoprotektory, które działają wybiórczo na zdrowe komórki, chroniąc je przed uszkodzeniem bez zmniejszania skuteczności cytostatyku oraz chemokorektory, wspomagające spontaniczną odnowę po ekspozycji tkanek zdrowych na chemioterapię [1].

Oprócz cisplatyny istnieje szereg innych kompleksów platyny, zarówno oficjalnie stosowanych leków, jak i takich, które jeszcze przechodzą testy kliniczne. Poszukuje się takich związków platyny, które wykazywałyby mniejszą toksyczność i jednocześnie silniejsze specyficzne działanie na komórki nowotworowe [1].

Jednym z takich leków jest karboplatyna. Cząsteczkę karboplatyny można otrzymać przez zastąpienie ligandów chlorkowych cisplatyny ligandem 1,1 – cyklobutanodikarboksylovym. Związek ten jest mniej reaktywny od cisplatyny, ale tworzy identyczne addukty z DNA i wykorzystuje się go do leczenia tych samych rodzajów nowotworów [1].

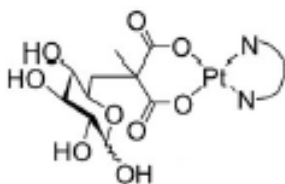
Jeżeli ligandy aminowe cisplatyny zostaną zastąpione ligandem (1R,2R) – cykloheksano – 1,2 – diaminowym (R,R – dach) to uzyska się strukturę oksaliplatyny. Wprowadzono ją do chemioterapii w 1996 r. Jej cechą charakterystyczną jest to, że tworzy inne połączenia z DNA niż cisplatyna oraz przełamuje lekooporność. Hydrofobowy ligand tego kompleksu wpasowuje się w główny rowek podwójnej helisy DNA, co zapobiega wiązaniu z białkami naprawczymi. Oksaliplatyna jest często stosowana w połączeniu z 5 – fluorouracylem [1].

Kolejnym kompleksem platyny posiadającym działanie chemoterapeutyczne jest nedaplatyna, która wykazuje dziesięciokrotnie lepszą rozpuszczalność w wodzie od cisplatyny i znacznie niższą neurotoksyczność. Od 1995 roku nedaplatyna jest stosowana w leczeniu nowotworów płuc, przełyku oraz głowy i szyi [1].

Natomiast pikoplatyna powoduje mniejsze efekty uboczne dotyczące wiązania platyny do obecnych w organizmie tioli. Ponadto wykazuje aktywność względem nowotworów opornych na działanie cisplatyny, karboplatyny i oksaliplatyny [1].

Obecnie jedną ze strategii opracowywania leków antynowotworowych opartych na platynie jest wykorzystanie efektu Warburga. Polega on na tym, że komórki nowotworowe znacznie zwiększają pobór glukozy, co jest spowodowane mitochondrialnymi zmianami metabolicznymi. Dowodem na istnienie tego efektu jest obecność w komórkach nowotworowych transportera glukozy GLUT1 na znacznym poziomie. Leki wykorzystujące efekt Warburga to koniugaty glukozy – platynowe (kompleksy zawierające nośnik leku, z którym jest on połączony poprzez wiązanie

kowalencyjne) (Rys. 51). Ta strategia pozwala na zwiększenie specyficzności działania leku. Koniugaty glukozy – platynowe akumulują się głównie w komórkach nowotworowych i jednocześnie wykazują ograniczoną wchłaniania i niską toksyczność wobec zdrowych komórek [10].



**Rys. 2.** Przykładowy koniugat glukozy – platynowy

**Źródło:** Patra M. i in., A Potent Glucose-Platinum Conjugate Exploits Glucose Transporters and Preferentially Accumulates in Cancer Cells, *Angewandte Chemie – International Edition* 2016,55(7),s.2550–25

Kolejną strategią destrukcji nowotworów jest wykorzystanie chemoterapeutyków aktywowanych światłem o danej długości fali. Metoda ta jest oparta na związkach, które są toksyczne tylko dla komórek wystawionych na działanie specyficznej

długości fali światła. Pozwala to na znaczną redukcję toksyczności wobec zdrowych tkanek. Podczas naświetlania takiego związku dochodzi do jego wzbudzenia. Następnie energia wzbudzenia jest przekazywana biocząsteczkom lub wykorzystywana na rozpad leku na aktywne formy tlenu, które niszczą komórkę, prowadząc do jej śmierci [9].

## Oznaczanie śladowych ilości Pt metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej

Rosnąca zawartość platyny i jej związków w próbkach środowiskowych, biodostępność i działanie alergizujące jej związków powodują, że ciągłe oznaczanie zawartości tego pierwiastka jest konieczne. Zawartość platyny w próbkach rzeczywistych jest bardzo niska (rzędu ng/g). Ponadto platynie często towarzyszy skomplikowana matryca. Dlatego ważny jest odpowiedni dobór metody analitycznej, który powinien uwzględniać cele badań, poziom zawartości badanego pierwiastka w próbce, rodzaj matrycy próbki oraz koszty i czas analizy [1].

Absorpcyjna spektroskopia atomowa (AAS, ang. Atomic Absorption Spectroscopy) jest powszechnie stosowana do oznaczania Pt w różnego rodzaju próbkach. Płomieniowa absorpcyjna spektroskopia atomowa charakteryzuje się niską czułością w stosunku do Pt - oznaczanie próbek o zawartości platyny rzędu mg/g. W tej technice uzyskuje się sygnał stały w czasie. Z kolei absorpcyjna spektroskopia atomowa z atomizacją elektrotermiczną pozwala na oznaczanie tego pierwiastka na poziomie śladowym, ze względu na wysoką czułość tej techniki, a uzyskiwany sygnał występuje w postaci pików. Szerokość zakresu liniowości AAS wynosi 2 – 3 rzędów wielkości [1].

W AAS również występują różnego rodzaju interferencje: zarówno spektralne, jak i niespektralne. Interferencje spektralne są spowodowane nakładaniem się pasm absorpcyjnych różnych pierwiastków obecnych w próbce, a także absorpcją niespecyficzną (molekularną) w obszarze linii rezonansowej oznaczanego pierwiastka (główne źródło tła). Tło można skompensować lub wyeliminować stosując odpowiednią jego korekcję: za pomocą lampy deuterowej, stosując efekt Zeemana lub metodę Smitha – Hieftje [1].

Interferencje niespektralne (fizyczne i chemiczne) związane są z występowaniem pewnych zjawisk fizykochemicznych, skutkujących zaburzeniem procesu atomizacji. W przypadku analizy platyny występuje niekorzystny wpływ matrycy próbki, związany z niepełnym jej odparowaniem (Pt: trudno lotna) i niską efektywnością atomizacji (zbyt niska temperatura atomizacji; optymalna wynosi ok. 1800°C w przypadku atomizacji elektrotermicznej). Ponadto wzrost temperatury sprzyja wnikanii platyny do głębszych warstw grafitu pirolitycznego, z którego

składa się piec elektrotermiczny, i tworzenie interkalacyjnych połączeń, co jest przyczyną obniżenia sygnału analitycznego w etapie atomizacji oraz występowania „efektu pamięci” [1].

Interferencje niespektralne mogą być z powodzeniem eliminowane poprzez: dobór odpowiedniego programu czasowo – temperaturowego (atomizacja elektrotermiczna), w tym temperatur spopielania i atomizacji oraz powolnego narostu do temperatury atomizacji; odpowiedni skład płomienia (atomizacja płomieniowa); właściwy wybór rodzaju kuwety grafitowej, sposobu wprowadzania próbki oraz ewentualną modyfikację powierzchni kuwety grafitowej (w przypadku Pt niemożliwa ze względu na jej charakterystyczne właściwości). W przypadku atomizacji elektrotermicznej warunki optymalnego pomiaru są nazywane warunkami STPF (ang. Stabilized Temperature Platform Furnace), które obejmują: stosowanie platformy Lwowa, szybko działającej elektroniki, modyfikatorów matrycy, zeemanowskiej korekcji tła, argonu jako gazu nośnego i zatrzymanie jego przepływu w trakcie atomizacji, szybkie nagrzewanie kuwety grafitowej oraz pomiar absorbancji integralnej [1].

W technice AAS z atomizacją w płomieniu w celu eliminacji interferencji można zastosować rozpuszczalniki organiczne, które powodują wzrost temperatury płomienia oraz pozwalają na uzyskanie aerozolu o małych średnicach kropeł. Ponadto w celu usunięcia interferencji stosuje się etap rozdziału analitów od matrycy, a wprowadzenie dodatkowego etapu wzbogacania do procedury analitycznej pozwala na wzrost czułości analizy [1].

Wzbogacanie platyny niesie ze sobą pewne trudności, wynikające z ogromnej liczby form występowania tego pierwiastka, które różnią się aktywnością i są skłonne do hydrolizy. W celu wzbogacania (zateżniania) analitu stosuje się: metody strąceniowe (wytrącanie trudno rozpuszczalnych soli, reakcje hydrolizy lub redukcja do stanu metalicznego), współstrąceniowe (zastosowanie nośników), elektrolityczne wydzielanie (wykorzystanie zdolności analitu do utlenienia lub redukcji na elektrodzie) oraz metody ekstrakcyjne. Wśród metod ekstrakcyjnych najczęściej stosuje się adsorpcję na stałym nośniku, która charakteryzuje się dużą szybkością, niewielkim zużyciem odczynników, niskimi kosztami oraz prostotą automatyzacji [1].

## Literatura

- [1] Godlewska-Żyłkiewicz B.(red.), Pyrzyńska K.(red.), *Platynowce. Zastosowanie i metody oznaczania.*, Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2012
- [2] Hornik S., *Zmiany w zastosowaniu i metodach badania wyrobów z metali szlachetnych*, Zeszyty Naukowe AE Kraków 2006, 718, s. 65 – 76
- [3] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002
- [4] Dahlheimer S.R., Neal C.R., Fein J.B., *Potential mobilization of platinum-group elements by siderophores in surface environments*, Environmental Science and Technology 2007, 41, s. 870 – 875
- [5] Colombo C., Oates C.J., Monhemius A.J., Plant J.A., *Complexation of platinum, palladium and rhodium with inorganic ligands in the environment*, Geochemistry: Exploration, Environmental, Analysis 2008, 8, s. 91–101
- [6] Cosden J.M., Byrne R.H., *Comparative geochemistries of Pd<sup>II</sup> and Pt<sup>II</sup>: Formation of mixed hydroxychloro- and chlorocarbonato-complexes in seawater*, Geochimica et Cosmochimica Acta 2003, 67, s. 1331–1338
- [7] Cobelo-Garcia A., Turner A., Millward G.E., *Fractionation and reactivity of platinum group elements during estuarine mixing*, The McGraw-Hill Companies Inc. 2003
- [8] Patnaik P., *Handbook of inorganic chemicals*, Warsztaty Menedżerskie, Wydawnictwo Poltex, Warszawa 2008
- [9] Doherty R.E. i in., *Photodynamic killing of cancer cells by a Platinum(II) complex with cyclometallating ligand*, Scientific Reports 2016,6, s. 1 – 9
- [10] Patra M. i in., *A Potent Glucose-Platinum Conjugate Exploits Glucose Transporters and Preferentially Accumulates in Cancer Cells*, Angewandte Chemie – International Edition 2016, 55 (7), s. 2550 – 2554



mgr Marzena Dąbrowska<sup>1)</sup>, mgr Rafał Olchowski  
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie  
Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej  
<sup>1)</sup>m.dabrowska0608@gmail.com

## **WZRATAJĄCA ZAWARTOŚĆ PLATYNOWCÓW W ŚRODOWISKU I WYNIKAJĄCE Z TEGO ZAGROŻENIA**

### **Increasing content of platinum group elements in the environment and threats resulting from it**

**Słowa kluczowe:** platynowce, katalizatory samochodowe, platyna, pallad  
**Keywords:** platinum group elements, catalytic converters, platinum, palladium

#### **Streszczenie:**

Praca przedstawia problem wzrostu zawartości platynowców w środowisku, w ciągu ostatnich lat. Ze względu na swoje cenne właściwości pierwiastki te wykorzystywane są w wielu dziedzinach przemysłu, a platyna, pallad oraz rod znajdują zastosowanie przede wszystkim w produkcji katalizatorów samochodowych. Na skutek tak szerokiej gamy zastosowań platynowce przedostają się do środowiska naturalnego, zwiększając swoją zawartość w glebach, wodach i powietrzu. W postaci metalicznej są one obojętne dla organizmów żywych, jednak pod wpływem czynników środowiskowych mogą przechodzić w kompleksy o dużej biodostępności i toksyczności, a dodatkowo mogą ulegać akumulacji w tkankach roślinnych i zwierzęcych. W pracy omówione zostały właściwości oraz zastosowanie platynowców, a także możliwości ich przekształcania w środowisku w różnego rodzaju związki oraz wpływ poszczególnych czynników środowiskowych na te przemiany.

Poruszono także problem negatywnego wpływu platynowców na środowisko i organizmy żywe.

## Wstęp

Wzrastająca działalność antropogeniczna bardzo często niekorzystnie wpływa na zdrowie człowieka i środowisko ze względu na emisję toksycznych związków. Zdecydowanie jedną z głównych gałęzi przemysłu, która wpływa znacząco na środowisko jest transport drogowy [1]. Do niedawna transport drogowy był w wysokim stopniu związany z emisją szkodliwych substancji, takich jak dwutlenek węgla, tlenki siarki i azotu, węglowodory, aldehydy i metale ciężkie. W ostatnich latach wprowadzono jednak obowiązek instalowania katalizatorów w pojazdach silnikowych i emisja zanieczyszczeń w krajach rozwiniętych znacząco spadła. Metale z grupy platynowców, znane jako PGE (ang. *platinum group elements*) stosowane są w katalizatorach samochodowych redukujących emisję zanieczyszczeń w systemach wydechowych. Problemem związanym ze stosowaniem katalizatorów samochodowych jest przedostawanie się platynowców do środowiska na przykład na skutek mechanicznych lub termicznych naprężeń oraz zużywania się katalizatorów. Wzrastająca zawartość platynowców w środowisku wiąże się także z ich zastosowaniem w innych gałęziach przemysłu takich jak jubilerstwo lub medycyna (głównie terapia antynowotworowa)[2].

Obecność platynowców w środowisku została potwierdzona poprzez analizę przydrożnych gleb, pyłów oraz roślin, a także próbek pochodzących z innych miejsc narażonych na zanieczyszczenie tymi rzadkimi metalami. Wiele prac sugeruje także, że PGE mogą ulegać akumulacji w tkankach organizmów żywych i wpływać na nie w sposób niekorzystny. Z tego względu systematyczny monitoring zawartości platynowców w próbkach środowiskowych jest konieczny [3].

## Właściwości platynowców

Do grupy platynowców zaliczyć można Pt, Pd, Rh, Ru oraz Ir. Platyna, pallad i rod posiadają podobne fizyczne i chemiczne właściwości i z reguły występują razem w złożach. Metaliczna platyna jest srebrno-biała, błyszcząca i plastyczna, jej plastyczność jest większa niż złota, srebra czy też miedzi. Platyna nie ulega reakcji utleniania w temperaturze pokojowej, nie roztwarza się także w kwasie azotowym(V), a jedynie w gorącej wodzie królewskiej, tworząc kwas chloroplatynowy. Platyna jest odporna na wysokie temperatury oraz korozję. Platyna tworzy związki na +2 oraz +4 stopniu utlenienia [4].

Pallad jest srebrno-białym metalem, posiada najniższą temperaturę topnienia w porównaniu z innymi platynowcami. Po rozżarzeniu jest plastyczny, podczas gdy

na zimno jest bardzo twardy i wytrzymały. Pd ulega powolnemu roztwarzaniu w kwasie siarkowym(VI), azotowym(V) oraz chlorowodorowym. Po podgrzaniu do temperatury 800 °C reaguje z tlenem pokrywając się nalotem PdO. Najczęściej występuje na +2 stopniu utlenienia, nieco rzadziej na +4 [5].

Rod jest twardym, srebrnym i trwałym metalem. Rh w postaci metalicznej nawet po podgrzaniu nie ulega reakcji utleniania. Rod ulega roztworzeniu w wodzie królewskiej i kwasie azotowym(V). W związkach najczęściej występuje na +3 stopniu utlenienia, choć może przyjmować stopnie utlenienia od 0 do +6 [6].

## Zastosowanie platynowców

W ostatnim dziesięcioleciu zawartość PGE w próbkach środowiskowych, takich jak gleby, pył drogowy, wody powierzchniowe, osady oraz rośliny znacznie wzrosła. Głównym źródłem zanieczyszczenia środowiska platynowcami są katalizatory samochodowe, w których PGE stosowane są ze względu na swoje unikatowe właściwości katalityczne. Te wyjątkowe właściwości umożliwiły zastosowanie platynowców także jako katalizatorów w wielu procesach przemysłowych na przykład podczas utleniania amoniaku. Poza właściwościami katalitycznymi, PGE posiadają także inne cenne właściwości takie jak odporność na korozję, działanie wysokich temperatur, są wytrzymałe mechanicznie oraz plastyczne. Pozwoliło to na ich zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu takich jak przemysł szklarski, paliwowy, elektryczny, elektroniczny oraz jubilerstwo. Ponadto platynowce są stosowane także w medycynie podczas terapii antynowotworowych oraz w stomatologii do wytwarzania wypełnień dentystycznych. Tabele 1-3 przedstawiają zużycie platynowców w różnych dziedzinach przemysłu w latach 2007-2011 [7].

**Tabela 1.** Zużycie platyny w różnych gałęziach przemysłu w latach 2007-2011.

Przemysł	Zużycie platyny [kg]				
	2007	2008	2009	2010	2011
Katalizatory samochodowe	117,51	103,62	61,94	87,17	88,02
Chemiczny	11,91	11,33	8,22	12,47	13,32
Elektryczny	7,23	6,52	5,39	6,52	6,52
Szklarski	13,32	8,93	0,28	10,91	15,73
Jubilerstwo	59,82	58,40	79,66	68,60	7,03
Medycyna	6,52	6,95	7,09	6,52	6,52
Paliwowy	5,81	6,80	5,95	4,82	10,06

Źródło: [8]

**Tabela 2.** Zużycie palladu w różnych gałęziach przemysłu w latach 2007-2011.

Przemysł	Zużycie palladu [kg]				
	2007	2008	2009	2010	2011
Katalizatory samochodowe	128,85	68,89	68,33	74,84	72,57
Chemiczny	10,63	103,76	103,05	105,46	98,65
Elektryczny	43,94	25,80	21,40	16,73	25,51
Jubilerstwo	26,93	3,97	5,10	6,24	7,51
Stomatologia	17,86	4,82	4,54	5,25	4,39

Źródło: [8]

**Tabela 3.** Zużycie rodu w różnych gałęziach przemysłu w latach 2007-2011.

Przemysł	Zużycie rodu [kg]				
	2007	2008	2009	2010	2011
Katalizatory samochodowe	25,15	21,77	17,55	20,61	20,18
Chemiczny	1,79	1,93	1,53	1,90	2,04
Elektryczny	0,09	0,09	0,09	0,11	0,14
Szkłarski	1,67	0,96	0,54	1,93	1,11

Źródło: [8]

## Przekształcenie platynowców w formy mobilne

W literaturze wciąż obecna jest ograniczona ilość informacji dotyczących wpływu długoterminowego działania małych ilości platynowców na organizmy żywe. Brak tego typu badań wynika ze wzrostu zawartości platynowców w środowisku dopiero w ostatnich latach. PGE z katalizatorów samochodowych emitowane są przede wszystkim w formie metalicznej lub tlenkowej. Ze względu na niewielkie rozmiary cząstek w gazach wylotowych oraz liczne reakcje chemiczne na jakie narażone są metale znacząca część platynowców ulega przekształceniu w formy biodostępne, głównie chlorkowe i organiczne kompleksy. Dodatkowo dowiedziono, że wiele ligandów obecnych w środowisku może ulegać reakcjom kompleksowania z platynowcami, na przykład jony fosforanowe(V) (pochodzące z nawozów fosforowych), chlorek sodu (używany do odładzania dróg), cytryniany (wydzielane przez korzenie roślin) oraz kwasy fulwowe (tworzące się podczas naturalnego rozkładu celulozy i ligniny). Znaczący wpływ na aktywowanie platyny i palladu ma także pirofosforan sodu [9, 10].

## Zawartość platynowców w środowisku

Gleba jest jednym z elementów środowiska o najwyższym zanieczyszczeniu platynowcami. Działalność antropogeniczna powoduje wzrost zawartości platynowców w glebach, szczególnie tych sąsiadujących z ruchliwymi drogami. Porównanie wyników badań pozwoliło stwierdzić że średnia zawartość platyny w glebach nienaruszonych przez człowieka wynosi 0,14  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , w glebach użytkowanych rolniczo 1,12  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , podczas gdy w glebach sąsiadujących z drogami zawartość ta była najwyższa i wynosiła 20,9  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Wyniki oznaczania platynowców na terenach położonych blisko dróg pokazały także, że zawartość Pt, Pd i Rh maleje wraz ze wzrostem odległości od drogi. Dodatkowo, stwierdzono także, że zawartość PGE w glebach położonych w sąsiedztwie głównych autostrad w wysokim stopniu zależy od natężenia ruchu drogowego oraz od pogody. Zaobserwowano także, że zawartość platynowców maleje wraz ze wzrostem głębokości poboru próbki. Wraz z upływem czasu, platynowce mogą być przekształcane w związki łatwo dostępne dla organizmów żywych, szczególnie wpływ na te procesy mają właściwości fizyczne i chemiczne gleb, takie jak pH gleby, potencjał redox czy też zasolenie. Mechanizm przekształcania platynowców w formy biodostępne zazwyczaj wiąże się z reakcjami utleniania, kompleksowanie z organicznymi ligandami i reakcjami biochemicznymi przeprowadzanymi przez bakterie [11, 12].

Wzrost zawartości platynowców został zauważony także w przypadku różnego rodzaju próbek wodnych takich jak: woda deszczowa, wody podziemne, wody powierzchniowe, osady i wody morskie oraz ścieki. Prawdopodobnie związane jest to z emisją platynowców w gazach wylotowych. Największa zawartość platynowców w wodach została zaobserwowana w bezpośrednim sąsiedztwie dróg i wynosiła 50 ng/g. Generalnie zawartość platynowców w wodach rzecznych mieści się w zakresie 0,4 do 10,8 ng/L. Poziom platynowców w systemach wodnych jest stosunkowo niski w porównaniu z innymi elementami środowiska. Mimo to, można się spodziewać, że będzie miał on znaczący wpływ na organizmy wodne przez wzgląd na ich wysoką zdolność bioakumulacji [13].

Powietrze jest elementem środowiska do którego w głównej mierze platynowce są emitowane wraz z gazami wylotowymi. Po pewnym czasie kurz oraz zawieszony w powietrzu cząstki ulegają suchemu lub mokremu osadzeniu się. Mokre osadzanie się zachodzi zazwyczaj na drodze strącania zanieczyszczeń, podczas gdy suche na grawitacyjnej sedymentacji. Osadzanie się platynowców może mieć miejsce setki kilometrów od źródła ich emisji. Przed wprowadzeniem wymogów stosowania katalizatorów samochodowych zawartość platynowców często była poniżej granicy wykrywalności stosowanych technik pomiarowych i

mieściła się w zakresie 0,05-1 pg/m<sup>3</sup>. Obecnie, zawartość platynowców w powietrzu jest znacznie wyższa i sięgać może nawet kilkuset pg/m<sup>3</sup> [13, 14].

## Wpływ pge na rośliny i zwierzęta

Rośliny są najbardziej narażone na wchłanianie biodostępnych związków platynowców, a równocześnie stanowią pierwszy element łańcucha pokarmowego. Z tego względu zdolność pobierania PGE przez rośliny ma znaczący wpływ także na zdrowie człowieka. W literaturze znaleźć można doniesienia, że platynowce, a w szczególności pallad, pobierane są z gleby przez korzenie, a następnie transportowane do całej roślinnej biomasy i włączane w jej strukturę dzięki związkom bogatym w siarkę. Wegetatywne części roślin mogą nagromadzać platynowce w swoich tkankach, a ich wkład w ten proces maleje w następującej kolejności: korzenie > łodygi > liście, oczywiście największa ich zawartość zazwyczaj kumulowana jest w elementach podziemnych. Dodatkowo, stwierdzono także że zdolność absorbowania PGE przez rośliny zależy nie tylko od rodzaju związku platynowca, ale także od gatunku rośliny. Rośliny dwuliścienne zdolne są do wchłaniania dużo większej ilości metali w porównaniu z roślinami jednoliściennymi ze względu na ich lepiej rozwinięty system transportu [15].

Zbadano rośliny takie jak rukiew wodna, szpinak i pokrzywa, które rosły i były zbierane w pobliżu autostrad i stwierdzono, że pallad charakteryzował się największą biodostępnością ze wszystkich platynowców. W przypadku platyny wzrost jej biodostępności wiązał się z pojawieniem się PtCl<sub>4</sub> oraz kompleksu Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Okazało się także, że nie tylko rośliny lądowe, ale także wodne mają zdolność wchłaniania i gromadzenia platynowców. Zbadanie wodnego hiacynta udowodniło, że zawartość PGE w tkankach roślinnych wzrastała wraz ze wzrostem zawartości platynowców w wodzie. Toksyczność względem rośliny zależała w dużej mierze od chemicznej formy występowania danego platynowca i rosła w następującej kolejności: Rh(III)«Os(IV)~Pt(IV)<Ir(III)~Ru(II)~Ru(III)<Pd(II)<Pt(II) [16].

Obecność platynowców w roślinach jest obserwowana głównie w roślinach rosnących w pobliżu ulic i dróg o dużym natężeniu ruchu. Przebadanie przydrożnych mchów i traw potwierdziło tezę, że głównym źródłem emisji platynowców do środowiska są katalizatory samochodowe. Podsumowując można stwierdzić, że wysokie stężenie platynowców w wybranych próbkach roślinnych wynika z ich zdolności pobierania metali poprzez system korzeniowy, zarówno z gleby, jak i z wód, warto dodać że platynowce nie mogą być wiązane na zewnętrznej powierzchni roślin [17].

W literaturze odnaleźć można zaledwie kilka pracy dotyczących toksyczności platynowców w stosunku do naturalnie żyjących organizmów zwierzęcych, większość prac opisuje badania w warunkach laboratoryjnych. Podstawowa wiedza dotycząca poziomu platynowców w tkankach zwierzęcych, a także ich toksyczności

jest niezwykle ważna w ocenie ryzyka jakie PGE stwarzają ludziom. Jak można się spodziewać stopień toksyczności będzie zależał od formy występowania metalu, im związek będzie lepiej rozpuszczalny tym większe stwarza zagrożenie. Na przykład platyna w formie kwasu heksachloroplatynowego wykazuje wysoką aktywność neurotoksyczną w stosunku do szczurów, podczas gdy platyna metaliczna jedynie niewielką toksyczność. Niektóre związki platyny wykazują także aktywność mutagenną, na przykład cisplatyna, która często stosowana jest jako lek przeciwnowotworowy, co zostało potwierdzone podczas badań bakterii. Sole palladu wykazują mniejszą genotoksyczność w stosunku do bakterii i ssaków niż sole platyny [18].

Związki platyny odnalezione zostały w tkankach mięczaków zamieszkujących tereny położone blisko ruchliwych ulic. Dodatkowo, badania pokazały że PGE zaadsorbowane na cząstkach osadów mogą być pobierane przez organizmy żywiące się w dolnej części zbiornika wodnego np. mięczaki czy skorupiaki. Pierwiastkiem, który okazał się najbardziej dostępny dla tych organizmów okazał się pallad, następnie platyna i rod. Oczywiście staje się, że organizmy wodne zdolne są do pobierania i akumulowania PGE z próbek środowiskowych, a stopień akumulacji rośnie wraz ze wzrostem czasu kontaktu. Przebadano także bioakumulację platyny oraz palladu w pasożytach szczurów. Uzyskane wyniki pozwoliły na stwierdzenie, że w tkankach pasożytów stężenie palladu jest od 50 do 1600 razy większe niż w otaczającej je wodzie. Okazało się także, że akumulacja PGE w organizmach gospodarki nie została zaobserwowana. Z tego względu szczury, a właściwie ich pasożyty mogą zostać wykorzystane jako czułe wskaźniki zanieczyszczenia wód platynowcami. Znaczący wpływ na wchłanianie platynowców przez organizmy żywe z wód ma także obecność substancji humusowych. Badania na małżach pokazały, że gdy w zbiornikach wodnych obecne są substancje humusowe rozpuszczalność palladu oraz rodu w wodach wzrasta, podczas gdy rozpuszczalność platyny jest ograniczona. Mimo że, pallad jest najłatwiej dostępnym pierwiastkiem z grupy platynowców to jego zdolność wchłaniania się w obecności substancji humusowych maleje, ze względu na tworzenie się z nimi kompleksów palladu. Z drugiej strony, w przypadku platyny obecność substancji humusowych powoduje jej asocjacje do biodostępnej frakcji substancji humusowych, a zatem zwiększa jej wchłanianie przez zwierzęta [19].

Akumulacja platynowców w organizmach zwierząt stanowiących niższe elementy łańcucha pokarmowego może być przyczyną wzrostu stężenia tych pierwiastków także w organizmach bardziej złożonych, takich jak ptaki czy ssaki. Analiza próbek krwi, wątroby, nerek, jaj, piór oraz kału sokoła wędrownego potwierdza wzrost zawartości platynowców w środowisku w ostatnich latach. PGE zostały oznaczone także w piórach białozorów, krogulców zwyczajnych, pardw mszarnych i wróbli zwyczajnych, poziomy stężenie poszczególnych platynowców we wszystkich próbkach były na zbliżonym poziomie. Stwierdzono także, że pallad jest jedynym pierwiastkiem z grupy platynowców, który może wchodzić głęboko w strukturę

piór, podczas gdy Pt i Rh mają tendencję jedynie do gromadzenia się na ich powierzchni. Przebadano także biodostępność platyny i palladu w stosunku do szczurów. Roztwory tych metali były podawane zwierzętom ustnie, dożylnie oraz poprzez inhalację. Po kilku miesiącach ekspozycji na platynowce, metale te zostały odnalezione w wielu organach szczurów m.in. w nerkach, wątrobie, płucach, śledzionie, nadnerczach i kościach [18, 20].

## Wpływ pge na człowieka

Wśród PGE, platyna jest doskonałym przykładem pierwiastka, którego toksyczność w głównym stopniu zależy od formy specjacyjnej. Alergiczne działanie platyny ogranicza się do małej grupy związków zawierających reaktywne ligandy. Metaliczna platyna jest bierna chemicznie i nie ma właściwości uczulających człowieka. Niestety w środowisku Pt ulega przekształceniom w inne formy specjacyjne o działaniu cytotoksycznym oraz aktywności mutagennej i kancerogennej. Przeprowadzono ekstrakcję zmielonych katalizatorów w warunkach symulujących ludzki układ pokarmowy. Biodostępność PGE była stosunkowo niewielka, wchłanianiu uległo zaledwie kilka procent platynowców, najwięcej wchłaniało się w żołądku prawdopodobnie ze względu na niskie pH oraz wzrost ilości jonów chlorkowych. Zdolność wchłaniania platynowców wzrastała także wraz ze wzrostem rozdrobnienia cząstek. Okazało się, że rod był cztery razy bardziej dostępny niż platyna, podczas gdy pallad był dwa razy bardziej dostępny. Inna praca przedstawiała badania dotyczące wchłaniania platyny wśród dwudziestu jeden mieszkańców Sydney. Okazało się, że największa akumulacja metalu miała miejsce w jelitach, było to około 42 % całkowitego wchłaniania platyny [21, 22].

W literaturze znaleźć można także kilka prac dotyczących oznaczania platynowców w tkankach i płynach ustrojowych ludzi narażonych na zwiększony kontakt z PGE. Większość tych prac odnosi się do badań nad toksycznością farmaceutyków zawierających platynowce oraz narażenia zawodowego na kontakt z tymi metalami. Uznaje się, że emisja platynowców z katalizatorów samochodowych na obecnym poziomie nie zagraża zdrowiu i życiu człowieka, jednak ze względu na ich zdolność do akumulacji w organizmach żywych nie można całkowicie wykluczyć szkodliwego działania. Obecność PGE w organizmie może powodować astmę, poronienia, reakcje alergiczne, nudności, wypadanie włosów, choroby skóry oraz podrażnienia błon śluzowych. Ponadto długotrwały kontakt ze związkami platyny może powodować także anemię i zniszczenie nerek. Toksyczność wszystkich PGE w stosunku do człowieka zależy w głównej mierze od stopnia utlenienia oraz struktury elektronowej metalu. Wśród wszystkich platynowców, platyna najbardziej wpływa na organizmy żywe, ze względu na możliwość jej łączenia się z białkami. Kwas heksachloroplatynowy(IV), jego sole amonowe oraz potasowe, a także tetrachloroplatynian(II) potasu oraz sodu są najsilniejszymi alergenami z całej grupy



związków PGE. Warto dodać, że zawartość palladu oraz rodu w moczu przebadanych dzieci zależała od natężenia ruchu drogowego, natomiast zależności tej nie zaobserwowano w przypadku platyny. Ponadto, zaobserwowano, że zawartość platyny w moczu dorosłych zawsze była na wyższym poziomie niż w moczu dzieci. A także zawartość platyny w tkankach wzrastała wraz z wiekiem, co świadczy o tym że chroniczne narażenie na kontakt z Pt powoduje jej akumulację w organizmie. Bardzo duże różnice zawartości Pt i Rh zostały także zauważone w przypadku ludzi mieszkających w miastach o wysokim natężeniu ruchu oraz na terenach podmiejskich. Natomiast we wszystkich przypadkach stężenie palladu w płynach biologicznych było największe w porównaniu z innymi platynowcami, co świadczy o jego największej biodostępności [23, 24].

## Wnioski

Podsumowując można stwierdzić, że pierwiastki z grupy platynowców, które w głównej mierze dostają się do środowiska poprzez emisję z katalizatorów samochodowych, w znaczący sposób uległy akumulacji w środowisku w ciągu ostatniego dziesięciolecia. Wpływ platynowców na zdrowie i życie organizmów żywych nie został jeszcze dokładnie poznany i zbadany, co może świadczyć o nie do końca rozpoznanej toksyczności tych metali i ich związków. Uznaje się, że PGE w formie metalicznej nie stanowią zagrożenia, jednak okazuje się że w środowisku mogą przechodzić one w związki o większej biodostępności i toksyczności, a dodatkowo mogą także ulegać akumulacji zarówno w roślinach, jak i tkankach zwierzęcych. Wiele związków platynowców zarówno z ligandami organicznymi, jak i chlorkami jest silnymi alergenami i może uszkadzać wiele narządów człowieka. Z tego powodu kontrola zawartości platynowców w próbkach środowiskowych, a także badanie form ich występowania powinny być ściśle kontrolowane.

## Literatura

- [1] Ek K.H., Morrison G.M., Rauch S., *Environmental routes for platinum group elements to biological materials—a review*. Science of the Total Environment 2004, 334–335, s. 21–38.
- [2] Dubiella-Jackowska A., Kudak B., Polkowska Z., Namisenik J., *Environment fate of traffic-derived platinum group metals*. Critical Reviews in Analytical Chemistry 2009, 39, s. 251–271.
- [3] Zimmermann S., von Bohlen A., Messerschmidt J., Sures B., *Accumulation of the precious metals platinum, palladium and rhodium from automobile catalytic converters in *Paratenuisentis ambiguus* as compared with its fish host, *Anguilla anguilla**. Journal of Helminthology 2005, 79, s. 85–89.
- [4] Antelt S., Creutzenberg O., Kock H., Levsen K., Nachtigall D., Heinrich U., et al. *Bioavailability of fine dispersed platinum as emitted from automotive catalytic converters: a metal study*. Science of the Total Environment 1999, 228, s. 219–242.
- [5] Morton O., Puchelt H., Hernandez E., Lounejeva E., *Traffic-related platinum group elements (PGE) in soils from Mexico City*. Journal of Geochemical Exploration 2001, 72, s. 223–227.
- [6] Barbante C., Veysseyre A., Ferrari C., van de Velde K., Morel C., Capodaglio G., et al. *Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium and rhodium*. Environmental Science & Technology 2001, 35, s. 835–839.
- [7] Hofman M., Wachowski L., *Badania zawartości platyny i ołowiu w glebie wzdłuż głównych dróg wylotowych z Poznania*. Ochrona Środowiska 2010, 32, s. 43–47.
- [8] Pawlak J., Łodyga-Chruścińska E., Chrustowicz J., *Fate of platinum metals in the environment*. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 2014, 28, s. 247–254.
- [9] Malejko J., Szygałowicz M., Godlewska-Żyłkiewicz B., Kojło A., *Sorption of platinum on immobilized microorganisms for its on-line preconcentration and chemiluminescent determination in water samples*. Microchimica Acta 2012, 176, s. 429–435.
- [10] Sebek O., Mihaljevic M., Strnad L., Ettler V., Jezek J., Stedry R., et al. *Dissolution kinetics of Pd and Pt from automobile catalysts by naturally occurring complexing agents*. Journal of Hazardous Materials 2011, 198, s. 331–339.
- [11] Zereini F., Skerstupp B., Alt F., Helmers E., Urban H., *Geochemical behavior of platinum group elements (PGE) in particulate emissions by automobile*

- exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations*. Science of the Total Environment 1997, 206, s. 137–146.
- [12] Bowles J.F.W., Gize A.P., *A preliminary study of the release of platinum and palladium from metallic particles in the surface environment by organic acids: relevance to weathering of particles from vehicle exhaust catalysts*. Mineralogical Magazine 2005, 69, s. 687–693.
- [13] Ravindra K., Bencs L., van Grieken R., *Platinum group elements in the environment and their health risk*. Science of the Total Environment 2004, 318, 1–43.
- [14] Hans N., Zimmermann S., Wiegand J., Sures B., *Occurrence of platinum and additional traffic related heavy metals in sediments and biota*. Chemosphere 2007, 66, s. 619–629.
- [15] Schafer J., Hannker D., Eckhardt J.D., Stuben D., *Uptake of traffic-related heavy metals and platinum group elements (PGE) by plants*. Science of the Total Environment 1998, 215, s. 59–67.
- [16] Leśniewska B.A., Godlewska-Żyłkiewicz B., Bocca B., Caimi S., Caroli S., Hulanicki A., *Platinum, palladium and rhodium content in road dust, tunnel dust and common grass in Białystok area (Poland): a pilot study*. Science of the Total Environment 2004, 321, s. 93–104.
- [17] Zimmermann S., Sures B., *Significance of platinum group metals emitted from automobile exhaust gas converters for the biosphere*. Environmental Science and Pollution Research 2004, 11, s. 194–199.
- [18] Zimmermann S., Sures B., *Significance of platinum group elements emitted from automobile exhaust gas converters for the biosphere*. Environmental Science and Pollution Research 2004, 11, s. 194–199.
- [19] Moore W., Malanchuk M., Crocker W., Hysell D., Cohen A., Stara J., *Whole body retention in rats of different 191 Pt compounds following inhalation exposure*. Environmental Health Perspectives 1975, 12, s. 35–39.
- [20] Jensen K.H., Rauch S., Morisson G.M., Lindberg P., *Platinum group elements in the feathers of raptors and their prey*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 2002, 42, s. 338–347.
- [21] Turner A., Price S., *Bioaccessibility of platinum group elements in automotive catalytic converter particulates*. Environmental Science & Technology 2008, 42, s. 9443–9448.
- [22] Vaughan G.T., Florence T.M., *Platinum in the human diet, blood, hair and excreta*. Science of the Total Environment 1992, 111, s. 47–58.
- [23] Kaczmarczyk M., Bulska E., *Platyna a zdrowie człowieka. Pierwiastek szkodliwy czy pomocny?* Analityka 2007, 2, s. 34–39.
- [24] Iavicoli I., Bocca B., Petrucci F., Senofonte O., Carelli G., Alimonti A., et al. *Biomonitoring of traffic police officers exposed to airborne platinum*. Occupational and Environmental Medicine 2004, 61, s. 636–639.

inż. Iwona Barszczewska, inż. Tomasz Biedrzycki, inż. Paulina Mielniczuk,  
inż. Monika Wysocka, inż. Maciej Załuska, inż. Agata Myszkowska,  
inż. Justyna Osipuk, Marta Boguszewska, Katarzyna Dąbrowska, Weronika Skoczko,  
Łukasz Trybułowski, Anna Wróblewska, Marta Wysocka, mgr inż. Ewa Szatyłowicz,  
dr hab. inż. Iwona Skoczko

Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska  
Katedra Technologii w Ochronie i Inżynierii Środowiska

<sup>1)</sup> kolomlodychpzits@gmail.com

## WYKORZYSTANIE I ROZWÓJ ODNAWIALNYCH ŹRÓDEŁ ENERGII

### Use and evolution renewable energy sources

**Słowa kluczowe:** odnawialne źródła energii

**Keywords:** renewable energy sources

#### Streszczenie:

Energia odnawialna zyskuje coraz większą popularność, co spowodowane jest zwiększającym się zapotrzebowaniem na energię, rosnącą świadomością społeczeństwa co do konieczności zwrócenia się ku tym źródłom energii i idącymi za tym przepisami prawnymi. Głównymi źródłami energii odnawialnej są: siła wiatru, promieniowanie słoneczne, energia geotermalna i wodna, biomasa. Udział poszczególnych źródeł energii jest zróżnicowany w skali świata. Rozwój OZE zależy od wielu czynników. Można tu wymienić przede wszystkim uwarunkowania środowiska naturalnego, poziom rozwoju gospodarczego państwa oraz uwarunkowania prawne. W artykule scharakteryzowano rozwój odnawialnych źródeł energii na świecie, w Polsce oraz w województwie podlaskim. Przedstawiono zmiany jakie zaszły w tym zakresie oraz zwrócono uwagę na ich przyczyny oraz skutki. Analizie

został poddany bilans energetyczny Polski. W związku z konieczności spełnienia przez Polskę wymagań wynikających z dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE (minimum 15% udziału energii ze źródeł odnawialnych w końcowym zużyciu energii brutto do 2020 r.) przeanalizowano możliwości i kierunki rozwoju odnawialnych źródeł energii w naszym kraju. Zwrócono uwagę na zalety i wady OZE oraz wskazano, jaki wpływ ma wykorzystanie „zielonej” energii dla środowisko. Przeprowadzono krótką ankietę wśród mieszkańców województwa podlaskiego, mającą na celu ocenę znajomości oraz stosunku ludności lokalnej do pozyskiwania energii z OZE.

## **Wstęp**

Odnawialne źródła energii zdefiniowane zostały w ustawie z dnia 20 lutego 2015 r. o Odnawialnych Źródłach Energii jako odnawialne, niekopalne źródła energii obejmujące energię: wiatru, promieniowania słonecznego, aerothermalną, geothermalną, hydrothermalną, fal, prądów i pływów morskich, otrzymaną z biomasy, biogazu, biogazu rolniczego oraz z biopłynów, a także hydroenergię [1]. Obecnie na świecie można zauważyć wzrost zapotrzebowania na energię tego typu z jednoczesnym zmniejszaniem się zasobów nieodnawialnych surowców energetycznych [2]. OZE stwarzają nowe miejsca pracy i zwiększają poziom bezpieczeństwa energetycznego kraju różnicując źródła energii poprzez wykorzystanie lokalnych zasobów energetycznych. Powodują stopniową eliminację emisji szkodliwych związków do środowiska, poprzez zwiększenie swojego udziału w ogólnym wytwarzaniu energii na świecie. Z roku na rok wypierają w coraz większym stopniu nieodnawialne źródła energii z bilansu energetycznego świata.

## **Odnawialne źródła energii na świecie**

Rozwój cywilizacyjny wymusza zwiększenie nakładów energii potrzebnych do skutecznego działania wszystkich aspektów gospodarki, przez co jej globalne zużycie rośnie [3]. W 2015 roku odnotowano największy wzrost inwestycji w zakresie energii odnawialnej – skok o 8,3% [6]. Tendencja wzrostowa została zauważona we wszystkich regionach świata. Przyczyniły się do tego nowe inwestycje solarne i wiatrowe (które stanowią ok. 77% wszystkich instalacji OZE), a także inwestycje w hydroelektrownie [4].

Najszybszy rozwój wśród odnawialnych źródeł energii należy przypisać technologii fotowoltaicznej – wzrost o 26%. Łącznie zainstalowano 47 GW nowych systemów. W rozwoju tego sektora przewodzi Azja, gdzie odnotowano 48% nowych systemów. Kolejne miejsca zajmuje Ameryka Północna oraz Europa [5]. W 2015 roku pierwszy raz w historii nakłady inwestycyjne na cele OZE były więk-

sze w krajach rozwijających się (Chiny, Indie, Brazylia) niż w krajach rozwiniętych [4].

Ważnym źródłem energii jest również siła wiatru dostarczająca ponad 35 GW energii. W Danii czy Hiszpanii energia wiatru pokrywa nawet 30% zapotrzebowania na energię elektryczną. Coraz większy udział przy produkcji energii cieplnej mają biomasa czy geotermia – odpowiadają obecnie za poziom ok. 10% [6].

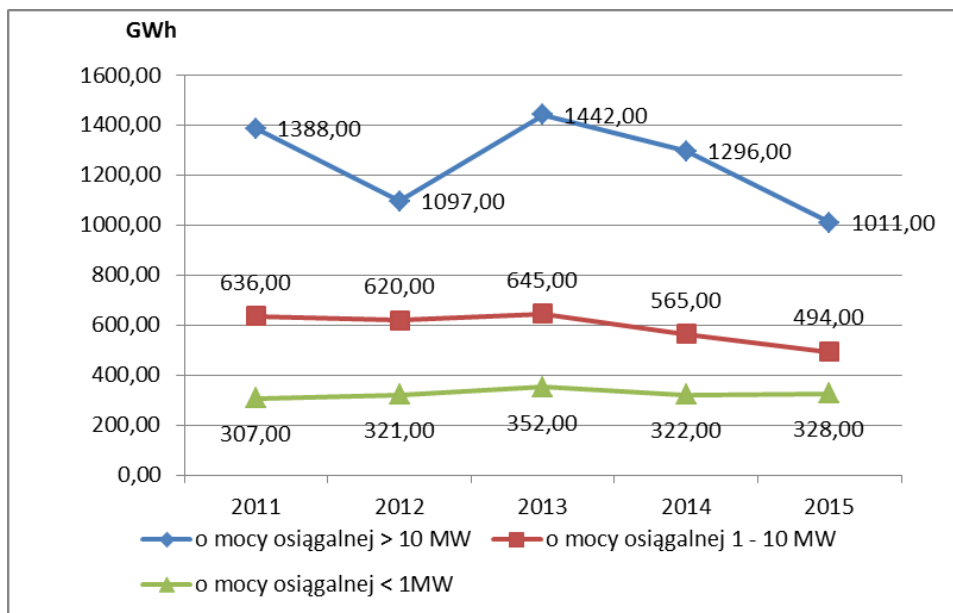
Poza spełnianiem celów klimatycznych, „zielona” energia może znacznie przysłużyć się do wzrostu gospodarczego. Z szacunków IRENA (ang. International Renewable Energy Agency) w 2014 roku sektor ten zapewnił ok 8 mln nowych miejsc pracy (najwięcej w Chinach, Brazylii, Indiach, USA, Niemczech) [7].

## Odnawialne źródła energii w Polsce

Zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE Polska została zobowiązana do osiągnięcia minimum 15% udziału energii ze źródeł odnawialnych w końcowym zużyciu energii brutto. Jest to cel minimalny, który Polska jest zobowiązana osiągnąć do 2020 roku. Zgodnie z dyrektywą [8], na końcowe zużycie energii brutto ze źródeł odnawialnych składa się jej zużycie w trzech sektorach: energii elektrycznej, ciepłownictwa (chłodnictwa) oraz transportu [9].

W krajowym pozyskiwaniu i wykorzystywaniu energii ze źródeł odnawialnych dominującą pozycję stanowią biopaliwa stałe. Ich udział w pozyskiwaniu energii ze źródeł odnawialnych w 2015 r. stanowił 72,22% pozyskanej energii z OZE. W okresie 2011 – 2015 wzrósł udział energii wiatru z 3,68 do 10,76%; biopaliw ciekłych z 5,76% do 10,78%; biogazu z 1,83% do 2,64%; energii słonecznej 0,17% do 0,52%. Spadł natomiast udział energii wodnej z 2,68% do 1,82% [10].

W Polsce do produkcji energii elektrycznej z OZE wykorzystuje się dominujące w tej dziedzinie: biopaliwa stałe, wiatr, wodę i biogaz. Najbardziej dynamiczny wzrost zanotowano w produkcji energii elektrycznej z elektrowni wiatrowych [2]. W kwietniu 2016 roku osiągalna moc turbin wiatrowych przyłączonych do krajowego systemu elektroenergetycznego wyniosła 5509,8 MW - to o 39% więcej niż w 2015 roku. Od stycznia do kwietnia wiatr wygenerował 4,2 TWh, czyli 7,7% całkowitej krajowej produkcji energii elektrycznej (15% więcej niż rok wcześniej) [11]. Do sieci pięciu największych dystrybutorów energii w Polsce na koniec 2015 roku przyłączonych było już ponad 2,5 tys. elektrowni wykorzystujących energię słoneczną. Większość z nich powstała w 2015 roku i przede wszystkim były to małe instalacje przydomowe o mocach kilku- kilkunastu kilowatów każda [12]. Produkcja energii w elektrowniach wodnych wskazuje tendencję malejącą w stosunku do lat ubiegłych.



Rys. 1. Produkcja energii w elektrowniach wodnych w latach 2011 - 2015

Źródło: Opracowanie własne na podstawie: Energia ze źródeł odnawialnych w 2015 r., Informacje i opracowania statystyczne Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2016 r.

## Odnawialne źródła energii w województwie podlaskim

Województwo podlaskie wyróżnia się na tle innych pod względem walorów przyrodniczych i kulturowych. Charakteryzuje je między innymi wysoki stopień zalesienia rzędu 29,2% oraz duża liczba użytków zielonych, które zajmują tu 19,8% powierzchni. Region ma charakter typowo rolniczy. Duży odsetek powierzchni województwa stanowią obszary objęte ochroną prawną [13].

Szczególnym zagrożeniem dla środowiska są zanieczyszczenia powstające w skutek eksploatacji konwencjonalnych źródeł energii. Dużą szansą na zachowanie środowiska naturalnego w dobrej kondycji jest rozwój odnawialnych źródeł energii [13].

Na terenie województwa ważną rolę w całkowitym udziale OZE gra biomasa, która jest wykorzystywana na potrzeby np. Elektrociepłowni Białostok. Powierzchnia upraw roślin energetycznych w regionie wynosi około 500 ha i stanowią ją przede wszystkim wierzba energetyczna, ślazowiec pensylwański, miskant olbrzymi. Coraz częściej wykorzystuje się biomasę pochodzenia rolniczego i leśniczego. Wedle obowiązujących przepisów po 2015 r. biomasa rolnicza ma stanowić główny surowiec energetyki.

Z roku na rok swą pozycję umacniają biogazownie rolnicze. Są to instalacje pozwalające na wykorzystanie odpadów rolniczych do produkcji energii elektrycznej i ciepłej oraz masy pofermentacyjnej o właściwościach nawozowych. Tego typu instalacje działają w miejscowości Ryboły, Wojny Wawrzyńce oraz w Michałowie.

Urządzenia wykorzystujące energię słoneczną na cele socjalno-bytowe i gospodarcze są dość powszechne. W perspektywie kilku lat pozwalają na zwrot poniesionych kosztów inwestycyjnych. Szacuje się, że na terenie podlaskiego zainstalowano łącznie około 600 kolektorów słonecznych.

Na Podlasiu działa również 9 elektrowni wodnych, z czego największa zlokalizowana jest na terenie zalewu Siemianówka. Jej moc wynosi 165 kW. O mniejszych mocach, jednak w większej ilości występują elektrownie wiatrowe. Obiekty takie o mocy od 1 do 2 MW można spotkać w okolicy Suwałk. Istnieje tam 80 elektrowni. Oprócz tego 4 farmy wiatrowe zlokalizowane są w okolicy miejscowości Potasznia, Piecki, Łanowicze i Filipów.

Pompy ciepła stanowią coraz większy udział w OZE województwa. Są stosowane do ogrzewania budynków mieszkalnych oraz ciepłej wody użytkowej. Tego typu technologie wykorzystuje Dom Opieki Społecznej w Tykocinie, Dom Opieki w Łązniach, Szkoła Podstawowa w Łapach, Ośrodek Sportu i Rekreacji w Bielsku Podlaskim oraz obiekty na terenie Wigierskiego Parku Narodowego [14].

## OZE i prawo

W Polsce po raz pierwszy odnawialne źródła energii (OZE) zostały szczegółowo uregulowane prawnie dnia 2 lutego 1999 r. Minister gospodarki wydał rozporządzenie w sprawie obowiązku zakupu energii elektrycznej i ciepła ze źródeł niekonwencjonalnych oraz zakresu tego obowiązku (Dz. U. z 1999 r. Nr 13, poz. 119) [15]. Spółki dystrybucyjne zostały zobowiązane do zakupu energii elektrycznej oraz ciepła pochodzącej z niekonwencjonalnych (odnawialnych źródeł) od krajowych wytwórców po najwyższej cenie. W kolejnym okresie zostało ono zastąpione rozporządzeniem Ministra Gospodarki z 15 grudnia 2000 r. w sprawie obowiązku zakupu energii elektrycznej ze źródeł niekonwencjonalnych i odnawialnych oraz wytwarzanej w skojarzeniu z wytwarzaniem ciepła, a także ciepła ze źródeł niekonwencjonalnych i odnawialnych oraz zakresu tego obowiązku (Dz. U. z 2000 r. Nr 122, poz. 1336) [16]. Dnia 1 lipca 2003r. w wyniku nowelizacji art. 9a ustawy – Prawo energetyczne, obowiązującej od 1 stycznia 2003 r. zastąpiono je rozporządzeniem Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z 30 maja 2003 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązku zakupu energii elektrycznej i ciepła z odnawialnych źródeł energii oraz energii elektrycznej wytwarzanej w skojarzeniu z wytwarzaniem ciepła (Dz. U. Nr 104, poz. 971) [17]. Na wszystkie przedsiębiorstwa, które zajmują się obrotem energią elektryczną nałożono obowiązek zakupu



energii pochodzącej z odnawialnych źródeł zgodnie z regulacjami zawartymi w rozporządzeniu. Zobligowano je do zapewnienia odpowiedniego udziału energii elektrycznej z OZE w ofercie sprzedaży. W roku 2001 udział wyniósł 2,4%, w roku 2002 – 2,5%, w roku 2003 – 2,65%. W roku 2010 miał wzrosnąć do 7,5%. Celem wprowadzenia nowych przepisów było administracyjne stworzenie popytu na odnawialną energię, a co za tym idzie rozwój OZE. Miało to zapoczątkować inwestycje w odnawialne źródła energii.

Gdy Polska dołączyła do Wspólnoty Europejskiej musiała w pełni dostosować krajowe regulacje dotyczące OZE do przepisów unijnych, a w szczególności do postanowień dyrektywy 2001/77/WE. [18] Dnia 2 kwietnia 2004 r. uchwalono ustawę o zmianie ustawy – Prawo energetyczne oraz ustawy Prawo ochrony środowiska, a 20 lutego 2015 nową ustawę o odnawialnych źródłach energii Dz.U. 2015 poz. 478. [19,20] Doprowadziła ona do korzystnych zmian dla podsektora odnawialnych źródeł energii elektrycznej. Najważniejsze było umożliwienie sprzedaży praw majątkowych do dokumentów potwierdzających produkcję ilości energii elektrycznej w źródle odnawialnym, niezależnie od sprzedaży energii elektrycznej. 22. czerwca 2016 podpisano najnowszą nowelizację ustawy o OZE. [21] Ustawa zmienia zapisy dotyczące wsparcia dla produkcji zielonej energii. Największe wsparcie otrzymają źródła, które wytwarzają energię stabilnie np. biogazownie, czy współspalanie biomasy z węglem. Nowe przepisy największe wsparcie w systemie aukcji energii z OZE przewidują przede wszystkim dla tych technologii, które wytwarzają energię w sposób stabilny i przewidywalny. Mniejsze wsparcie przewidziane będzie na produkcję energii z wiatru i słońca. Na zmianach w systemie aukcji najbardziej straci energetyka wiatrowa, która dodatkowo stanęła w trudnej sytuacji wobec uchwalenia przez parlament ustawy o inwestycjach wiatrowych, nazywanej przez branżę wiatrową ustawą antywiatrakową. Nowelizacja ustawy nie rozwiązuje problemów, które powstały na rynku zielonych certyfikatów, w dotychczas stosowanym systemie wsparcia dla OZE. W zakresie tego systemu wpisano do nowelizacji natomiast wycofanie się z obowiązku zakupu zielonej energii. Dokument przewidywał zwiększenie urynkowienia energetyki krajowej, by dostosować się do tendencji światowych. Wprowadzone zmiany w znacznym stopniu przyczyniły się do przyspieszenia rozwoju OZE w Polsce. Istotna dla rozwoju OZE jest również „Polityka energetyczna Polski do roku 2030”. [22] Zakłada wzrost udziału odnawialnych źródeł energii w zużyciu energii, do poziomu 15% w 2020 roku, a także wzrost udziału biopaliw w rynku paliw transportowych do 10%.

## Możliwości i kierunki rozwoju OZE

Energetyka odnawialna może przyczynić się do niezależności i suwerenności energetycznej państwa, stanowiąc duży procent w ogólnym bilansie energetycznym kraju. Jej stosowanie przyczynia się do zmniejszenia negatywnego oddziaływania

sektora energetycznego na środowisko naturalne i realizacji zasad zrównoważonego rozwoju [23].

Wykorzystanie energetyki wiatrowej jest w ostatnich latach najszybciej rozwijającą się formą OZE. Jak do tej pory pozyskiwano ją z lądowych form wiatrowych. Aby jednak sprostać stawianym wymaganiom uzyskania 15% udziału energii odnawialnej w ogólnym bilansie energetycznym kraju planuje się poszerzenie pozyskiwania tej energii o rozwój małej energetyki wiatrowej przeznaczonej do użytku indywidualnego małych gospodarstw domowych oraz morskiej energetyki wiatrowej. Potencjał rynkowy w aktualnej sytuacji gospodarczej i politycznej wskazuje, że najbardziej odpowiednimi w latach 2014-2020 województwami dla lokalizacji turbin wiatrowych są: zachodniopomorskie, pomorskie, wielkopolskie, kujawsko-pomorskie i podlaskie [24].

Energia słoneczna stanowi w Polsce największe źródło energii odnawialnej spośród innych dostępnych. Aktualnie najczęściej stosowane są kolektory słoneczne do podgrzewania wody użytkowej, zwłaszcza w gospodarstwach domowych, w mniejszym zakresie w budynkach użyteczności publicznej [24]. Ze względu na kosztowność i niską opłacalność (przy aktualnych cenach energii elektrycznej) stosowania energii słonecznej, fotowoltaika może być stosowana jedynie w systemach niszowych, takich jak np. oświetlanie ulic i obiektów, które nie są podłączone do sieci [25].

Zagospodarowując większe ilości powstającego z rozkładu materii organicznej biogazu, można zmniejszać zużywanie energii konwencjonalnej. Tworzenie biogazowi wysypiskowych, rolniczych i biogazowi na terenie większych oczyszczalni ścieków w znacznym stopniu mogłoby uniezależnić poszczególne obiekty od korzystania z energii sieciowej. Wykorzystywanie biopaliw - biogazu, nadwyżek słomy oraz odpadów leśnych i sadowniczych - może zwiększyć procent wykorzystania energii odnawialnej na własne potrzeby indywidualnych odbiorców [24,26]. Z kolei produkcja biopaliw pochodzenia roślinnego (oleje, biooleje, biodiesel, bioetanol) może znacznie zmniejszyć zużywanie paliw kopalnych, a przez to ilość zanieczyszczeń pyłowych i gazowych, w tym metali ciężkich w środowisku [26].

Energia wodna stanowi mniej niż 2% ogółu całkowitej energii elektrycznej produkowanej w kraju. W Polsce zasoby wodne są wykorzystywane w celu energetycznym jedynie na poziomie 11%, z czego najwięcej energii jest pozyskiwane z wód Wisły [27,28]. Dzieje się tak dlatego, że Polska jest krajem głównie nizinnym, co powoduje, że nie ma dostatecznie dużych spadów wody, pozwalających na budowę dużych elektrowni wodnych dostarczających dużych ilości energii elektrycznej. W takich warunkach, rozwój sektora energetyki wodnej możliwy jest przede wszystkim poprzez budowę małych elektrowni wodnych [27].

Energia wnętrza Ziemi w postaci ciepła wód na danym terenie może mieć zastosowanie m.in. w rolnictwie, uprawach szklarniowych i sektorze mieszkalnym. Źródła geotermalne są ulokowane w Polsce na blisko 80% jej terytorium. Pomimo,

że ten rodzaj OZE jest przyjazny środowisku oraz efektywny, jego eksploatacja jest trudna i wymaga zastosowania odpowiednich technologii. Ich ciągle rozwijanie może przyczynić się do większego wykorzystywania zasobów ciepła Ziemi oraz zmniejszenie zużycia energii na m.in. ogrzewanie mieszkań z innych działów energetyki tradycyjnej [28].

## Bilans energetyczny Polski

Sektor energetyczny to istotna kwestia rozwoju polskiej gospodarki. Polska zalicza się do państw, które na swoim terytorium posiadają oraz eksploatują złoża nośników energii pierwotnej, czyli węgla kamiennego oraz węgla brunatnego. Jednak na arenie światowej obserwuje się tendencję odchodzenia światowych gospodarek od rozwijania energetyki opierającej się na węglu. W dużej mierze jest to spowodowane względami ekologicznymi – wydobycie oraz spalanie węgla kamiennego jak i brunatnego jest przyczyną zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Również polska gospodarka podejmuje działania zmierzające do ograniczenia zużycia węgla w sektorze elektroenergetycznym, a jest to spowodowane głównie przez przepisy nakładane przez Unię Europejską, które mówią o konieczności redukcji użycia konwencjonalnych źródeł energii [29].

W poniższej tabeli (Tabela 1.) zestawiono dane dotyczące struktury produkcji energii elektrycznej oraz jej krajowego zużycia w latach 2014 – 2015 [30].

**Tabela 1.** Struktura produkcji energii elektrycznej z krajowym zużyciem energii w latach -2014-2015

	2014	2015	Dynamika
	[GWh]	[GWh]	[%]
<b>Produkcja energii elektrycznej ogółem</b>	<b>156567</b>	<b>161772</b>	<b>103%</b>
Elektrownie na węglu kamiennym	80284	81883	102%
Elektrownie na węglu brunatnym	54212	53564	99%
Elektrownie gazowe	3274	4193	128%
Elektrownie przemysłowe	9020	9757	108%
Elektrownie wodne	2520	2261	90%
Źródła wiatrowe	7184	10041	140%
Inne źródła odnawialne	73	73	100%
<b>Krajowe zużycie energii</b>	<b>158734</b>	<b>161438</b>	<b>102%</b>

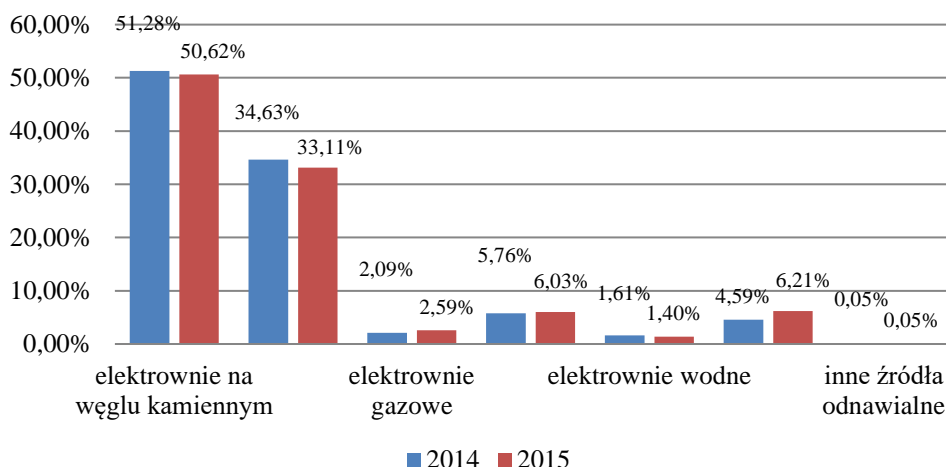
**Źródło:** „Sprawozdanie z działalności Prezesa Urzędu regulacji Energetyki w 2015 r.”, Warszawa 2016, s. 40, dokument dostępny pod adresem: [33]

Posługując się danymi zebranymi przez Urząd Regulacji Energetyki można określić całkowite zużycie energii elektrycznej Polsce na 161 438 GWh w 2015 r. Odnotowano wzrost zużycia o około 1,02% w stosunku do roku poprzedniego. Można wywnioskować, że istnieje tendencja rosnąca zużycia energii elektrycznej, zatem należy zdywersyfikować wykorzystywane dotąd źródła energii w taki spo-

sób, aby jednocześnie zaspokoić potrzeby konsumpcyjne jak również zadbać o kwestię ochrony środowiska.

Udział poszczególnych nośników wykorzystywanych w sektorze energetycznych przedstawiono na poniższym rysunku (Rys. 2.)

### Udział poszczególnych źródeł w produkcji energii elektrycznej ogółem w latach 2014 - 2015



**Rys. 2.** Udział poszczególnych źródeł w produkcji energii elektrycznej ogółem w latach 2014-2015

**Źródło:** Opracowanie własne na podstawie dokumentu „Sprawozdanie z działalności Prezesa Urzędu regulacji Energetyki w 2015 r.”, Warszawa 2016, s.40, dokument dostępny pod adresem: 32 (dostęp: 27.12.2016 r.)

Analizując strukturę produkcji energii elektrycznej w Polsce wyraźnie widać, że pierwotne nośniki energii – węgiel kamienny i brunatny – są w przeważającej mierze wykorzystywane w sektorze energetycznym. Jednak można zauważyć pozytywne zmiany, ponieważ zużycie obu rodzajów węgla spada. Wprawdzie odnotowane spadki nie są duże, jednak dają perspektywę stopniowego odchodzenia od źródeł konwencjonalnych. Odnawialne źródła energii nadal stanowią niecałe 8% w całkowitej strukturze wytwarzania. Można zauważyć tendencję wzrostową, zwłaszcza w energii wytwarzanej za pomocą siły wiatru. Dynamika wzrostu wykorzystania tego rodzaju źródła odnawialnego to aż 40% w 2015 r. w porównaniu do 2014 r. Pozostałe źródła energii odnawialnej (energia słoneczna, biogaz) stanowią jedynie 0,5% ogólnej produkcji energii elektrycznej. Wynika to w dużej mierze z uwarunkowań środowiskowych oraz dostępu do surowca służącego do wytwarza-

nia biogazu. Odnawialne źródła energii mają, jak na razie, niewielki udział w sektorze energetycznym. Jednak pozytywny wpływ na środowisko, odpowiednie regulacje prawne oraz podnoszenie świadomości społeczeństwa z pewnością wpłyną na stopniowe zwiększanie udziału alternatywnych źródeł energii w gospodarce energetycznej Polski.

## **Wady i zalety odnawialnych źródeł energii**

Perspektywa wyczerpania się zasobów paliw kopalnych oraz wzrastające naciski na konieczność ochrony środowiska spowodowały zwiększenie zainteresowania rozwiązaniami z sektora odnawialnych źródeł energii oraz pozwoliły na dynamiczny rozwój tej dziedziny.

W światowym bilansie energetycznym tylko ok. 10% pozyskiwanej energii pochodzi ze źródeł odnawialnych. Widać przez to jak palący jest to problem i jak wiele jest do zrobienia w tej dziedzinie. Wszelkoba jest opinia, iż OZE niosą za sobą same korzyści jednak należy też spojrzeć na to z innej perspektywy żeby nie wysnuwać pochopnych wniosków. [31, 32]

Niewątpliwie największymi zaletami tych rozwiązań jest zmniejszenie emisji zanieczyszczeń do środowiska oraz redukcja zużycia paliw kopalnych, co stanowi *clou* tej sprawy. Istotnym aspektem przemawiającym za odnawialnymi źródłami jest z pewnością darmowy dostęp do nich a przede wszystkim brak możliwości wyczerpania oraz stosunkowo niewielkie oddziaływanie na środowisko. Energetyka wodna jest elementem regulacji stosunków wodnych a małe elektrownie mają szerokie zastosowanie tj. przeciwpożarowe, rolnicze czy pozwalają na uprawiania sportów wodnych. W ostatnich latach nastąpiło zwiększenie produkcji biomasy co przy co raz większym zanieczyszczeniu niektórych terenów metalami ciężkimi jest jedyną możliwą i bezpieczną formą zagospodarowania i wykorzystania upraw. Należy również pamiętać o powstających miejscach pracy oraz zwiększeniu eksportu technologii i usług co pociąga za sobą rozwój tej branży.

Jednak OZE mają też pewne minusy. Podstawowym problemem jest cykliczność dostaw, gdyż w przypadku energii słonecznej uzależnieni jesteśmy od cyklu dobowego, przy produkcji biomasy ograniczeniem jest sezonowość upraw czy też trzeba zważać na siłę (prędkość) wiatru w rozwiązaniach z turbinami wiatrowymi. Również istotnym aspektem są często wysokie koszty inwestycyjne oraz długi okres zwrotu przy założeniu braku dotacji. W przypadku stosowania biomasy istotną wadą jest też mała gęstość surowca, która z kolei utrudnia dozowanie, magazynowanie, a przede wszystkim transport. Na niekorzyść przemawia też fakt, iż często wartość opałowa takiego paliwa nie dorównuje tym kopalnym. Mieszkańcy terenów gdzie znajdują się różnego rodzaju instalacje pozyskujące energię z natury narzekają na obniżenie walorów estetycznych krajobrazu, a przede wszystkim na hałas generowany przez sąsiadujące z zabudowaniami urządzenia.[31, 32, 33, 34]

## Wpływ odnawialnych źródeł energii na środowisko

Pomimo ważnych dla środowiska zalet, należy krytycznym okiem przyrzeć się funkcjonowaniu odnawialnych źródeł energii. Energia geotermalna może wywierać szkodliwy wpływ na środowisko poprzez emisję siarkowodoru, radonu oraz dwutlenku węgla. Istnieje także ryzyko zasolenia wód powierzchniowych i podziemnych. Energia wiatru pomimo, iż nie wytwarza żadnych szkodliwych dla środowiska związków generuje wywarzanie hałasu i szumu. Wpływa to niekorzystnie na zdrowie ludzi i zwierząt [35].

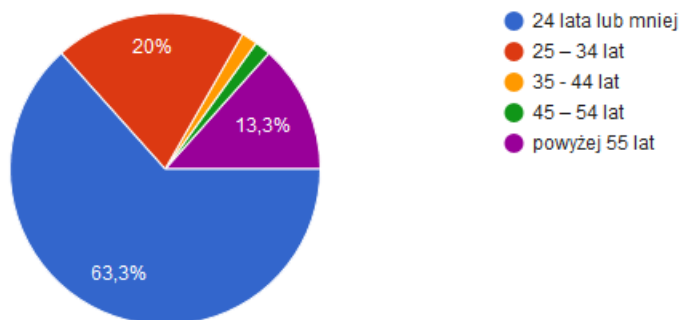
Energia słoneczna spośród wszystkich OZE jest najbardziej powszechną i dostępną, a jej stopień szkodliwego oddziaływania na środowisko jest najmniejszy. Kolektor dający energię  $715 \text{ kWh/m}^2$  rocznie pozwala ograniczyć emisję zanieczyszczeń w ilości  $4 \text{ kg/m}^2 \text{ SO}_2$ ,  $3 \text{ kg/m}^2 \text{ NO}_x$ ,  $500 \text{ kg/m}^2 \text{ CO}_2$ ,  $35 \text{ kg/m}^2$  pyłu i żużlu. Problem stanowi utylizacja paneli słonecznych, które w swoim składzie zawierają szkodliwe związki metali ciężkich (chromu, niklu, kobaltu) [35].

Wykorzystane energii wody pozwala w znaczny sposób na regulowanie stężeń wódnych i ochronę przeciwpowodziową za pomocą małej retencji wodnej. Elektrownie wodne nie powodują wytwarzania się spalin i pyłów, natomiast ich lokalizacja na ciekach wodnych utrudniania częściowo wędrówkę ryb na tarło i rozwój narybku [35].

Niestety nie da się jednoznacznie określić całkowitej nieszkodliwości odnawialnych źródeł energii. Mimo to warto podkreślić, że są one w znacznym stopniu mniejszym zagrożeniem dla środowiska w porównaniu do energii nieodnawialnej [36].

## Ankieta

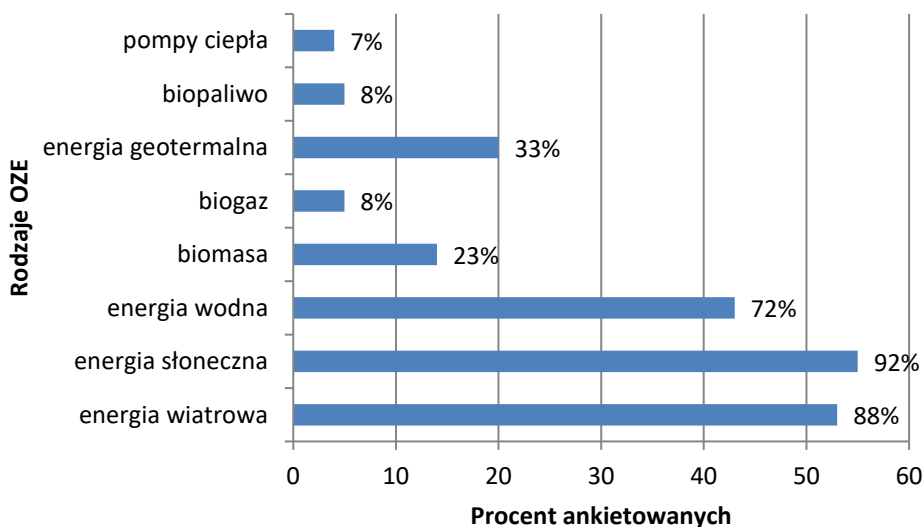
Przeprowadzono krótką ankietę w celu zbadania świadomości najbliższego społeczeństwa odnośnie odnawialnych źródeł energii. W badaniu wzięło udział 60 ankietowanych. Wśród badanych dominowały osoby w wieku od 16 do 24 lat, które stanowiły ok. 63% respondentów.



**Rys. 3.** Rozkład wieku ankietowanych

**Źródło:** Opracowanie własne

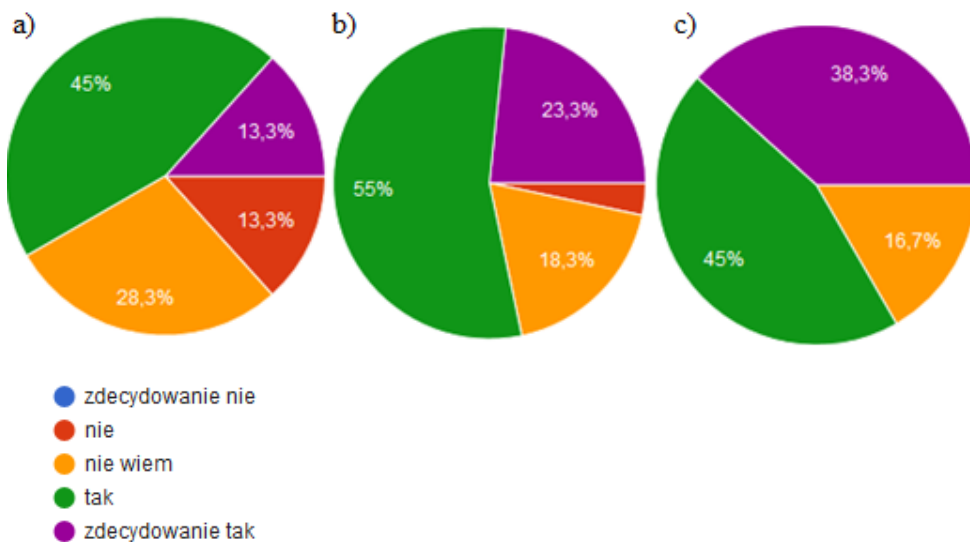
Ankietowani samodzielnie wskazywali różne źródła energii odnawialnej. Ich odpowiedzi zostały podzielone na 8 typów OZE: energia słoneczna, wiatrowa, wodna, geotermalna, biomasa, biogaz, biopaliwo, pompy ciepła. Zdecydowanie najszerzej znane są energia słoneczna i wiatrowa. Aż odpowiednio 92% i 88% badanych wskazało każdą z nich jako znane sobie źródło energii. Energię słoneczną klasyfikowano jako kategorię ogólną. Jedynie 8 ankietowanych miała świadomości istnienia różnych jej typów. Wykres przedstawiający ogólną znajomość różnych rodzajów OZE zamieszczono poniżej.



**Rys. 4.** Znajomość rodzajów odnawialnych źródeł energii

**Źródło:** Opracowanie własne

Badanych poproszono o określenie na ile ich zdaniem OZE są dobre dla środowiska naturalnego, opłacalne ekonomicznie, bezpieczne dla najbliższego otoczenia. Ankieta wykazała, iż ten rodzaj energii posiada stosunkowo duży wskaźnik zaufania. Większość ankietowanych uznała, iż odnawialne źródła energii są dobre dla środowiska (ok.83%), opłacalne ekonomicznie (ok.58%) i bezpieczne dla otoczenia (ok.78%). Należy jednak zauważyć, że stosunkowo wielu ankietowanych nie potrafiło jednoznacznie odnieść się do przedstawionych twierdzeń. Najwięcej – ok.28% nie wiedziało czy są one opłacalne ekonomicznie, ok.17% czy są dobre dla środowiska naturalnego, a ok.18% miało problem ze stwierdzeniem czy OZE są bezpieczne dla najbliższego otoczenia.



**Rys. 5.** Postrzeganie wpływu OZE: a) opłacalne ekonomicznie, b) bezpieczne dla najbliższego otoczenia, c) dobre dla środowiska naturalnego

**Źródło:** Opracowanie własne

Wizerunek odnawialnych źródeł energii badano również pod kątem perspektywy rozwojowej. Aż 78,3% respondentów ocenia ten rodzaj energii jako zdecydowanie rozwojowy bądź rozwojowy. Większość ankietowanych uważa, iż polityka w tym zakresie powinna koncentrować się na wykorzystaniu odnawialnych źródeł. Wynika z tego, że jest to pożądanym kierunkiem rozwoju energetyki.

Wśród badanych zaobserwowano spore zainteresowanie wytwarzaniem energii na własny użytek. Zainstalowanie urządzeń umożliwiających korzystanie z odnawialnych źródeł energii w swoim domu lub budynku gospodarczym rozważa łącz-



nie ok. 57% ankietowanych. Tylko niespełna co trzecia osoba deklaruje, iż nie jest zainteresowana takim sposobem pozyskiwania energii.

Ankietowanych zapytano czy chcieliby mieć w swojej najbliższej okolicy elektrownię zasilaną energią słoneczną bądź wiatrową. Zdecydowanie większa grupa badanych byłaby zainteresowana posiadaniem w pobliżu miejsca zamieszkania elektrowni słonecznej. Ten typ energii popiera 68,3% badanych. Energia wiatrowa również cieszy się dużą popularnością, jednak faktem jest, iż posiada ona grupę zdeklarowanych przeciwników. Ten typ OZE budzi spore kontrowersje wśród społeczeństwa.

Połowa respondentów (50%) nie poszukiwała do tej pory żadnych informacji odnośnie odnawialnych źródeł energii. Co druga osoba do 34 roku życia jest zainteresowana pogłębianiem swojej wiedzy na temat OZE. W wieku powyżej 55 lat zdecydowana większość nie interesowała się tego typu energią.

Najczęstszym źródłem informacji o odnawialnych źródłach energii jest Internet. Z globalnej sieci komputerowej w poszukiwaniu informacji korzysta ok. 87% respondentów. Na drugim miejscu znalazła się telewizja (ok.39%). Ankietowani czerpią informacje również z prasy (27,8%) , książek (27,8%) oraz od znajomych (29,6%). Dane przedstawione na poniższym wykresie nie sumują się do liczby respondentów, gdyż każdy badany mógł wskazać wiele źródeł informacji.

Na podstawie wyników badań można stwierdzić, że społeczeństwo ma już ukształtowaną ogólną świadomość odnośnie odnawialnych źródeł energii. Ankietowani posiadają określone preferencje dotyczące rozwoju OZE, jak też opinie związane z wpływem tego rodzaju energii na najbliższe środowisko czy zdrowie. Rozwój nowych technologii, szeroki dostęp do Internetu oraz informacji spowodował w konsekwencji większą świadomość odbiorców w zakresie możliwości pozyskiwania energii. Popularyzacja OZE w konsekwencji powinna przyczynić się do wzrostu udziału energii odnawialnej w całkowitym bilansie energetycznym kraju. Stanowi ona bowiem szansę na niezależność energetyczną kraju.

## **Wnioski**

Odnawialne źródła energii zaczęły się pojawiać w Polsce stosunkowo niedawno. Swoją zasługę w tym ma Unia Europejska, która wymogła na Polsce przestrzeganie wymagań dotyczących minimum udziału energii odnawialnej w końcowym zużyciu brutto. Dzięki użyciu zielonej energii następuje zmniejszenie zużycia paliw kopalnych, co w rezultacie wpływa na czystsze środowisko, a w dzisiejszych czasach, w których przekraczane są normy CO<sub>2</sub>, jest to bardzo ważny aspekt. Trzeba też zwrócić uwagę na minusy, do których zaliczane mogą być: przerwy w dostarczaniu energii elektrycznej, wysokie koszty inwestycyjne oraz dość słabo rozwinięty system preferencji prawno-podatkowych dotyczących wsparcia stosowania energii odnawialnej.

Można stwierdzić, że energia odnawialna jest generatorem innowacyjności, ponieważ przyczynia się do powstawania nowych rozwiązań w zakresie produkcji energii. Inwestowanie w zieloną energię może przynieść nie tylko korzyści finansowe w postaci zysku ze sprzedaży „czystej” energii elektrycznej, ale również pozwala na minimalizację negatywnego oddziaływania na środowisko, stanowi szansę na rozwój gospodarczy oraz zapewnia bezpieczeństwo energetyczne państwa.

## Literatura

- [1] Ustawa dnia 20 lutego 2015 r. o odnawialnych źródłach energii. (Dz.U. 2015 poz. 478).
- [2] Gnatowska R., *Formalno – prawne aspekty rozwoju odnawialnych źródeł energii*, Polityka energetyczna, Tom 12, Zeszyt 2/2, 2009.
- [3] Urbański M., Tarnowska A., *Energetyka w Polsce i na świecie – tendencje i wyzwania*, [online] dostęp zdalny [http://miscellanea.ujk.edu.pl/data/Oferta/Pliki/257\\_22\\_urba\\_ski\\_tarnowska.pdf](http://miscellanea.ujk.edu.pl/data/Oferta/Pliki/257_22_urba_ski_tarnowska.pdf)
- [4] Polska Agencja Prasowa, *Rekordowe inwestycje w OZE na świecie. Elektrownie gazowe i węglowe daleko w tyle*, wnp.pl Portal Gospodarczy, czerwiec 2016
- [5] Urbański M., Tarnowska A., *Energetyka w Polsce i na świecie – tendencje i wyzwania*, Ludzie, zarządzanie, gospodarka, rok 15, nr 2/2011
- [6] Drabińska U., *Odnawialne źródła wchodzą do mainstreamu*, ChrońmyKlimat.pl, czerwiec 2014
- [7] Szekalska E., *24 mln miejsc pracy w energetyce odnawialnej w 2030r.*, Teraz Środowisko, 30.11.2015
- [8] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniając i w następstwie uchylając dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE.
- [9] Schnell Ch. *Wykonywanie celu OZE 2020. Analiza stanu obecnego i prognoza*, SOLIVAN B. Miskurka Adwokaci i Radcy Prawni, Warszawa, 17 Maja 2016 r.
- [10] Kacperowska K., Moskal I., Jurgaś A., *Energia ze źródeł odnawialnych w 2015r.*, Informacje i opracowania statystyczne Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2016 r.
- [11] *Miesięczny raport z funkcjonowania Krajowego Systemu Elektroenergetycznego i Rynku Bilansującego*, Polskie Sieci Elektroenergetyczne, Czerwiec 2016 r.
- [12] *Energetyka przesyłowa i dystrybucyjna raport PTPiREE*, Poznań, październik 2016 r.
- [13] *Mystkowski E., Wykaz odnawialnych źródeł energii w województwie podlaskim*, Podlaski Ośrodek Doradztwa Rolniczego w Szepietowie, Szepietowo maj 2012.
- [14] <http://region.e-podlasie.pl>
- [15] Rozporządzenie w sprawie obowiązku zakupu energii elektrycznej i ciepła ze źródeł niekonwencjonalnych oraz zakresu tego obowiązku (Dz. U. z 1999 r. Nr 13, poz. 119)

- [16] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 15 grudnia 2000 r. w sprawie obowiązku zakupu energii elektrycznej ze źródeł niekonwencjonalnych i odnawialnych oraz wytwarzanej w skojarzeniu z wytwarzaniem ciepła, a także ciepła ze źródeł niekonwencjonalnych i odnawialnych oraz zakresu tego obowiązku (Dz. U. z 2000 r. Nr 122, poz. 1336)
- [17] Rozporządzenie Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z 30 maja 2003 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązku zakupu energii elektrycznej i ciepła z odnawialnych źródeł energii oraz energii elektrycznej wytwarzanej w skojarzeniu z wytwarzaniem ciepła (Dz. U. Nr 104, poz. 971)
- [18] Dyrektywa w sprawie promocji energii elektrycznej ze źródeł odnawialnych 2001/77/WE
- [19] Ustawa o zmianie ustawy z 4 marca 2005 r. – Prawo energetyczne oraz ustawy Prawo ochrony środowiska (Dz. U. Nr 62)
- [20] Ustawa o odnawialnych źródłach energii z 20 lutego 2015 Dz.U. 2015 poz. 478
- [21] *Ustawa z dnia 22 czerwca 2016 r. o zmianie ustawy o odnawialnych źródłach energii oraz niektórych innych ustaw* (Dz.U. 2016 poz. 925. )
- [22] Polityka energetyczna Polski do roku 2030
- [23] Ignarska M., *Odnawialne źródła energii w Polsce*, Gospodarka, DOI:10.12797/Poloarchia.01.2013.01.06.
- [24] Zespół Instytutu Energetyki Odnawialnej: Wiśniewski G. (red.), Michałowska-Knap K., Oniszk-Popławska A., Więcka A., Dziamski P., Kamińska M., Curkowski A., *Określenie potencjału energetycznego regionów Polski w zakresie odnawialnych źródeł energii – wnioski dla Regionalnych Programów Operacyjnych na okres programowania 2014-2020*, wydawca: Ministerstwo Rozwoju Regionalnego, Warszawa 2011.
- [25] Chwieduk D., *Ocena Strategii rozwoju energetyki odnawialnej oraz kierunki rozwoju wykorzystania energii słonecznej wraz z propozycją działań*; Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, Warszawa sierpień 2005.
- [26] Janowicz L., *Biomasa w Polsce*, Energetyka i Ekologia, Warszawa 2006
- [27] Bajkowski S., Górniewska B., *Hydroenergetyka na tle produkcji energii z innych źródeł odnawialnych*, Warszawa, 2013, Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska nr 59, 3013: 77-87
- [28] *Strategia rozwoju energetyki odnawialnej*, Ministerstwo Środowiska, Warszawa, 2001.
- [29] Kępińska B., *Energia geotermalna w Polsce – stan wykorzystania, perspektywy rozwoju*.
- [30] Miszczyński M., *Ograniczenia energetyczne a rozwój gospodarczy. Modelowanie i optymalizacja*, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź 2001, s. 20 – 21.

- 
- [31] „Sprawozdanie z działalności Prezesa Urzędu regulacji Energetyki w 2015 r.”, Warszawa 2016, s. 40, [online] dostęp zdalny: <https://www.ure.gov.pl/pl/urząd/informacje-ogolne/sprawozdania/2916,Sprawozdania.html> [data wejścia: 27.12.2016 r.]
- [32] Lewandowski W. M., *Proekologiczne odnawialne źródła energii*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2007.
- [33] *Problemy mechatroniki uzbrojenie, lotnictwo, inżynieria bezpieczeństwa*, WAT 2013.
- [34] Norwisz J., Musielak T., Boryczko B., *Odnawialne źródła energii - polskie definicje i standardy*, „Rynek Energii” – nr 1/2006.
- [35] Mazowiecka Agencja Energetyczna - <http://www.mae.com.pl>
- [36] Lewandowski W.M., *Proekologiczne odnawialne źródła energii*, WNT, Warszawa 2006.
- [37] Sadowski T., Świdorski G., Lewandowski W., *Wykorzystanie odnawialnych i nieodnawialnych źródeł energii w Polsce i w krajach UE*, *Energetyka*, nr 4/2008, s. 289- 295.

mgr Ilona Radziwon- Kamińska<sup>1)</sup>

Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Prawa

Zakład Prawa Ochrony Środowiska i Nauki Administracji Publicznej

<sup>1)</sup> radziwonilona@o2.pl

## ISTOTA RAPORTU ODDZIAŁYWANIA NA ŚRODOWISKO W DZIAŁALNOŚCI INWESTYCYJNEJ

The essence of the report an environmental  
impact in investing activities

**Słowa kluczowe:** raport oddziaływania przedsięwzięcia na środowisko ,wariant przedsięwzięcia najkorzystniejszy dla środowiska, wariant przedsięwzięcia alternatywny

**Keywords:** the report an environmental impact, variant of project the most beneficial for the environment, the alternative variant of project

### Streszczenie:

Celem tego opracowania jest wskazanie istoty raportu oddziaływania na środowisko w działalności inwestycyjnej jako części składowej oceny oddziaływania na środowisko, stanowiącej jej najważniejszy element. Ideą tworzenia raportu środowiskowego jest przede wszystkim ustalenie wszelkich możliwych potencjalnych zagrożeń jakie niesie za sobą realizacja zamierzonego przedsięwzięcia. Aby określić wymagania ochrony środowiska dla przedsięwzięcia, raport powinien charakteryzować się kompleksowością, czyli wskazywać na wszystkie potencjalne zagrożenia oraz powoływać się na obowiązujące w tym zakresie normy i standardy środowiska, a także oceniać czy inwestycja mieści się w ich ramach. Uzupełnieniem treści teoretycznych niniejszego referatu będzie powołanie się na przykłady z orzecznictwa. Podjęta zostanie próba odpowiedzi na następujące pytania: czy raport od-

działywania przedsięwzięcia na środowisko sporządzany jest jednorazowo? Czy wariant zaprzestania realizacji inwestycji jest wariantem alternatywnym? Czy ustawodawca określił limity wariantów przedsięwzięć? Czy prawdziwe jest stwierdzenie, że organ administracji publicznej właściwy w sprawie może kwestionować informacje zawarte w raporcie z uwagi na brak pełnej merytorycznej wiedzy w zakresie danych szczegółowych raportu?

## Wstęp

Aktem prawnym regulującym problematykę raportu oddziaływania na środowisko jest ustawa z dnia 3 października 2008 r. o udostępnianiu informacji o środowisku i jego ochronie, udziale społeczeństwa w ochronie środowiska oraz o ocenach oddziaływania na środowisko [1]. Ustawodawca przedmiotowemu zagadnieniu poświęcił rozdział 2 działu 5 ustawy środowiskowej.

Raport o oddziaływaniu przedsięwzięcia na środowisko jest jednym z najważniejszych elementów postępowania w sprawie oceny oddziaływania na środowisko, ponieważ stanowi swego rodzaju charakterystykę inwestycji z uwzględnieniem przede wszystkim skutków dla środowiska, jakie niesie za sobą realizacja danej inwestycji. Raport ten jest dokumentem prywatnym opracowanym przez osoby posiadające wiadomości specjalistyczne. Cechami charakterystycznymi raportu są: spójność, rzetelność i kompleksowość. Prawidłowo sporządzony raport powinien zawierać informacje zamieszczone przez ustawodawcę w art. 66 u.o.o.ś. Raport pełni również ważną funkcję w procedurze oceny oddziaływania na środowisko, ponieważ jest dowodem w sprawie. Oznacza to, że do raportu stosuje się wszystkie zasady postępowania dowodowego. Przykładowo w przypadku wątpliwości właściwy organ może wezwać inwestora do uzupełnienia raportu [2].

## Kwalifikacja przedsięwzięć do sporządzenia raportu oddziaływania na środowisko

Skoro raport OOS jest elementem oceny oddziaływania przedsięwzięcia na środowisko, to sporządza się go wówczas, gdy dla danych przedsięwzięć konieczne jest przeprowadzenie procedury oceny oddziaływania na środowisko Z artykułu 59 ust. 1 u.o.o.ś. wynika, że przeprowadzenia oceny oddziaływania przedsięwzięcia na środowisko wymaga realizacja planowanych przedsięwzięć mogących zawsze znacząco oddziaływać na środowisko (I grupa), oraz realizacja przedsięwzięć planowanych mogących potencjalnie znacząco oddziaływać na środowisko, jeżeli obowiązek przeprowadzenia oceny oddziaływania przedsięwzięcia na środowisko został stwierdzony na podstawie art. 63 ust. 1 u.o.o.ś. (grupa II).

Oprócz tego realizacja planowanego przedsięwzięcia innego niż określone wyżej wymaga przeprowadzenia oceny oddziaływania przedsięwzięcia na obszar Natura 2000 (grupa III), gdy przedsięwzięcie to może znacząco oddziaływać na obszar Natura 2000, a nie jest bezpośrednio związane z ochroną tego obszaru lub nie wynika z tej ochrony, albo obowiązek przeprowadzenia oceny oddziaływania przedsięwzięcia na obszar Natura 2000 został stwierdzony na podstawie art. 97 ust. 1 u.o.o.ś. Katalog przedsięwzięć, dla których ocena oddziaływania na środowisko jest obligatoryjna lub fakultatywna określa wspomniane już rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 9 listopada 2010 r. w sprawie przedsięwzięć mogących znacząco oddziaływać na środowisko [3]. Przedsięwzięcia wymienione w § 2 tego rozporządzenia są transpozycją przedsięwzięć zamieszczonych w Załączniku I Dyrektywy OOS [4], zaś te wymienione w § 3 stanowią transpozycję Załącznika II Dyrektywy OOS. Należy nadmienić, iż obowiązujące przepisy prawa określają także kryteria pozwalające na zakwalifikowanie danego przedsięwzięcia z grupy II do przeprowadzenia OOS (art. 63 u.o.o.ś.).

Z postanowień art. 59 ust. 1 i 2 u.o.o.ś. wynika, że mówiąc o przedsięwzięciach, których realizacja musi być poprzedzona przeprowadzeniem oceny oddziaływania na środowisko, mogą być usystematyzowane ich dwie podstawowe grupy - pierwsza obejmuje przedsięwzięcia, dla których obowiązek ten wynika bezpośrednio z mocy prawa, druga - przedsięwzięcia, w przypadku których obowiązek przeprowadzenia oceny nałożono w formie indywidualnego aktu administracyjnego.

Kwestię kwalifikacji do przeprowadzenia oceny oddziaływania na środowisko reguluje art. 61 u.o.o.ś. Analizując treść tego przepisu można stwierdzić, iż postępowanie w sprawie OOS nie jest postępowaniem odrębnym, lecz stanowi część innego postępowania administracyjnego. Świadczy o tym użyty zwrot „w ramach”. Zatem ocenę oddziaływania przedsięwzięcia na środowisko przeprowadza się w ramach:

1) postępowania w sprawie wydania decyzji o środowiskowych uwarunkowaniach (grupa I i II). Postępowanie przeprowadza organ właściwy do wydania tej decyzji.

2) postępowania w sprawie wydania decyzji: o pozwoleniu na budowę, o zatwierdzeniu projektu budowlanego, o pozwoleniu na wznowienie robót budowlanych oraz decyzji o pozwoleniu na zmianę sposobu użytkowania obiektu budowlanego lub jego części (art. 72 ust. 1 pkt 1), decyzji o zezwoleniu na realizację inwestycji drogowej (art. 72 ust. 1 pkt 10), decyzji o zezwoleniu na realizację inwestycji w zakresie lotniska użytku publicznego (art. 72 ust. 1 pkt 14), decyzji o pozwoleniu na realizację inwestycji w zakresie budowy przeciwpowodziowych (art. 72 ust. 1 pkt 18 u.o.o.ś.) oraz pozwolenia na prace przygotowawcze, o których mowa w ustawie z dnia 29 czerwca 2011 r. o przygotowaniu i realizacji inwestycji w zakresie obiektów energetyki jądrowej oraz inwestycji towarzyszących (art. 82 ust. 1 pkt 4b u.o.o.ś.); W drugim przypadku o tym czy ocena oddziaływania na środowi-



sko jest konieczna decyduje organ właściwy do wydania decyzji środowiskowej, ale również w przypadku ponownej oceny oddziaływania na środowisko (art. 88 u.o.o.ś.).

Ponadto z artykułu 61 ust. 2 u.o.o.ś. wynika fakt, że ocena oddziaływania na środowisko będąca częścią postępowania w sprawie wydania decyzji środowiskowej jest przeprowadzana przez organ właściwy do wydania tej decyzji. W drugim przypadku organem właściwym do przeprowadzenia OOS jest regionalny dyrektor ochrony środowiska (art. 61 ust. 3 u.o.o.ś.). Należy jednak zaznaczyć, że ocenę oddziaływania przedsięwzięcia na środowisko, stanowiącą część postępowania w sprawie wydania decyzji o pozwoleniu na budowę dla inwestycji w zakresie budowy obiektu energetyki jądrowej, o której mowa w ustawie z dnia 29 czerwca 2011 r. o przygotowaniu i realizacji inwestycji w zakresie obiektów energetyki jądrowej oraz inwestycji towarzyszących [5] przeprowadza, Generalny Dyrektor Ochrony Środowiska (art. 61 ust. 3a u.o.o.ś.). Natomiast w odniesieniu do inwestycji towarzyszących wspomnianych w ustawie dotyczącej obiektów energetyki jądrowej organem właściwym do przeprowadzenia OOS jest regionalny dyrektor ochrony środowiska (art. 61 ust. 3b u.o.o.ś.). Kontynuując rozważania należy także wspomnieć o inwestycjach na obszarach Natura 2000. Ustawodawca podkreślił, że ocenę oddziaływania przedsięwzięcia na obszar Natura 2000 przeprowadza się w ramach procedury wydania decyzji o środowiskowych uwarunkowaniach, co następuje także przed dokonaniem zgłoszenia budowy lub wykonania robót budowlanych oraz zgłoszenia zmiany sposobu użytkowania obiektu budowlanego lub jego części na podstawie ustawy Prawo budowlane (art. 61 ust. 4 u.o.o.ś. oraz 96 ust. 1a u.o.o.ś.). Wymogu uzyskania decyzji o środowiskowych uwarunkowaniach nie stosuje się w przypadku wydania decyzji zatwierdzającej projekt budowlany zamienny oraz udzielającej pozwolenia na wznowienie robót budowlanych, ale jedynie wówczas, gdy dokonane przez inwestora zmiany charakterystycznych parametrów obiektu budowlanego nie spowodują zmian uwarunkowań określonych w wydanej decyzji środowiskowej [6]. Niedopuszczalne jest rozstrzygnięcie sprawy o zatwierdzenie projektu budowlanego i udzielenie pozwolenia na budowę na podstawie nieostatecznej decyzji o środowiskowych uwarunkowaniach zgody, zaopatrzonej jedynie rygorem natychmiastowej wykonalności [7].

O obowiązku przeprowadzenia OOS dla planowanego przedsięwzięcia mogącego potencjalnie znacząco oddziaływać na środowisko decyduje organ właściwy do wydania decyzji o środowiskowych uwarunkowaniach. Czynność ta następuje w drodze postanowienia tego organu uwzględniając kryteria wymienione w art. 63 ust. 1 u.o.o.ś.

Jak podkreśla doktryna wątpliwości powoduje przedkładanie automatycznie przez inwestorów raportów OOS w przypadku przedsięwzięć z grupy II, mimo iż obowiązek ten powinien zostać stwierdzony dopiero w drodze postanowienia. Inwestorzy składając nadmiar dokumentów są zdania, że zaoszczędzą czas, ponieważ

organ nie będzie musiał badać i przedkładać do zaopiniowania karty informacyjnej przedsięwzięcia. Niestety należy stwierdzić, że zachowanie takie nie ma odzwierciedlenia w obowiązujących przepisach prawnych, czyli jest to działanie niemające podstawy prawnej. Co więcej nie jest zachowana procedura wystąpienia o opinię właściwych organów oraz odniesienia wymaganego ustawą zakresu raportu do uwarunkowań lokalnych [8]. Skutkuje to tym, że istnieje możliwość traktowania przedłożonego raportu, o ile spełnia warunki z art. 66 u.o.o.ś., jako karty informacyjnej przedsięwzięcia. Z kolei organ ma obowiązek zapewnić zachowanie zgodności postępowania z przepisami u.o.o.ś. w zakresie screeningu [9].

Organ właściwy do przeprowadzenia oceny oddziaływania na środowisko może również postanowieniem stwierdzić brak potrzeby oos (art. 63 ust. 2 u.o.o.ś.).

W celu prawidłowego ustalenia zakresu przedmiotowego przedsięwzięć wymagających uzyskania decyzji o uwarunkowaniach środowiskowych, a tym samym kwalifikacji do OOS niezbędne jest łączne uwzględnienie postanowień zarówno art. 71 jak i art. 72 u.o.o.ś. Z postanowień tych przepisów wynika, iż organ właściwy do wydania takiej decyzji nie ma swobody kwalifikacji przedsięwzięć w zakresie obowiązku uzyskania decyzji o środowiskowych uwarunkowaniach. W związku z tym wydanie decyzji w tych przypadkach, gdy nie jest ona wymagana, skutkować będzie tym, że obarczona będzie wadą nieważności wymienioną w art. 156 § 1 pkt 2 k.p.a., jako wydana bez podstawy prawnej [10].

## Zakres raportu o oddziaływaniu przedsięwzięcia na środowisko

Strukturę raportu oddziaływania na środowisko ustawodawca przedstawił w art. 66 u.o.o.ś. Podkreślić należy, iż prawidłowo przedstawiony raport powinien zawierać informacje umożliwiające analizę kryteriów wynikających z art. 62 ust. 1 u.o.o.ś. Przede wszystkim z raportu powinien wynikać pośredni i bezpośredni wpływ danej inwestycji na środowisko oraz ludzi (w tym także zdrowie i warunki życia ludzi), dobra materialne, zabytki, krajobraz (w tym krajobraz kulturowy), jak również wzajemne oddziaływanie między wymienionymi elementami. W raporcie powinna znaleźć się także informacja o dostępności do złóż kopalin.

W obowiązujących przepisach można rozróżnić dwa sposoby ustalenia zakresu raportu, określanego mianem *scoopingu*, który zależy od przynależności przedsięwzięcia do grupy I lub II. Jeżeli chodzi o przedsięwzięcia z grupy I wnioskodawca wraz z wnioskiem o wydanie decyzji środowiskowej może złożyć wniosek do organu właściwego do wydania tej decyzji o ustalenie zakresu raportu o oddziaływaniu przedsięwzięcia na środowisko. Inwestor wówczas przedstawia kartę informacyjną jako podstawę do ustalenia zakresu. W przypadku przedsięwzięć, które mogą oddziaływać transgranicznie na środowisko ustalenie zakresu raportu

jest obowiązkowe. Organ określa zakres raportu w drodze postanowienia. W tym przypadku stosuje się przepisy art. 68 u.o.o.ś. Jeśli chodzi o przedsięwzięcia zakwalifikowane do grupy II procedura *scoopingu* jest obowiązkowa. Ponadto rezultat tego postępowania jest określony w postanowieniu stwierdzającym obowiązek przeprowadzenia OOS. Co więcej obowiązek przeprowadzenia oceny OOS stwierdza się obligatoryjnie, jeżeli możliwość realizacji przedsięwzięcia z II grupy jest uzależniona od ustanowienia obszaru ograniczonego użytkowania (art. 63 ust. 3 u.o.o.ś.).

W postanowieniu o przeprowadzeniu oceny oddziaływania na środowisko wydanym przez organ właściwy do wydania decyzji środowiskowej w odniesieniu do przedsięwzięć mogących potencjalnie znacząco oddziaływać na środowisko ustala się zakres raportu (art. 63 ust. 4 u.o.o.ś.). Podkreślenia wymaga fakt, iż organ ten w drodze postanowienia zawiesza postępowanie prowadzące do wydania decyzji środowiskowej do czasu przedłożenia przez wnioskodawcę (inwestora) raportu oddziaływania na środowisko. Jeżeli w ciągu 3 lat od dnia zawieszenia postępowania inwestor nie dostarczy organowi raportu OOS, to żądanie wszczęcia postępowania dążącego do wydania decyzji o środowiskowych uwarunkowaniach uważa się za wycofane. Na te postanowienie stronie nie przysługuje zażalenie (art. 63 ust. 5, 5a i 6 u.o.o.ś.).

Szczegółowy zakres raportu ustawodawca określił w artykule 66 u.o.o.ś. Raport o oddziaływaniu przedsięwzięcia na środowisko powinien zawierać:

- 1) opis planowanego przedsięwzięcia, a w szczególności:
  - a) charakterystykę całego przedsięwzięcia i warunki użytkowania terenu w fazie budowy i eksploatacji lub użytkowania,
  - b) główne cechy charakterystyczne procesów produkcyjnych,
  - c) przewidywane rodzaje i ilości emisji, w tym odpadów, wynikające z funkcjonowania planowanego przedsięwzięcia;
  - d) informacje o różnorodności biologicznej, wykorzystywaniu zasobów naturalnych, w tym gleby, wody i powierzchni ziemi,
  - e) informacje o zapotrzebowaniu na energię i jej zużyciu,
  - f) informacje o pracach rozbiórkowych dotyczących przedsięwzięć mogących znacząco oddziaływać na środowisko,
  - g) ocenione w oparciu o wiedzę naukową ryzyko wystąpienia poważnych awarii lub katastrof naturalnych i budowlanych, przy uwzględnieniu używanych substancji i stosowanych technologii, w tym ryzyko związane ze zmianą klimatu;
- 2) opis elementów przyrodniczych środowiska objętych zakresem przewidywanego oddziaływania planowanego przedsięwzięcia na środowisko, w tym:
  - a) elementów środowiska objętych ochroną na podstawie ustawy z dnia 16 kwietnia 2004 r. o ochronie przyrody oraz korytarzy ekologicznych w rozumieniu tej ustawy,

- b) właściwości hydromorfologicznych, fizykochemicznych, biologicznych i chemicznych wód;
  - 2a) wyniki inwentaryzacji przyrodniczej, przez którą rozumie się zbiór badań terenowych przeprowadzonych na potrzeby scharakteryzowania elementów środowiska przyrodniczego, jeżeli została przeprowadzona, wraz z opisem zastosowanej metodyki; wyniki inwentaryzacji przyrodniczej wraz z opisem metodyki stanowią załącznik do raportu;
  - 2b) inne dane, na podstawie których dokonano opisu elementów przyrodniczych;
- 3) opis istniejących w sąsiedztwie lub w bezpośrednim zasięgu oddziaływania planowanego przedsięwzięcia zabytków chronionych na podstawie przepisów o ochronie zabytków i opiece nad zabytkami;
  - 3a) opis krajobrazu, w którym dane przedsięwzięcie ma być zlokalizowane;
  - 3b) informacje na temat powiązań z innymi przedsięwzięciami, w szczególności kumulowania się oddziaływań przedsięwzięć realizowanych, zrealizowanych lub planowanych, dla których wydano decyzję o środowiskowych uwarunkowaniach, znajdujących się na terenie, na którym planuje się realizację przedsięwzięcia, oraz w obszarze oddziaływania przedsięwzięcia lub których oddziaływania mieszczą się w obszarze oddziaływania planowanego przedsięwzięcia - w zakresie, w jakim ich oddziaływania mogą prowadzić do skumulowania oddziaływań z planowanym przedsięwzięciem;
- 4) opis przewidywanych skutków dla środowiska w przypadku niepodejmowania przedsięwzięcia, uwzględniający dostępne informacje o środowisku oraz wiedzę naukową;
- 5) opis wariantów uwzględniający szczególne cechy przedsięwzięcia lub jego oddziaływania, w tym:
  - a) wariantu proponowanego przez wnioskodawcę oraz racjonalnego wariantu alternatywnego,
  - b) racjonalnego wariantu najkorzystniejszego dla środowiska - wraz z uzasadnieniem ich wyboru;
- 6) określenie przewidywanego oddziaływania analizowanych wariantów na środowisko, w tym również w przypadku wystąpienia poważnej awarii przemysłowej i katastrofy naturalnej i budowlanej, na klimat, w tym emisje gazów cieplarnianych i oddziaływania istotne z punktu widzenia dostosowania do zmian klimatu, a także możliwego transgranicznego oddziaływania na środowisko, a w przypadku drogi w transeuropejskiej sieci drogowej, także wpływu planowanej drogi na bezpieczeństwo ruchu drogowego;
  - 6a) porównanie oddziaływań analizowanych wariantów na:
    - a) ludzi, rośliny, zwierzęta, grzyby i siedliska przyrodnicze, wodę i powietrze,
    - b) powierzchnię ziemi, z uwzględnieniem ruchów masowych ziemi, i krajobraz,

- c) dobra materialne,
  - d) zabytki i krajobraz kulturowy, objęte istniejącą dokumentacją, w szczególności rejestrem lub ewidencją zabytków,
  - e) formy ochrony przyrody, o których mowa w art. 6 ust. 1 ustawy z dnia 16 kwietnia 2004 r. o ochronie przyrody, w tym na cele i przedmiot ochrony obszarów Natura 2000, oraz ciągłość łączących je korytarzy ekologicznych,
  - f) elementy wymienione w art. 68 ust. 2 pkt 2 lit. b, jeżeli zostały uwzględnione w raporcie o oddziaływaniu przedsięwzięcia na środowisko lub jeżeli są wymagane przez właściwy organ,
  - g) wzajemne oddziaływanie między elementami, o których mowa w lit. a-f;
- 7) uzasadnienie proponowanego przez wnioskodawcę wariantu, z uwzględnieniem informacji, o których mowa w pkt 6 i 6a;
- 8) opis metod prognozowania zastosowanych przez wnioskodawcę oraz opis przewidywanych znaczących oddziaływań planowanego przedsięwzięcia na środowisko, obejmujący bezpośrednie, pośrednie, wtórne, skumulowane, krótko-, średnio- i długoterminowe, stałe i chwilowe oddziaływania na środowisko, wynikające z:
- a) istnienia przedsięwzięcia,
  - b) wykorzystywania zasobów środowiska,
  - c) emisji;
- 9) opis przewidywanych działań mających na celu unikanie, zapobieganie, ograniczanie lub kompensację przyrodniczą negatywnych oddziaływań na środowisko, w szczególności na formy ochrony przyrody, o których mowa w art. 6 ust. 1 ustawy z dnia 16 kwietnia 2004 r. o ochronie przyrody, w tym na cele i przedmiot ochrony obszaru Natura 2000, oraz ciągłość łączących je korytarzy ekologicznych, wraz z oceną ich skuteczności odpowiednio na etapach realizacji, eksploatacji i likwidacji przedsięwzięcia;
- 10) dla dróg będących przedsięwzięciami mogącymi zawsze znacząco oddziaływać na środowisko:
- a) określenie założeń do:
    - ratowniczych badań zidentyfikowanych zabytków znajdujących się na obszarze planowanego przedsięwzięcia, odkrywanych w trakcie robót budowlanych,
    - programu zabezpieczenia istniejących zabytków przed negatywnym oddziaływaniem planowanego przedsięwzięcia oraz ochrony krajobrazu kulturowego,
  - b) analizę i ocenę możliwych zagrożeń i szkód dla zabytków chronionych na podstawie przepisów o ochronie zabytków i opiece nad zabytkami, w szczególności zabytków archeologicznych, w sąsiedztwie lub w bezpośrednim zasięgu oddziaływania planowanego przedsięwzięcia;
- 10a) dla instalacji do spalania paliw w celu wytwarzania energii elektrycznej, o elektrycznej mocy znamionowej nie mniejszej niż 300 MW ocenę gotowości instalacji do wychwytywania dwutlenku węgla, określoną na podstawie analizy:

- a) dostępności podziemnych składowisk dwutlenku węgla,
  - b) wykonalności technicznej i ekonomicznej sieci transportowych dwutlenku węgla;
- 11) jeżeli planowane przedsięwzięcie jest związane z użyciem instalacji, porównanie proponowanej technologii z technologią spełniającą wymagania, o których mowa w art. 143 ustawy z dnia 27 kwietnia 2001 r. - Prawo ochrony środowiska;
- 11a) odniesienie się do celów środowiskowych wynikających z dokumentów strategicznych istotnych z punktu widzenia realizacji przedsięwzięcia;
- 12) wskazanie, czy dla planowanego przedsięwzięcia jest konieczne ustanowienie obszaru ograniczonego użytkowania, o którym mowa w ustawie z dnia 27 kwietnia 2001 r. - Prawo ochrony środowiska, oraz określenie granic takiego obszaru, ograniczeń w zakresie przeznaczenia terenu, wymagań technicznych dotyczących obiektów budowlanych i sposobów korzystania z nich; nie dotyczy to przedsięwzięć polegających na budowie lub przebudowie drogi oraz przedsięwzięć polegających na budowie lub przebudowie linii kolejowej lub lotniska użytku publicznego;
- 13) przedstawienie zagadnień w formie graficznej;
- 14) przedstawienie zagadnień w formie kartograficznej w skali odpowiadającej przedmiotowi i szczegółowości analizowanych w raporcie zagadnień oraz umożliwiającej kompleksowe przedstawienie przeprowadzonych analiz oddziaływania przedsięwzięcia na środowisko;
- 15) analizę możliwych konfliktów społecznych związanych z planowanym przedsięwzięciem;
- 16) przedstawienie propozycji monitoringu oddziaływania planowanego przedsięwzięcia na etapie jego budowy i eksploatacji lub użytkowania, w szczególności na formy ochrony przyrody, o których mowa w art. 6 ust. 1 ustawy z dnia 16 kwietnia 2004 r. o ochronie przyrody, w tym na cele i przedmiot ochrony obszaru Natura 2000, oraz ciągłość łączących je korytarzy ekologicznych, oraz informacje o dostępnych wynikach innego monitoringu, które mogą mieć znaczenie dla ustalenia obowiązków w tym zakresie;
- 17) wskazanie trudności wynikających z niedostatków techniki lub luk we współczesnej wiedzy, jakie napotkano, opracowując raport;
- 18) streszczenie w języku niespecjalistycznym informacji zawartych w raporcie, w odniesieniu do każdego elementu raportu;
- 19) podpis autora, a w przypadku gdy wykonawcą raportu jest zespół autorów - kierującego tym zespołem, wraz z podaniem imienia i nazwiska oraz daty sporządzenia raportu;
- 19a) oświadczenie autora, a w przypadku gdy wykonawcą raportu jest zespół autorów - kierującego tym zespołem, o spełnieniu wymagań, o których mowa w art. 74a ust. 2, stanowiące załącznik do raportu;

20) źródła informacji stanowiące podstawę do sporządzenia raportu (art. 66 ust. 1 u.o.o.ś.).

W razie stwierdzenia możliwości transgranicznego oddziaływania na środowisko, informacje wymienione w punktach 1-16, powinny uwzględniać określenie oddziaływania planowanego przedsięwzięcia poza terytorium Polski (art. 66 ust. 3 u.o.o.ś.).

Jeżeli dla planowanego przedsięwzięcia jest konieczne ustanowienie obszaru ograniczonego użytkowania, do raportu powinna być załączona poświadczona przez właściwy organ kopia mapy ewidencyjnej z zaznaczonym przebiegiem granic obszaru, na którym jest konieczne utworzenie obszaru ograniczonego użytkowania. Nie dotyczy to przedsięwzięć polegających na budowie lub przebudowie drogi oraz przedsięwzięć polegających na budowie lub przebudowie linii kolejowej lub lotniska użytku publicznego (art. 66 ust. 4 u.o.o.ś.).

Jeżeli planowane przedsięwzięcie jest związane z użyciem instalacji objętej obowiązkiem uzyskania pozwolenia zintegrowanego, raport o oddziaływaniu przedsięwzięcia na środowisko powinien zawierać porównanie proponowanej techniki z najlepszymi dostępnymi technikami (art. 66 ust. 5 u.o.o.ś.).

Raport o oddziaływaniu przedsięwzięcia na środowisko powinien uwzględniać oddziaływanie przedsięwzięcia na etapach jego realizacji, eksploatacji lub użytkowania oraz likwidacji (art. 66 ust. 6 u.o.o.ś.).

Ponadto raport powinien uwzględniać informacje o środowisku wynikające ze strategicznej oceny oddziaływania na środowisko, istotne z punktu widzenia danego przedsięwzięcia (art. 66 ust. 7 u.o.o.ś.).

Organ nie może wykroczyć przy ustalaniu zakresu raportu OOŚ poza wymagania określone w art. 66 u.o.o.ś. Ponadto organ kierując się opisem przedsięwzięcia i środowiskowymi uwarunkowaniami jego lokalizacji, powinien w granicach przepisów u.o.o.ś. dokładnie analizować określony aspekt przedsięwzięcia.

W orzecznictwie sądów pojawia się pogląd, że jeżeli w danej sprawie przedstawiony został raport oddziaływania przedsięwzięcia na środowisko, który w ocenie organu odpowiada przepisom prawa oraz jest spójny, logiczny i przekonujący, to nie jest koniecznym szczegółowa ocena wartości dowodowej tego raportu w sytuacji, gdy organ administracji publicznej dokonał oceny, iż jest on zupełny zarówno pod względem formalnym, jak i merytorycznym. Organ nie jest zobowiązany do samodzielnego badania i ustalania parametrów w oparciu o wiedzę specjalistyczną, w sytuacji gdy dysponuje opinią, którą uznaje za wiarygodną i zupełną. Ewentualny zarzut ogólnikowości oceny takiego dowodu mógłby być skuteczny jedynie wówczas, gdyby w toku postępowania stawiane były konkretne zarzuty, co do twierdzeń zawartych w raporcie, a organ administracji publicznej opierając się na takim raporcie nie odniósłby się do podnoszonych kwestii [11].

Na gruncie omawianego przepisu wykształciła się bogata linia orzecznicza. Raport o oddziaływaniu przedsięwzięcia na środowisko jest jednym z elementów

postępowania w sprawie oceny oddziaływania na środowisko, mającym ułatwić ustalenie wszystkich potencjalnych zagrożeń związanych z realizacją planowanego przedsięwzięcia. Raport już w trakcie postępowania administracyjnego wchodzi w skład materiału dowodowego sprawy, jest dowodem z dokumentu i jak każdy inny dowód składany przez stronę czy zgromadzony przez organ podlega regułom postępowania dowodowego, w tym i swobodnej ocenie dowodów zgodnie z art. 80 k.p.a. [12][13]. Raport nie spełniający wymagań wynikających z art. 66 u.o.o.ś. nie powinien być uznawany jako środek dowodowy zgodny z prawem [14].

## Zakres podmiotowy raportu

W powszechnie obowiązujących aktach prawnych nie ma określonych enumeratywnie kryteriów odnośnie podmiotu sporządzającego raport OOS. Osoba ta musi posiadać określoną wiedzę specjalistyczną z dziedziny, z którą planowane przedsięwzięcie się wiąże. Taka powinność wynika bowiem z charakteru raportu, który dla zawarcia w nim treści, o jakich mowa w art. 66 u.o.o.ś. niewątpliwie wymaga takiej wiedzy [15].

W przypadku złożenia przez inwestora raportu o oddziaływaniu na środowisko, uważa się go za dokument prywatny i podlega ocenie przez organ na takiej samej zasadzie jak inne dokumenty prywatne złożone w postępowaniu przez inne strony postępowania, czy osoby zgłaszające swoje wnioski i uwagi w ramach udziału społeczeństwa w toczącym się postępowaniu. Nie budzi wątpliwości fakt, iż raport jest dokumentem prywatnym i powinien być opracowany przez osoby posiadające wiadomości specjalne [16]. Co ważne odnośnie oceny merytorycznej raportu sąd nie może się wypowiadać, ani głosować [17].

Skoro do raportu zostały zgłoszone uwagi oraz żądanie przeprowadzenia dowodu z opinii biegłego, to organ winien je rozpatrzeć, a ewentualną odmowę przeprowadzenia dowodu uzasadnić w sposób zrozumiały dla stron, z argumentacją przekonującą o braku zasadności przeprowadzenia tego dowodu. Przy założeniu, że raport OOS jest dokumentem prywatnym, wytworzonym przez specjalistów zatrudnionych przez inwestora, niedopuszczalne jest by jedyną miarodajną odpowiedzią na zarzuty zgłoszone w postępowaniu z udziałem społeczeństwa było przedstawienie stanowiska autorów raportu, które organ następnie jako własne przedstawia w decyzji ustalającej środowiskowe uwarunkowania realizacji przedsięwzięcia. Skoro organ ma trudności z interpretacją raportu, czy innych specjalistycznych dokumentów złożonych w toku postępowania, winien rozważyć przeprowadzenie dowodu z opinii biegłego, który na użytek toczącego się postępowania dokona obiektywnej oceny zarzutów, które odnoszą się do raportu [18]. Trzeba także wspomnieć, że sam fakt, że raport o oddziaływaniu na środowisko byłby niepełny czy też, że nie zgadza się z nim strona nie jest wystarczającym powodem do powołania biegłego na okoliczność jego poprawności. Przyjęcie koncepcji o konieczności powołania biegłego



na okoliczność poprawności sporządzonego raportu (tzn. jego postanowień) pozbawiłaby *de facto* organ możliwości samodzielnej oceny tego raportu przez organ wyspecjalizowany [19].

Należy jednak nadmienić, że organ nie jest związany wskazaniem inwestora co do kręgu stron postępowania i powinien dokonać własnej oceny zasięgu oddziaływania inwestycji, posługując się takimi dowodami, jakie umożliwiłyby w tym zakresie wnikliwą ocenę (poprzez odpowiednie dokumenty, a w razie dalszych wątpliwości zasięgać opinii biegłego) [20]. Świadczy to o niezależności i bezstronności organu od jakichkolwiek podmiotów. Ponadto można stwierdzić, że raport OOS ma charakter dokumentu prywatnego inwestora będącego dowodem w postępowaniu administracyjnym. Raport oceniany jest przez organ wydający decyzję określającą uwarunkowania środowiskowe, a uczestnicy postępowania mają możliwość zgłoszenia zastrzeżeń dotyczących tego dowodu [21].

## Identyfikacja zagrożeń

Ocena treści raportu oddziaływania przedsięwzięcia na środowisko powinna zmierzać do zidentyfikowania wszystkich potencjalnych zagrożeń środowiskowych związanych z realizacją planowanej inwestycji. Powyższe jest niezbędne do wyznaczenia konkretnych wymagań ochrony środowiska, które muszą być uwzględnione na kolejnych etapach procesu inwestycyjnego, w tym także w pozwoleniu na budowę. Raport poprzedzający wydanie decyzji o uwarunkowaniach środowiskowych powinien w sposób kompleksowy odnosić się do wszystkich potencjalnych zagrożeń związanych z realizacją przedsięwzięcia, wskazywać na obowiązujące standardy ochrony środowiska oraz określać czy zamierzona inwestycja mieści się w ich ramach [22]. W raporcie o oddziaływaniu przedsięwzięcia na środowisko nie jest dopuszczalne, aby wnioskodawca wskazał wariant proponowany oraz alternatywny polegający na niepodejmowaniu przedsięwzięcia. Zamiarem ustawodawcy było stworzenie warunków dla szerszego wyboru niż tylko wyboru pomiędzy realizowaniem przedsięwzięcia a jego zaniechaniem. Chodziło o wybór pomiędzy wariantami oddziałującymi w różny sposób na środowisko [23].

Jak podkreśla orzecznictwo przy sporządzaniu raportu OOS bierze się pod uwagę tylko i wyłącznie stan faktyczny istniejący w dacie jego sporządzenia. Z tego względu organy administracji rozstrzygając sprawę w przedmiocie środowiskowych uwarunkowań dla realizacji przedsięwzięcia nie mogą brać pod uwagę faktów, które ewentualnie zaistnieją w przyszłości, nawet, jeżeli możliwość zmiany tego stanu wynika z zapisów w miejscowym planie zagospodarowania przestrzennego [24]. Rozwiązanie takie moim zdaniem jest potwierdzeniem fundamentalnej zasady rozstrzygania spraw w sposób indywidualny i konkretny, wynikającej z kodeksu prawa administracyjnego. Dopuszczalne są także sytuacje, w których powołuje się biegłego do oceny elementów merytorycznych raportu.

Trzeba także wspomnieć, że okolicznością powodującą powołanie biegłego na okoliczność poprawności raportu nie może być to, że raport jest niepełny czy też strona się z nim nie zgadza. Zdaniem WSA w Warszawie przyjęcie koncepcji o konieczności powołania biegłego na okoliczność poprawności sporządzonego raportu (tzn. jego postanowień) pozbawiłaby *de facto* organ możliwości samodzielnej oceny tego raportu przez organ wyspecjalizowany [25].

W przypadku, gdy raport oddziaływania na środowisko jest elementem oceny oddziaływania na środowisko, prowadzącej do wydania decyzji, o których mowa w art. 72 ust. 1 pkt 1,10,14,18 u.o.o.ś oraz postanowienia, o którym mowa w art. 82 ust. 1 pkt 4b u.o.o.ś. raport ów powinien zawierać informacje, o których mowa w art. 66 u.o.o.ś., określone ze szczegółowością i dokładnością odpowiednio do posiadanych danych wynikających z projektu budowlanego i innych informacji uzyskanych po wydaniu dla danego przedsięwzięcia decyzji o środowiskowych uwarunkowaniach oraz pozostałych wydanych decyzji, o których mowa w art. 72 ust. 1 u.o.o.ś., jeżeli informacje te nie mogły być w tym zakresie przedstawione odpowiednio w raporcie o oddziaływaniu przedsięwzięcia na środowisko albo w karcie informacyjnej przedsięwzięcia. Co więcej w przypadku uzyskania wymienionych decyzji i pozwolenia raport OOS powinien określać stopień i sposób uwzględnienia wymagań dotyczących ochrony środowiska, zawartych w decyzji o środowiskowych uwarunkowaniach i decyzjach, o których mowa w art. 72 ust. 1, jeżeli były już wydane dla danego przedsięwzięcia. Zdaniem K. Gruszeckiego opracowywany na tym etapie postępowania raport oddziaływania na środowisko powinien uwzględniać dane wynikające z rozwiązań projektowych, które pojawiły się po wydaniu decyzji o środowiskowych uwarunkowaniach, oraz uwzględniać wynikające z decyzji tej zalecenia [26].

Raport o oddziaływaniu na środowisko powinien zawierać trzy warianty zamierzonej inwestycji: proponowany przez wnioskodawcę, racjonalny wariant alternatywny oraz wariant najkorzystniejszy dla środowiska. Ustawodawca nie określa górnego limitu wariantów, lecz podaje jedynie ich minimalną ilość. Dlatego też dopuszczalne jest podanie w raporcie wielu wariantów [27]. Jeżeli wariant przedstawiony do realizacji przez wnioskodawcę nie jest wariantem najkorzystniejszym, to w zasadzie w raporcie powinny być omówione co najmniej trzy różne warianty planowanego przedsięwzięcia.

Wariantowość przedstawionych rozwiązań nie może mieć charakteru pozornego, a sytuacja taka mogłaby wystąpić przy wariantach przedsięwzięcia, zakładających jego realizację dokładnie w tym samym miejscu i z technicznego punktu widzenia niewiele różniących się od siebie [28]. Skonkretyzowanie w decyzji środowiskowej warunków, pod którymi dopuszczalna jest realizacja zamierzonej inwestycji, nie przesądza jeszcze o jej faktycznej realizacji. Wspomniana decyzja wskazuje jedynie kształt inwestycji w aspekcie wymogów ochrony środowiska, dopuszczając jej realizację w wariantcie dla środowiska najkorzystniejszym. Dopie-

ro zaś na kolejnych etapach procesu inwestycyjnego, tzn. w postępowaniu o ustalenie warunków zabudowy i o udzielenie pozwolenia na budowę następuje materializacja warunków określonych w decyzji środowiskowej [29].

Inwestor, o ile nie proponuje wyboru wariantu najkorzystniejszego dla środowiska, jest obowiązany przedstawić w raporcie o oddziaływaniu przedsięwzięcia na środowisko przesłanki przemawiające za realizacją preferowanego wariantu, w tym, np. analizy ekonomicznej realizacji przedsięwzięcia w innych wariantach, identyfikację kosztów społecznych (np. wyburzenia budynków itp.), szacunek rentowności przedsięwzięcia w wybranym wariantcie (np. lokalizacyjnym), to znaczy okoliczności potwierdzające zasadność dokonanego wyboru. Kwestie te w takim przypadku podlegają co do meritum ocenie organu właściwego w sprawie wydania decyzji środowiskowej jako istotne dla sposobu rozpatrzenia sprawy [30].

Podkreślić należy, iż nie wystarczające jest przedstawienie w raporcie OOS jedynie warianty wnioskodawcy oraz wariantu polegającego na tym, że przedsięwzięcie nie będzie realizowane. Wariant niepodejmowania przedsięwzięcia nie może być uznany za racjonalny wariant alternatywny wobec wariantu wnioskodawcy. Ponadto wariant zerowy- czyli zaprzestanie podjęcia inwestycji, nie stanowi wariantu alternatywnego w świetle obowiązujących przepisów prawa dotyczących raportu OOS [31].

## Termin ustalenia zakresu raportu

Należy podkreślić, że w przypadku ustalenia zakresu raportu właściwy organ wydaje opinię w terminie 14 dni od dnia otrzymania wniosku o wydanie decyzji środowiskowej oraz karty informacyjnej przedsięwzięcia (art. 64 ust. 4 u.o.o.ś.). Natomiast postanowienie zasadnicze organ wydaje w terminie 30 dni od dnia wszczęcia postępowania w sprawie wydania decyzji o środowiskowych uwarunkowaniach (art. 65 ust. 1 u.o.o.ś.).

Ważne jest też, aby podmiot składający wniosek pamiętał, że organ wydaje postanowienie o zawieszeniu postępowania w sprawie decyzji o środowiskowych uwarunkowaniach do czasu przedłożenia przez wnioskodawcę raportu o oddziaływaniu przedsięwzięcia na środowisko. Na postanowienie nie przysługuje zażalenie (art. 69 u.o.o.ś.).

## Zakończenie

Raport o oddziaływaniu przedsięwzięcia na środowisko jest dokumentem prywatnym inwestora, szczegółowym, kompleksowym i specjalistycznym. Sporządzenie raportu może być powierzony zespołowi ekspertów (np. przedsiębiorcy), którzy profesjonalnie zajmują się opracowywaniem tego typu dokumentów. Prawdopodobnie

sporządzony raport możliwy jest dzięki jednoczesnej współpracy inwestora, twórców projektu przedsięwzięcia oraz grupy ekspertów opracowujących raport OOS.

Istotne jest, że raport OOS powinien zawierać przynajmniej trzy warianty przedsięwzięcia i jego wpływu na środowisko. Pierwszy z nich to wariant proponowany przez wnioskodawcę, drugi- wariant najkorzystniejszy dla środowiska, trzeci-wariant alternatywny. Możliwa jest sytuacja, gdy wariant wnioskodawcy jest jednocześnie tym najkorzystniejszym dla środowiska. Z doktryny i orzecznictwa wynika, że wariant zerowy przedsięwzięcia, czyli zaprzestanie realizacji inwestycji nie może być traktowany jako wariant alternatywny.

O ustaleniu konieczności sporządzenia raportu OOS i jego zakresu decyduje organ administracji właściwy do spraw środowiska podczas procedury oceny oddziaływania na środowisko. Właściwość organu ustalana jest ze względu na miejsce i rodzaj przedsięwzięcia. Treść raportu OOS powinna oprócz charakterystyki technicznej zawierać także streszczenie w niespecjalistycznym języku. Ma to na celu zapewnienie udziału społeczeństwa w dostępie do informacji na środowisko.

Jeżeli raport OOS jest sporządzony prawidłowo, zawiera wszelkie niezbędne informacje, właściwy organ administracji może odstąpić od oceny merytorycznej treści zawartych w raporcie oraz odstąpić od wezwania inwestora do usunięcia braków. Dzięki temu termin postępowania inwestycyjnego nie zostaje wydłużony. W momencie pojawienia się wątpliwości, organ może powołać biegłego do zweryfikowania postanowień raportu.

Mając na uwadze powyższe stwierdzić należy, iż raport oddziaływania przedsięwzięcia na środowisko jest kluczowym elementem oceny oddziaływania na środowisko, bowiem zawiera szczegółowy opis i charakterystykę planowanego przedsięwzięcia, pozwala zidentyfikować potencjalne zagrożenia dla środowiska oraz dobrać instrumenty pozwalające jednocześnie na realizację przedsięwzięcia i ochronę środowiska.

## Literatura

- [22] Ustawa z dnia 3 października 2008 r. o udostępnianiu informacji o środowisku i jego ochronie, udziale społeczeństwa w ochronie środowiska oraz o ocenach oddziaływania na środowisko Dz. U. 2016, poz. 353, tekst jednolity z późn. zm., dalej jako: „u.o.o.ś” albo „ustawa środowiskowa”.
- [23] Wyrok WSA w Łodzi z dn. 8 lipca 2016 r., II SA/Łd 1086/15, LEX nr 2105218.
- [24] Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 9 listopada 2010 r. w sprawie przedsięwzięć mogących znacząco oddziaływać na środowisko, Dz. U. 2016, poz. 71, tekst jednolity.
- [25] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2011/92/UE z dnia 13 grudnia 2011 r. w sprawie oceny skutków wywieranych przez niektóre przedsięwzięcia publiczne i prywatne na środowisko, Dz. U. UE L 2012 Nr 26, poz.1, z późn. zm., dalej jako: „Dyrektywa OOS”.
- [26] Ustawa z dnia 29 czerwca 2011 r. o przygotowaniu i realizacji inwestycji w zakresie obiektów energetyki jądrowej oraz inwestycji towarzyszących, Dz. U. z 2011, Nr 135, poz.789 z późn. zm.
- [27] Wyrok WSA w Lublinie z dn. 23 kwietnia 2013 r., II SA/Lu 1062/12, LEX nr 1325833.
- [28] Wyrok WSA w Krakowie z dn. 22 lutego 2011 r., II SA/Kr 880/10, LEX nr 1086211.
- [29] M. Pchałek, M. Behnke, Postępowanie w sprawie oceny oddziaływania na środowisko w prawie polskim i UE, Warszawa 2009, s. 86.
- [30] B. Wiszniewska, J. A. Farr, J. Jendrośka, Postępowanie w sprawie oceny oddziaływania na środowisko planowanych przedsięwzięć, Wrocław 2006, s. 30.
- [31] Wyrok WSA w Kielcach z dn. 27 października 2010 r., II SA/Ke 493/10, LEX nr 753251.
- [32] Wyrok NSA z dnia 6 lutego 2013 r., II OSK 1862/11, LEX nr 1358431.
- [33] Wyrok WSA w Gdańsku z dnia 19 kwietnia 2013 r., II SA/Gd 725/12, LEX nr 1368754.
- [34] Ustawa z dnia 14 czerwca 1960 r. Kodeks postępowania administracyjnego, Dz. U. z 2016 r. poz. 23, tekst jednolity, dalej jako: „k.p.a.”
- [35] K. Gruszecki, Komentarz do art. 66 ustawy o udostępnianiu informacji o środowisku i jego ochronie, udziale społeczeństwa w ochronie środowiska oraz o ocenach oddziaływania na środowisko, dostęp: LEX.
- [36] Wyrok WSA w Warszawie z dn. 25 marca 2014 r., II OSK 2594/12, LEX nr 1488194
- [37] Wyrok NSA z dn. 29 listopada 2016 r., II OSK 552/15, LEX nr 2190954.

- 
- [38] Wyrok WSA w Kielcach z dn. 1 grudnia 2016 r., II SA/Ke 663/16, LEX nr 2189865.
- [39] Wyrok WSA w Szczecinie z dn. 11 października 2013 r., II SA/Sz 192/13, LEX nr 1390305.
- [40] Wyrok WSA w Warszawie z dn. 18 marca 2014 r., IV SA/Wa 2612/13, LEX nr 1465965.
- [41] Wyrok WSA w Gliwicach z dn. 14 czerwca 2014 r., II SA/Gl 756/13, LEX nr 1342949.
- [42] Wyrok WSA w Lublinie z dn. 31 marca 2011 r., II SA/Lu 845/10, LEX nr 993489.
- [43] Wyrok WSA w Białymstoku z dn. 23 stycznia 2013 r., II SA/Bk 946/12, LEX nr 1334225.
- [44] Wyrok WSA w Gorzowie Wielkopolskim z dn. 16 lipca 2014 r., II SA/Go 274/14, LEX nr 1490562.
- [45] Wyrok WSA w Olsztynie z dn. 9 grudnia 2012 r., II SA/Ol 439/12, LEX nr 1235180.
- [46] Wyrok WSA w Warszawie z dn. 18 marca 2014 r., IV SA/Wa 2612/13, LEX nr 1465965.
- [47] K. Gruszecki, *Komentarz do art. 67 ustawy o udostępnianiu informacji o środowisku i jego ochronie, udziale społeczeństwa w ochronie środowiska oraz o ocenach i oddziaływania na środowisko*, Warszawa 2009, dostęp: LEX.
- [48] A. Kosieradzka- Federczyk, *Raport o oddziaływaniu przedsięwzięcia na środowisko*, ZNSA 2012, nr 1, s. 50.
- [49] Wyrok WSA w Kielcach z dn. 1.12.2016 r., II SA/Ke 663/16, LEX nr 2189865.
- [50] Wyrok WSA w Rzeszowie z dn. 10 stycznia 2014 r., II SA/Rz 1107/13, LEX nr 1424399.
- [51] Wyrok WSA w Warszawie z dn. 8 listopada 2010 r., IV SA/Wa 929/10, LEX nr 759071.
- [52] Wyrok WSA w Gdańsku z dn. 24 marca 2011 r., II SA/Gd 864/10, ONSA-iWSA 2012, nr 3, poz. 48.