

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA



POLSKIE ZRZESZENIE INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW SANITARNYCH



MONOGRAFIE

„INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – MŁODYM OKIEM”

TOM 6

ŚRODOWISKO

Iwona Skoczko

Janina Piekutin



Białystok 2014

INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – MŁODYM OKIEM
TOM 6
ŚRODOWISKO

pod redakcją
Iwony Skoczko
Janiny Piekutin

Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej
Białystok 2014

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA



POLSKIE ZRZESZENIE INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW SANITARNYCH



MONOGRAFIE

TOM 6

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

**POLITECHNIKA
BIAŁOSTOCKA
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA
I INŻYNIERII
ŚRODOWISKA**



**Pod patronatem Rektora Politechniki Białostockiej
prof. dr hab. inż. Lecha Dzieńsa**

Patronat medialny:



Redaktor tomu:

Iwona Skoczko
Janina Piekutin

Zespół redakcyjny:

Iwona Skoczko – Redaktor Naczelny
Janina Piekutin – Redaktor Naczelny
Milena Koziol - Skład monografii
Weronika Kulawczyk - Skład monografii
Joanna Smyk – Skład monografii

Recenzenci monografii:

dr hab. Bożena Łozowicka, prof. nadzw. IOR
dr inż. Anna Siemieniuk

Zespół naukowy:

dr hab. inż. Iwona Skoczko – Politechnika Białostocka
dr n. tech. Janina Piekutin – Politechnika Białostocka
dr hab. inż. Jacek Piekarski, prof. PK - Politechnika Koszalińska
dr hab. inż. Mariusz Dudziak – Politechnika Śląska
prof. nzw. dr hab. Bożena Łozowicka – Instytut Ochrony Roślin
prof. dr hab. inż. Józefa Wiater – Politechnika Białostocka
prof. dr hab. inż. Rafał Miłaszewski – Politechnika Białostocka
dr hab. inż. Katarzyna Ignatowicz – Politechnika Białostocka
dr hab. inż. Mirosław Żukowski, prof. PB - Politechnika Białostocka
prof. Aleksey Ternovtsev – Kijowski Narodowy Uniwersytet Budownictwa i Architektury
prof. Dmitry Spitsov – Moskiewski Państwowy Uniwersytet Budownictwa
dr n. tech. Joanna Szczykowska – Politechnika Białostocka
dr inż. Anna Siemieniuk – Politechnika Białostocka
dr inż. Elżbieta Grygorczuk – Petersons – Politechnika Białostocka
dr inż. Dariusz Andraka – Politechnika Białostocka
dr inż. Katarzyna Gładyszewska – Fiedoruk – Politechnika Białostocka

Wszystkie zamieszczone w monografii prace są recenzowane

Copyright by Politechnika Białostocka, Białystok 2014

ISBN – 978-83-62582-52-8

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

Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej

Nakład: 100 egz.

Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej
Ul. Wiejska 45C, 15-351 Białystok
Tel.: 85 746 91 37 fax: 85 746 90 12
e-mail: oficyna.wydawnicza@pb.edu.pl
www.pb.edu.pl

SPIS TREŚCI

Ocena antybakteryjnego oddziaływania olejku tymiankowego na bakterie Gram-ujemne z rodziny Enterobacteriaceae inż. Sylwia Dębkowska, dr inż. Barbara Błachno	7
Przyrodnicze zagospodarowanie osadów ściekowych dr inż. Elżbieta Wołejko, mgr inż. Urszula Wydro,	38
Ocena stanu sanitarnego powietrza terenów miejskich o różnym charakterze użytkowania inż. Katarzyna Barczak, dr inż. Irena Kaszkowiak	62
Zastosowanie paliw zastępczych w transporcie samochodowym mgr inż. Robert Piotr Cabaj, mgr inż. Milena Kosiorek	93
Selektywna zbiórka odpadów opakowaniowych na terenach wiejskich mgr inż. Agnieszka Kisło	123
Zaawansowane procesy utleniania w oczyszczaniu strumieni wodnych pod kątem usuwania substancji farmaceutycznych mgr inż., Edyta Kudlek-Jelonek, dr hab. inż. Mariusz Dudziak, prof. dr hab. inż. Jolanta Bohdziewicz	153
Efektywność procesu spalania biomasy w Elektrociepłowni Białystok S.A. – analiza środowiskowo-technologiczna inż. Krystyna Rybaczuk, inż. Elżbieta Porowska, dr inż. Lech Magrel	190
Obniżanie zawartości siarki w benzynie krakingowej metodą perwaporacji próżniowej mgr inż. Katarzyna Rychlewska, prof. dr hab. inż. Krystyna Konieczny, mgr inż. Anna Kamińska	231

inż. Sylwia Dębkowska, dr inż. Barbara Błachno
Politechnika Białostocka
Zakład Biologii Sanitarnej i Biotechnologii
ul. Wiejska 45E
15-351 Białystok
s.debkowska@o2.pl

Ocena antybakteryjnego oddziaływania olejku tymiankowego na bakterie Gram-ujemne z rodziny *Enterobacteriaceae*

Słowa kluczowe: olejki eteryczne, olejek tymiankowy, bakterie Gram-ujemne, rodzina Enterobacteriaceae

Streszczenie: Olejki eteryczne wykorzystywane są w medycynie, farmacji, aromaterapii, kosmetyce, w ochronie środowiska oraz w przemyśle spożywczym. W ochronie środowiska naturalne preparaty roślinne stosowane są jako środki dezynfekcyjne, środki konserwujące oraz środki ochrony roślin, gdyż łatwo ulegają biodegradacji. Coraz częściej bada się przeciwbakteryjne i przeciwgrzybicze właściwości olejków eterycznych, a także działanie ich pojedynczych składników. W pracy dokonano oceny antybakteryjnego działania olejku tymiankowego na bakterie Gram-ujemne z rodziny Enterobacteriaceae, które to coraz częściej są czynnikami etiologicznymi chorób zakaźnych zajmując tym samym miejsce bakterii Gram-dodatnich. W celu porównania działania olejku tymiankowego na drobnoustroje, zbadano również jego wpływ na wybrane bakterie Gram-dodatnie oraz grzyby z rodzaju *Candida*. Użyto do tego dwóch metod badań: dyfuzyjnej krążkowej oraz metody rozcieńczeń. Zbadano działanie olejku pochodzącego z dwóch różnych firm: Avicenna – Oil oraz Profarm. Największy wpływ olejek tymiankowy wywierał na bakterie z gatunku *Escherichiacoli*, oraz *Enterobacter*. Największą oporność na działanie olejku przejawiały bakterie z rodzaju *Citrobacter*. Bakterie Gram-ujemne charakteryzowały się większą opornością na działanie olejku tymiankowego niż bakterie Gram-dodatnie oraz grzyby *Candida*. Badania wykazały też silniejsze działanie olejku tymiankowego produkowanego przez firmę Avicenna.

1. Wstęp

Olejki eteryczne są znane i stosowane od wielu wieków w różnych dziedzinach życia, zwłaszcza w medycynie, farmacji, kosmetologii, aromaterapii czy w przemyśle spożywczym. Olejki eteryczne to lotne wydzieliny roślinne o zróżnicowanym składzie chemicznym, charakteryzujące się intensywnym, na ogół przyjemnym zapachem. Posiadają silne właściwości antyseptyczne, a zawarte w nich substancje działają przeciwbakteryjnie, przeciwpierwotniakowo, przeciwgrzybiczo a także przeciwwirusowo. Działanie przeciwdrobnoustrojowe olejków eterycznych jest ściśle powiązane z ich składem chemicznym [1].

Olejki eteryczne stanowią naturalne produkty metabolizmu wtórnego roślin. Występują we wszystkich częściach roślin – liściach, kwiatach, łodygach, korzeniach,

owocach, nasionach, lecz głównie zlokalizowane są w tworach tkanki wydzielniczej, wewnątrztkankowo - w komórkach, czy zbiornikach olejkowych oraz zewnątrztkankowo - we włoskach gruczołowych [2,3].

1.1. Otrzymywanie olejków eterycznych

Olejki eteryczne otrzymuje się najczęściej poprzez wytłaczanie, destylację za pomocą pary wodnej, ekstrakcję w gazach i cieczach. W procesie destylacji para wodna jest przepuszczana przez surowiec roślinny, w wyniku czego następuje skroplenie pary z wonnymi frakcjami surowca i oddzielenie ich od wody. W procesie ekstrakcji wykorzystuje się substancje, które rozpuszczają składniki aromatyczne (np. eter, alkohol, glicerol), absorbują (np. oleje i tłuszcze) bądź unoszą składniki aromatyczne (np. ditlenek węgla). Substancje ekstrahujące usuwa się za pomocą odparowania lub rozdzielania frakcji o różnej gęstości. Wytłaczanie polega na wyciskaniu, odwirowywaniu skórek (owocni) owoców cytrusowych, na zimno, przed lub po wyciśnięciu soku, po czym olejek oddziela się od reszty skórek i wody przez wirowanie i filtrację. Często wykorzystuje się pozostałości po tym procesie i odzyskuje się niewielką ilość danego olejku, nieco gorszego gatunku, poprzez ekstrakcję lub destylację z parą wodną. Metody te mają bardzo istotny wpływ na skład chemiczny i właściwości olejków eterycznych, np. zbyt wysoka temperatura może powodować rozkład zawartych w nich składników chemicznych, natomiast ich minimalne ilości przy ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi mogą pozostawać w stosowanym rozpuszczalniku[4,5].

1.2. Główne składniki olejków eterycznych

Dotychczas poznano ponad dwa tysiące związków wchodzących w skład olejków eterycznych. Dokładny skład olejków zbadano dopiero po wprowadzeniu chromatografii gazowej. Najważniejsze składniki olejków eterycznych to związki terpenowe i ich pochodne. Ponadto do ich składu należą inne substancje zapachowe takie jak: estry, alkohole, ketony, aldehydy, fenole, etery, węglowodory, tlenki czy kwasy organiczne. Procentowy udział poszczególnych składników olejków eterycznych jest różny i zależy od wielu czynników, takich jak: właściwości chemiczne rośliny, pochodzenie geograficzne surowca, stadium wegetacji, a także od genotypu oraz części roślin, z których jest pozyskiwany. Przykładem może być drzewo cynamonowe, gdzie głównym składnikiem olejku jest eugenol

skoncentrowany w liściach, natomiast w korze drzewa dominuje aldehyd cynamonowy. Olejki eteryczne są złożonymi mieszaninami wielu związków organicznych, dlatego niektóre olejki pochodzące z tego samego gatunku roślin mogą znacząco różnić się od siebie składem chemicznym [2,6].

1.2.1. Terpeny

Jest to grupa związków powszechnie występujących w roślinach, o bardzo szerokim działaniu i dość skomplikowanej budowie. Terpeny stanowią 90% wszystkich składników olejków eterycznych i dzielą się pod względem ilości związanych cząstek izoprenu na:

- monoterpeny (C_{10}) – zbudowane z dwóch jednostek izoprenu (C_5):
 - acykliczne: alkohole (linalol, cytronelol), węglowodory (mircen, ocymen), aldehydy (cytronelal);
 - monocykliczne: alkohole (mentol, tymol, karwakrol), węglowodory (limonen), ketony (menton, karwon), tlenki (eukaliptol);
 - dicykliczne: alkohole (tujol, borneol), węglowodory, ketony (tujon, kamfora).
- seskwiterpeny (C_{15}) – zbudowany z trzech jednostek izoprenu:
 - acykliczne: alkohole (nerolidol);
 - monocykliczne: alkohole (α -bisabolol), węglowodory (bisabolen);
 - dicykliczne: węglowodory (chamazulen), ketony (akoron);
 - tricykliczne: alantolakton – laktony seskwiterpenowe.
- fenylopropanoidowe składniki olejków (C_6-C_3) pochodzące od kwasu cynamonowego:
 - fenole: eugenol, apiol, safrol;
 - fenoloetery: α -azaron, β -azaron.

Terpeny to na ogół ciecze bezbarwne, nierozpuszczalne w wodzie, pochłaniające światło. Wiele roślin wytwarza terpeny w lotnym stanie skupienia w celu zwabienia owadów zapylających, mniej lotne i bardziej trujące terpeny służą jako ochrona przed zwierzętami żywiącymi się danymi roślinami [3].

1.2.2. Alkohole

Alkohole powstają najprawdopodobniej dopiero podczas procesu destylacji. Niższe alkohole alifatyczne rozpuszczają się w wodzie, dlatego przechodzą podczas destylacji do warstwy wodnej, natomiast w warstwie olejowej nie ma ich zbyt wiele.

Oleje o dużej zawartości alkoholi znane są z ich właściwości przeciwbakteryjnych i przeciwwzakaźnych (np. olejek z drzewa herbacianego). Alkohole wykazują działanie bakteriobójcze, ze względu na fakt, iż posiadają zdolność do denaturacji białek, które są niezbędnym elementem budowy bakterii. Odporność na alkohol wykazują bezosłonkowe wirusy, przetrwalniki bakterii oraz niektóre pierwotniaki. Działanie alkoholi na bakterie jest bardziej skuteczne, niżeli na wirusy [2].

1.2.3. Fenole

Są to związki organiczne zawierające w pierścieniu aromatycznym grupy hydroksylów połączone bezpośrednio z atomami węgla. Ich kwasowość jest większa w porównaniu do alkoholi, z mocnymi zasadami mogą tworzyć sole i fenolany.

Fenole zidentyfikowane w olejkach eterycznych zazwyczaj posiadają łańcuch boczny węgla (tymol, karwakrol czy eugenol) i wykazują właściwości antybakteryjne, antyseptyczne oraz dezynfekujące. Są cennymi surowcami stosowanymi w przemyśle spożywczym i kosmetycznym. Tymol występuje w składzie olejku macierzanki oraz olejku tymiankowego, eugenol jest często komponentem olejku goździkowego.

Olejki eteryczne o dużej zawartości fenoli powinny być stosowane w niskich stężeniach, ponieważ mogą powodować zatrucia [2].

1.2.4. Aldehydy

Jest to grupa związków organicznych, posiadająca w swojej cząsteczce grupę aldehydową lub karbonylową, połączoną jednym lub dwoma atomami wodoru. Aldehydy mają zbliżone właściwości chemiczne do związków ketonowych, ale są bardziej reaktywne. Zazwyczaj występują w postaci ciał stałych, wyjątkiem są substancje lotne, dobrze rozpuszczalne w wodzie takie jak: formaldehyd, aldehyd octowy i aldehydy nienasycone. Aldehydy to związki nietrwałe, bardzo szybko utleniają się w obecności tlenu, nawet przy małym ogniu.

Wykazują działanie bakteriobójcze, antygrzybicze, dezynfekujące i uspokajające, oprócz tego są toksyczne i mogą podrażniać skórę. Aldehydy o dużej liczbie atomów węgla w cząsteczce, stanowią element nadający zapach olejkom eterycznym, np. cytrusowy zapach melisy czy trawy cytrynowej. Właściwości te najlepiej wykorzystuje się w aromaterapii, gdzie olejki stosowane są w niskich stężeniach – 1%.

Olejki zawierające w swoim składzie aldehydy to m.in.:olejek anyżowy, olejek cynamonowy, olejek z trawy cytrynowej, olejek z bodziszka, olejek z melisy [7].

1.2.5. Ketony

Ketony to związki chemiczne (głównie ciecze), których cząsteczki połączone są za pomocą dwóch grup: karbonylowej i węglowodorowej (alkilowa lub aryłowa).Ketony o niewielkich grupach alkilowych dobrze mieszają się z wodą i rozpuszczalnikami organicznymi. Są związkami niereaktywnymi, dlatego używane są m.in. jako dodatki do zmywaczy farb czy rozpuszczalniki do lakierów (aceton).

Składnikami olejków eterycznych, zdarzają się być tylko nieliczne ketony alifatyczne. Ketony o małej liczbie atomów węgla zawartych w cząsteczce (acetyl, dwuacetyl) dobrze rozpuszczają się w wodzie, dlatego znajdują się w olejkach eterycznych otrzymywanych na drodze redestylacji tych wód.

Chociaż ketony mogą wykazywać działanie toksyczne, to ich działanie terapeutyczne jest bardzo znaczące dla organizmu. Przyczyniają się do prawidłowej regeneracji komórek i tkanek organizmu, a także regulują łagodnie wydzielanie śluzu (olejek szalwiowy, olejek piołunowy). Olejki eteryczne o wysokiej zawartości ketonów są znane z właściwości gojenia ran – np. olejek kocankowy. Olejki z umiarkowaną ilością ketonów, jak olejek rozmarynowy czy eukaliptusowy mają natomiast duże, bardzo korzystne znaczenie w aromaterapii.

Olejki o znacznej liczbie ketonów to: olejek szalwiowy (tujon), olejek koprowy (fenchon), olejek cynamonowy (kamfora – 50%), olejek kminkowy, olejek kocankowy [2,7].

1.2.6. Estry

Estry powstają w wyniku reakcji alkoholi z kwasami i jego pochodnymi. Są to ciecze o intensywnym zapachu, dość trudno rozpuszczalne w wodzie, w większych dawkach mogą wykazywać działanie toksyczne. Estry to jedne z najważniejszych składników olejków eterycznych, przykładem jest olejek wintergrinowy, który składa się prawie wyłącznie z estru (salicylan metylu).

Identyfikacja estrów w olejkach eterycznych jest dość skomplikowana, gdyż nie tworzą charakterystycznych związków pochodnych. Wydzielane są w próżni przez frakcjonowaną destylację. Czyste estry ulegają reakcji zmydlania, natomiast kwas i alkohol

identyfikuje się osobno. Przykładami olejków, które zawierają estry są: olejek walerianowy, zawierający octan borneolu i olejek lawendowy z octanem linalolu [7].

1.3. Zastosowanie olejków eterycznych

Od wielu wieków olejki eteryczne znajdują zastosowanie w przemyśle perfumeryjno-kosmetycznym (kremy, balsamy, perfumy) w medycynie naturalnej (leki ziołowe), w dermatologii (maści) a także w przemyśle spożywczym (aromaty i przyprawy). Szerokie wykorzystanie mają również w aromaterapii, jednak nie są traktowane przez lekarzy i farmaceutów jako leki typowe, gdyż ich bardzo różnorodny skład chemiczny może często ulegać zmianie, w efekcie czego nie zawsze można stwierdzić jednoznaczną biologiczną aktywność danego olejku. Olejki eteryczne i surowce olejkowe wykazują następujące działanie farmakologiczne:

- antyseptyczne - przeciwko bakteriom, grzybom, wirusom np. olejek tymiankowy, goździkowy, miętowy;
- drażniące - przy stosowaniu zewnętrznym w schorzeniach reumatycznych i nerwobólach (np. olejek rozmarynowy);
- drażniące - przy stosowaniu wewnętrznym co powoduje działanie:
 - wykrztuśne – np. ziele tymianku, eukaliptusa, sosny;
 - moczopędne – np. ziele jałowca;
 - pobudzające wydzielanie soków trawiennych np. ziele kminku;
- przeciwzapalne – hamują uwalnianie histaminy, działając przeciwuczuleniowo i przeciwzapalnie (np. olejek rumiankowy);
- uspokajające – np. surowce pozyskiwane z melisy i lawendy;
- przeciwpasożytnicze;

Korzystne działanie olejków eterycznych wykorzystuje się również do odświeżania i dezynfekcji pomieszczeń mieszkalnych, sklepów czy zakładów pracy. Działanie olejków wpływa na samopoczucie, gdyż ułatwiają one koncentrację i sprzyjają podejmowaniu właściwych decyzji. Ważną rolę odgrywają również w produkcji napojów alkoholowych i bezalkoholowych, będąc składnikami smaków oraz zapachów. Wykorzystuje się je również do aromatyzowania wyrobów tytoniowych i słodczy. W większych ilościach mogą powodować alergie, podrażnienia skóry, błon śluzowych, a nawet schorzenia układu pokarmowego [2,3].

1.4. Tymianek pospolity (*Thymus vulgaris* L.)

Tymianek pospolity (*Thymus vulgaris* L.) to krzewinka wywodząca się z rodziny jasnotowatych (*Lamiaceae*), dawniej nazywanej rodziną wargowych. Łacińska nazwa *thymus* pochodzi od greckiego słowa *thymon*, które oznacza odwagę, dlatego też w średniowieczu gałązki tymianku haftowano na podarunkach dla rycerzy. Żołnierze rzymscy kąpali się w naparach z tymianku, aby набrać zdrowia i tężyzny. Grekom ziele tymianku służyło jako roślina lecznicza, przyprawa czy kadzidło. W starożytnym Egipcie stosowane było jako środek do balsamowania zwłok. Główny składnik olejku tymiankowego – tymol, odkryto w roku 1719. Gatunek na większą skalę zaczął być uprawiany od 1728 roku.

Tymianek pochodzi z rejonów Morza Śródziemnego i Ameryki Południowej. Uprawiany jest też poza rejonem swego występowania, tj. w krajach Europy Północnej, Zachodniej i Środkowej. W Polsce tymianek znany jest jako krzewinka wieloletnia, jednak zimą często wymarza. Dla odpowiedniego rozwoju rośliny muszą być spełnione określone warunki jakimi są: duża wilgotność, przepuszczalność gleb oraz nasłonecznienie. Tymianek rozmnażany jest z nasion lub za pomocą zielnych i półzdrewniałych sadzonek. Roślinę, po zebraniu z upraw, suszy się w temperaturze do 35°. Niekiedy uzyskuje się ziele otarte, poddając suszony surowiec ocieraniu liści i kwiatów (ziele tymianku), natomiast destylacja z parą wodną takiego ziele w okresie jego kwitnienia prowadzi do powstania olejku eterycznego (*Thymiaetheroleum*). Gatunek ten ma charakterystyczny zapach tymolu, jego zmienny charakter przyczynia się do powstania licznych mieszanych form. Znanych jest kilka podgatunków odmian tymianku. Formy bardziej rozpowszechnione i znane to f. *verticillatus* oraz f. *capitatus* [6,8].



Rysunek 1. Tymianek pospolity (*Thymus vulgaris* L)

źródło: www.e-ogrody.pl

1.4.1. Skład zieleń tyminianku pospolitego

Ziele tyminianku ze względu na swój aromatyczny zapach, jest używane jako surowiec typowo olejkowy. Zawiera 0,5 - 2,5% olejku eterycznego. Głównym składnikiem jest substancja krystaliczna - tymol (20 - 45%). W niektórych olejkach jest on zastępowany przez swój izomer, płynny karwakrol. Występują również takie składniki jak: eter metylowy tymolu (do 2,5%), linalol (do 15%), borneol (do 15 %) i jego octan, *p*- cymol, limonen, α - pinen, octan linalylu. Ponadto surowiec zawiera substancje takie jak: garbniki (do 10%) - kwas rozmarynowy, triterpeny (kwas oleanolowy i ursolowy), flawonoidy (luteoliny, glikozydy), kwaśną i obojętną saponinę, gorycze oraz antyoksydacyjne bifenole [6,3].

1.4.2. Działanie i zastosowanie tyminianku pospolitego

Składniki czynne surowca działają wspomagająco przy leczeniu schorzeń układu oddechowego, zwiększają wydzielniczą czynność oskrzeli upłynniając zalegającą wydzielinę. Zmniejszają napięcie mięśni oskrzeli, wzmagając ruch rzęsek w krtani i tchawicy, wykazują działanie antyseptyczne i wykrztuśne. Działają rozkurczająco w przewodzie pokarmowym, a także wzmagają wydzielanie soku żołądkowego. Wyciągi z surowca mają także zastosowanie zewnętrzne, działają przeciwgrzybiczo, przeciwbakteryjnie, a nawet przeciwbólowo, powodują rozgrzanie skóry, poprzez jej przekrwienie.

Głównym składnikiem decydującym o bójących i antyseptycznych właściwościach tymianku pospolitego jest tymol (*Thymolum*). Głównie występuje on w olejku z ziele tymianku, ale może być też otrzymywany syntetycznie. Ze względu na fakt, że słabo rozpuszcza się w wodzie (ok 1:1100) i słabo wchłania podczas stosowania, jest mniej toksyczny niż krezol czy fenol. Tymol stosowany jest przy wyrobie past do zębów, płynów do płukania ust czy też płynów po goleniu. Roztwory tymolu używane są do leczenia trudno gojących się ran, a nawet w przypadku opryszczki. Zwalcza pasożyty wewnętrzne, ale ze względu na ryzyko nie stosuje się go do usuwania robaków [8,9,10].

Ziele tymianku jest używane jako składnik licznych mieszanek ziołowych stosowanych w leczeniu górnych dróg oddechowych. Dostępne w handlu są: Bronchovit, Expeflos, Fito-Mix 2 (zioła wykrztuśne), Septosan, Septovit, Diurecol, Tymianek z podbiałem czy Pektosan w postaci kapsulek. Wyciąg z surowca (*Thymiextractum*) wykorzystywany jest do produkcji syropów i płynów: ApiHelix, Bronchosol, Herbapect/Junior lub Pektosol, także tabletek i maści. Tymol jest składnikiem syropów: Thymisirupus, Thymicompositus, płynów: Sonol, Pinosol, tabletek do ssania (Septolete) i maści np. Pulmonil. Badania farmakologiczne i kliniczne dowiodły, że surowiec tymianku pospolitego może być stosowany w stanach zapalnych dróg oddechowych, a także jako lek pomocniczy w krztuścu. W dużych dawkach może porażać układ nerwowy, a nawet czasem powodować śpiączkę [5,6].

Tymianek znany jest jako przyprawa ziołowa, doskonale nadaje smaku potrawom mięsnym, zupom, często można go znaleźć w serach i sałatach. W żołądku związki goryczkowe zawarte w olejku pobudzają wydzielanie soku żołądkowego. Olejek uzyskany z tymianku pospolitego ma różne zastosowania m.in.: antyseptyczne, przeciwbakteryjne, przeciwroztoczowe, przeciwwrobacze, przeciwgnilne, drażniące, dezynfekcyjne i pobudzające. Ponadto hamuje odruch kaszlu, działa przeciwbólowo przy reumatyzmie, także pobudza miesiączkowanie oraz podnosi ciśnienie krwi [3,5,6,7].

1.4.3. Olejek tymiankowy jako jeden z cenniejszych olejków eterycznych

Olejek tymiankowy to bezbarwna, żółta lub czerwona ciecz o pięknym smaku i silnym, bardzo intensywnym, korzennym zapachu. Surowcem, z którego uzyskuje się eteryczny olejek tymiankowy jest ziele w stanie świeżym lub suchym. Otrzymuje się go przez destylację z parą wodną tymianku właściwego (*Thymusvulgaris*). Destylacja daje około 0,7% olejku. Istnieją również odmiany tymianku, które dają olejki gorszej jakości, np. z *Thymuscapitatus* powstaje olejek lebiodkowy, zwany olejkiem z tymianku białego,

z *Thymus serpyllum* L. powstaje olejek z tymianku dzikiego, a z *Thymus zizis* L. olejek z tymianku hiszpańskiego. Głównymi składnikami olejku tymiankowego jest borneol (25%), tymol (do 20%) i α -terpineol (do 15%).

Właściwości farmakologiczne olejku tymiankowego i jego działanie antyoksydacyjne, dzięki obecności związków fenolowych, znalazły zastosowanie w badaniach *in vitro*. W innych badaniach obserwowano właściwości hamujące biosyntezę prostaglandyn (grupa hormonów zwierzęcych). W badaniach *in vivo* wykazano, że olejek ma działanie hepatoprotekcyjne (chroniące komórki wątroby). Podany drogą pokarmową powodował obniżenie stężenia wielonienasyconych kwasów tłuszczowych. Olejek tymiankowy nie może być stosowany u małych dzieci w okolicach nosa, przeciwwskazaniem jest także ciąża, okres karmienia oraz wiek poniżej 18 lat.

Ciepły, ziołowy zapach olejku tymiankowego powoduje, że chętnie stosuje się go do produkcji kompozycji zapachowych. Oprócz tego stosowany jest do tworzenia kompozycji przyprawowych.

W aromaterapii olejek z tymianku stosuje się w stanach depresji, bezsenności, odcieżałości umysłowej, w stanach lękowych, zaburzeniach krążenia krwi i przy niskim ciśnieniu. Oprócz tego zwalcza infekcje bakteryjne i wirusowe, pomaga w pozbyciu się kataru, grypy, kaszlu, bronchitu, przeziębienia, astmy, działa przeciwzapalnie na migdały i zatoki, reguluje miesiączkę.

W kosmetyce stosowany jest jedynie w postaci olejku, do skóry źle ukrwionej, tłustej i mieszanej, ze stanami zapalnymi oraz do tłustych włosów, wykazuje właściwości pobudzające, ożywiające i ściągające. Jest dobrze tolerowany, ale u osób ze skórą wrażliwą może powodować podrażnienia. Nie należy wcierać w skórę nierozcieńczonego olejku eterycznego [4,5,7,11].

1.5. Działanie przeciwdrobnoustrojowe olejków eterycznych

Działanie przeciwdrobnoustrojowe olejków eterycznych zależy od charakteru substancji wchodzących w skład olejków. Ze względu na aktywność poszczególnych związków chemicznych można uszeregować je następująco:

fenole > aldehydy > ketony > alkohole > estry/etery > węglowodory

Dotychczasowe badania nad powiązaniem aktywności olejków eterycznych z ich składem nie są jednoznaczne. Przypuszcza się, że większe znaczenie mogą mieć proporcje poszczególnych składników niż ich zawartość w olejkach.

Aktywność przeciwdrobnoustrojowa olejków eterycznych wynika z różnych mechanizmów, w szczególności polega na:

- zaburzeniu w transporcie przez błony komórkowe
- zahamowaniu procesów oddechowych, prowadzącym do deficytów energetycznych komórki
- inhibicji fosforylacji ADP
- denaturacji białek komórkowych
- inhibicji kwasów nukleinowych
- uszkodzaniu lipopolisacharydów ściany komórkowej [12,13].

1.6. Metody oceny aktywności przeciwdrobnoustrojowej olejków eterycznych

Ocenę aktywności przeciwdrobnoustrojowej olejków eterycznych przeprowadza się za pomocą kilku ogólnie przyjętych metod. Należy wziąć jednak pod uwagę szereg czynników, które mogą znacznie wpłynąć na wyniki przeprowadzanych badań.

Istotnym czynnikiem wpływającym na właściwe wykonanie badań aktywności przeciwdrobnoustrojowej, są warunki hodowli szczepów drobnoustrojów. Należy zadbać, aby utrzymane były odpowiednie parametry, czyli właściwe podłoże, temperatura, dostęp tlenu i czas wzrostu. Na wyniki badań może mieć wpływ ilość komórek lub faza rozwoju hodowli mikroorganizmów. Oprócz tego szczepy należy izolować w naturalnych dla nich warunkach, a także zadbać by pochodziły z czystych kultur. Olejki eteryczne nie rozpuszczają się w wodzie, dlatego przed wprowadzeniem do hodowli należy rozcieńczać je odpowiednim rozpuszczalnikiem organicznym. Olejki są lotne a podobieństwo, że ich składniki ulegną odparowaniu podczas wykonywania analiz jest dość duże. Dlatego też badania przeprowadza się w szczelnych pojemnikach lub płytkach.

Podczas wykonywania badań, należy przygotować próby kontrolne hodowli, w których do podłoża, zamiast olejków eterycznych dodaje się stosowany rozpuszczalnik [12,13].

1.6.1. Metoda dyfuzji agarowej

Metoda dyfuzji agarowej jest najczęściej stosowaną metodą badań aktywności przeciwdrobnoustrojowej olejków eterycznych oraz antybiotyków. W metodzie tej stosuje się

płytki Petriego o określonych wielkościach (zwykle średnica wynosi 9 cm), które wypełnia się pożywką zestaloną agarem w objętościach 15-20 ml. Krążki bibułowe nasącza się olejkami znając ich dokładną ilość i umieszcza się na odpowiednio przygotowanym podłożu zawierającym szczepy drobnoustrojów. Stężenie olejku w krążku jest największe i w miarę zwiększania się odległości od środka maleje. Zasada metody dyfuzji agarowej polega na przenikaniu substancji z krążka do żelu agarowego i działaniu składników zawartych w olejku na komórki szczepów wysianych na powierzchnię podłoża.

Dyfundująca substancja powoduje powstawanie stref zahamowania wzrostu drobnoustrojów wokół krążka, proporcjonalnych do stopnia wrażliwości szczepów. Drobnoustroje znajdujące się bliżej krążka wykazują większą odporność na działanie substancji, natomiast te, które są bardziej oddalone od krążka, czyli rosnące w miejscach gdzie stężenie olejku jest mniejsze, świadczą o słabszej odporności drobnoustrojów na badany olejek. Wielkość strefy zahamowania wzrostu drobnoustrojów wyraża się w milimetrach, rzadziej w centymetrach, przy czym wartość powinna obejmować średnicę krążka [13,14].

Metoda agarowa dyfuzyjna jest najbardziej rozpowszechnioną metodą w badaniach aktywności przeciwdrobnoustrojowej. Dzięki metodzie dyfuzji agarowej w prosty sposób można ocenić stopień zahamowania wzrostu drobnoustrojów oraz ich zmiany morfologiczne.

Metoda krążkowa wymaga starannego, precyzyjnego i zgodnego z przepisami wykonania badań. Dyfuzyjna metoda krążkowa jest uważana przez wielu autorów za mało dokładną dla olejków eterycznych, gdyż zawarte w nich lotne substancje łatwo mogą ulec odparowaniu podczas usuwania rozpuszczalnika z krążka, podczas inkubacji, a także dlatego, że niektóre składniki zawarte w olejkach są słabo rozpuszczalne w wodzie i mogą słabo dyfundować do podłoża agarowego.

W metodzie dyfuzji agarowej wykorzystującej nasączone krążki, istnieje również metoda studzienkowa. Różnica pomiędzy obiema metodami jest taka, że w miejscu gdzie umieszczany jest krążek, zamiast niego wykonuje się niewielkie otwory w podłożu i aplikuje się określone ilości olejku eterycznego [12,13].

1.6.2. Metoda rozcieńczeń

Metoda seryjnych rozcieńczeń stosowana jest do badania bakterii i grzybów. Hodowle agarowe prowadzone są zazwyczaj na płytkach Petriego, natomiast hodowle płynne w kolbach stożkowych (grzyby) lub probówkach (bakterie). Ułatwieniem określenia aktywności

olejku eterycznego w hodowlach agarowych i płynnych jest naniesienie ich na membranę. W obu wersjach metody rozcieńczeń, wyniki można podawać na dwa sposoby, określając:

- indeks zahamowania rozwoju mikroorganizmów wyrażony w % wobec próby kontrolnej,
- MIC – minimalne stężenie hamujące rozwój mikroorganizmów, bądź MBC – minimalne stężenie bójcze.

Minimalne stężenie hamujące rozwój mikroorganizmów, jest to najmniejsze stężenie olejku eterycznego w podłożu, hamujące wzrost drobnoustrojów. Chcąc określić właściwości bójcze olejku eterycznego, należy przenieść mikroorganizmy z płytek lub hodowli płynnych, w których nie nastąpił wzrost szczepów na nowe podłoża i poddać je ponownej inkubacji [12,13].

1.6.3. Metoda badania mikroatmosfery

Metoda badania mikroatmosfery to zmodyfikowana metoda dyfuzji agarowej, wykorzystywana do badania olejków eterycznych przeznaczonych do dezynfekcji powietrza. Polega na szczelnym zamknięciu wieczka, do którego przytwierdzony jest krążek bibułowy Whatmanna nasączony olejkami. Natomiast na powierzchni podłoża znajdują się jedynie naniesione drobnoustroje. Dzięki tej metodzie uzyskuje się wyniki przedstawione jako minimalne ilości olejku hamujące wzrost bakterii (MIC) lub strefy zahamowania wzrostu mikroorganizmów [13].

1.6.4. Bioautografia

Bioautografię stosuje się w przypadku wykonywania badań dotyczących ekstraktów roślinnych. Ze względu na lotność olejków eterycznych rzadko stosowana jest w celu ich zbadania. Pierwszym i najważniejszym etapem tego typu badania jest chromatografia. Składniki znajdujące się w mieszaninie rozdzielane są na płytce cienkowarstwowej bądź bibule, gdzie po odparowaniu rozpuszczalnika nanosi się pożywkę i mikroorganizmy. Następnie po inkubacji, w miejscach gdzie znajdowały się składniki, nie obserwuje się wzrostu drobnoustrojów, a z rozwiniętej części płytki eluuje się składniki w celu ich identyfikacji [12].

1.6.5. Turbidymetria

Turbidymetria to odmiana metody rozcieńczeń, która wymaga wykorzystania komputerów i technik wykonujących skanowanie niewielkich sum wzrostu średnic i odczytujących gęstości optyczne (OD). Roztwór olejków eterycznych z komórkami bakterii umieszcza się w studzienkach (96-100 celek) z płaskim dnem umieszczonych na mikropłytkach. Po okresie inkubacji płytki wytrząsane są na wytrząsarce i natychmiast skanowane, dzięki czemu możliwy jest automatyczny zapis i odczyt wyników [13].

1.6.6. Metoda bioimpedymetrii

Bioimpedancja jest alternatywą niekonwencjonalnych metod badania przeciwdrobnoustrojowych właściwości olejków eterycznych. Badanie impedymetryczne jest proste i korzysta z szybkich procedur. Polega na wprowadzeniu do pożywki płynnej drobnoustrojów, które będą odżywiały się substancjami wysokocząsteczkowymi niejonizowanymi, a przez to wydzielaly substancje małowcząsteczkowe zjonizowane. W wyniku tego zachodzą zmiany parametrów jonowych danego układu, a po wprowadzeniu do niego prądu i dwóch elektrod uzyskujemy możliwość pomiaru oporu, pojemności oraz przewodności hodowli.

System monitorujący ukazuje wyniki w postaci czasu wykrycia (DT), czyli czasu wymaganego przez rosnące kultury do osiągnięcia określonego progu ilości. Przeciwbakteryjne działanie olejków eterycznych może być wyrażone za pomocą opóźnienia wykrycia kultur bakterii z dodatkiem olejku, porównywane ze stosunkiem spadku liczby komórek bądź kontrolami ujemnymi hodowli[13].

2. Metodyka badań

Aktywność przeciwdrobnoustrojową olejku tymiankowego badano dwiema metodami: dyfuzyjną krążkową i metodą seryjnych rozcieńczeń.

2.1. Materiały zastosowane w badaniach

Do oceny aktywności przeciwdrobnoustrojowej olejków eterycznych wykorzystano:

- agar wzbogacony,

- bulion wzbogacony,
- podłoże Mueller-Hintona,
- alkohol etylowy 96%,
- olejki tymiankowe posiadające atest PZH, spełniające normy jakości ISO, wyprodukowane przez firmy:
 - Avicenna - Oil - Wrocław, ul. Opolska 11-19; przedsiębiorstwo posiada certyfikat systemu zapewnienia jakości ISO 9001,
 - Profarm - przedsiębiorstwo produkcji farmaceutyczno-kosmetycznej Sp.z.o.o. Lębork,
- szczepy drobnoustrojów pochodzące z laboratorium Zakładu Biologii Sanitarnej i Biotechnologii Politechniki Białostockiej:
 - *Escherichia coli*,
 - *Enterobacter sp.*,
 - *Citrobacter sp.*,
 - *Klebsiella sp.*,
 - *Proteus sp.*,
 - *Sarcina sp.*,
 - *Bacillus sp.*,
 - *Candida sp.*

2.2. Przygotowanie podłoży bakteriologicznych

W badaniach zostały wykorzystane gotowe podłoża mikrobiologiczne firmy Biocorp:

- agar wzbogacony (LAB AGAR™) wykorzystany do izolacji szczepów bakteryjnych na płytkach Petriego oraz do przechowywania szczepów na skosach agarowych.

Skład agaru (wartości podane na litr podłoża):

– pepton,	4,00 g,
– ekstrakt mięsny,	0,40 g,
– enzymatyczny hydrolizat kazeiny	5,40 g,
– ekstrakt drożdżowy	1,70 g,
– chlorek sodu	3,50 g,
– agar	14,00 g,

- woda destylowana 1000 ml.

Agar rozpuszczano w wodzie destylowanej i jałowiono przed 20 min w szybkowarze pod ciśnieniem 0,15 MPa, w temperaturze 110°C. Następnie podłoże rozlewano na sterylne płytki Petriego, a po zastygnięciu suszono w temperaturze 50°C. Aby uzyskać skosy rozpuszczony agar rozlewano do probówek i poddawano jałowieniu w szybkowarze przez 20 min.

- bulion wzbogacony użyto do namnożenia hodowli bakterii, pobranych z uprzednio przygotowanych skosów.

Skład bulionu (wartości podane na litr podłoża):

- pepton, 4,00 g,
- ekstrakt mięsny, 0,40 g,
- enzymatyczny hydrolizat kazeiny 5,40 g,
- ekstrakt drożdżowy 1,70 g,
- chlorek sodu 3,50 g,
- woda destylowana 1000 ml.

Bulion rozpuszczano w wodzie destylowanej do klarownej postaci i rozlewano do probówek. Następnie probówki jałowiono w szybkowarze pod ciśnieniem 0,15MPa i temperaturze 110°C, przez okres 20 min. Po ostudzeniu dokonano posiewu hodowli bakteryjnych z uprzednio wykonanych skosów. Następnie probówki poddano 48 godzinnej inkubacji w cieplarni w temperaturze 37 °C, natomiast grzyby z rodzaju *Candida* inkubowane były w temperaturze 26°C.

- podłoże Mueller-Hintona, wykorzystano do badania wzrostu drobnoustrojów w obecności olejków eterycznych.

W skład podłoża wchodzi (wartości podane na litr podłoża):

- wyciąg wołowy 2,00 g,
- kwaśny pepton kazeinowy 17,50 g,
- skrobia 1,50 g,
- agar 17,00 g,
- woda destylowana 1000 ml.

Podłoże Muellera-Hintona rozpuszczano w wodzie destylowanej i jałowiono w szybkowarze pod ciśnieniem 0,15 MPa, w temperaturze 110°C przez 20 min. Po ostudzeniu podłoże rozlano na sterylne płytki Petriego z olejkami eterycznymi

o określonych, przygotowanych wcześniej stężeniach. Po zastygnięciu podłoża, płytki suszono w temperaturze 50 °C.

2.3. Metoda dyfuzyjna krążkowa

W badaniu zastosowano metodę dyfuzyjną krążkową, która posłużyła do wyznaczenia stref zahamowania wzrostu badanych szczepów.

Podczas badania wykorzystano płytki Petriego zawierające po 12cm³ podłoża Mueller-Hintona. Na pożywkę wylano 24-godzinne hodowle bulionowe badanych szczepów i pozostawiono na 20 min, aby drobnoustroje przywarły do podłoża. Po upływie tego czasu zlano nadmiar zawiesiny i znów pozostawiono do osuszenia na 20 min w temperaturze pokojowej.

Na przygotowanych podłożach z hodowlami bakteryjnymi, umieszczono w centralnej części krążki Whatmanna o średnicy 5 mm, które nasączone były olejkami eterycznymi. Na każdy krążek przypadała jedna kropla olejku. Każdy olejek i każdy szczep bakteryjny był badany na oddzielnych płytkach ze względu na właściwości lotne substancji zawartych w olejkach eterycznych.

Tak przygotowane płytki pozostawiono na czas jednej godziny w temperaturze pokojowej, w celu preinkubacji. Następnie płytki umieszczono w cieplarni, w temperaturze 37 °C i poddano 24-godzinnej inkubacji. Po upływie czasu wyznaczono strefy zahamowania wzrostu drobnoustrojów, mierząc średnicę zahamowania wzrostu drobnoustrojów wokół krążków.

Doświadczenie wykonano dwa razy i dokonano uśrednienia wyników.

2.4. Metoda seryjnych rozcieńczeń

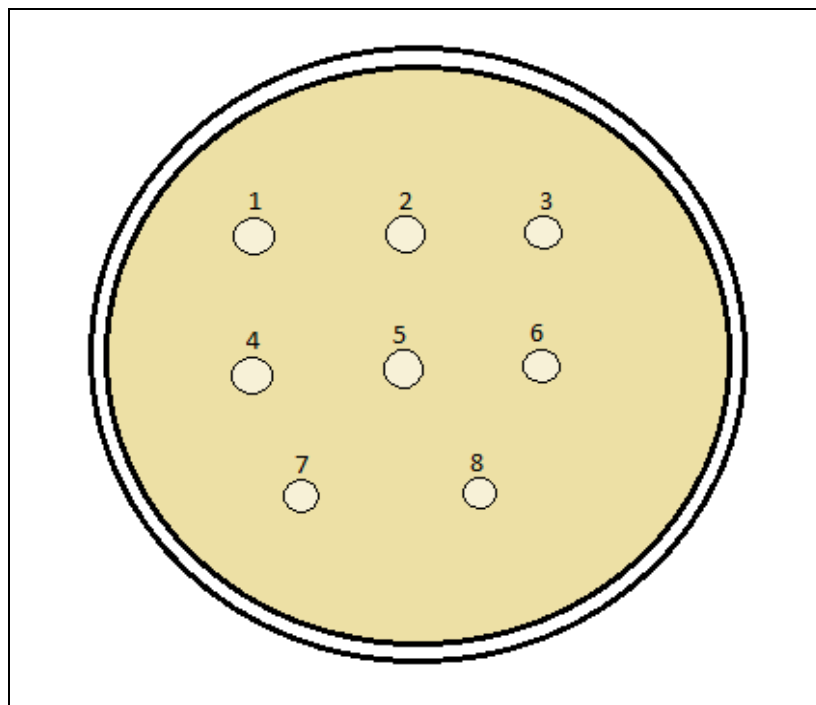
Aktywność przeciwdrobnoustrojową olejków eterycznych badano metodą agarową rozcieńczeń, dzięki której wyznaczono wartości MIC, czyli minimalne stężenia hamujące wzrost drobnoustrojów.

W pierwszym etapie, przygotowano kolejne dwukrotne rozcieńczenia badanych olejków eterycznych pochodzących z firm: Avicenna Oil oraz Profarm w alkoholu etylowym. Stężenie wyjściowe wynosiło 0,75 µl/ml. Następnie umieszczono po 1 ml otrzymanych roztworów na sterylnych płytkach Petriego i dodawano 14 ml wyjałowionego podłoża Mueller-Hintona, jednocześnie intensywnie, dokładnie mieszając, tak by olejek był

odpowiednio rozprowadzony w podłożu. Stężenia olejków w podłożu wynosiły: 5; 2,5; 1,25; 0,625; 0,313; 0,156; 0,078 $\mu\text{l/ml}$. Przygotowano również płytki kontrolne. Jedną z 15 ml czystego podłoża Mueller-Hintona, drugą z dodatkiem 1 ml 96% alkoholu etylowego. Po zastygnięciu, płytki suszono w temperaturze 50°C.

Następnie, uprzednio przygotowane hodowle bulionowe posiewano na podłożu agarowe z olejkiem eterycznym, używając do tego specjalnej ezy, gwarantującej dozowanie jednej kropli hodowli.

Na rysunku przedstawiono rozmieszczenie hodowli drobnoustrojów na płytkach: 1 – *Escherichiacoli*, 2 – *Klebsiella*, 3 – *Enterobacter*, 4 – *Candida*, 5 – *Bacillus*, 6 – *Proteus*, 7 – *Sarcina*, 8 – *Citrobacter* (Rys. 2).



Rysunek2. Rozmieszczenie hodowli drobnoustrojów na płytkach Petriego

Płytki poddano inkubacji w temperaturze 37°C przez okres 48 godzin. Po upływie czasu obserwowano wzrost bakterii, bądź też jego brak, na płytkach z olejkiem o określonym stężeniu. Najmniejsze stężenie olejku, przy którym nie obserwowano wzrostu drobnoustrojów przyjmowano jako wartość MIC.

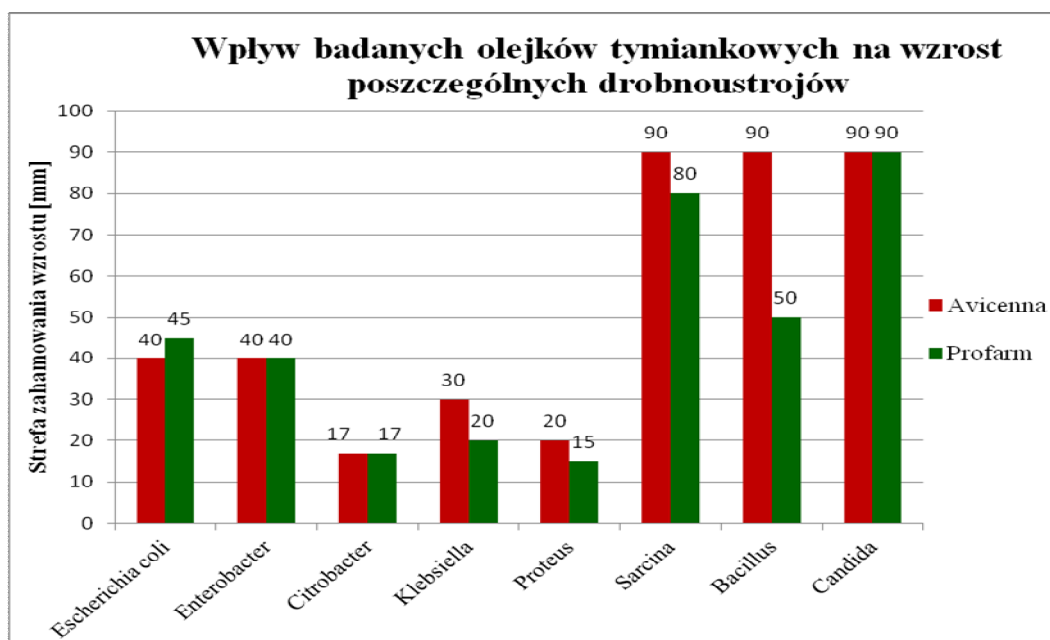
Badanie metodą rozcieńczeń wykonano trzykrotnie.

3. Wyniki badań i dyskusja

Głównym zamierzeniem niniejszej pracy była ocena antybakteryjnego oddziaływania olejku tymiankowego na bakterie Gram-ujemne z rodziny *Enterobacteriaceae*. Do badań wybrano bakterie z gatunku *Escherichiacoli* oraz szczepy należące do najczęściej występujących rodzajów, tj. *Klebsiella*, *Enterobacter*, *Citrobacter*, *Proteus*. W celu porównania aktywności przeciwdrobnoustrojowej olejku tymiankowego obok bakterii Gram-ujemnych z rodziny *Enterobacteriaceae*, wykorzystano również szczepy bakterii Gram-dodatnich z rodzaju *Bacillus* i *Sarcina* oraz grzyba mikroskopowego z rodzaju *Candida*.

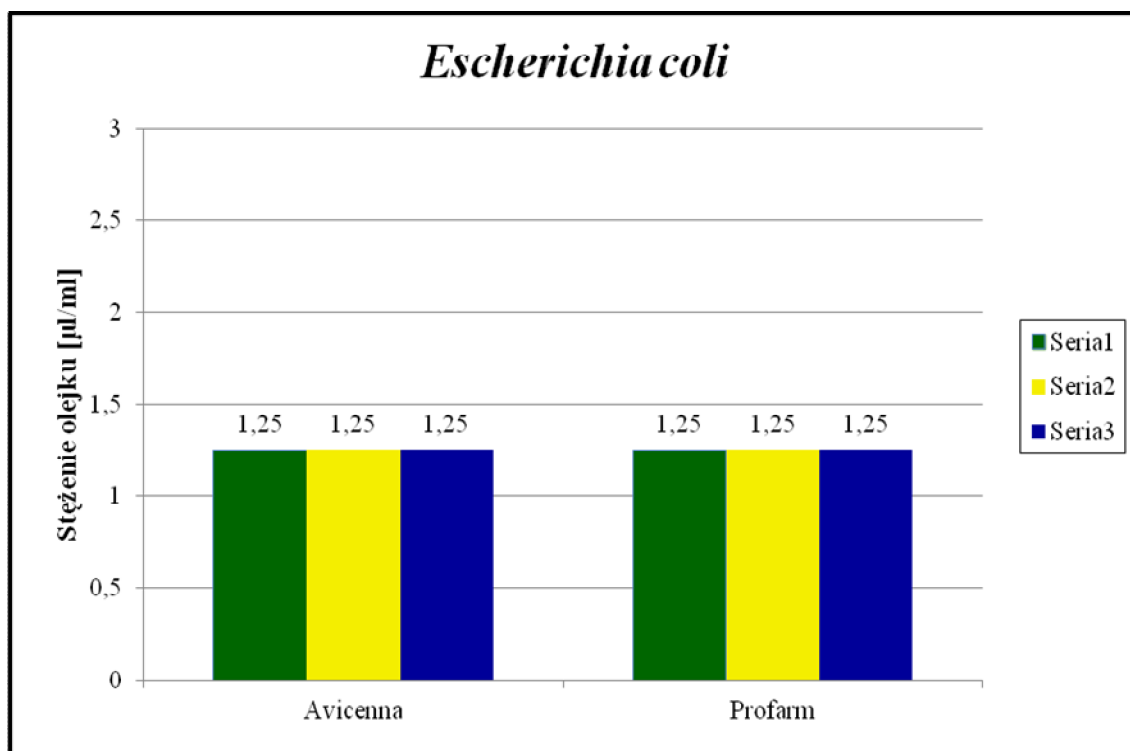
Skład olejków eterycznych często zależy od miejsca występowania, rodzaju oraz części roślin, z których były otrzymywane, a także od sposobu uprawy roślin olejkodajnych. Oprócz tego skład olejków ma ścisły związek z wykorzystaniem technologii przez firmy zajmujące się ich produkcją. Technologie takie obejmują sposoby przygotowania surowców, czyli wyodrębniania, oczyszczania, przetwarzania i przechowywania składników. Duże znaczenie ma również jakość produktów i wydajność procesów technologicznych. Zależą one od rodzaju stosowanych urządzeń oraz instalacji przemysłowych. Dlatego też, w celu porównania aktywności przeciwdrobnoustrojowej olejku tymiankowego, do badań wykorzystano olejki pochodzące z dwóch różnych firm – Avicenna Oil z Wrocławia oraz firmy Profarm z Lęborka.

Na wykresie (rys. 3) przedstawiono wielkości stref zahamowania wzrostu badanych drobnoustrojów otrzymane jako wynik metody dyfuzyjno-krążkowej.

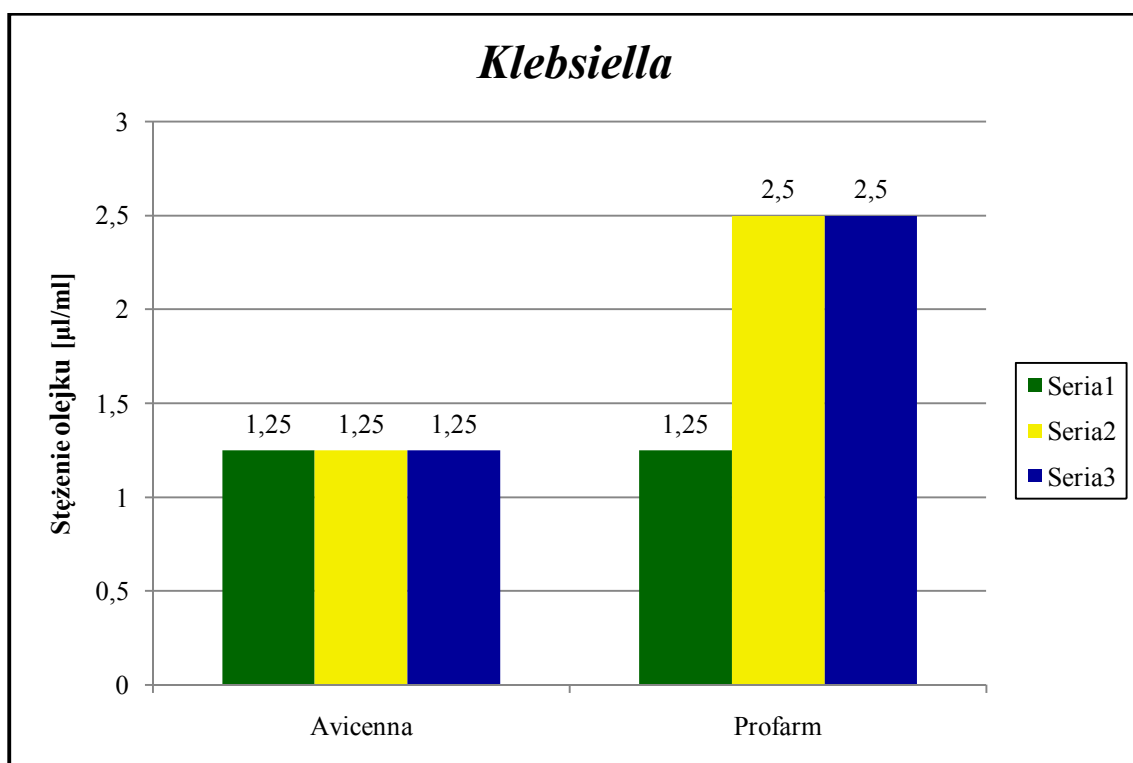


Rysunek 3. Strefy zahamowania wzrostu badanych drobnoustrojów

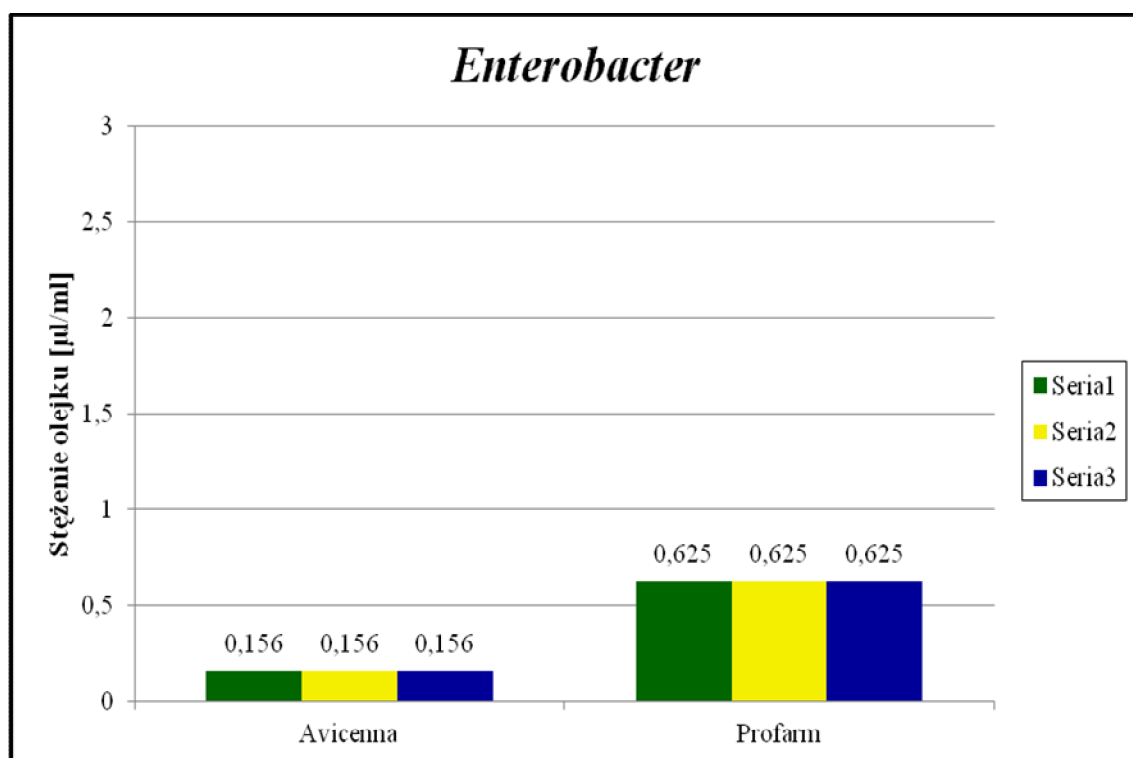
Na wykresach 4-11 przedstawiono minimalne stężenia badanych olejków tymiankowych hamujące wzrost wybranych do badań drobnoustrojów.



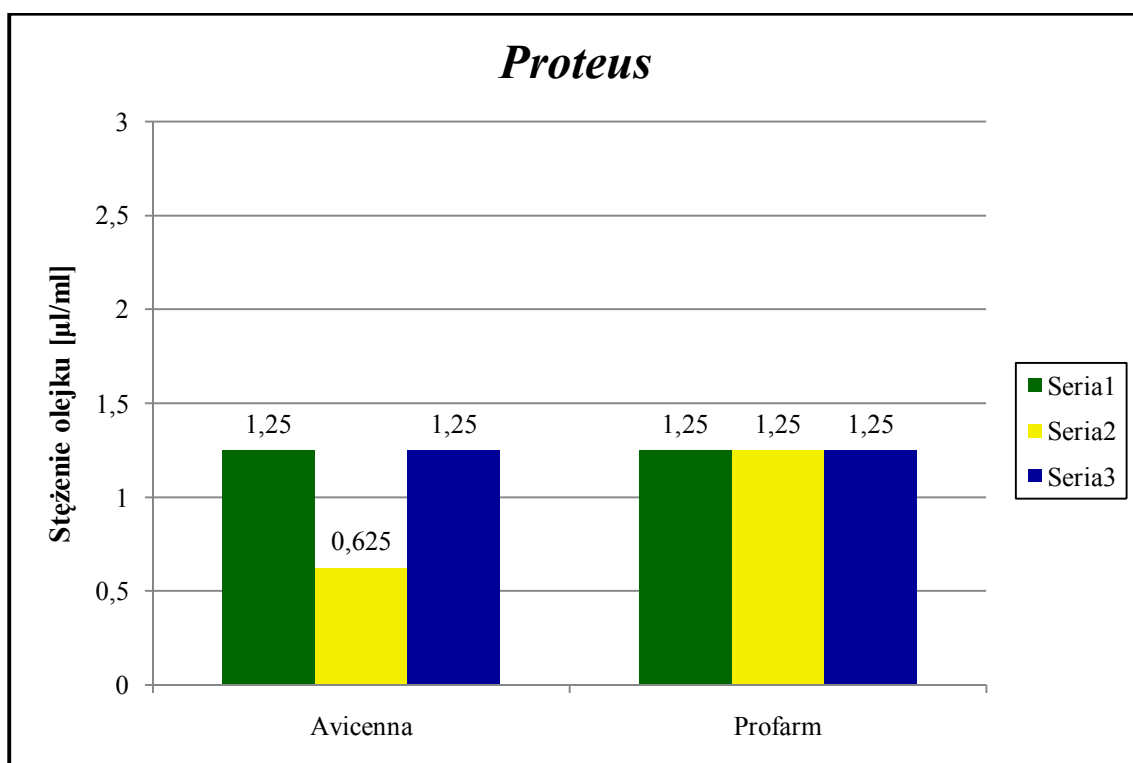
Rysunek 4. Wartości minimalnych stężeń olejków tymiankowych hamujących wzrost bakterii *Escherichia coli*



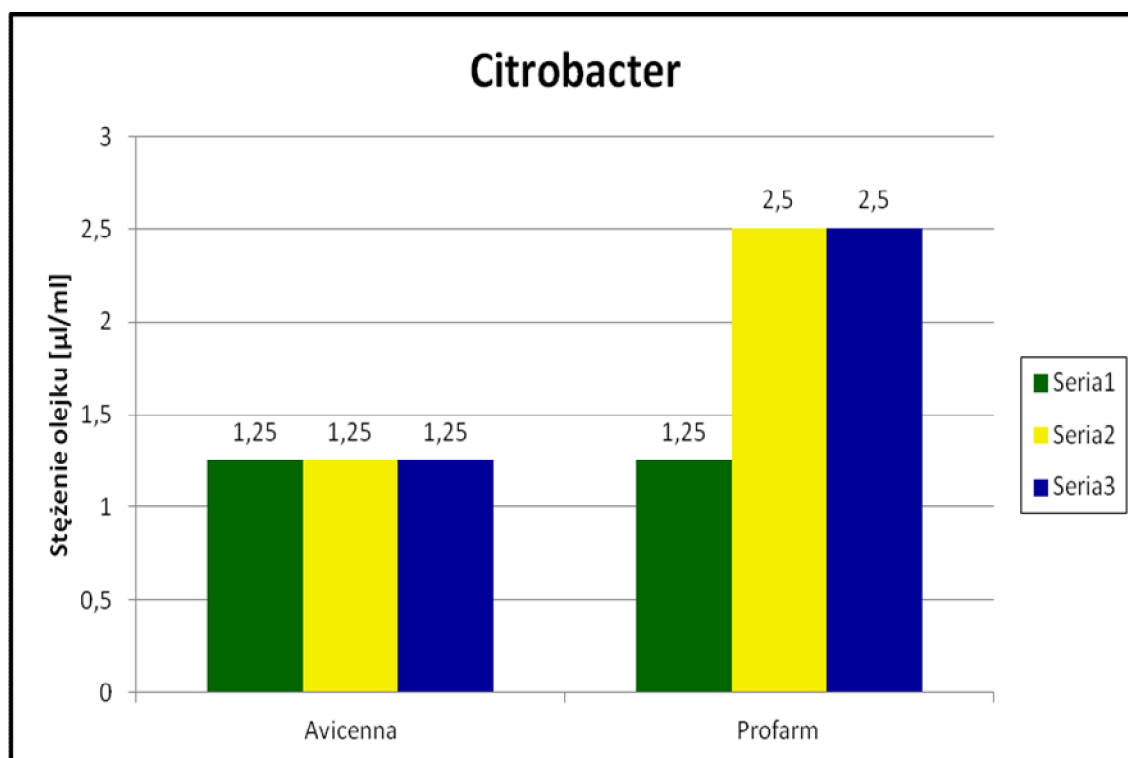
Rysunek 5. Wartości minimalnych stężeń olejków tymiankowych hamujących wzrost bakterii z rodzaju *Klebsiella*



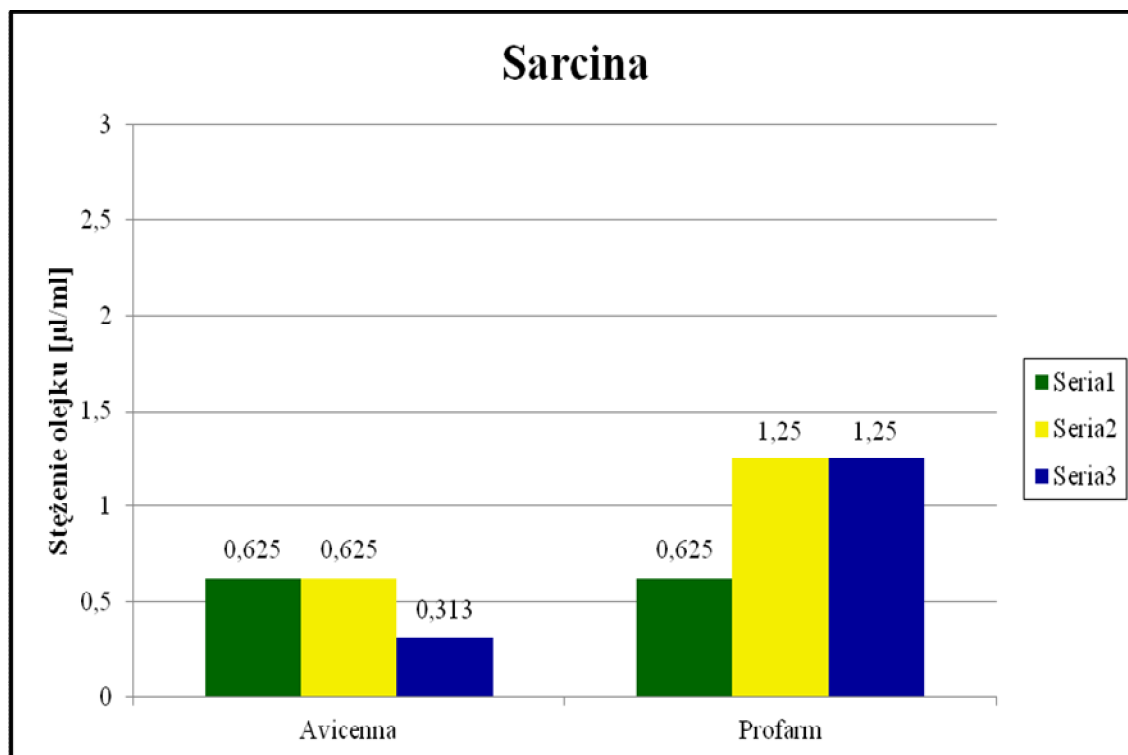
Rysunek 6. Wartości minimalnych stężeń olejków tymiankowych hamujących wzrost bakterii z rodzaju *Enterobacter*



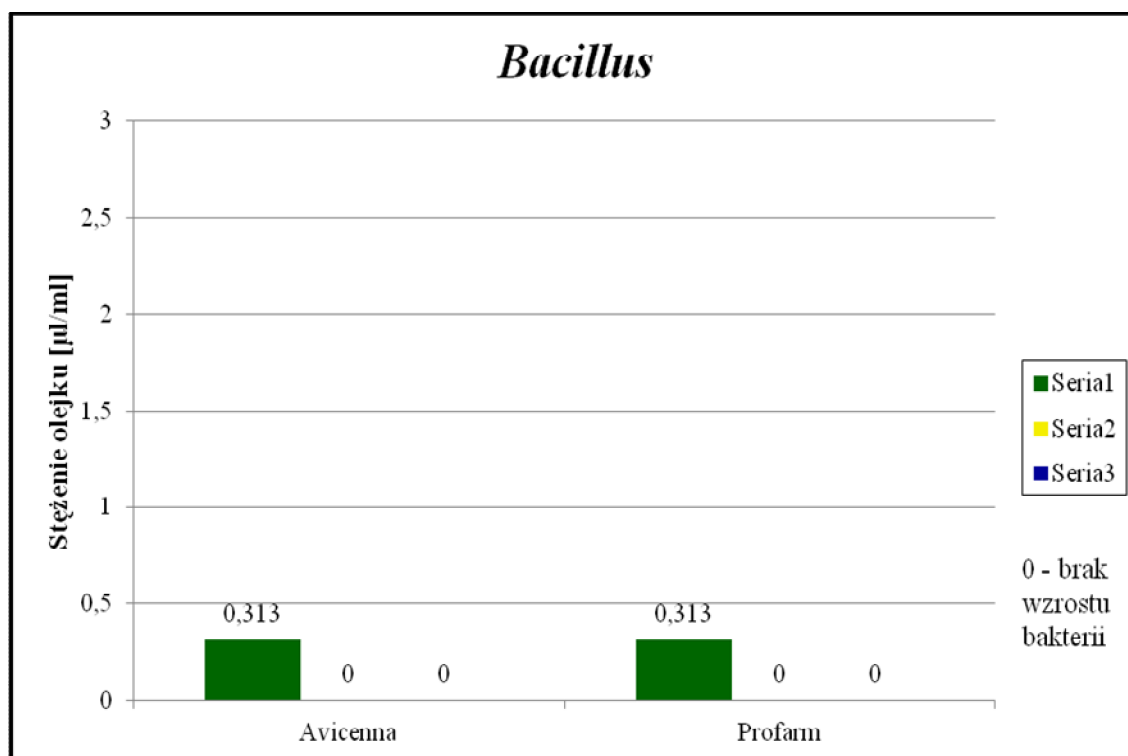
Rysunek 7. Wartości minimalnych stężeń olejków tymiankowych hamujących wzrost bakterii z rodzaju *Proteus*



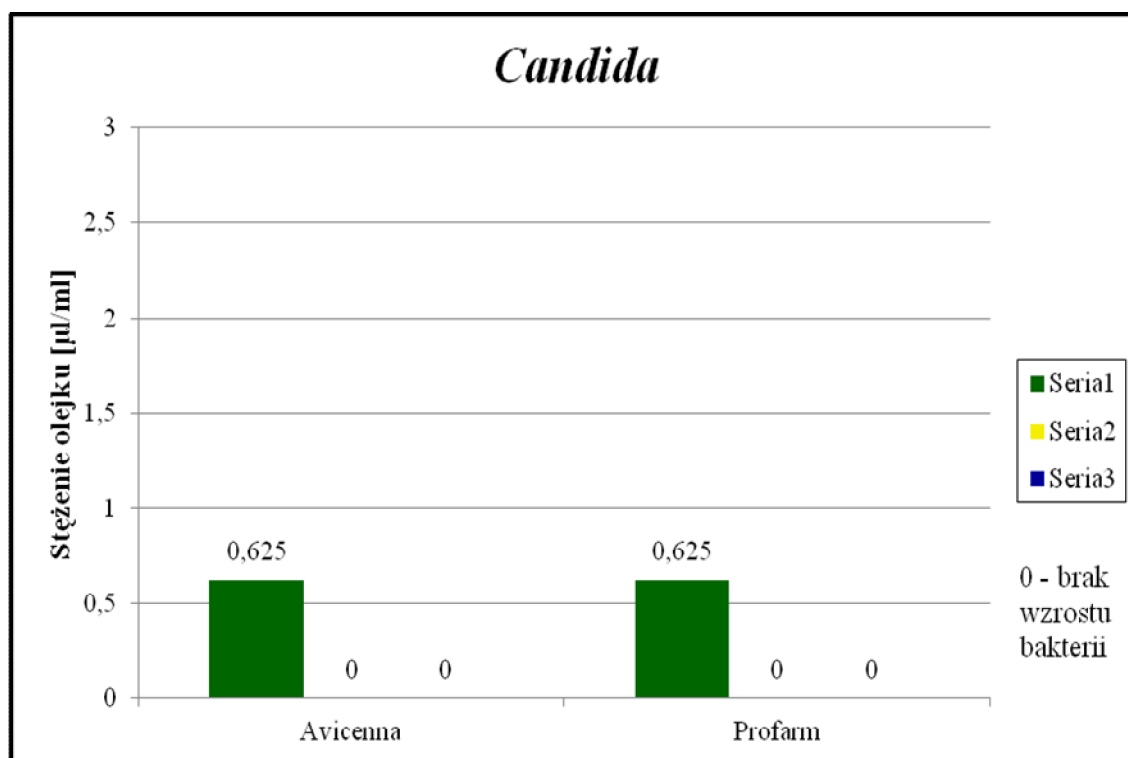
Rysunek 8. Wartości minimalnych stężeń olejków tymiankowych hamujących wzrost bakterii z rodzaju *Citrobacter*



Rysunek 9. Wartości minimalnych stężeń olejków tymiankowych hamujących wzrost bakterii z rodzaju *Sarcina*



Rysunek 10. Wartości minimalnych stężeń olejków tymiankowych hamujących wzrost bakterii z rodzaju *Bacillus*



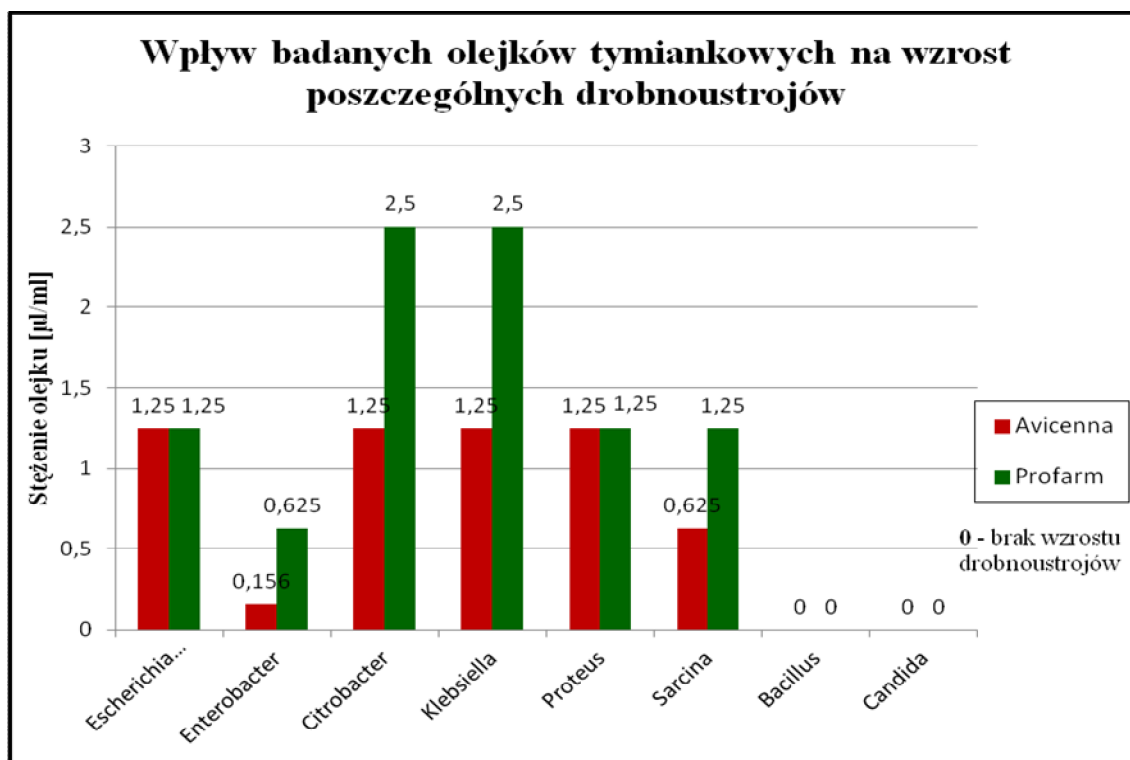
Rysunek 11. Wartości minimalnych stężeń olejków tymiankowych hamujących wzrost grzybów z rodzaju *Candida*

Analiza wielkości stref zahamowania wzrostu badanych drobnoustrojów wykazała, że bakterie należące do rodziny *Enterobacteriaceae* przejawiały znaczną oporność na działanie olejku tymiankowego. Najsilniejsze działanie olejku wśród Gram-ujemnych pałeczek zaobserwowano w przypadku bakterii z gatunku *Escherichiacoli* oraz bakterii z rodzaju *Enterobacter*. Średnice stref zahamowania wzrostu tych bakterii wokół krążków nasączonych olejkiem tymiankowym pochodzącym z firmy Avicenna oraz Profarm wahały się w przedziale 40-45 mm. Nieco słabsze działanie olejku zaobserwowano w stosunku do bakterii z rodzaju *Klebsiella*, gdyż średnice stref zahamowania wzrostu bakterii wynosiły -30 mm w przypadku olejku pochodzącego z firmy Avicenna oraz 20 mm przy zastosowaniu olejku wyprodukowanego przez firmę Profarm. Dla bakterii z rodzaju *Proteus* wynosiły one odpowiednio 20 mm oraz 15 mm. Największą oporność na działanie olejku wykazały bakterie z rodzaju *Citrobacter*. Średnicastref zahamowania wzrostu tych pałeczek, w przypadku obu olejków, wynosiła 17 mm.

Największą aktywność przeciwdrobnoustrojową olejku tymiankowego a jednocześnie najmniejszą oporność drobnoustrojów na działanie olejku zaobserwowano w przypadku grzybów z rodzaju *Candida* oraz bakterii z rodzaju *Bacillus* i *Sarcina*. Strefy zahamowania wzrostu tych drobnoustrojów przez olejek firmy Avicenna były jednakowe i wynosiły 90 mm,

(praktycznie na całej powierzchni płytki nie odnotowano wzrostu drobnoustrojów). W przypadku olejku firmy Profarm średnice stref zahamowania wzrostu mieściły się w przedziale od 50 do 90 mm.

Wyniki badań wykonanych metodą seryjnych rozcieńczeń przedstawiono na wykresie (Rys.12). Są to średnie wyniki otrzymane z trzech serii badań.



Rysunek 12. Wartości MIC badanych olejków tymiankowych

Na podstawie wyników otrzymanych metodą seryjnych rozcieńczeń, stwierdzono, że olejek tymiankowy w różnym stopniu hamuje wzrost bakterii Gram-ujemnych. Spośród szczepów należących do rodziny *Enterobacteriaceae* najsilniejsze działanie bójcze olejek wykazał w stosunku do bakterii z rodzaju *Enterobacter*. Minimalne stężenie hamujące wzrost tych bakterii wynosiło 0,156 µl/ml dla olejku pochodzącego z firmy Avicenna oraz 0,625 µl/ml dla olejku firmy Profarm. Nieco słabszą aktywność antybakteryjną wykazywały oba badane olejki w stosunku do szczepów pałeczek *E.coli* oraz *Proteus*. Wartość MIC wyniosła w tym przypadku 1,25 µl/ml. Najmniejszą aktywność przeciwdrobnoustrojową olejek tymiankowy wykazał wobec bakterii z rodzaju *Citrobacter* oraz *Klebsiella*. Wartość MIC w przypadku olejku wyprodukowanego przez firmę Avicenna wynosiła 1,25 µl/ml, natomiast w przypadku olejku pochodzącego z firmy Profarm 2,5 µl/ml. Najsilniejsze właściwości bójcze olejek tymiankowy wykazał jednak w stosunku do bakterii Gram-dodatnich z rodzaju *Bacillus* oraz grzybów z rodzaju *Candida*. W przypadku tych

drobnoustrojów zaobserwowano całkowity brak wzrostu na płytkach o stężeniu wynoszącym 0,625 µl/ml. Tak więc aby określić minimalne stężenie hamujące wzrost drobnoustrojów *Bacillus* *Candida* należałoby wykonać jeszcze mniejsze rozcieńczenia badanych olejków.

Badania przeprowadzone obiema metodami wykazały, że pałeczki Gram – ujemne charakteryzują się mniejszą podatnością na antybakteryjne działanie olejku tymiankowego niż drobnoustroje Gram-dodatnie. Prawidłowość ta jest często potwierdzana w literaturze a wiąże się ze specyficzną budową ścian komórkowych drobnoustrojów [15,16].

Najmniej wrażliwym szczepem okazał się *Citrobacter* *sp.* najsilniej zaś na badane olejki reagowały pałeczki z rodzaju *Enterobacter*, co zostało potwierdzone dwiema metodami.

W pracyporównywano wpływ olejków pochodzących z dwóch różnych firm. W badaniach wykonanych metodą seryjnych rozcieńczeń stwierdzono silniejsze działanie olejku wyprodukowanego przez firmę Avicenna. Minimalne stężenia hamujące wzrost badanych drobnoustrojów były mniejsze lub równe stężeniom wyznaczonym dla olejku pochodzącego z firmy Profarm. Podobne rezultaty otrzymano w metodzie krążkowej. Tutaj również olejek firmy Avicenna wykazywał działanie silniejsze bądź identyczne jak olejek firmy Profarm.

Porównywanie wyników badań prowadzonych metodą dyfuzyjną krążkową jest często utrudnione ze względu na fakt, iż w większości badacze wykorzystywali materiały o innych parametrach (średnica krążka Whatmanna, stężenie olejku), bądź wykorzystywali zupełnie odmienne metody, np. metodę rozcieńczeń. Doświadczenia wykonywane metodą rozcieńczeń również były prowadzone przez wielu badaczy, jednak analizy wykonywane były w zróżnicowanych warunkach, z użyciem różnych drobnoustrojów.

W skład olejku tymiankowego wchodzi związki chemiczne warunkujące jego silne działanie przeciwbakteryjne i przeciwgrzybicze. Są to głównie fenole, tymol oraz karwakrol. Edris potwierdza, iż na działanie olejku tymiankowego hamujące wzrost bakterii z gatunku *Escherichiacoli* duży wpływ mają związki fenolowe [17]. Podobnego zdania jest Al-Bayati, który twierdzi, że jest to wynik działania tymolu, karwakrolu, γ-terpinenu o znanych właściwościach bakteriobójczych [18].

Kędzia i współautorzy badań wykazali, że wśród Gram-ujemnych pałeczek należących do *Enterobacteriaceae* dość dużą wrażliwość na olejek tymiankowy wykazały bakterie z gatunku *Escherichiacoli*, a także bakterie z rodzaju *Klebsiella* oraz *Citrobacter* [19]. W niniejszych badaniach, również zauważono duży wpływ olejku tymiankowego na bakterie z gatunku *Escherichiacoli*, natomiast bakterie z rodzaju *Citrobacter* wykazały dość dużą oporność na działanie badanych olejków.

Zbliżone dane przedstawiają Sienkiewicz i wsp., którzy w badaniach wykazali silniejsze działanie olejku tymiankowego na bakterie z gatunku *Escherichiacoli*, niż np. olejku lawendowego, który również zaliczany jest do olejków eterycznych o silnych właściwościach przeciwdrobnoustrojowych. Minimalne stężenie badanego olejku hamujące wzrost bakterii *Escherichiacoli* podają w przedziale 0,25-0,5 µl/ml. Sienkiewicz i wsp. twierdzą również, że już w niskich stężeniach olejek tymiankowy powoduje zahamowanie wzrostu bakterii z rodzaju *Proteus*, co także potwierdza się w badaniach własnych [20].

Hussain, badając aktywność antymikrobową m.in. olejku tymiankowego dowiódł, że szczególnie silne działanie olejek przejawiał wobec szczepów bakterii *Bacillus* oraz *Sarcina* [21]. Podobne wyniki uzyskano również w badaniach własnych.

Hołderna-Kędzia twierdzi, że silnym działaniem przeciwgrzybiczym w stosunku do grzybów drożdżoidalnych *Candida* odznaczał się tymol, karwakrol, geraniol, eugenol i aldehyd cynamonowy [22]. Wynika z tego, że olejek tymiankowy posiada silne działanie bójcze wobec grzybów z rodzaju *Candida*, gdyż w swoim składzie zawiera właśnie fenole: tymol i karwakrol.

Wyniki uzyskane w badaniach własnych wyraźnie wykazują większy wpływ olejku tymiankowego na drobnoustroje Gram-dodatnie, niż na bakterie Gram-ujemne. Kędzia oraz Hołderna-Kędzia, również dowiedli, że bakterie Gram-dodatnie oraz grzyby wykazują mniejszą oporność na działanie olejków eterycznych. Zbadano działanie 53 olejków, z których żaden z nich nie wykazywał działania inhibitującego wzrost szczepów *Escherichiacoli* oraz *Klebsiellapneumoniae* przy stężeniu ≤ 100 µl/ml, natomiast wykazywały działanie hamujące wzrost bakterii Gram-dodatnich [23].

Edris twierdzi, że olejki eteryczne, które posiadają w swoim składzie dużą koncentrację tymolu i karwakrolu silniej hamują wzrost bakterii Gram-dodatnich niż Gram-ujemnych [17]. Potwierdzają to również badania własne. Al.-Bayati wyjaśnia, że większa oporność bakterii Gram-ujemnych na olejki eteryczne, ma związek z hydrofilowym charakterem błony zewnętrznej, która służy jako ochrona przed wnikaniem hydrofobowych składników olejków do wnętrza komórki i jest to cecha charakterystyczna tylko dla bakterii Gram-ujemnych [18].

Prace nad aktywnością przeciwdrobnoustrojową olejków eterycznych były prowadzone w Zakładzie Biologii Sanitarnej i Biotechnologii Politechniki Białostockiej w latach ubiegłych. Porównano wyniki badań własnych dotyczące aktywności przeciwdrobnoustrojowej olejku tymiankowego wobec bakterii Gram-ujemnych oraz wyniki uzyskane przez absolwentkę Politechniki Białostockiej. Kobus, w swojej pracy wykorzystała

metodę dyfuzyjną krążkową i uzyskała wyniki wykazujące największy wpływ olejku tymiankowego na bakterie z rodzaju *Enterobacter*. Średnica zahamowania wzrostu tych bakterii wynosiła 65 mm, w badaniach własnych również zaobserwowano duży wpływ olejku tymiankowego na bakterie z rodzaju *Enterobacter*- wielkość średnicy wynosiła 40 mm. Nieco mniejszą aktywność przeciwdrobnoustrojową autorka zanotowała dla bakterii z gatunku *Escherichiacoli* oraz *Klebsiella*. W niniejszej pracy zaobserwowano większy wpływ na bakterie *Escherichiacoli*, natomiast średnice zahamowania wzrostu bakterii z rodzaju *Klebsiella* wokół krążków nasączonych olejkim wynosiły około 30 mm [24].

4. Wnioski

- 1) Przeprowadzono badania dotyczące wpływu olejku tymiankowego na bakterie Gram-ujemne z rodziny *Enterobacteriaceae*. Wykorzystano dwie metody badań aktywności przeciwdrobnoustrojowej olejku tymiankowego: metodę dyfuzyjną krążkową oraz metodę seryjnych rozcieńczeń. Otrzymane wyniki umożliwiły ocenę wpływu olejku tymiankowego na wzrost pałeczek Gram-ujemnych z rodziny *Enterobacteriaceae*.
- 2) Metoda dyfuzyjna krążkowa pozwoliła na wyznaczenie stref zahamowania wzrostu drobnoustrojów wokół krążków nasączonych badanym olejkim. Olejek tymiankowy charakteryzował się największą aktywnością przeciwdrobnoustrojową wobec szczepów bakterii Gram-ujemnych z gatunku *Escherichiacoli* oraz z rodzaju *Enterobacter*. Najbardziej odporne na działanie olejku tymiankowego okazały się bakterie z rodzaju *Citrobacter*.
- 3) Metoda rozcieńczeń pozwoliła na wyznaczenie wartości MIC, czyli minimalnych stężeń olejku tymiankowego hamujących wzrost badanych drobnoustrojów. Olejek tymiankowy wykazał największy wpływ na bakterie Gram-ujemne z rodzaju *Enterobacter* - już w niskich stężeniach olejku ($<1\mu\text{l/ml}$) obserwowano zahamowanie wzrostu tych drobnoustrojów. Najmniejszy wpływ olejek tymiankowy wykazał na bakterie z rodzaju *Citrobacter* oraz *Klebsiella*. W obu metodach otrzymano podobne wyniki badań.
- 4) W celu porównania, do badań wybrano również bakterie Gram-dodatnie z rodzaju *Bacillus* oraz *Sarcina*, a także grzyby z rodzaju *Candida*. Gram-ujemne pałeczki rodziny *Enterobacteriaceae* okazały się bardziej odporne na działanie olejku tymiankowego, niż drobnoustroje Gram-dodatnie, co wiąże się z różnicami w budowie ich ściany komórkowej.

- 5) Do badań wybrano olejki tymiankowe pochodzące z dwóch różnych firm: Avicenna Oil z Wrocławia i Profarm z Łęborka. Większą aktywnością przeciwbakteryjną charakteryzował się olejek tymiankowy produkowany przez firmę Avicenna. Różnice w działaniu obu badanych olejków są prawdopodobnie wynikiem zastosowania różnych technologii produkcji oraz zależą od jakości produktu wyjściowego, z którego pozyskuje się olejek.
- 6) Przegląd literatury oraz uzyskane wyniki badań pozwalają stwierdzić, iż olejek tymiankowy wykazuje silne działanie przeciwdrobnoustrojowe. Już w niskich stężeniach hamuje wzrost mikroorganizmów, co pozwala na wykorzystanie go w różnych dziedzinach życia. Olejek tymiankowy może znaleźć zastosowanie jako środek do dezynfekcji, ochrony roślin, konserwacji żywności, w kosmetyce oraz lecznictwie.

Literatura:

1. Wójcik-Stopczyńska B., Jakowienko P.: *Antydrobnoustrojowe właściwości olejków z ziół*. Panacea, 2, 67-71, 2011.
2. Klimek R.: *Olejki eteryczne*. Wyd. Przemysłu Lekkiego i Spożywczego, Warszawa, 1957.
3. Matławska I., Bylka W., Gawron-Gzella A., Sikorska M., Szauffer-Hajdrych M., Wojcińska M., Dudek-Makuch M., Witkowska-Banaszczak E.: *Farmakognozja: Podręcznik dla studentów farmacji*. Wyd. Naukowe Uniwersytetu Medycznego im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, Poznań 2008.
4. Brud W. S., Konopacka-Brud I.: *Podstawy Perfumerii: Historia, pochodzenie, zastosowania substancji zapachowych*. Łódź 2009.
5. Jabłońska-Trypuć A., Czerpak R.: *Surowce kosmetyczne i ich składniki: Część teoretyczna i ćwiczenia laboratoryjne*. MedPharm Polska, Wrocław 2008.
6. Kohlmünzer S.: *Farmakognozja: Podręcznik dla studentów farmacji*. Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 1998.
7. Laparé M. C.: *Aromaterapia: olejki uśmierzające ból*. Bauer-Weltbild Media, Warszawa 2005
8. Strzelecka H., Kowalski J.: *Encyklopedia Zielaństwa i Ziołolecznictwa*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2000.
9. Błach-Olszewska Z., Długosz A., Kowal Gierczak B., Lamer-Zarawska E., Niedworok J.: *Fitoterapia i leki roślinne*. Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 2007.

10. Frohne D.: *Leksykon roślin leczniczych: Przewodnik naukowy*. MedPharm Polska, Wrocław 2010.
11. Dawid-Pać R., Hołderna-Kędzia E., Kędzia B., Nawrot J., Nowak G., Urbańska M.: *Leki pochodzenia naturalnego*. Wyd. Naukowe Uniwersytetu Medycznego im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, Poznań 2012.
12. Kalembe D.: *Przeciwbakteryjne i przeciwgrzybicze właściwości olejków eterycznych*. Postępy Mikrobiologii, 38, 185-203, 1998.
13. Kalembe D., Kunicka A.: *Antibacterial and Antifungal Properties of Essential Oils*. Current Medicinal Chemistry, 10, 813-829, 2003.
14. Kędzia W.: *Diagnostyka mikrobiologiczna w medycynie*. Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 1990.
15. Gospodarek E., Mikucka A.: *Mikrobiologia w kosmetologii*. Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 2013.
16. Kunicki-Goldfinger W. J. H.: *Życie bakterii*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2007.
17. Edris A. E.: *Pharmaceutical and Therapeutic Potentials of Essential Oils and Their Individual Volatile Constituents: A Review*. Phytotherapy Research, 21, 308-323, 2007.
18. Al-Bayati F. A.: *Synergistic antibacterial activity between Thymus vulgaris and Pimpinellaanisum essential oils and methanol extracts*. Journal of Ethnopharmacology 116, 403-406, 2008.
19. Kędzia A., Dera-Tomaszewska B., Ziółkowska-Klinkosz M., Kędzia A. W., Kochańska B., Gębska A.: *Aktywność olejku tymiankowego (Oleum Thymi) wobec bakterii tlenowych*. Postępy Fitoterapii, 13, 67-71, 2012.
20. Sienkiewicz M., Kalembe D., Wasiela M.: *Ocena wrażliwości klinicznych szczepów Escherichia coli na działanie olejku tymiankowego i lawendowego w odniesieniu do ich lekooporności*. Medycyna Doświadczalna i Mikrobiologia, 63, 273-281, 2011.
21. Hussain I. A.: *Characterization and biological activities of essential oils of some species Lamiaceae*. Univeristy of Agriculture, Faisalabad, Pakistan 2009.
22. Hołderna-Kędzia E.: *Działanie substancji olejkowych na bakterie i grzyby*. Postępy Fitoterapii, 11, 3-8, 2010.
23. Kędzia B., Hołderna-Kędzia E.: *Badanie wpływu olejków eterycznych na bakterie, grzyby i dermatofity chorobotwórcze dla człowieka*. Postępy Fitoterapii, 2, 71-77, 2007.
24. Kobus H.: *Wpływ wybranych olejków eterycznych na wzrost bakterii Gram-ujemnych*. Praca magisterska, Politechnika Białostocka, Białystok 2009.

dr inż. Elżbieta Wołejko, mgr inż. Urszula Wydro,
Politechnika Białostocka, Zakład Biologii Sanitarnej i Biotechnologii
ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok
e-mail: e.wolejko@pb.edu.pl, uwydro@gmail.com

Przyrodnicze zagospodarowanie osadów ściekowych

Słowa kluczowe: *przyrodnicze zagospodarowanie osadów, osady ściekowe, aspekty prawne*

Streszczenie: Wielkość powstających osadów ściekowych uzależniona jest od wielu czynników, jednym z najważniejszych to liczba ludności obsługiwanej przez oczyszczalnię oraz sposoby i procesy oczyszczania ścieków. Prognozuje się iż z roku na rok będzie następować wzrost ilości osadów ściekowych z gmin w związku z rozbudową kanalizacji. Zagospodarowanie tak dużej ilości osadów ściekowych stanowi jeden z najważniejszych problemów krajowej gospodarki. Analizując gospodarkę osadami należy zwrócić uwagę, że od kilkunastu lat stosowane są osady ściekowe do rekultywacji wysypisk. Jak również w porównaniu z literaturą z poprzednimi latami coraz więcej osadów wykorzystywanych jest do rekultywacji nieużytków, niwelacji terenów, rekultywacji składowisk przemysłowych czy też hałd. Istotnym ograniczeniem rolniczego bądź przyrodniczego wykorzystania osadów jest ich skład chemiczny, niezgodny z warunkami określonymi w przepisach prawnych bądź sama niechęć do stosowania osadów przez indywidualnych rolników. Wobec tego bardzo dokładne poznanie charakterystyki osadów jest podstawą wyboru odpowiedniego sposobu ich wykorzystania, przeróbki lub zagospodarowania.

1. Wstęp

Jednym z ubocznych skutków szybkiego rozwoju cywilizacji jest powstawanie coraz to większej ilości osadów ściekowych, które stanowią poważny problem w ich zagospodarowaniu [1]. Według danych GUS z 2012 r. w Polsce nagromadzono 6 267 176 ton suchej masy osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków przemysłowych i komunalnych [2]. W Polsce zagospodarowanie osadów ściekowych jest unormowane w głównej mierze przepisami wykazującymi pełną zgodność z Dyrektywą Rady 86/278/EEC z dnia 12 czerwca 1986 r. w sprawie ochrony środowiska, a szczególnie gęb przy stosowaniu osadów ściekowych w rolnictwie [3] oraz Dyrektywą Rady 75/442/EEC z dnia 15 lipca 1975 r. w sprawie odpadów (tzw. Dyrektywa Ramowa) [4]. W oczyszczalniach corocznie powstaje ok. 700 tyś. t suchej masy (s.m.) osadów ściekowych. Wybór odpowiedniej metody ich zagospodarowania musi być zgodny z uwarunkowaniami prawnymi spowodowanymi wejściem Polski do UE [5]. Racjonalne ich wykorzystanie jest bardzo istotne, z uwagi na fakt, że składowanie stanowi zagrożenie dla środowiska naturalnego [6].

Osady ściekowe zawierają wiele szkodliwych dla środowiska przyrodniczego związków takich jak metale [7], wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), chlorowcopochodne związki organiczne (AOX), polichlorowane bifenyle (PCB), polichlorowanedibenzodoksyny (PCDD) – dioksyny oraz poli-chlorowane dibenzenofurany (PCDF) – furany [6], czy też chorobotwórczych bakterii i wirusów oraz jaj pasożytów przewodu pokarmowego, ale także zawierają dużo cennych dla rolnictwa składników pokarmowych i substancji organicznych. Dlatego też uważa się, że wykorzystanie osadów ściekowych jako nawóz organiczny jest właściwym sposobem ich zagospodarowania, a dodatkowym plusem rolniczego wykorzystania osadów jest ich wpływ na poprawę bilansu substancji organicznej w glebie [8].

Generowane w oczyszczalniach ścieków osady wymagają unieszkodliwienia nie tylko z przyczyn prawnych, ale również praktycznych oraz estetycznych i o ile to możliwe, osady po przetworzeniu powinny powracać do środowiska naturalnego. Zakwalifikowanie osadów ściekowych do użytku rolniczego lub innych celów przyrodniczych niesie ze sobą wymagania, które muszą spełniać zarówno osady, jak i wykorzystywane gleby. Dopuszczalne ilości metali ciężkich oraz parametrów sanitarnych, które mogą zawierać osady ściekowe, są ściśle określone normami. Warunkiem stosowania osadów do celów przyrodniczych jest ich stabilizacja oraz przygotowanie poprzez obróbkę biologiczną, chemiczną, termiczną lub inne procesy tak, aby obniżyć podatność na zagniewanie i wyeliminować zagrożenie dla środowiska lub zdrowia ludzi [9].

Polska przystępując do Unii Europejskiej, zobowiązała się do przeciwdziałania pogarszającemu się stanowi środowiska naturalnego, w związku z czym musiała dostosować krajowe regulacje prawne, dotyczące unieszkodliwiania osadów ściekowych, do dyrektyw UE.

Rolnicze wykorzystanie tego bioodpadu w dalszym ciągu jest przedmiotem dyskusji i budzi wątpliwości dotyczące właściwości mikrobiologicznych, chemicznych, a także technicznych możliwości jego stosowania. Niemniej, rolniczy kierunek zagospodarowania już istniejących i aktualnie powstających osadów ściekowych uznawany jest za najbardziej racjonalny pod względem obiegu pierwiastków w ekosystemach rolniczych [10].

Ogólne zasady wykorzystania komunalnego osadu ściekowego w rolnictwie, rekultywacji terenów oraz dostosowania gruntów do określonych potrzeb reguluje w szczególności ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz. U. 2013r., nr 0, poz. 21) [11] oraz rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U. z 2010r. nr 137, poz. 924) [12]. Wielkość powstających osadów

ściekowych uzależniona jest od wielu czynników, jednym z najważniejszych to liczba ludności obsługiwanej przez oczyszczalnię oraz sposoby i procesy oczyszczania ścieków. Dopuszczalne dawki komunalnych osadów ściekowych, które mogą być stosowane w ciągu roku na jednostkę powierzchni gruntu, przy przestrzeganiu dopuszczalnej zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych i zgodnie z rozporządzeniem nie mogą przekraczać:

- W rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne — 3 Mg s.m./ha/rok (ton suchej masy/ha/rok); Do rekultywacji terenów na cele nierolne oraz przy dostosowywaniu gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i do produkcji pasz — 15 Mg s.m./ha/rok.
- Przy jednokrotnym w ciągu dwóch albo trzech lat stosowaniu komunalnych osadów ściekowych w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne dopuszczalna dawka komunalnych osadów ściekowych może być skumulowana i nie może przekraczać odpowiednio 6 Mg s.m./ha/2 lata i 9 Mg s.m./ha/3 lata.
- Przy jednokrotnym w ciągu dwóch albo trzech lat stosowaniu komunalnych osadów ściekowych do rekultywacji terenów na cele nierolne oraz przy dostosowywaniu gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i do produkcji pasz dopuszczalna dawka komunalnych osadów ściekowych może być skumulowana i nie może przekraczać odpowiednio 30 Mg s.m./ha/2 lata i 45 Mg s.m./ha/3 lata.
- Dawkę komunalnego osadu ściekowego ustala się zgodnie z obowiązującymi przepisami, oddzielnie dla każdej zbadanej objętości komunalnego osadu ściekowego, na podstawie wyników badań. Dawka komunalnego osadu ściekowego powinna być brana pod uwagę w bilansowaniu potrzeb nawozowych uprawianych roślin. Warunkiem stosowania komunalnych osadów ściekowych w postaci mazistej i ziemistej jest ich równomierne rozprowadzenie na powierzchni gruntu i niezwłoczne z nim zmieszanie. Komunalne osady ściekowe miesza się z gruntem niezwłocznie po przetransportowaniu na nieruchomość gruntową, na której mają być one stosowane. Właściciel, dzierżawca lub inna osoba władająca nieruchomością, na której mają być

stosowane komunalne osady ściekowe, jest obowiązana przechowywać wyniki badań i informacje o dawkach tego osadu, które można stosować na poszczególnych gruntach, przez okres 5 lat.

- Komunalne osady ściekowe mogą być przekazywane właścicielowi, dzierżawcy lub innej osobie władającej nieruchomością, na której mają być stosowane, wyłącznie przez wytwórcę tych osadów [11, 12].

Przyrodnicze zastosowanie osadów ściekowych może polegać na: nawożeniu gleb i roślin, melioracyjnym użyźnianiu gleb, rekultywacji powierzchni bezglebowych, biologicznym, roślinnym utrwalaniu powierzchni pylących i rozmywanych przez wody opadowe oraz produkcji kompostu i preparatów nawozowych [13]. Osady przeznaczone do wykorzystania przyrodniczego muszą zostać odpowiednio przygotowane w procesach stabilizacji i higienizacji, do których zaliczyć można pasteryzowanie, wapnowanie i radiację. Celem tych zabiegów jest usunięcie toksycznych związków i organizmów chorobotwórczych, mogących negatywnie wpłynąć na środowisko przyrodnicze [14]. Proces obróbki osadów jest zabiegiem skomplikowanym technologicznie, wieloetapowym, w którym następuje wzajemne przemieszczanie fazy stałej i ciekłej, mające na celu ich oddzielenie, a następnie odprowadzenie fazy ciekłej z osadu [15].

Osady z biologicznego procesu oczyszczania ścieków obfitują w substancję organiczną, azot, fosfor, wapń, magnez, siarkę oraz mikroelementy niezbędne do życia roślin i fauny glebowej, przez co charakteryzują się dużą wartością glebotwórczą i nawozową [16]. Ponadto badania Augustynowicza i in. [17] wykazały, że osad ściekowy wpływa stymulująco na wydajność aparatu fotosyntetycznego roślin wyższych, co odzwierciedla się w szybkości wzrostu roślin. Nawożenie osadami ściekowymi powoduje zwiększenie przyrostów rocznych na długość oraz wzrost liczby nowych pędów [17].

Zawartość składników nawozowych w osadzie ściekowym może być zróżnicowana i w głównej mierze zależy ona od jakości dopływających ścieków oraz zastosowanej technologii oczyszczania [18]. Według Siuty [19] w osadach dobrze ustabilizowanych substancja organiczna stanowi przeważnie 50-60 % suchej masy, z kolei w osadach niedostatecznie ustabilizowanych – do 70 %. Osady surowe, czyli nieustabilizowane, zawierają do ok. 85 % s.m. Singh i Agrawal [20] potwierdzają zawartość materii organicznej w osadach ściekowych, która wynosi średnio 50 %, ponadto dodają, że materia organiczna zaaplikowana do gleby jako osad ściekowy poprawia właściwości gleby takie jak: gęstość objętościowa, porowatość, stabilność agregatów glebowych czy zdolność zatrzymywania wody. Pathak i in. [21] donoszą, że w glebie nawożonej osadem ściekowym odnotowuje się

zwiększony plon biomasy, ponadto wzrost materii organicznej o 2,38 %, zawartości azotu o 0,2 % i porowatości o 11 %.

W rozważaniach możliwości użycia osadów ściekowych jako nawozu, jednym z czynników limitujących może być zawartość fosforu. Nawożenie osadami ściekowymi może przyczynić się do wzrostu fosforu ogólnego w glebie o 50-95 % o czym donoszą Bezak-Mazur i Mazur [22] oraz Siebielec, Stuczyński [23]. Autorzy podkreślają także, że znaczne nagromadzenie fosforu ogólnego w glebie nawożonej osadem ściekowym, powinno być traktowane jako potencjalne zagrożenie dla środowiska ze względu na możliwość eutrofizacji wód, powodowane przez erozję i spływy powierzchniowe. Dlatego, ważne jest aby stosowanie osadu ściekowego jako nawozu było zgodne z zasadami Kodeksu Dobrej Praktyki Rolniczej i przed każdorazowym aplikowaniem do gruntu zalecane jest wyliczenie dawki osadu ściekowego, na podstawie zasobności w fosfor osadów jak i gleby, na której osady mają być stosowane.

Zawartość fosforu w osadach ściekowych może wahać się w granicach od 1,5 do 6,0% s. m. w zależności od rodzaju oczyszczalni ścieków i zastosowanej technologii oczyszczania [19]. Obfitość tego składnika w osadach ściekowych wynika przede wszystkim z dużej koncentracji fosforu w formie fosforanów w ściekach z oczyszczalni ścieków komunalnych, a ta z kolei – z zastosowania na szeroką skalę w gospodarstwach domowych detergentów zawierających fosfor [23, 24]. Fosfor w ściekach występuje przeważnie w postaci nieorganicznych fosforanów i jest z nich usuwany metodami biologicznymi i chemicznymi. Metody chemiczne bazują na strącaniu fosforu w postaci nierozpuszczalnych fosforanów z odpowiednio dobranymi czynnikami strącającymi (np. jonami glinu (III), żelaza (III) czy wapnia (II)). Tak więc w procesach oczyszczania ścieków część fosforu przechodzi do osadów ściekowych [22].

Kolejnym składnikiem niezbędnym do wzrostu roślin i stanowiącym o żyzności siedliska jest azot. Siuta [19] podaje, że zawartość azotu w osadach ściekowych wynosi przeważnie od 2,5 do 4,0 % suchej masy. W przypadku osadów ze ścieków mleczarskich i zakładów przemysłu mięsnego, zwłaszcza gdy są niewystarczająco ustabilizowane, zawartość azotu może dochodzić nawet do 8 % suchej masy osadu.

Azot występujący w osadach ściekowych to głównie azot w formie organicznej. Niewielkie ilości azotu mineralnego w formie amonowej można spotkać w osadach pobranych bezpośrednio na prasach lub po niedługim okresie leżakowania w pryzmach. Azot jako główny składnik plonotwórczy, a jednocześnie jako składnik biogeny stanowi potencjalne zagrożenie dla środowiska, głównie wód glebowo-gruntowych. Dlatego też, z

punktu widzenia racjonalnego żywienia roślin jak też mając na względzie ochronę środowiska, ważne jest bliższe określenie stopnia wykorzystania przez rośliny azotu zawartego w osadach [25]. Kaniuczak i in. [26] twierdzą z kolei, że wprowadzenie do gleb nawet dużych jednorazowych dawek, nie powoduje przenawożenia podłoża, ponieważ zawarty w osadzie azot występuje głównie w formie organicznej a jego zawartość zmniejsza się sukcesywnie w miarę postępującej mineralizacji substancji organicznej, o czym donosi [19].

Innym pierwiastkiem niezbędnym dla wzrostu roślin jest potas. Zawartość tego składnika w osadach ściekowych jest niewielka o czym donosi wielu autorów [19, 20, 24], co wynika z dobrej rozpuszczalności związków potasu i odprowadzeniu go ze ściekami. Zawartość tego składnika zawiera się w granicach 0,2-0,4 %, bardzo rzadko przekracza 0,6% suchej masy. W nawozowym i rekultywacyjnym użytkowaniu niezbędne jest uzupełnienie niedoboru potasu [19, 24]. Zawartość wapnia w osadzie ściekowym uzależniona jest od jakości ścieków i kształtuje się przeważnie w granicach 2-5 % suchej masy [19]. Zasobność osadów ściekowych w wapń jest istotna ze względu na fakt, że większość gleb Polski jest silnie zakwaszona, ponadto ceny wapna nawozowego są wysokie [24]. Magnez występuje w osadach ściekowych najczęściej w ilości 0,5-1,0 % suchej masy. Taka ilość jest wystarczająca do uzupełnienia niedoboru magnezu w glebach oraz zaspokojeniu potrzeb pokarmowych roślin [19].

Miejsce zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych mogą być pasy zieleni wzdłuż ciągów komunikacyjnych terenów zurbanizowanych. Przemawiają za tym niekorzystne właściwości gleb, na których zakładane są trawniki. Wzmożony ruch i fatalny stan techniczny dróg jest głównym źródłem zanieczyszczeń dostarczanych do gleb na skutek uwalniania ropy naftowej i jej pochodnych [27]. Gleby te wymagają zatem dostarczenia substancji organicznej i składników mineralnych do poprawy właściwości fizyczno-chemicznych oraz wzmoczenia aktywności mikrobiologicznej, mającej istotne znaczenie przy neutralizacji zanieczyszczeń organicznych.

Przydatność nawozowa i rekultywacyjna odpadu, jakim są osady ściekowe, skłoniła do podjęcia badań, których celem była ocena wykorzystania przyrodniczego komunalnego osadu ściekowego oraz wpływ różnych dawek osadu na zawartość azotu, fosforu i potasu w glebie i w mieszkankach traw rosnących wzdłuż głównych ciągów komunikacyjnych.

2. Teren i metodyka badań

Badania zostały przeprowadzone w 2011 r. wzdłuż głównych ciągów komunikacyjnych aglomeracji białostockiej na czterech przygotowanych powierzchniach badawczych przy ulicach Hetmańskiej, Piastowskiej, Popiełuszki i Raginisa. Każdą z tych powierzchni badawczych podzielono na 18 poletek o powierzchni 5m^2 . Czynnikiem w doświadczeniu były: dwie dawki osadu ściekowego i kontrola oraz dwie mieszanki traw gazonowych (Eko i Roadside). Uzyskano w ten sposób 6 kombinacji, które wykonano na każdej powierzchni eksperymentalnej w 3 powtórzeniach. Łącznie założono 72 poletka doświadczalne (rys. 1 i 2).

Pod zasiew traw do użyźnienia podłoża glebowego użyto jesienią w 2010 r. ustabilizowanego komunalnego osadu ściekowego z oczyszczalni ścieków w Sokółce. Do nawożenia obiektów badawczych zastosowano trzy dawki osadu ściekowego, odpowiednio: poletka z numerem 1 i 4 - 0 (kontrola), poletka numer 2 i 5 - $7,5\text{ kg/m}^2$ oraz poletka 3 i 6 - 15 kg/m^2 . Dawki osadu zostały dobrane na podstawie danych literaturowych.

blok 3	1	2	5	6	4	3
blok 2	2	4	1	6	3	5
blok 1	4	3	1	5	6	2

Rysunek 1. Schemat powierzchni badawczej zastosowanej przy ul. Popiełuszki

5	1	2	4	6	3	4	1	5	6	3	2	1	3	4	2	6	5
blok 1						blok 2						blok 3					

Rysunek 2. Schemat powierzchni badawczej zastosowanej przy ul. Piastowskiej, Hetmańskiej i Raginisa

Przed rozpoczęciem eksperymentu wykonano serię badań, zarówno osadu jak i gleby z każdej powierzchni doświadczalnej. Próby poddano badaniom zgodnie z wymogami ujętymi

w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 roku w sprawie komunalnych osadów ściekowych [12]. Badania te wykonała Okręgowa Stacja Chemiczno-Rolnicza w Białymstoku (tab. 1 i 2).

W przeprowadzonych badaniach do zasiewu wykorzystano dwie mieszanki traw gazonowych: Eko (poletka z numerem 1, 2 i 3) z Nieznanice (Polska) zawierająca 30% of *Lolium perenne* cv. Niga, 15% of *Poa pratensis* cv. Amason, 22,6% of *Festuca rubra* cv. Adio and 32,4% of *Festuca rubra* cv. Nimba. i Roadside (poletka z numerem 4, 5 i 6) z Barenbrug zawierająca 32% of *Lolium perenne* cv. Barmedia, 5% of *Poa pratensis* cv. Baron, 52% of *Festuca rubra* cv. Barustic, 5% of *Festuca rubra* cv. Bardiva (BE) and 6% of *Festuca rubra* cv. Bardiva (NL). Rośliny na suchą masę z poletek pobierano co 3-4 tygodnie przez cały okres ontogenezy i wkładano do odpowiednio oznaczonych kopert, w dalszej kolejności suszono w suszarce w temperaturze 105°C przez 24 h, a następnie w temperaturze 75°C aż do całkowitego odparowania wody.

Tabela 1. Właściwości gleb na których założono doświadczenie

Parametr	Hetmańska	Piastowska	Popieluszki	Raginisa
pH	7,9	7,7	7,6	7,4
piasek (%)	75,89	71,87	75,69	84,35
pył (%)	22,02	25,41	22,3	14,67
il (%)	2,09	2,72	2,01	0,98
Kategoria gleby	lekka	lekka	lekka	bardzo lekka
P ₂ O ₅ [mg·100g ⁻¹]	7,3	18,4	22,0	10,0
Cd [mg/kg s. m.]	1,65	< 0,50	<0,50	<0,50
Cr [mg/kg s. m.]	13,1	10,9	13,6	8,26
Cu [mg/kg s. m.]	17,9	9,46	16,8	8,76
Ni [mg/kg s. m.]	5,89	4,48	10,8	4,57
Pb [mg/kg s. m.]	26,5	12,4	23,9	12,1
Zn [mg/kg s. m.]	82,9	40,9	195	36,6

Źródło: Badania wykonane przez Okręgową Stację Chemiczno-Rolniczą w Białymstoku

Tabela 2. Właściwości komunalnego osadu ściekowego użytego w doświadczeniu, pochodzącego z Oczyszczalni Ścieków Komunalnych w Sokółce

Parametr	Jednostka miary	Właściwości komunalnego osadu ściekowego
pH	-	6,7
Sucha masa	%	19,3
Substancja organiczna	% s. m.	58,4

azot ogólny	% s. m.	3,99
Azot amonowy	% s. m.	0,14
Fosfor ogólny	% s. m.	2,73
Wapń	% s. m.	5,51
Magnez	% s. m.	0,66
Pb	mg/kg s. m.	23,5
Cd	mg/kg s. m.	<0,50
Cr	mg/kg s. m.	58,0
Cu	mg/kg s. m.	194,0
Ni	mg/kg s. m.	22,0
Zn	mg/kg s. m.	1459,0

Źródło: Badania wykonane przez Okręgową Stację Chemiczno-Rolniczą w Białymstoku

Oznaczenie azotu ogólnego wykonano metodą bezpośredniej nessleryzacji. Najpierw przeprowadzono spalanie próby. Do kolby o objętości 250 ml odważono 0,5 g gleby. Do spalania użyto 6 cm³ stężonego kwasu siarkowego, nałożono metalowy krążek i włożono chłodnicę. Całość w kolumnie mineralizacyjnej o temperaturze 446°C wstawiono na grzałkę, utrzymywano w stanie lekkiego wrzenia przez okres 4 minut, następnie dodano 15 cm wody utlenionej. Po wystygnięciu roztwór przeniesiono do kolby o pojemności 100 cm³ i dopełniono wodą destylowaną do kreski. W celu neutralizacji pobrano 10 ml wcześniej spalonej próby i przeniesiono do kolby o pojemności 100 ml. Dodano 40 ml wody destylowanej. Wrzucono papierek uniwersalny i dodawano 10% roztwór wodorotlenku sodu NaOH do momentu zmiany barwy papierka na pH zasadowe. Następnie uzupełniono kolbę wodą destylowaną do kreski. W celu oznaczenia azotu ogólnego do próbówki dodano 5 ml wcześniej zneutralizowanej próby oraz 0,2 ml 20 % winianu sodowo-potasowego. Do pojemności 9,5 ml dodano wody destylowanej a następnie 0,5 ml odczynnika Nesslera. Pomiary wykonano także dla próby zerowej. W tym celu do próbówki dodano 5 ml zneutralizowanej wcześniej próby a następnie 5 ml wody destylowanej. Otrzymane próby wymieszano i pozostawiono na 25 minut. Następnie zmierzono absorbancję spektrofotometrem przy długości fali 440 nm.

Azot ogólny w częściach nadziemnych traw oznaczono metodą Kjeldahla po uprzednim spaleniu próbki w stężonym kwasie siarkowym.

Oznaczanie przyswajalnego fosforu i potasu wykonano metodą Egnera-Riehma. Odważono około 5 g gleby do bidonu o pojemności 120 cm³ i odmierzono cylinderkiem 100 cm³ roztworu mleczanu wapnia i zalano nim glebę w bidonie, jednocześnie przygotowano próbę kontrolną „ślepa” bez gleby. Wytrząsano zawartość na mieszadle obrotowych przez 1,5

godziny, a następnie zawieszinę sączone przez suchy fałdowany sączone do kolby stożkowej, odrzucając pierwsze 20-30 kropel przesącza. Równolegle przygotowano roztwory wzorcowe (o tej samej objętości), zawierające zróżnicowane stężenia K i P. Do oznaczenia fosforu metodą kolorymetryczną odmierzone 6,5 ml przesącza do kolby miarowej o pojemności 50 ml, następnie dodano 6,5 ml wody destylowanej oraz 1 ml mieszaniny molibdenianu z fotoreksem i 1 ml roztworu chlorku cynawego, po czym wymieszano zawartość naczynia. Kolby pozostawiono na około 30 minut w ciemnym miejscu, w tym czasie tworzył się kompleksowy niebiesko zabarwiony błękit fosfomolibdenowy. Intensywność niebieskiego zabarwienia zmierzono na spektrokolorymetrze przy długości fali 660 nm. Sporządzono również krzywą wzorcową i odczytano z niej zawartość przyswajalnego fosforu w badanej próbce (wyrażone bezpośrednio w mg P_2O_5 / 100g gleby).

Oznaczanie potasu w przesączach za pomocą spektrofotometru płomieniowego polegało na pobraniu 6,5 ml przesącza do kolby stożkowej o pojemności 100 ml, następnie dodano 6,5 ml wody destylowanej, do otrzymanego roztworu dodano 1 ml 10% kwasu szczawiowego. Próbkę pozostawiono na dobę, po upływie czasu zmierzono intensywność zabarwienia widma potasowego na spektrofotometrze płomieniowym.

Fosfor ogólny w częściach nadziemnych traw oznaczono metodą wanadomolibdenową po zmineralizowaniu próbki w stężonym kwasie siarkowym z dodatkiem perhydrołu. Zawartość potasu ogólnego w trawach określono przy użyciu metody ASA na aparacie Varian SpectrAA-100A po spaleniu próbki „na sucho” i roztworzeniu popiołu w stężonym kwasie azotowym.

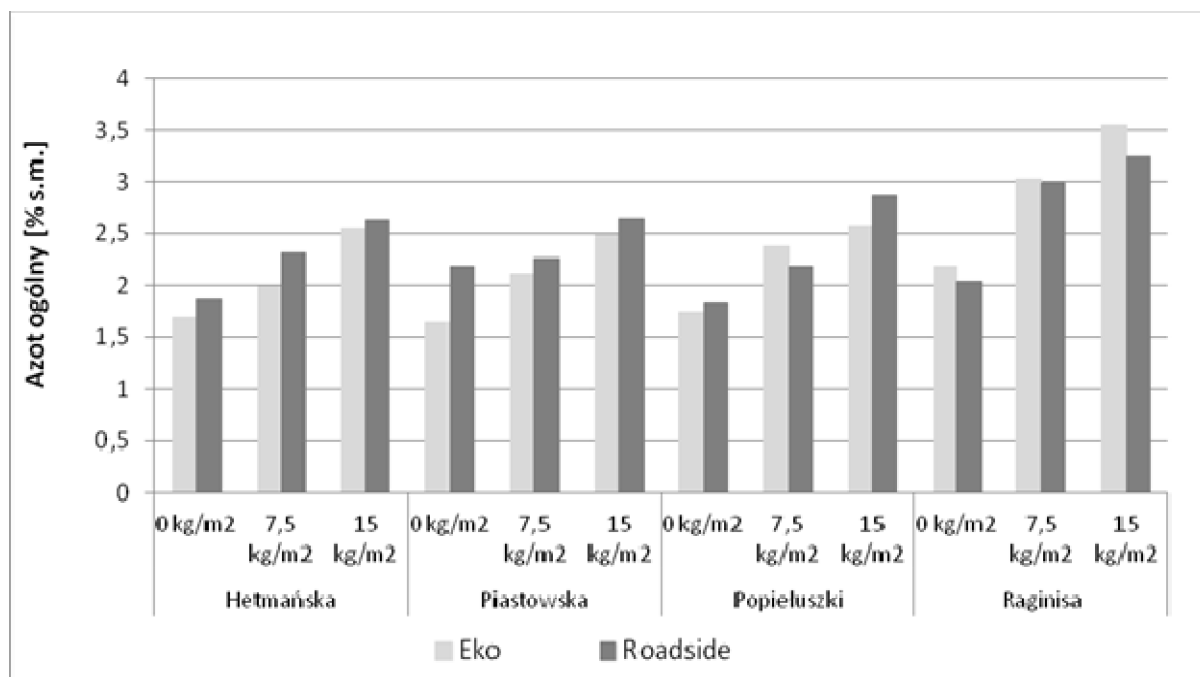
Wyniki opracowano statystycznie metodą analizy wariancji, stosując test Tukey’a przy poziomie istotności $\alpha=0,05$. Do badania współzależności między cechami użyto metody korelacji przy zastosowaniu pakietu Statistica 9.0.

3. Wyniki badań i dyskusja

Odpowiednia ilość składników pokarmowych dostarczona roślinie jest głównym elementem, oprócz właściwości gleby, wpływającym na uzyskanie oczekiwanego plonu o odpowiedniej wartości biologicznej i technologicznej, a zarazem może być wyznacznikiem dawkowania osadów ściekowych. Jakość biomasy roślin w największym stopniu uwarunkowana jest genetycznie. Tym niemniej istotne znaczenie modyfikujące mają warunki środowiskowe i agrotechniczne, w tym nawożenie [28].

Zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych, jest bardzo ważnym i wciąż aktualnym problemem w związku ze stałym wzrostem komunalnych osadów ściekowych oraz zakazem możliwości ich składowania po 2016 roku. Zastosowane w doświadczeniu komunalne osady ściekowe z oczyszczalni ścieków w Sokółce charakteryzowały się dużą zasobnością w azot i fosfor oraz substancję organiczną (tab. 2). Nawożenie komunalnym osadem ściekowym wpłynęło na zawartość azotu, potasu oraz fosforu w glebie oraz w częściach nadziemnych roślin.

Zawartość azotu w częściach nadziemnych traw gazonowych w okresie badań kształtowała się w granicach od 1,64 do 3,5% s.m. Największą zawartość azotu odnotowano w próbkach mieszanki traw Eko, pobranych z poletek zlokalizowanych przy ul. Raginisa, gdzie zastosowano najwyższą dawkę osadu ściekowego, najniższą zaś w próbkach mieszanki Eko, pobranych przy ul. Popiełuszki z poletek bez nawożenia (rys. 3). Jak podają Adamczyk i Godlewski [29] azot jest pierwiastkiem, który rośliny pobierają w największych ilościach. Wynika to głównie z faktu, że pierwiastek ten wchodzi w skład nie tylko aminokwasów i białek ale również kwasów nukleinowych i nukleotydów, hormonów roślinnych, metabolitów wtórnych, nośników energii (np. ATP) oraz innych biologicznie ważnych związków. Azot w osadzie ściekowym występuje głównie w postaci organicznej [25]. Dodanie osadu ściekowego powoduje wzmożenie aktywności mikrobiologicznej gleby i intensywny rozwój ryzosfery [30, 31]. Na skutek postępującej mineralizacji azotu organicznego uwalniane są jego formy mineralne (NO_3^- i NH_4^+), przez co staje się on dostępny dla roślin w optymalnych ilościach [32]. Jak wskazuje Gondek [10] dostępność składników pokarmowych z osadów ściekowych jest funkcją panujących w okresie wegetacji warunków klimatycznych, dawki zastosowanego osadu ściekowego oraz wartości stosunku C:N. Spadek temperatury zmniejsza aktywność mikroorganizmów glebowych odpowiedzialnych za rozkład substancji organicznej i substancji w niej zawartych [31]. Październik jest miesiącem, kiedy kończy się wegetacja roślin i zapotrzebowanie roślin na ten składnik spada. Ponadto zostają zahamowane procesy biochemiczne zachodzące w glebie i jest mniejsza intensywność uwalniania tego składnika.



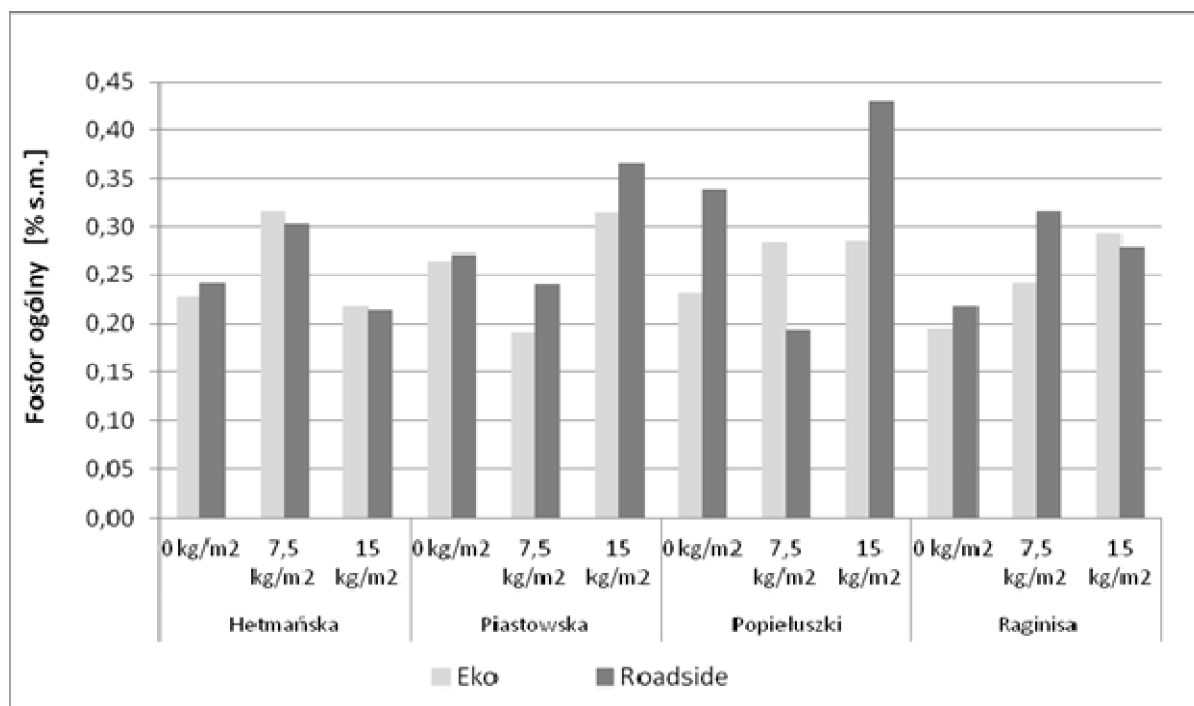
Rysunek 3. Wpływ dawki osadu na zawartość azotu ogólnego w mieszankach traw pobranych z poletek zlokalizowanych przy ul. Popieluszki, Hetmańska, Piastowska i Raginisa; $LSD_{p=0,05}$ dla: A (mieszanka traw) – ns, B (dawka osadu) – 0,15; C (czas) – 0,15; D (lokalizacja) – 0,20; AxB – ns.; AxC – 0,28; AxD – 0,34; BxC – ns.; BxD – 0,46; CxD – 0,46; AxBxC – 0,61; AxBxD – ns; AxCxD – 0,72; BxCxD – 0,88
ns – różnice nieistotne statystycznie
Źródło: Opracowanie własne

Próbki traw z poletek kontrolnych charakteryzowały się najniższymi średnimi koncentracjami azotu (1,90% s.m.). Wraz ze wzrostem dawki osadu ściekowego średnia zawartość azotu w trawach rosła. Nawożenie osadem ściekowym spowodowało wzrost zawartości azotu w trawach średnio o 38% w stosunku do poletek kontrolnych. Gondek i Filipek – Mazur [33] w swoich badaniach uzyskali większe zawartości azotu w gorczycy białej po zastosowaniu osadów ściekowych niż bez nawożenia, jednak największą koncentrację stwierdzili po zastosowaniu nawożenia mineralnego. Osad ściekowy zastosowany w badaniach Jamy i Nowaka [34] powodował wzrost azotu w liściach wierzby przy pojedynczej dawce (7,5 kg/m²), natomiast przy zastosowanej podwójnej dawce, powodowało spadek zawartości tego składnika.

Zawartość azotu w mieszankach traw Eko i Roadside była zróżnicowana, jednak statystycznie nieistotna (ns). Czynniki, które istotnie wpłynęły na zawartość azotu w trawach była dawka osadu, termin poboru oraz lokalizacja (rys. 3). Średnie gromadzenie azotu przez mieszanki traw gazonowych było największe na poletkach przy ul. Raginisa (2,84% s.m.), natomiast najmniejsze na poletkach przy ul. Hetmańskiej (2,17% s.m.). Można przypuszczać, że intensywność kumulacji tego składnika przez rośliny w dużym stopniu

zależała m.in. od warunków glebowych na danej lokalizacji oraz szybkości mineralizacji substancji organicznej (głównie stosunku C:N w glebie), o czym donosi Gondek [10].

Do rozwoju roślin fosfor, podobnie jak azot jest niezbędnym makroskładnikiem. Gromadzenie fosforu w części nadziemnej mieszanek traw gazonowych kształtowała się w granicach 0,19 do 0,44% s.m. Badania Jakubus [35] pokazują, że fosfor z osadów ściekowych w porównaniu z innymi pierwiastkami biogennymi był w najmniejszym stopniu wykorzystywany przez rośliny. Wynika to prawdopodobnie z faktu występowania tego pierwiastka w formach trudno rozpuszczalnych, a zatem trudno dostępnych dla roślin. Niewielkie zmiany w zawartości fosforu w roślinach mogą być powodowane także małą podatnością osadów ściekowych na rozkład [36]. Maksymalna koncentracja tego makroskładnika w trawach wystąpiła w biomase mieszanki Roadside pobranej z poletek z najwyższą zastosowaną dawką osadu ($15 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$) przy ul. Popieluszki. Najmniejszą zawartość fosforu uzyskano w trawach mieszanki Eko pobranych przy ul. Piastowskiej z poletek z pojedynczą dawką osadu ściekowego (rys. 4).



Rysunek 4. Wpływ dawki osadu na zawartość fosforu ogólnego w mieszanekach traw pobranych z poletek zlokalizowanych przy ul. Popieluszki, Hetmańska, Piastowska i Raginisa; $\text{LSD}_{p=0,05}$ dla: A (mieszanka traw) – ns, B (dawka osadu) – ns; C (czas) – ns; D (lokalizacja) – ns; AxB – ns.; AxC – ns; AxD-0,34; BxC – ns.; BxD – ns; CxD – ns; AxBxC – ns; AxBxD-ns; AxCxD- ns; BxCxD – ns

ns – różnice nieistotne statystycznie
Źródło: Opracowanie własne

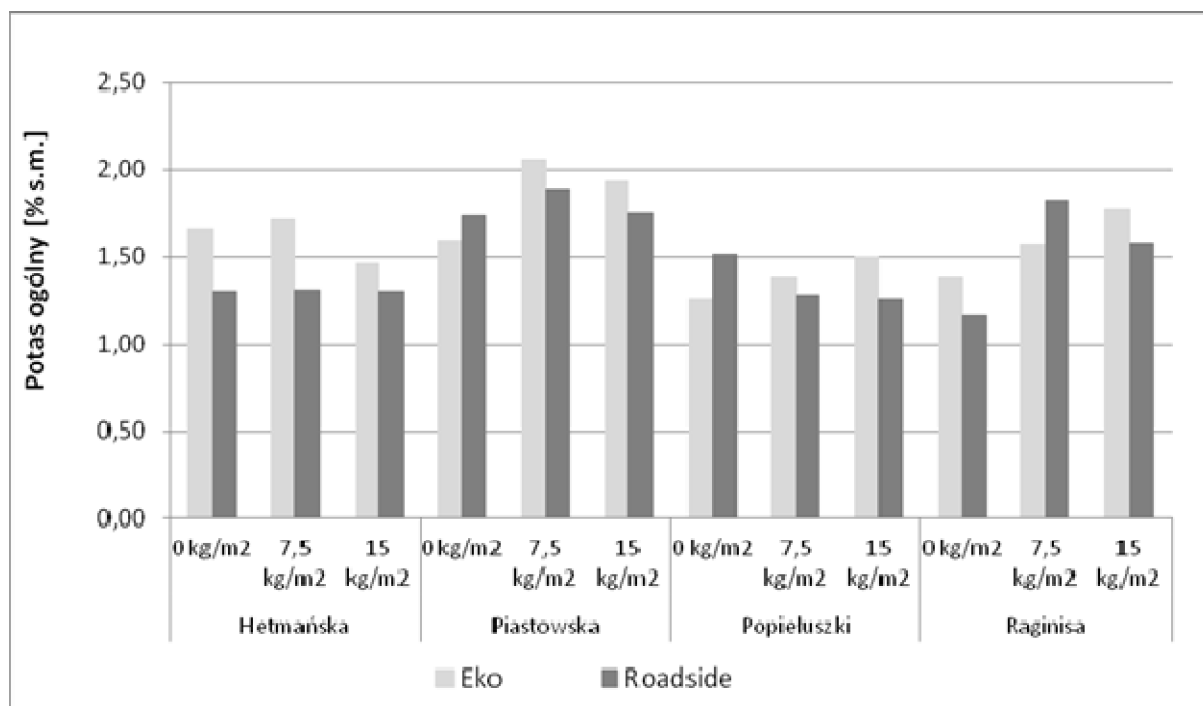
Zawartości fosforu w trawach była zróżnicowana, biorąc pod uwagę zastosowaną mieszankę traw, dawkę osadu ściekowego, termin poboru próbek czy też lokalizację, jednak różnice te nie były istotne statystycznie. Różne tempo mineralizacji osadów ściekowych determinuje zróżnicowany stopień uwalniania, a tym samym, dostępność składników pokarmowych dla roślin. Jak podają Grzebisz i Potarzycki [37] na zmniejszenie pobierania fosforu przez rośliny może wpłynąć stres wodny. Jedną z cech warunków siedliskowych w miastach jest często przesuszenie podłoża, zatem prawdopodobne jest, że warunki związane z niedoborem wody ograniczyły pobieranie fosforu przez trawy, czego konsekwencją były większe zawartości fosforu przyswajalnego w glebie

Ponadto ma on ogromne znaczenie w rozwoju roślin. Wpływa między innymi na prawidłowy rozwój korzeni, poprawę odporności roślin na mrozy, choroby i niedobór wody oraz podniesienie wartości technologicznej plonów [38].

Kolejnym ważnym składnikiem, które trawy pobierają w dużych ilościach jest potas. Pozytywnie oddziałuje na krzewienie roślin, reguluje gospodarkę wodną (podwyższa odporność rośliny na susze), wpływa na podniesienie wartości technologicznej roślin (bierze udział w procesach fotosyntezy), bierze udział w gospodarce azotowej roślin, aktywuje syntezę białek i ponad 50 enzymów. Dodatkowo potas podnosi odporność roślin na choroby bakteryjne, wymarzenie i wyleganie. Należy do składników, które rośliny mogą pobierać w nadmiarze, przez co obniża się ich jakość [38]. Akumulacja tego składnika w biomasie traw w badaniach własnych zawierała się w granicach od 1,16 do 2,05% s.m (rys. 5). Najmniej średnio o 7,4% więcej potasu gromadziły trawy mieszanki Eko. Biorąc pod uwagę dawkę osadu ściekowego, średnio najwięcej potasu akumulowały trawy z poletek, gdzie zastosowano dawkę $7,5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ (1,63% s.m.). Przy zastosowaniu podwójnej dawki oraz z poletek bez nawożenia, trawy gromadziły odpowiednio o 4% i 12,4 % mniej tego składnika w stosunku do poletek z dawką pojedynczą. Średnio najwyższą kumulacją potasu w biomasie charakteryzowały się trawy przy ul. Piastowskiej (1,82% s.m.), natomiast najniższą przy ul. Popiełuszki (1,36% s.m.).

Badania własne wskazują na niski poziom zawartości potasu w badanych mieszankach. Może być to potwierdzeniem tego, że zawartość potasu w osadach ściekowych jest niewielka o czym pisze wielu autorów [19, 20, 23]. Przyczyną tego jest dobra rozpuszczalność związków potasu i odprowadzenie go wraz ze ściekami. Badania prowadzone przez Kalembasy i Symanowicza [39] wskazują, że nadziemne części życicy wielokwiatowej kumulowały mniejsze ilości potasu z osadów ściekowych w porównaniu z roślinami nawożonymi mineralnie bądź obornikiem, z kolei Ciećko i Harnisz [40] uzyskali

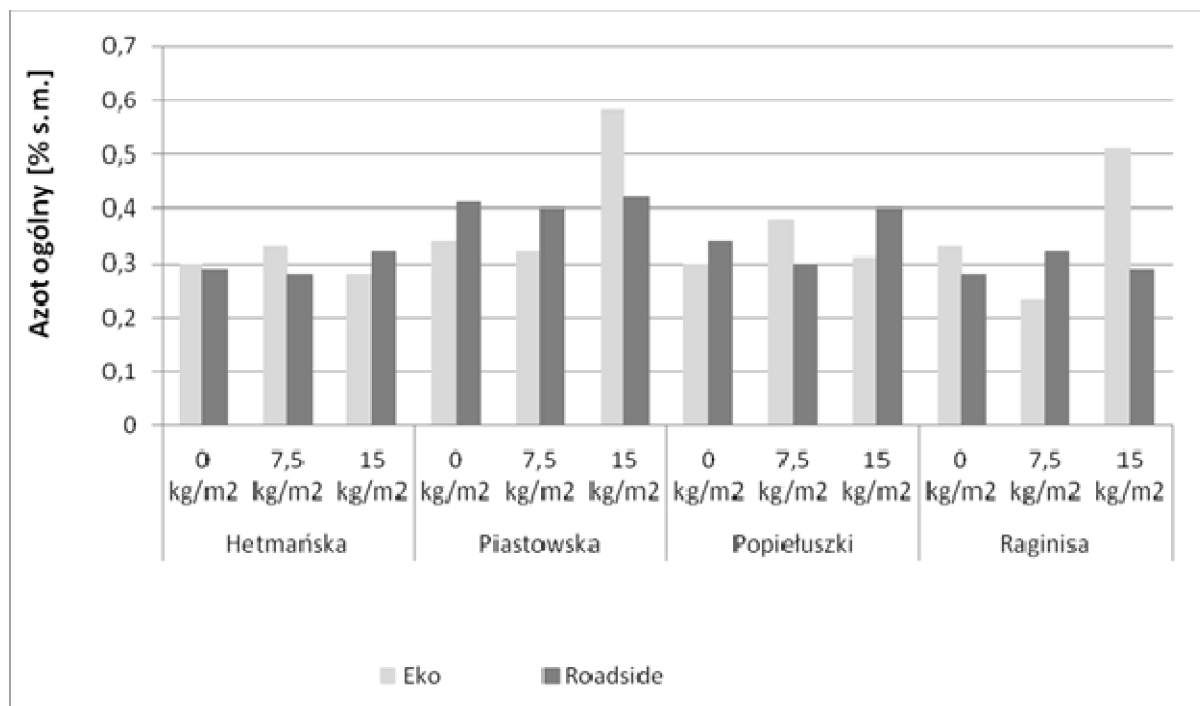
większą zawartość potasu w roślinach po nawożeniu kompostami z osadów ściekowych z dodatkiem obornika i słomy, które są dodatkowym źródłem potasu. Siuta [19] i Tujaka [24] zwracają uwagę na fakt, że w nawozowym i rekultywacyjnym użytkowaniu osadów ściekowych niezbędne jest uzupełnienie niedoboru potasu. Jest to szczególnie ważne biorąc pod uwagę małą zasobność gleb miejskich w składniki pokarmowe.



Rysunek 5. Wpływ dawki osadu na zawartość potasu ogólnego w mieszankach traw pobranych z poletek zlokalizowanych przy ul. Popieluski, Hetmańska, Piastowska i Raginisa; $LSD_{p=0,05}$ dla: A (mieszanka traw) – 0,8, B (dawka osadu) – 0,11; C (czas) – 0,11; D (lokalizacja) – 0,15; AxB – ns.; AxC – 0,20; AxD – ns.; BxC – 0,28; BxD – 0,34; CxD – 0,37; AxBxC – ns; AxBxD – 0,53; AxCxD – 0,53; BxCxD – 0,65
ns – różnice nieistotne statystycznie
Źródło: Opracowanie własne

Z licznych badań wynika, że azot zaliczany jest do najważniejszych pierwiastków plonotwórczych, a nawożenie tym pierwiastkiem jest efektywne wtedy, gdy gleba zasobna jest w pozostałe składniki pokarmowe [41]. Zawartość azotu w glebie w okresie badań kształtowała się w granicach od 0,23 do 0,58% s.m. Największą zawartość azotu ogólnego w glebie odnotowano w próbkach pobranych z poletek zlokalizowanych przy ul. Piastowskiej, gdzie zastosowano najwyższą dawkę osadu ściekowego, najniższą zaś w próbkach pobranych przy ul. Raginisa z poletek z pojedynczą dawką osadu ściekowego (7,5 kg/m²) (rys. 6). Według Kozłowskiej i in. [42] ilość azotu w glebie będzie decydowało o długości okresu wegetacji, czyli o wzroście roślin i terminie dojrzewania. Nadmierne dawkowanie nawozów azotowych może być powodem wytworzenia dużej masy wegetatywnej, opóźnienia

dojrzewania oraz przedłużenia okresu wegetacji. Częściej jednak obserwuje się niedobory tego pierwiastka, w skutek których rośliny zmieniają barwę chloroflu na kolor żółty, są stosunkowo małe, skracają okres wegetacji, a owoce i nasiona są zwykle źle wykształcone.

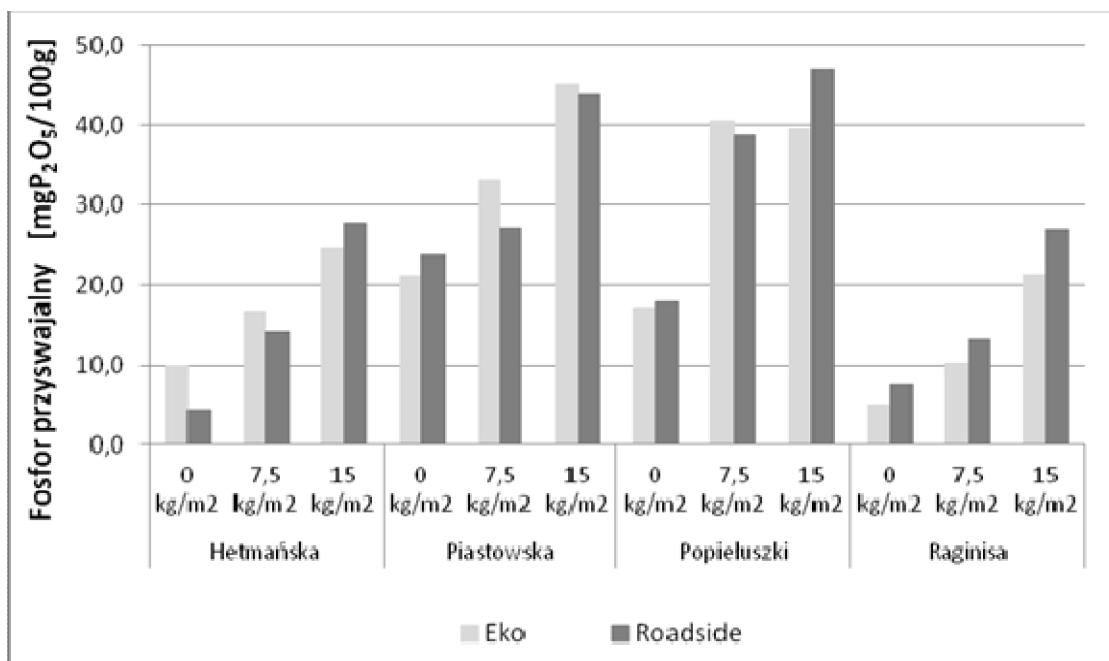


Rysunek 6. Wpływ dawki osadu na zawartość azotu ogólnego w glebie pobranej z poletek zlokalizowanych przy ul. Popieluszki, Hetmańska, Piastowska i Raginisa; $LSD_{p=0,05}$ dla: A (mieszanka traw) – ns, B (dawka osadu) – 0,11; C (czas) – 0,11; D (lokalizacja) – 0,20; AxB – ns.; AxC – 0,17; AxD – 0,34; BxC – ns.; BxD ns; CxD – 0,26; AxBxC – 0,21; AxBxD – ns; AxCxD – 0,28 BxCxD – ns

ns – różnice nieistotne statystycznie

Źródło: Opracowanie własne

Gleby miejskie tworzone są często z odpadów budowlanych, co powoduje, że ich struktura jest gęstsza, mają niższą zawartość próchnicy, niższą pojemność wodną i przepuszczalność dla wody, a także słabszą aktywność biologiczną. Interesującym wydaje się aspekt wykorzystania osadów w uprawach wieloletnich, gdzie stopniowo uwalniające się składniki pokarmowe gwarantują wegetację roślin na satysfakcjonującym poziomie [43, 44]. Z drugiej strony jak wskazuje Czyżyk i Kozdraś [45] nawożenie gleb kompostem z osadów ściekowych, zasobnych w substancję organiczną i azot organiczny, stwarza zagrożenie zanieczyszczenia wód mineralnymi formami azotu, podobnie jak nawożenie innymi nawozami. Stopień tego zagrożenia zależy od wielkości stosowanych dawek kompostu, lecz jest znacznie mniejszy niż w warunkach nawożenia równorzędnymi dawkami nawozów mineralnych.



Rysunek 7. Wpływ dawki osadu na zawartość fosforu przyswajalnego w glebie pobranej z poletek zlokalizowanych przy ul. Popieluski, Hetmańska, Piastowska i Raginisa; LSD_{p=0,05} dla: A (mieszanka traw) – ns, B (dawka osadu) – ns; C (czas) – ns; D (lokalizacja) – 19,05; AxB – ns.; AxC – ns.; BxC – ns; BxD – 26,77; CxD – 39,77; AxBxC – ns; AxBxD – ns; AxCxD – ns; BxCxD – ns

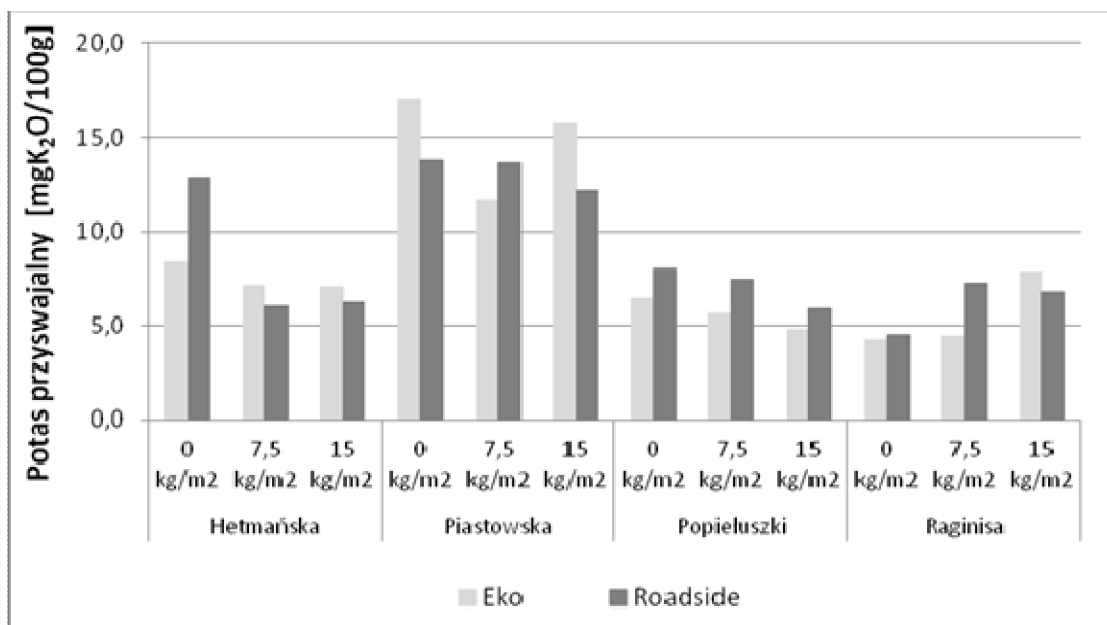
ns – różnice nieistotne statystycznie

Źródło: Opracowanie własne

Harrens i Arvin [46] podają, że fosfor przechodzi do osadów ściekowych w procesach defosfatacji, prowadzonej metodami biologicznymi oraz przez chemiczne strącanie fosforu, dlatego też osady ściekowe możemy traktować jako wtórne źródło biogenów. Sumaryczna zawartość fosforu w osadach ściekowych, w przeliczeniu na fosfor ogólny, wynosi od 1 do 2,5 % s.m. [47]. Powszechnie wiadomo, że w środowisku glebowym fosfor ulega silnej sorpcji chemicznej. Jak wskazuje Gondek i Filipek-Mazur [33] tempo tego procesu zależy w dużej mierze od odczynu gleby. W kwaśnych glebach fosforany tworzą trudno rozpuszczalne związki z glinem i żelazem, natomiast w zasadowych z wapniem i magnezem [48]. Ponadto, pobieranie fosforu przez rośliny jest procesem metabolicznym wymagającym energii pochodzącej z procesów oddychania. W glebach o gorszej strukturze udział porów glebowych jest mniejszy, co prowadzi do deficytu tlenu. W dodatku nadmierna gęstość gleby tworzy fizyczną barierę dla wzrostu korzeni roślin, a także zmniejsza dyfuzję fosforu i tlenu [37].

Zawartość fosforu przyswajalnego w glebie w badaniach własnych zawierała się w granicach od 4,32 do 47,08 mg P₂O₅/100g (rys. 7). Maksymalna koncentracja tego makroskładnika w glebie zaobserwowano w próbkach pobranych z poletki z najwyższą zastosowaną dawką osadu (15 kg·m⁻²) przy ul. Popieluski, natomiast najmniejszą zawartość fosforu uzyskano przy ul. Hetmańskiej z poletki bez zastosowanej dawki osadu ściekowego.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że wraz ze wzrostem dawki osadu ściekowego średnia zawartość fosforu przyswajalnego w glebie wzrastała. Nawożenie osadem ściekowym spowodowało wzrost zawartości fosforu w glebie średnio o około 100% w stosunku do poletek kontrolnych (rys. 7).



Rysunek 8. Wpływ dawki osadu na zawartość potasu przyswajalnego w glebie pobranej z poletek zlokalizowanych przy ul. Popieluski, Hetmańska, Piastowska i Raginisa; LSD_{p=0,05}dla: A (mieszanka traw) – 3,4, B (dawka osadu) – 5,2; C (czas) – 5,2; D (lokalizacja) – 7,24; AxB – ns.; AxC – 2,0; AxD – ns; BxC – 4,8.; BxD – 5,4; CxD – 5,7; AxBxC – ns; AxBxD – 5,3; AxCxD – 5,3; BxCxD – 8,5.

ns – różnice nieistotne statystycznie
Źródło: Opracowanie własne

Zawartość potasu przyswajalnego w glebie jest zróżnicowana i zależy przede wszystkim od dawki osadu ściekowego oraz lokalizacji poletek doświadczalnych. Ilość potasu w glebie kształtowała się w granicach 4,17 do 17,03 mg K₂O/100g. Największą zawartość potasu przyswajalnego w glebie odnotowano w próbkach pobranych z poletek zlokalizowanych przy ul. Piastowskiej, bez zastosowanej dawki osadu ściekowego, a najniższą zaś w próbkach pobranych również z poletek kontrolnych przy ul. Raginisa (rys. 8). Na analizowanych poletkach zaobserwowano odwrotną zależność występowanie potasu przyswajalnego w glebie, gdyż wraz ze wzrostem dawki osadu ściekowego zawartość potasy w glebie malała. W szczególności dotyczy się to tych poletek na których zastosowano mieszankę Roadside. Porównując lokalizację poletek widać, że na poletkach przy ulicy Piastowskiej ilość potasu przyswajalnego w glebie wynosi średnio około 41,0 mg K₂O/100g, natomiast na pozostałych lokalizacjach ilość potasu w glebie była o około 50% niższa.

Jaśkiewicz [49] donosi, że potas bardzo łatwo przemieszcza się w głąb profilu glebowego, szczególnie na glebach lekkich i mineralnych jakimi charakteryzowały się analizowane gleby. Ponadto na podstawie zgromadzonych wyników widać że zastosowane mieszanki traw wykazują różną zdolność pobierania potasu z gleby. Badania własne wskazują, że zastosowany osad ściekowy prawdopodobnie powoduje większy pobór potasu przyswajalnego przez rośliny.

Tabela. 3. Współczynniki korelacji dla pH, Corg oraz NPK w glebach i roślinach, pobranych z poletek przy ulicy Hetmańskiej, Piastowskiej, Popieluszki i Raginisa.

Gleba	Rośliny		
	N	P	K
Hetmańska			
pH _{KCl}	-0,27	0,45	0,39
Corg	0,45	-0,62	-0,34
N	-0,28	0,2	0,47
P ₂ O ₅	0,57	-0,25	-0,46
K ₂ O	-0,17	-0,22	0,11
Piastowska			
pH _{KCl}	-0,07	-0,29	-0,23
Corg	-0,7	0,6	-0,36
N	0,55	0,59	0,39
P ₂ O ₅	0,29	0,59	-0,08
K ₂ O	-0,31	0,14	-0,41
Popieluszki			
pH _{KCl}	-0,82	-0,72	0,59
Corg	0,18	0,01	0,13
N	0,36	0,75	0,1
P ₂ O ₅	0,79	0,49	-0,31
K ₂ O	-0,22	0,18	-0,15
Raginisa			
pH _{KCl}	-0,5	-0,73	-0,64
Corg	0,92*	0,84*	0,59
N	0,54	0,38	-0,16
P ₂ O ₅	0,76	0,68	0,67
K ₂ O	0,8	0,92*	0,6

Źródło: Opracowanie własne

Na podstawie przeprowadzonej korelacji (tabela 3) zaobserwowano istotną dodatnią korelację na poletkach zlokalizowanych przy ulicy Raginisa pomiędzy Corg w glebie a zawartością azotu fosforu ogólnego w roślinach i wynosiła odpowiednio ($r=0,92$, $r=0,84$) oraz pomiędzy potasem przyswajalnym w glebie a fosforem ogólnym w roślinach ($r=0,92$) przy $\alpha = 0,05$. Ponadto, analiza korelacji wykazała ujemną przy $\alpha < 0,05$ odwrotnie proporcjonalną współzależność pH mierzonego w 1M KCl z zawartością fosforu w mieszankach traw pobranych przy ul. Popiełuszki ($r=-0,72$) oraz ($r=-0,73$) przy ul. Raginisa (tab. 3).

Z wyników uzyskanych dla ul. Hetmańskiej uzyskano dodatnie korelacje pomiędzy zawartością fosforu w glebie a azotem w roślinach ($r=0,57$), natomiast ujemną pomiędzy Corg w glebie a fosforem w roślinach ($r=-0,62$). W przypadku ul. Piastowskiej uzyskano współzależności pomiędzy zawartością w glebie Corg i zawartego w roślinach azotu ($r=-0,7$). Dla ul. Popiełuszki zaobserwowano ujemną korelację pomiędzy pH mierzonego w 1M KCl w glebie z zawartością azotu i fosforu w roślinach (odpowiednio $r=-0,82$ i $r=-0,72$) oraz dodatnią korelację pomiędzy zawartością fosforu w glebie a azotem w roślinach ($r=0,79$) przy $\alpha = 0,05$ (tab. 3).

3. Wnioski

- 1) Zawartość azotu w badanych mieszankach traw gazonowych wzrastała proporcjonalnie wraz z dawką osadu ściekowego. Najwyższe koncentracje tego składnika w trawach stwierdzono przy podwójnej dawce osadu ściekowego ($15 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$). Ponadto kumulacja azotu w roślinach była istotnie zależna od lokalizacji.
- 2) Na zawartość fosforu w badanych mieszankach traw gazonowych nie wpłynął istotnie żaden z czynników doświadczenia (dawka osadu ściekowego, lokalizacja i mieszanki traw).
- 3) Zawartość potasu w mieszankach traw gazonowych kształtowała się na niskim poziomie we wszystkich wariantach nawozowych. Zasobność traw w ten składnik zależała od dawki osadu, rodzaju mieszanki oraz lokalizacji.
- 4) Zawartość fosforu przyswajalnego w glebie wzrastała proporcjonalnie wraz z dawką osadu ściekowego. Najwyższe koncentracje tego składnika w glebie stwierdzono przy najwyższej dawce osadu ściekowego ($15 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$).

- 5) Poletka zlokalizowane przy ulicy Piastowskiej charakteryzowały się o 50% wyższą zawartością potasu przyswajalnego w glebie, w porównaniu do pozostałych lokalizacji.
- 6) Wykorzystany w badaniach osad pochodzący z Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Sokółce doskonale nadaje się jako nawóz pod trawy gazonowe.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2014 jako projekt badawczy N305 367438.

Literatura:

1. Wilk M., Gawronek B., Ochrona środowiska i zasobów naturalnych., 2009, 39, 40-58.
2. Dmochowska H. (red.): *Rocznik statystyczny województw 2012*. Zakład Wydawnictw Statystycznych, Warszawa 2012.
3. Dyrektywa Rady 86/278/EWG z dnia 12 czerwca 1986 roku w sprawie ochrony środowiska, a szczególnie gleb, przy stosowaniu osadów ściekowych w rolnictwie.
4. Dyrektywę Rady 75/442/EEC z dnia 15 lipca 1975 r. w sprawie odpadów.
5. Agnieszka Ociepa-Kubicka, Piotr Pachura: *Wykorzystanie osadów ściekowych i kompostu w nawożeniu roślin energetycznych na przykładzie miskanta i ślazuwca*. Annual Set The Environment Protection. 2013,15, 2267–2278.
6. Kłapeć T., Cholewa A.: *Zagrożenia dla zdrowia związane ze stosowaniem nawozów organicznych i organiczno-mineralnych*. Med. Ogól. Nauk. Zdr , 2012, 18, 2, 131-136.
7. Żukowska G., Flis-Bujak M., Baran S.: *Wpływ nawożenia osadem ściekowym na substancję organiczną gleby lekkiej pod uprawą wikliny*. Acta Agrophysica, 2002, 73, 357-367.
8. Oleszczuk P.: *Zanieczyszczenia organiczne w glebach użyźnianych osadami ściekowymi. Część I. Przegląd badań*. Chem. Inż. Ekol., 2007, 14, 65-76.
9. Bień J., Neczaj E., Worwąg M., Grosser A., Nowak D., Milczarek M., Janik M.: *kierunki zagospodarowania osadów w Polsce po roku 2013*. Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2011, 14, 4, 375-384.
10. Gondek K.: *Wpływ nawożenia nawozami mineralnymi, obornikiem od trzody chlewnej i komunalnymi osadami ściekowymi na plon i niektóre wskaźniki jakości ziarna pszenicy jarej (triticum aestivum l.)*. Acta Agrophysica, 2012, 19(2), 289-302.
11. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz. U. 2013r., nr 0, poz. 21).

12. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz. U. 2010 Nr 137 poz. 924).
13. Siuta J.: *Gospodarka odpadami w środowisku*. Zesz. Prob. Post. Nauk Roln., 2001, 477, 275-285.
14. Jezierska-Tys S., Frąc M., Tys J.: *Microbiological hazards resulting from application of dairy sewage sludge: effects on occurrence of pathogenic microorganisms in soil*. J. Toxicol. Environ. Health, Part A, 2010, 73, 1194-1201.
15. Werle S., Wilk R.K.: *A review of methods for the thermal utilization of sewage sludge: The Polish perspective*. Renew. Energy 2010, 35, 1914-1919.
16. Siuta J.: *Kompostowanie i wartość użytkowa kompostów*, w: *Kompostowanie i użytkowanie kompostu*. I Konf. Nauk-Techn., Puławy-Warszawa, 16-18.06.1999. Wyd. Ekoinżynieria Lublin, 7-20.
17. Augustynowicz J., Pietkiewicz S., Kalaji M.H., Russel S.: *Wpływ nawożenia osadem ściekowym na wybrane parametry aktywności biologicznej gleby oraz wydajności aparatu fotosyntetycznego słonecznika bulwiastego (Helianthus tuberosus L.)*. Woda – Środowisko – Obszary Wiejskie, 10, 2 (30), 7-18.
18. Wieczorek J., Gambuś J.: *Porównanie działania obornika i komunalnych osadów ściekowych na plonowanie i skład chemiczny słonecznika w doświadczeniu lizymetrycznym*. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, 2009, z. 537: 359-368. Wydawnictwo PAN, Warszawa
19. Siuta J.: *Uwarunkowania i sposoby przyrodniczego użytkowania osadów ściekowych*. Inżynieria Ekologiczna Nr 9: Rekultywacyjne i nawozowe użytkowanie odpadów organicznych, s:7-42, Wydawnictwo Naukowe Gabriel Borowski, Warszawa 2003
20. Singh R.P., Agrawal M.: *Potential benefits and risks of land application of sewage sludge*. Elsevier, Waste Management., 2008, 28: 347-358.
21. Pathak A., Dastidar M. G., Sreekrishnan T.R.: *Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review*. Journal of Environmental Management, 2009, 90, 2342-2353
22. Bezak-Mazur E., Mazur A.: *Wpływ czynników strącających na specjację fosforu w osadach ściekowych*. Ochr. Środ. Zasob. Natur., 2009, 40, 561–568.
23. Siebielec G., Stuczyński T.: *Metale śladowe w komunalnych osadach ściekowych wytwarzanych w Polsce*. Proceedings of ECOpole, 2008, Vol. 2, No. 2, s. 479-484.

24. Tujaka A.: *Ocena możliwości przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych z wybranych oczyszczalni ścieków*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2009, Z. 525: 445-452.
25. Maćkowiak Cz.: *Wartość nawozowa osadów ściekowych*. Inżynieria Ekologiczna Nr 3. Przyrodnicze użytkowanie osadów ściekowych. Ochrona i Rekultywacja Gruntów, 2011, 135-145.
26. Kaniuczak J., Hajduk E., Zamorska J., Ilek M.: *Charakterystyka osadów ściekowych pod względem przydatności do przyrodniczego wykorzystania*. Zesz. Nauk. P-W O/PTIE i O/PTG w Rzeszowie, 2009, 11, 89-94.
27. Piekutin J.: Występowanie zanieczyszczeń komunikacyjnych w wodach rzeki Supraśl. Ochrona środowiska i zasobów naturalnych, 2009, 40, 533-541
28. Sieling K., Stahl C., Winkelmann C., Christen O.: *Growth and yield of winter wheat in the first 3 years of a monoculture under varying N fertilization in NW Germany*. European Journal of Agronomy, 2005, 22, 71-84.
29. Adamczyk B., Godlewski M.: *Różnorodność strategii pozyskiwania zotu przez rośliny*. Kosmos. Problemy nauk biologicznych. 2010, Tom 59, Nr 1–2 (286–287), 211-222.
30. Joniec J., Furczak J.: *Liczebność wybranych grup drobnoustrojów w glebie bielcowej pod uprawą wierzby użyźnionej osadem ściekowym w drugim roku jego działania*. Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska, 2007, Vol LXII (1): 93-104.
31. Oleszczuk P.: *Zanieczyszczenia organiczne w glebach użyźnianych osadami ściekowymi. Część II. losy zanieczyszczeń w glebie*. Ecological Chemistry And Engineering , 2007, T. 14, Nr 52, 186-198
32. Skowron P., Filipek T., Fidecki M.: *Wpływ osadu ściekowego z oczyszczalni na plonowanie buraka cukrowego*. Acta Agrophysica, 2007, 10(1), 193-198.
33. Gondek K., Filipek-Mazur B.: *Ocena efektywności nawożenia osadami ściekowymi na podstawie plonowania roślin i wykorzystania składników pokarmowych*. Acta Sci. Pol. Formatio Circumiectus, 2006, 5 (1), 39–50
34. Jama A., Nowak W.: *Pobieranie makroskładników z osadów ściekowych przez wierzbę krzewiastą (Salix viminalis L.) i jej mieszańce*. Nauka. Przyr. Technol., 2011, T. 5, Zesz. 6 #123
35. Jakubus M.: *Ocena przydatności osadów ściekowych w nawożeniu roślin*. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie, 2006, t.6, z. 2 (18): 87-97.

36. Czekala J.: *Wybrane właściwości osadów ściekowych z oczyszczalni regionu Wielkopolski. Cz. 2. Zawartość węgla i azotu we frakcjach związków próchnicznych.* Acta Agrophys., 2002, 70, 83-90.
37. Grzebisz W., Potarzycki J.: *Czynniki kształtujące pobieranie fosforu przez rośliny.* J. of Elementology, 2003, 8, 47-60.
38. Krzywy E., *Nawożenie gleb i roślin*, WAR, Szczecin 2000
39. Kalembasa S, Symanowicz B.: *Przydatność węgla brunatnego i osadu pościelowego oraz ich mieszanin w nawożeniu życicy wielokwiatowej. Cz. II Wpływ węgla brunatnego i osadu pościelowego oraz ich mieszanin na zmiany składu chemicznego życicy wielokwiatowej.* Zesz. Nauk. AR Szczecin, 1999, 77, 141-144.
40. Ciećko Z., Harnisz M.: *Wpływ kompostów z osadów ściekowych na zawartość potasu, wapnia i magnezu w wybranych roślinach uprawnych.* Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. Z. 484, Cz I Nawożenie w Kształtowaniu Środowiska, 2002, 77-86.
41. Kocoń A.: *Nawożenie jakościowej pszenicy jarej i ozimej a plon i jakość ziarna.* Pam. Puł., 2005, 139, 55-64.
42. Kozłowska M., Bandurska H., Floryszak-Wieczorek J., Politycka B.: *Reakcje roślin na niekorzystne czynniki środowiska.* W: Fizjologia roślin: od teorii do nauk stosowanych. Kozłowska M. (red.). PWRiL Poznań 2007: 466-532.
43. M. Rajkumar, M. Narasimha, V. Prasad, S. Swaminathan, H. Freitas, *Climate change driven plant-metal-microbe interactions.* Environment International, 2013, 53, 74-86.
44. Greinert A.: *Gleby i grunty miejskie.* W: Stan środowiska w Zielonej Górze w 1999 roku. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska, Zielona Góra, 2000, 107-117
45. Czyżyk F., Kozdraś M.: *Azot i fosfor w odciekach z gleby lekkiej nawożonej kompostem z osadów ściekowych.* Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych. 2008, Z. 526 s. 311–317.
46. Harrens P., Arvin E.: *Oczyszczanie ścieków. Procesy biologiczne i chemiczne.* Wyd. Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2001.
47. Szustakowski M. 2001. Usuwanie i odzyskiwanie fosforu ze ścieków. Chem. Inż. Ekol. t. 8, nr 12: 1249–1255.
48. Żebrowska E., Ciereszko I.: *Pobieranie i transport fosforanów w komórkach roślin.* Postępy Biologii Komórki, 2007, 34,2, 283-298
49. Jaśkiewicz B.: *Potas i fosfor kształtuje plon.* Nasza rola więcej pola. 2011, 3(34), 34-35

inż. Katarzyna Barczak¹, dr inż. Irena Kaszkowiak
Politechnika Białostocka
Zakład Biologii Sanitarnej i Biotechnologii
ul. Wiejska 45E
Białystok
¹e-mail: kasiabar662@wp.pl

Ocena stanu sanitarnego powietrza terenów miejskich o różnym charakterze użytkowania

Słowa klucze: *aerozole biologiczne, mikrobiologia powietrza, stan sanitarny powietrza.*

Streszczenie: Celem niniejszego artykułu jest ocena stanu sanitarnego powietrza terenów miejskich o różnym charakterze użytkowania z uwzględnieniem wybranych grup drobnoustrojów – bakterii i grzybów. Dokonano również oceny wpływu warunków meteorologicznych na ilość drobnoustrojów występujących w powietrzu oraz porównano ich liczbę w różnych miejscach badań. Mikrobiologiczne badania powietrza przeprowadzono w Białymstoku i jego okolicach. Wybrane stanowiska badawcze to: Rynek Kościuszki, park miejski Planty, plaża miejska w Dojlidach, Zakład Utylizacji Odpadów Komunalnych w Hryniewiczach. Zastosowano metodę zderzeniową badania powietrza. Próby pobierano przy użyciu próbnika powietrza Mas-100 Eco firmy MERCK. Analizy przeprowadzono w laboratorium Zakładu Biologii Sanitarnej i Biotechnologii Politechniki Białostockiej w okresie letnim i jesiennym. Analiza mikrobiologiczna obejmowała oznaczenia ogólnej liczby bakterii mezofilnych i psychrofilnych, liczby bakterii Gram-ujemnych oraz liczby grzybów.

1. Wstęp

Powietrze atmosferyczne nie stanowi środowiska, w którym istnieją odpowiednie warunki do rozwoju drobnoustrojów. W powietrzu brakuje, cennych dla mikroorganizmów, substancji odżywczych oraz wody. Komórki drobnoustrojów nie są w stanie rozmnażać się i spełniać podstawowych funkcji życiowych w tym środowisku, aczkolwiek mogą przez pewien czas utrzymywać się w powietrzu.

Wszystkie drobnoustroje znajdujące się w powietrzu pochodzą z innych środowisk, takich jak gleba, woda, rośliny, a także z organizmów ludzi i zwierząt. Podnoszone są nawet przez niewielkie podmuchy wiatru i mogą być przenoszone na znaczne odległości. Ogromne ilości mikroorganizmów przedostają się do powietrza podczas kaszlu, kichania, a nawet oddychania ludzi i zwierząt. Może to stanowić spore zagrożenie, ze względu na rozprzestrzenianie się w powietrzu bakterii chorobotwórczych. Drobnoustroje mogą pochodzić również ze źródeł antropogenicznych, np. ze składowisk odpadów komunalnych,

oczyszczalni ścieków, rolnictwa. Część z nich może być właśnie przyczyną chorób człowieka i zwierząt [1].

Na rozprzestrzenianie się drobnoustrojów w powietrzu mają wpływ warunki atmosferyczne, a przede wszystkim temperatura, opady, nasłonecznienie oraz prędkość wiatru. Opadający z czasem bioaerozol może gromadzić się na powierzchni wody, gleby, roślin czy zabudowań. Stanowi wtedy potencjalne źródło emisji wtórnej, która może być wywołana przez wiejący wiatr, duży ruch uliczny itp. Poza tym drobnoustroje tworzące bioaerozol, po opadnięciu mogą przedostać się do organizmu człowieka drogą pokarmową lub przez skórę. Większość mikroorganizmów występujących w powietrzu szybko obumiera i nie stanowi poważnego zagrożenia. Najdłużej mogą przebywać w powietrzu formy przetrwalne bakterii, formy wegetatywne bakterii wytwarzających specjalne otoczki, zarodniki grzybów i wirusy mające otoczkę. Niestety do drobnoustrojów zdolnych do przeżywania w niekorzystnych warunkach należą także niektóre mikroorganizmy chorobotwórcze [2].

Powietrze atmosferyczne jest bardzo istotnym komponentem środowiska naturalnego, dlatego zachodzi konieczność jego maksymalnej ochrony, przed wszystkimi zanieczyszczeniami. Należy ograniczyć wszelkie emisje zanieczyszczeń do atmosfery, gdyż powietrze posiada ograniczone zdolności do samooczyszczania, tym bardziej, że zanieczyszczenia mogą być przenoszone z wiatrem na bardzo duże odległości, nawet na odległe kontynenty. Konieczne jest prowadzenie badań monitoringowych określających stan sanitarny powietrza atmosferycznego w miastach, a przede wszystkim na terenie i w sąsiedztwie składowisk odpadów komunalnych, czy oczyszczalni ścieków [3,4].

1.1. Czynniki wpływające na ilość drobnoustrojów w powietrzu

Powietrze atmosferyczne jest naturalnym środowiskiem, w którym mogą występować różne drobnoustroje, jednak niesprzyjające czynniki fizyczne oraz chemiczne, jak również brak substancji pokarmowych wpływają na zahamowanie ich wzrostu. Powietrze więc stanowi tylko drogę przenoszenia mikroorganizmów a nie siedlisko ich bytowania.

Organizmy, które w sposób nagły zmieniają swoje miejsce przebywania, podlegają czynnikom, których działanie określane jest mianem szoku. Podczas ich rozprzestrzeniania w powietrzu podlegają różnym czynnikom fizycznym, np. silnym zmianom ciśnienia atmosferycznego, co może mieć znaczący wpływ na ich przeżywalność. Na czas występowania drobnoustrojów w powietrzu mają wpływ również inne czynniki

środowiskowe, takie jak: wilgotność, temperatura, opady atmosferyczne. Do czynników środowiskowych, które najbardziej negatywnie wpływają na obecność drobnoustrojów w powietrzu, należy zaliczyć: wysoką temperaturę, niską wilgotność względną, silne nasłonecznienie [3].

Efekt działania czynników fizycznych i chemicznych otoczenia na mikroorganizmy zależy od ich natężenia i czasu działania oraz rodzaju, gatunku, a nawet szczepu drobnoustrojów. Wyróżnia się oddziaływanie statyczne, czyli hamujące rozwój drobnoustrojów oraz zabójcze (nieodwracalne), prowadzące do zahamowania wzrostu, namnażania się, co skutkuje ich śmiercią [5].

Do głównych czynników fizycznych wpływających na mikroorganizmy przebywające w powietrzu należą: temperatura, wilgotność, opady atmosferyczne, ciśnienie atmosferyczne, promieniowanie i ruch powietrza.

Drobnoustroje wykazują zdolność do wzrostu w **temperaturze** od 0°C do około 100°C. Stosunek mikroorganizmów do temperatury określają trzy jej wartości: minimalna, optymalna i maksymalna:

- temperatura minimalna, w której granicach organizmy jeszcze nie giną, ale ich czynności rozwojowe zostają zahamowane,
- temperatura optymalna, która warunkuje najwyższy rozwój mikroorganizmów w danym środowisku,
- temperatura maksymalna, powyżej której wszystkie przejawy życiowe zostają zahamowane i organizmy giną [5].

W zależności od rozwojowych wymagań termicznych mikroorganizmy dzieli się na trzy główne grupy:

- bakterie psychrofilne (zimnolubne),
- bakterie mezofilne (średnotemperaturowe),
- bakterie termofilne (ciepłolubne).

Psychrofile to drobnoustroje bytujące w środowiskach chłodnych i zimnych. Uważa się, że organizmy te są zdolne do wzrostu w temperaturze 0°C. Bakterie psychrofilne stanowią różnorodną grupę drobnoustrojów. Częściej występują wśród nich bakterie Gram-ujemne, niż Gram-dodatnie. Wśród bakterii psychrofilnych można wymienić niektóre szczepy z rodzaju *Aerobacter*, *Pseudomonas*, *Arthrobacter*, *Flavobacterium*, *Micrococcus*, *Lactobacillus*, *Streptococcus*, *Bacillus* i *Clostridium* [6].

Mezofile to grupa organizmów zdolna do wzrostu w temperaturze umiarkowanej. Temperatura optymalna dla rozwoju tych mikroorganizmów mieści się w przedziale od 20°C do 40°C. Wśród bakterii mezofilnych występują gatunki saprofityczne, jak i chorobotwórcze [6].

Termofile to drobnoustroje bytujące w środowiskach ciepłych i gorących. Temperatura optymalna dla wzrostu tych bakterii waha się w granicach od 45-50°C do 70°C. Podobno istnieje możliwość rozwoju tych bakterii nawet w temperaturze powyżej 100°C. Dla takich bakterii przyjęto nazwę hipertermofile. Większość bakterii ciepłolubnych należy do drobnoustrojów Gram-dodatnich, przetrwalnikujących. Wśród nich można wyróżnić takie rodzaje jak *Bacillus*, *Clostridium*, bakterie mlekowe, bakterie zielone, promieniowce, niektóre bakterie siarkowe oraz niektóre szczepy *Streptococcus* sp. i *Sarcina* sp. [5,6].

Wilgotnością powietrza nazywa się zawartość pary wodnej w jednostce objętości powietrza, np. w 1 m³. Wilgotność powietrza jest najbardziej zmiennym czynnikiem wśród elementów meteorologicznych. Wilgotność bezwzględna [G/m³] określa masę pary wodnej wyrażoną w gramach zawartą w 1 m³ powietrza. Wilgotność względna [%] określa stosunek ciśnienia cząstkowego pary wodnej zawartej w powietrzu do prężności pary wodnej nasyconej w tej samej temperaturze [6].

Wilgotność powietrza odgrywa znaczną rolę w życiu drobnoustrojów. Rozwój organizmów zwierzęcych i roślinnych odbywa się intensywniej przy zwiększonej wilgotności. Zmniejszenie jej stopnia powoduje zahamowanie rozwoju organizmów, a nawet ich śmierć. Stwierdzono nawet, że wilgotność już poniżej 30% zawartości wody w środowisku hamuje wzrost bakterii. Bardziej odporne są grzyby, gdyż rozwój ich ustaje przy zawartości wody poniżej 15% w otoczeniu. Jednak niektóre gatunki oraz przetrwalniki bakterii i spory grzybów mogą przetrwać w stanie wysuszenia nawet kilka lat. Ogólnie wpływ wilgotności na drobnoustroje jest różny i zależy od rodzaju i charakterystycznych cech mikroorganizmu [5,6].

Tworzenie się poszczególnych stanów skupienia wody i powstawanie **opadów atmosferycznych** warunkuje kondensacja pary wodnej w atmosferze, która wiąże się ściśle z temperaturą punktu rosy. W sytuacjach, w których dochodzi do stopniowego obniżania temperatury powietrza, następuje również stopniowe zwiększanie się zawartej w nim pary wodnej aż do stanu nasycenia.

Kondensacja pary wodnej następuje wtedy, gdy w powietrzu znajduje się odpowiednia ilość tzw. jąder kondensacji. Ponadto wszelakie doświadczenia wykazały, że para kondensuje się na innych zawiesinach niż przy krzepnięciu. Zaliczamy do nich: zawiesiny gazowe,

płynne lub stałe (mikroskopijne ziarenka piasku, kryształki lodu, zarodniki grzybów, bakterie). Tak więc zarodniki grzybów, bakterie oraz wirusy, występujące w powietrzu atmosferycznym, mogą spełniać rolę w tworzeniu się jąder kondensacji pary wodnej i zapoczątkować przy odpowiednich warunkach tworzenie się opadów atmosferycznych w postaci deszczu, gradu, śniegu, krupów i innych [6].

Ciśnienie atmosferyczne jest to stosunek wartości siły, z jaką słup powietrza atmosferycznego naciska na powierzchnię Ziemi, do powierzchni, na jaką ten słup naciska. Ze wzrostem wysokości ciśnienie atmosferyczne maleje, lecz nierównomiernie i coraz to wolniej. Na podstawie średniej wielkości ciśnienia atmosferycznego na Ziemi na poziomie morza wprowadzono jednostkę ciśnienia – atmosferę – równą 1013,25 hPa. Ciśnienie atmosferyczne może się jednak zmieniać pod wpływem zjawisk pogodowych [6].

Bakterie są mało wrażliwe na podwyższenie ciśnienia mechanicznego. Niektóre z nich nie giną poddane ciśnieniu nawet 5 000 atmosfer. Formy przetrwalnikowe bakterii są jeszcze mniej wrażliwe na podwyższone ciśnienie. Przykładowo przetrwalniki bakterii z gatunku *Bacillus subtilis* mogą wykiełkować po zadziałaniu na nie ciśnieniem 20 000 atmosfer przez okres 45 minut [7].

Rozwój większości bakterii zostaje zahamowany zwykle przy ciśnieniu większym niż 600 atmosfer. Bardziej odporne na działanie ciśnienia są bakterie morskie. Niektóre nawet rosną lepiej przy ciśnieniu 600 atmosfer niż w warunkach normalnego ciśnienia. Bakterie takie nazywa się barofilnymi [7].

Promieniowanie energii polega na jej przepływie od jednego ciała, które jest źródłem promieniowania, do drugiego ciała, które jest odbiorcą energii, poprzez dzielący je ośrodek nie biorący udziału w procesie promieniowania.

Światło widzialne wywiera stosunkowo nieznaczny wpływ na drobnoustroje. Mimo to, światło o wysokim natężeniu może mieć działanie bakteriobójcze. Promienie pozafioletowe, niewidzialne dla oka ludzkiego, są w najwyższym stopniu bakteriobójcze.

Promieniowanie słoneczne ma negatywny wpływ na przeżywalność drobnoustrojów w powietrzu, zarówno jako światło widzialne, jak i promieniowanie ultrafioletowe (UV) i podczerwone. Promieniowanie powoduje powstawanie mutacji, czy wolnych rodników, które uszkadzają ważne makromolekuły. Stwarza również zagrożenie wysuszeniem.

Tak więc wpływ promieniowania słonecznego, a przede wszystkim jego widma w granicach 2 800-2 450 Å oraz ozonu na mikroorganizmy bytujące w powietrzu jest znaczny. Dzięki nim większość organizmów saprofitycznych oraz chorobotwórczych znajdujących się w powietrzu zostaje zniszczona [6].

Na **cyrkulację atmosfery**, czyli nieustanny ruch i przemieszczanie się mas powietrznych wokół globu ziemskiego wpływa wiele czynników: czynniki termiczne, działanie siły ciężkości, obrót ziemi dookoła jej osi, ciśnienie atmosferyczne, siły tarcia, siły odśrodkowe oraz siły elektromagnetyczne i inne.

Wszystkie rodzaje ruchu powietrza można podzielić na:

- poziome, równoległe do powierzchni ziemi, nazywane wiatrami,
- pionowe, wstępujące i zstępujące,
- ślizgowe, wślizgujące i ześlizgujące,
- falowe.

Wszystkie wymienione rodzaje mogą być łagodne, powolne, takie jak np. bryzy morskie, lądowe, bryzy górskie i dolinne, lekkie prądy wstępujące i zstępujące. Mogą być także ruchy silniejsze i bardziej porywiste takie jak np. wiatry szkwałowe, halne, wichury, huragany i trąby powietrzne. Mogą one wprowadzać do atmosfery znaczne ilości zanieczyszczeń pochodzenia organicznego, np. wirusy, bakterie, grzyby, pyłki roślin i inne oraz nieorganicznego, np. gazy, pyły zwykłe i radioaktywne [6].

1.2. Mikrobiologia powietrza

Powietrze atmosferyczne nie stanowi środowiska, w którym występują korzystne warunki do rozwoju mikroorganizmów. Spowodowane to jest brakiem substancji odżywczych oraz niedoborem wody. Drobnoustroje mogą przez pewien czas utrzymywać się w powietrzu, lecz nigdy nie będą w stanie rozmnażać się ani spełniać podstawowych funkcji życiowych.

Przede wszystkim w powietrzu działają trzy podstawowe czynniki ograniczające występowanie mikroorganizmów:

- brak wystarczającej ilości składników pokarmowych,
- częsty deficyt wody,
- promieniowanie słoneczne [4].

Pierwszy z czynników uniemożliwia rozwój każdej komórki. Drobnoustroje w powietrzu nie mają się czym odżywiać, przez co zostaje zahamowany ich rozwój i po pewnym czasie giną.

Bez wody niemożliwe są jakiejkolwiek procesy życiowe a drobnoustroje w powietrzu są ciągle narażone na wyschnięcie. Niektóre bakterie są szczególnie wrażliwe na deficyt wody i wysuszenie działa na nie zabójczo. Wiele mikroorganizmów znosi jednak dobrze deficyt

wody i choć nie mogą wtedy normalnie funkcjonować, to w stanie wysuszenia przeżywają miesiące, a nawet lata (przetrwalniki łaseczek, zarodniki grzybów).

Promieniowanie słoneczne również działa szkodliwie na drobnoustroje zawieszone w powietrzu, ponieważ powoduje powstawanie mutacji i przyczynia się do wysychania komórek (w wodzie i glebie światło jest zwykle słabe lub nie ma go wcale).

Ogół mikroorganizmów znajdujących się w powietrzu pochodzi z innych środowisk, takich jak gleba, woda, a także z organizmów ludzi i zwierząt. Można stwierdzić, że wszystkie drobnoustroje występujące w powietrzu mają charakter allochtoniczny.

Komórki drobnoustrojów, a także cząstki wirusowe, utrzymują się w powietrzu w formie aerozolu lub w postaci zaadsorbowanej na cząsteczkach kurzu pochodzenia mineralnego, roślinnego, bądź zwierzęcego [1,4].

Aerozole biologiczne

Aerozolem biologicznym można nazwać drobne kropelki płynu lub drobne cząsteczki materii stałej, które zawierają zarodniki grzybów, wirusy, bakterie, oddzielne mikroorganizmy, czy pyłki roślin i inne, które znajdują się w stanie dyspersyjnym w powietrzu.

Aerozole, które powstają w sposób naturalny nazywa się fizjologicznymi lub naturalnymi. W ich skład mogą wchodzić różne gatunki i rodzaje organizmów. Drobne organizmy zwierzęce, jajeczka, przetrwalniki pasożytów nazywa się aerozooplanktonem, a organizmy roślinne i ich cząsteczki występujące w powietrzu nazywa się aerofitoplanktonem.

Aerozole, które wytworzono w komorach doświadczalnych, pomieszczeniach zamkniętych lub na wolnym powietrzu, ale dla celów eksperymentalnych nazywa się aerozolami sztucznymi [6].

Aerozole biologiczne można również podzielić ze względu na skład jakościowy i znaczenie dla ludzi i zwierząt. Wyróżnia się aerozole saprofityczne i zakaźne oraz mieszane, czyli składające się z dwóch wymienionych. Bioaerozole saprofityczne wpływają na pogorszenie stanu higienicznego powietrza, np. powstawanie alergii u ludzi, psucie się produktów spożywczych i leczniczych oraz innych surowców. Bioaerozole zakaźne wywołują wiele niebezpiecznych chorób roślin, zwierząt i ludzi, takich jak: gruźlica płuc, błonica, grypa, katar, krztusiec, odra, ospa wietrzna, różyczka, płonica, grzybice oraz alergię.

Aerozole naturalne powstają zarówno w powietrzu atmosferycznym jak i w pomieszczeniach zamkniętych niezależnie od woli człowieka. Do powietrza przedostaje się ogromna ilość różnych bakterii, w tym także chorobotwórczych poprzez kaszel, kichanie, śmiech, silny wydech czy nawet głośną rozmowę.

Wielkość cząstek naturalnych aerozoli biologicznych w powietrzu jest bardzo zróżnicowana. Ich średnica mieści się w zakresie od 0,01 μm do 100 μm , zaś najczęściej osiąga średnicę 1-40 μm . Wielkość cząstek bioaerozolu zależy głównie od gatunku drobnoustroju i zanieczyszczeń pyłowych [1].

Ze względu na wielkość cząstek bioaerozole można podzielić na kilka faz:

- faza gruboziarnista, średnica kropeł $>100 \mu\text{m}$,
- faza drobnoziarnista, średnica kropeł 50-100 μm ,
- faza kropelkowo-jądrowa, cząsteczki 1-50 μm ,
- faza pyłu bakteryjnego, pojedyncze komórki 0,2-10 μm .

Faza gruboziarnista składa się głównie z komórek bakterii i grzybów połączonych ze stałymi cząsteczkami – kurzu, pyłków roślinnych oraz kropelkami wody. Najbardziej nietrwałe są aerozole należące do tej fazy, gdyż tworzą je cząstki łatwo rozpadające się na mniejsze, z których w końcowym efekcie powstaje pył bakteryjny. Fazę drobnoziarnistą tworzą głównie wirusy, endospory bakteryjne oraz fragmenty komórek połączone z parą wodną. Cząstki tworzące tą fazę opadają bardzo powoli i mogą przez długi czas utrzymywać się w powietrzu w stanie zawieszonym i rozprzestrzeniać się na dalekie odległości. Faza kropelkowo-jądrowa należy do najbardziej trwałego układu koloidalnego. Składa się głównie z komórek wegetatywnych drobnoustrojów i kropelek wody. Faza ta może łatwo rozprzestrzeniać się w powietrzu na znaczne odległości, więc ma szczególne znaczenie w epidemiologii wielu chorób zakaźnych. Ostatnią fazę tworzą małe cząsteczki pyłów i bioaerozoli, które mogą przenikać do oskrzeli i płuc. Faza ta obejmuje nie tylko mikroorganizmy, ale także pyły nieorganiczne, dym i aerozol unoszony w powietrzu [4,6].

Aerozole biologiczne rozprzestrzeniają się w środowisku różnymi sposobami:

- poprzez kaszel, kichanie, mówienie, czyli tzw. drogę inhalacyjną i w ten sposób rozprzestrzenia się głównie mikroflora patogenna człowieka,
- za pomocą prądów konwekcyjnych powietrza, które przenoszą cząstki aerozolu, ta droga jest charakterystyczna dla mikroorganizmów powietrza atmosferycznego oraz pomieszczeń, w których panuje wymuszony ruch powietrza,
- poprzez system wentylacyjno-klimatyzacyjny pomieszczeń, a przykładem może być rozprzestrzenianie się bakterii patogennych z gatunku *Legionella pneumophila* w wilgotnych urządzeniach klimatyzacyjnych.

Czas utrzymywania się bioaerozoli w powietrzu zależy od wielu różnych czynników, takich jak:

- wielkość i skład cząstek aerozolu,
- wilgotność powietrza i stopień jego zapylenia,
- temperatura powietrza,
- prędkość ruchu powietrza,
- rodzaj drobnoustroju i jego podatność na wysychanie.

Jeśli chodzi o ten ostatni czynnik to np. bakterie wytwarzające otoczki, czy też drobnoustroje przetrwalnikujące są znacznie bardziej niewrażliwe na wysychanie niż formy bezotoczkowe i formy nieprzetrwalnikujące.

Ogólna liczba drobnoustrojów w powietrzu waha się w bardzo szerokich granicach, od kilku lub kilkunastu komórek w 1 m³ powietrza nad pełnym morzem, oceanem, czy ośnieżonymi szczytami gór, do kilkuset tysięcy komórek w 1 m³ powietrza w zatłoczonych pomieszczeniach zamkniętych. [1,4,6].

Główne źródła emisji bioaerozolu

Można wyróżnić dwa podstawowe źródła bioaerozoli:

- naturalne,
- bytowe (związane z działalnością człowieka).

Do źródeł naturalnych zalicza się glebę i wodę, z których mikroorganizmy są podnoszone przez ruchy powietrza. Do najważniejszych źródeł bioaerozoli bytowych zalicza się:

- rolnictwo i przemysł rolno-spożywczy,
- gospodarkę odpadami,
- oczyszczanie ścieków.

Emisje bioaerozoli ze źródeł bytowych są niebezpieczne z wielu powodów. Często powodują spore zwiększenie ilości mikroorganizmów w powietrzu, przekraczając naturalne tło. Mogą również rozprzestrzeniać drobnoustroje chorobotwórcze bardzo groźne dla roślin, zwierząt i ludzi.

Rolnictwo i przemysł rolno-spożywczy są najpoważniejszymi źródłami bioaerozoli pod względem wielkości emisji. Jest to wynikiem intensyfikacji metod produkcji rolnej. Aerozol powstaje w wyniku wszelkich prac rolniczych, takich jak: zbiory plonów, transport, przeróbka surowców roślinnych i zwierzęcych oraz w pomieszczeniach hodowlanych. Ogromne ilości mikroorganizmów, produktów ich rozkładu i pyłu organicznego wywołują

wiele zagrożeń dla zdrowia człowieka. Ekspozycja na taki aerozol często powoduje przewlekłe choroby układu oddechowego [4].

Wielkość emisji bioaerozoli w oczyszczalniach ścieków zależy od składu ścieków, metody oczyszczania, przepustowości, rodzaju urządzeń. Bioaerozol może tworzyć się przy wylewaniu ścieków, ich mieszaniu, napowietrzaniu i rozpryskiwaniu. Za najbardziej specyficzne dla bioaerozoli ściekowych uważa się bakterie jelitowe i wirusy jelitowe, ponieważ zazwyczaj nie spotyka się ich w powietrzu po stronie nawietrznej oczyszczalni. Z tego powodu są one uważane za mikroorganizmy wskaźnikowe, pomocne podczas wyznaczania strefy oddziaływania oczyszczalni na środowisko [4].

Głównym źródłem emisji bioaerozoli w gospodarce odpadami jest składowanie odpadów i ich kompostowanie. W powietrzu wokół składowisk odpadów bytują głównie bakterie i grzyby saprofityczne pochodzenia glebowego i wodnego, z których część ma charakter patogenów oportunistycznych. Oznacza to, iż mogą one wywoływać poważne i niebezpieczne choroby. Na terenie tych obiektów, zwłaszcza nieprawidłowo eksploatowanych, stwierdza się skażenie biologiczne i mykologiczne sięgające nawet rzędu 10^7 JTK/m³ powietrza. Taki stan jest wielkim zagrożeniem dla zdrowia każdego człowieka, a zwłaszcza dla ludzi na stanowiskach pracy. Zasięg oddziaływania takich obiektów na stopień skażenia powietrza atmosferycznego jest różny i może sięgać od kilkuset metrów do nawet 1 km [4].

Wśród bakterii dominujących należy wyróżnić takie rodzaje jak: *Bacillus*, *Pseudomonas* i *Enterobacter*. Na składowiskach odpadów panują także sprzyjające warunki dla rozwoju grzybów. Wśród gatunków ciepłolubnych spotyka się często grzyby pleśniowe i drożdżopodobne, które mogą wywoływać alergie i inne niebezpieczne choroby. Kompostownie również emitują wiele drobnoustrojów, przede wszystkim bakterii. Szczególnie duże zanieczyszczenie powietrza powstaje przy sortowaniu odpadów, gdzie zagęszczenie bakterii jest bardzo duże [4].

Skład mikroflory powietrza

Drobnoustroje nie rozwijają się w powietrzu, ale niektóre pojawiają się znacznie częściej w powietrzu niż inne.

W atmosferze najdłużej mogą przebywać te formy, które ze względu na swoją budowę lub skład chemiczny są odporne na wysychanie i działanie promieniowania słonecznego. Można je podzielić na następujące grupy:

- formy przetrwalne bakterii,
- formy wegetatywne bakterii wytwarzające barwniki karotenoidowe lub

specjalne warstwy ochronne (otoczki, specjalna budowa ściany komórkowej),

- zarodniki grzybów,
- wirusy mające otoczkę [1].

Oczywiście, oprócz wyżej wymienionych form, w powietrzu występują także bardziej wrażliwe komórki i wirusy, ale ich żywotność jest dużo mniejsza. Uważa się, że wśród form wegetatywnych, bakterie Gram-dodatnie wykazują większą odporność niż Gram-ujemne (zwłaszcza na wysuszenie), ze względu na grubszą ścianę komórkową. Poza tym, wirusy są zwykle bardziej odporne niż bakterie.

Liczba drobnoustrojów w powietrzu atmosferycznym waha się na poziomie od kilku do 10^7 jtk/m³, w zależności od pory roku, miejsca, wysokości terenu, temperatury i innych czynników. Do powietrza drobnoustroje przedostają się z gleby, wód stojących i płynących, wydaliny ludzi i zwierząt. W mniejszych ilościach występują bakterie i wirusy patogenne pochodzące z dróg oddechowych ludzi i zwierząt.

Większość drobnoustrojów pojawiających się w powietrzu to pleśnie (ponad 90%). Są to pleśnie reprezentujące klasę workowców i grzybów niedoskonałych. Najczęściej występują w powietrzu w formie zarodników lub innych formach przetrwalnikowych. Można wyróżnić pleśnie z rodzaju: *Penicillium* (pędzlaki), *Aspergillus* (kropidlaki), *Mucor*, *Cladosporium*, *Alternaria*, *Rhizopus* oraz drożdże, czyli workowce pierwotne, należące do takich rodzajów jak: *Rhodotorula*, *Saccharomyces*, *Torulopsis*.

Drożdże są najczęściej reprezentowane przez rodzaje *Candida*, *Torulopsis*, *Rhodotorula*, *Saccharomyces*, lecz stanowią tylko 5% ogólnej liczby mikroorganizmów obecnych w powietrzu.

Bakterie występują rzadziej w powietrzu. Stanowią zwykle mniej niż 10% wszystkich drobnoustrojów. Większość bakterii znajdujących się w powietrzu należy do grupy promieniowców. Inne bakterie występujące w środowisku powietrznym, stanowiące mniej niż 1% mikroflory powietrza, to: przetrwalnikujące laseczki tlenowe z rodzaju *Bacillus*, ziarniaki Gram-dodatnie z rodzajów *Micrococcus* i *Staphylococcus*, maczugowce z rodzaju *Corynebacterium* i Gram-ujemne pałeczki z rodzaju *Alcaligenes* [1].

Przed wszystkim bakterie występujące w powietrzu należą do grupy bezwzględnych tlenowców lub względnych beztlenowców. Na ogół są to bakterie saprofityczne, przetrwalnikujące oraz bakterie odporne na wysychanie, czyli te które mają zdolność wytwarzania otoczek. Pierwotniaki, sinice oraz glony przeważnie nie występują w środowisku powietrznym, gdyż drobnoustroje te potrzebują znacznych ilości wody. Jeśli są obecne w powietrzu, to tylko w małej odległości od ziemi, czy powierzchni wody.

Cząstki wirusowe występują w powietrzu dość licznie, ale ich wyznaczenie jest bardziej skomplikowane [1,4].

Drobnoustroje chorobotwórcze występujące w powietrzu

Prawidłowy rozwój ludzi, roślin i zwierząt w dużym stopniu zależy od warunków klimatycznych, zjawisk meteorologicznych oraz czystości środowiska. Niekorzystny wpływ klimatu oraz zanieczyszczenia biologiczne powietrza mogą wywołać liczne choroby, dolegliwości u ludzi, zwierząt i roślin. Zanieczyszczenia te, to występujące w powietrzu bakterie, wirusy, zarodniki grzybów, pyłki roślin i inne aerozole biologiczne.

Część organizmów bytujących w powietrzu stanowią drobnoustroje chorobotwórcze. Powodują one liczne zakażenia aerogenne, czyli zakażenia przenoszące się drogą powietrzną. Głównym źródłem zakażenia ludzi i zanieczyszczenia środowiska jest sam człowiek oraz rzadziej zwierzęta i rośliny. Ze względu na zagrożenie zdrowia ludzi bardzo niebezpieczna jest obecność w powietrzu mikroorganizmów zarówno żywych, jak i martwych. Zagrożenia związane z obecnością drobnoustrojów w powietrzu to: choroby zakaźne (bakteryjne, wirusowe, grzybowe i pierwotniacze), choroby alergiczne i zatrucia (np. endotoksyny, mikotoksyny) [4].

Spośród zakażeń bakteryjnych, które rozprzestrzeniają się przez powietrze, można wymienić takie, jak:

- gruźlica płuc, którą wywołują prątki z gatunku *Mycobacterium tuberculosis*,
- błonica (inaczej dyfteryt), którą wywołują maczugowce z gatunku *Corynebacterium diphtheriae*,
- płonica (inaczej szkarlatyna), wywoływana przez paciorkowce ropotwórcze, czyli *Streptococcus pyogenes*,
- krztusiec (inaczej koklusz), który wywoływany jest przez bakterie z gatunku *Bordetella pertussis* [1].

Do zakażeń bakteryjnych o podłożu aerogennym trzeba zaliczyć również bardzo częste nieżyty nosa i gardła, potocznie zwane anginą oraz liczne zapalenia oskrzeli i płuc.

Do grupy chorób wirusowych, które przenoszone są przez powietrze, należy zaliczyć przede wszystkim: grypę, odrę, ospę wietrzną, świnkę, półpasiec, różyczkę, oraz takie choroby jak: wirusowe zapalenie płuc, zapalenie gardła i krtani oraz inne choroby przeziębieniowe.

Bytujące w powietrzu grzyby i ich zarodniki mogą powodować liczne choroby alergiczne, między innymi astmę. Mogą być przyczyną wielu chorób płuc, na przykład kropidlakowej grzybicy płuc, wywoływanej przez szczepy z rodzaju *Aspergillus* lub też geotrychozy płuc, wywoływanej przez pleśnie z rodzaju *Geotrichum*.

Wiele drobnoustrojów występujących w powietrzu jest alergenami. Czynnikiem uczulającymi są też pyłki roślin wiatropylnych, pajęczaki (roztocza) oraz pył pochodzenia biologicznego (sierść, cząstki piór). Mikroorganizmy różnią się siłą działania alergizującego. Najsilniejszymi alergenami są grzyby pleśniowe, pałeczki Gram-ujemne oraz termofilne promieniowce.

Zatrucia powodowane są też przez toksyny, które produkują niektóre drobnoustroje. Wyróżnia się endotoksyny i mikotoksyny. Endotoksyny są składnikami ściany komórkowej bakterii Gram-ujemnych. Wywołują one działanie toksyczne i alergiczne na organizmy ssaków. Powodują ostre odczyny zapalne w płucach, wysoką gorączkę i bóle głowy. Mikotoksyny są produkowane przez różnorodne grzyby pleśniowe m.in. przez kropidlaka żółtego (*Aspergillus flavus*). Wykazują silne działanie toksyczne, kancerogenne i mutagenne. Najczęściej są przyczyną zatruc pokarmowych.

Zagrożenia związane z bioaerozolem chorobotwórczym nie dotyczą tylko chorób człowieka. Występują także choroby zakaźne atakujące rośliny, czy zwierzęta. Przykładem mogą być:

- pryszczycza – zaraźliwa choroba wirusowa zwierząt parzystokopytnych,
- rdza żdźbłowa – choroba zbóż wywoływana przez grzyba podstawkowego *Puccinia graminis* [1,4,6].

1.3. Charakterystyka badanych grup mikroorganizmów

Bakterie mezofilne rozwijają się w umiarkowanych temperaturach. Optymalna temperatura ich wzrostu waha się w granicach od 20 do 40°C i jest zależna od gatunku bakterii. Minimalna temperatura ich wzrostu jest różna i waha się od 10 do 25°C, zaś maksymalna nie przekracza 40 - 45°C. Mezofilami jest większość bakterii chorobotwórczych dla człowieka i zwierząt stałocieplnych, dla których optymalną do rozwoju jest temperatura ludzkiego ciała, czyli około 37°C.

Do grupy bakterii mezofilnych zalicza się większość saprofitów oraz bakterie pasożytnicze dla zwierząt. Mezofile żyjące w środowisku glebowym lub wodnym często

posiadają wysoką tolerancję temperaturową, np. *Achromobacter delmare* ma temperatury kardynalne -8, 26, 37°C [7].

Bakterie psychrofilne to bakterie typowo zimnolubne. Bakterie te żyją i rozwijają się w zimnych źródłach, głębokich jeziorach, w morzach i przechłodzonych glebach. Optymalna temperatura ich wzrostu nie przekracza 20°C. Minimalna temperatura w jakiej bytują jest zbliżona do temperatury zamarzania. Można wyróżnić dwa typy bakterii psychrofilnych:

- bezwzględne psychrofile,
- względne psychrofile.

Bezwzględne psychrofile to bakterie żyjące w niskich temperaturach. Temperatura maksymalna ich wzrostu nie przekracza 20°C. Przykładem bezwzględnych psychrofilów są bakterie z gatunku *Vibrio psychroerytreus*, dla których temperatury minimalna, optymalna i maksymalna, wynoszą odpowiednio 1, 15, 19°C.

Względne psychrofile potrafią rozwijać się w temperaturach wyższych od 20°C. Są przystosowane do rozwoju w zmiennych warunkach środowiska. Do względnych psychrofilów należą bakterie z gatunku *Clostridium ventrelli*, dla których temperatury kardynalne wynoszą 1, 17, 25°C, czy też *Pseudomonas polygoni* – 7, 18, 35°C [7].

Grzyby są organizmami eukariotycznymi, czyli ich komórki zawierają jądro osłonięte otoczką jądrową, mitochondria i inne organelle. Grzyby są organizmami heterotroficznymi: nie potrafią produkować materii organicznej z dwutlenku węgla, więc korzystają ze związków węgla wyprodukowanych przez inne organizmy.

Grzyby najlepiej rozwijają się w siedliskach wilgotnych, ale obecne są wszędzie, gdzie znajduje się materia organiczna. Do wzrostu potrzebują wody, którą czerpią z powietrza, bądź podłoża.

Większość grzybów to mezofile, rosnące w temperaturach od 5 do 40°C. Występują wśród nich też psychrofile, rosnące w temperaturach poniżej 5°C. Niektóre są termotolerancyjne lub termofilne i rosną w temperaturach powyżej 50°C.

Optymalny odczyn pH dla wzrostu grzybów mieści się w granicach 5-6 pH, lecz niektóre gatunki mogą rosnąć i tolerować wartości w zakresie 2-9 pH. Liczne gatunki znoszą także szeroki zakres temperatur, przez co są zdolne do zaatakowania nawet żywności zamrożonej [8].

Grzybami mikroskopowymi nazywa się grzyby, których cechy morfologiczne można zbadać za pomocą mikroskopu. Do tej grupy zalicza się:

- pleśnie (grzyby strzępkowe),

- drożdże,
- grzyby drożdżoidalne.

Pleśnie to grzyby, których podstawową częścią plechy jest strzępka. Zarodniki, bądź fragmenty strzępek są najczęstszą formą pleśni występujących w powietrzu. Cechą charakterystyczną pleśni jest ich zdolność do degradacji materii organicznej i tym samym uczestnictwo w obiegu pierwiastków w przyrodzie. Najliczniejszą grupę stanowią pleśnie należące do typów *Deuteromycetes* i *Zygomycetes*. Pleśnie mogą rosnąć w wysokich temperaturach – od 0°C do 60°C, w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych. Żyją w przedziale pH od 2 do 8,5, ale preferują bardziej środowiska kwaśne.

Drożdże to jednokomórkowe grzyby głównie z rodziny *Saccharomycetaceae*. Komórki drożdży mają przeważnie kształt kulisty, owalny lub wydłużony. Drożdże rozmnażają się poprzez podział lub pączkowanie, tworząc nowe osobniki, które oddzielają się od komórki rodzicielskiej. Drożdże są w zasadzie tlenowcami, chociaż mogą wzrastać w warunkach beztlenowych prowadząc wtedy proces fermentacji etanolowej. Mogą wytwarzać zarodniki jako formy przetrwalnikowe przy niekorzystnych dla rozwoju warunkach. Drożdże dość krótko występują w powietrzu bo ulegają szybkiej sedimentacji. Ma na to wpływ ich masa i wielkość swych wegetatywnych komórek [8,9].

Grzyby drożdżoidalne to grzyby nazywane jako drożdżopodobne, drożdżowate i drożdżaki. Do tej grupy zalicza się grzyby pączkujące, które nie rozmnażają się płciowo. Wszystkie więc należą do typu *Fungi imperfecti*. Grzyby te zdolne są do obfitego pączkowania w wyniku zwiększenia liczby samodzielnych jednostek wegetatywnych. W środowisku powietrznym występują najczęściej jako pączkujące komórki, które zdolne są do podjęcia funkcji wegetatywnego rozwoju grzyba [9].

Zarodniki grzybów mogą być przenoszone drogą powietrzną na spore odległości. Ich obecność w powietrzu może negatywnie wpływać na zdrowie ludzi, gdyż powodują one wiele chorób, np. alergiczny nieżyt nosa (katar sienny), czy astmę.

Bakterie Gram-ujemne to bakterie barwiące się na czerwono w barwieniu metodą Grama. W budowie komórki bakterii Gram-ujemnych, w przeciwieństwie do Gram-dodatnich, wyróżnia się zewnętrzną błonę komórkową. Ściana komórkowa bakterii Gram-ujemnych jest cieńsza, zawiera mniej warstw peptydoglikanu (mureiny).

Barwienie Grama polega na potraktowaniu rozmazu bakterii fioletem krystalicznym. Następnie rozmaz jest zalewany roztworem jodu w jodku potasu (płyn Lugola), a potem splukiwany etanolem i traktowany odpowiednim barwnikiem, np. fuksyną. W wyniku barwienia komórki bakteryjne zabarwiają się na fioletowo (Gram-dodatnie), albo na czerwono

(Gram-ujemne). Mechanizm tego barwienia ma związek z budową osłon bakteryjnych, a dokładniej z budową ściany komórkowej.

W ścianie komórkowej bakterii Gram-ujemnych występują wyraźne warstwy. Warstwa wewnętrzna, która jest najbliższa błonie cytoplazmatycznej, zawiera peptydoglikan, który stanowi od 1 do 10 % suchej masy komórki. Zewnętrzna warstwa ściany, nazywana błoną zewnętrzną, która zawiera białka, jest dwuwarstwowa, lipidowa i przypomina błonę cytoplazmatyczną. Fosfolipidy tworzą jedynie wewnętrzną warstwę błony, zaś jej warstwę zewnętrzną wypełniają makrocząsteczki zwane lipopolisacharydami (LPS). Błona zewnętrzna jest tzw. barierą przepuszczalności. Połączona jest z peptydoglikanem poprzez lipoproteiny Brauna. Około połowy masy błony zewnętrznej stanowią białka [10].

1.4. Opis metody zderzeniowej

Metoda zderzeniowa mikrobiologicznego badania powietrza polega na zderzeniu zasysanego powietrza zawierającego mikroorganizmy z podłożem stałym.

Ze względu na różny charakter działania przyrządów i odmienny sposób przepuszczania powietrza przez przyrząd, wyróżnia się dwie podstawowe ich odmiany:

- metody wirowania powietrza wciąganego w przyrząd,
- metody zderzeniowe strumienia zasysanego powietrza z podłożem stałym na płytkach Petriego.

Zasada metody wirowania polega na przepuszczaniu powietrza przez wirujący z dużą szybkością cylinder. Powietrze wewnątrz cylindra uzyskuje ruch obrotowy, poprzez działanie siły tarcia. Dzięki sile odśrodkowej zawieszony w powietrzu pył i mikroorganizmy osadzają się na ściankach cylindra pokrytych pożywką. Cylinder umieszcza się w termostacie w odpowiedniej temperaturze w celu inkubacji. Następnie liczy się wyrosłe kolonie zwykłym sposobem.

Druga metoda polega na szybkim przepuszczeniu powietrza atmosferycznego, które uderzając o powierzchnię płytki z podłożem stałym, powoduje osadzenie się na nim mikroorganizmów. Dla tej metody skonstruowano wiele przyrządów, za pomocą których można zbadać stan sanitarny powietrza. Najczęściej wykorzystuje się aparaty szczelinowe. Ich działanie polega na zassaniu danej ilości powietrza. Wewnątrz aparatu znajduje się otwarta płytka Petriego z pożywką stałą. Strumień powietrza równomiernie obsiewa pożywkę znajdującymi się w nim mikroorganizmami. Płytki Petriego wstawia się do termostatu w celu

inkubacji. Po upływie danego czasu liczy się wyrosłe kolonie i podaje liczbę bakterii w 1 m³ powietrza.

Cechą pozytywną tych metod jest łatwość i szybkość poboru prób powietrza oraz możliwość przeprowadzenia wielu badań w ciągu jednego dnia. Wyrosłe kolonie liczy się bardzo łatwo, gdyż płytki z pożywką są obsiewane dość równomiernie. Wadą tej metody jest możliwość zarastania pożywek w przypadku silnego zanieczyszczenia powietrza. Również może dojść do spadku żywotności drobnoustrojów spowodowanym stresem środowiskowym w wyniku nagłego uderzenia mikroorganizmu o pożywkę. Na zarastanie pożywki może mieć również wpływ nieodpowiednio przygotowane podłoże [5].

2. Teren i metodyka badań

Badania stanu sanitarnego powietrza przeprowadzono w kilku miejscach Białegostoku i w jego okolicy. Stanowiska badawcze ustalono w miejscach różniących się od siebie charakterem użytkowania.

Pierwsze miejsce badań to Rynek Kościuszki (rys. 1). Jest to ściśle centrum, które jest wizytówką miasta Białegostoku. Rynek Kościuszki jest wyłączony z ruchu kołowego, z wyjątkiem przecinającej go ulicy H. Sienkiewicza. Znajduje się tam wiele lokali gastronomicznych, dyskotek, sklepów, które przyciągają białostoczan oraz turystów. Jest to miejsce bardzo znane i dość licznie uczęszczane.

Drugie miejsce badawcze to park miejski Planty (rys. 2). Park Planty to duża przestrzeń zieleni miejskiej, będąca miejscem wypoczynku nie tylko białostoczan. Park znajduje się w centrum miasta i jest dość często odwiedzany miejscem.

Trzecie stanowisko badawcze zlokalizowano na plaży miejskiej w Dojlidach (rys. 3). Kąpielisko to położone jest w granicach administracyjnych Białegostoku, nad Zalewem Dojlidzkim. W sezonie letnim jest to miejsce aktywnego wypoczynku, które przyciąga wielu białostoczan oraz turystów.

Czwarte miejsce badań to Zakład Utylizacji Odpadów Komunalnych w Hryniewiczach koło Białegostoku (rys. 4). Podstawową usługą świadczoną przez Zakład Utylizacji Odpadów Komunalnych w Hryniewiczach względem miasta Białegostoku jest przyjmowanie do zagospodarowania odpadów komunalnych zmieszanych, komunalno - podobnych oraz przemysłowych innych niż niebezpieczne. ZUOK w Hryniewiczach realizuje zadania własne gminy Białystok w zakresie zagospodarowywania odpadów komunalnych

poprzez: procesy odzysku surowców wtórnych, kompostowanie wysegregowanych odpadów bogatych w bioorganikę i składowanie.



Rysunek 1. Punkt poboru I – Rynek Kościuszki

Źródło: opracowanie własne.



Rysunek 2. Punkt poboru II – park Planty

Źródło: opracowanie własne.



Rysunek 3. Punkt poboru III – plaża miejska w Dojlidach

Źródło: <http://miasta.gazeta.pl/miasto/>



Rysunek 4. Punkt poboru IV – ZUOK w Hryniewiczach

Źródło: opracowanie własne.

Badania powietrza atmosferycznego przeprowadzono metodą zderzeniową przy użyciu próbnika powietrza MAS-100 Eco firmy MERCK. Zasada działania tego przyrządu polega na zderzeniu zasysanego powietrza zawierającego mikroorganizmy z podłożem stałym. Wewnątrz aparatu umieszcza się otwartą płytkę Petriego z pożywką stałą. Strumień powietrza równomiernie obsiewa pożywkę znajdującymi się w nim mikroorganizmami. Szybkie przepuszczenie powietrza atmosferycznego, uderzającego o powierzchnię płytki z podłożem stałym, powoduje osadzenie się na nim mikroorganizmów. Płytki Petriego wstawia się do termostatu w celu inkubacji. Po upływie danego czasu liczy się wyrosłe kolonie i podaje liczbę bakterii w 1 m³ powietrza. Zaletą metody zderzeniowej jest możliwość dokładnego określenia objętości zasysanego powietrza, jak również równomierny wzrost drobnoustrojów na powierzchni płytki i łatwość liczenia wyrosłych kolonii. Bardzo ważna jest szybkość i prostota pobierania prób powietrza.

Analiza mikrobiologiczna obejmowała oznaczenie ogólnej liczby bakterii psychrofilnych i mezofilnych, bakterii Gram-ujemnych oraz grzybów znajdujących się w powietrzu atmosferycznym. Bakterie psychrofilne hodowano na podłożu agarowym, inkubując płytki Petriego przez 48 godzin w temperaturze 20°C. Bakterie mezofilne hodowano na podłożu agarowym, inkubując płytki Petriego przez 24 godzin w temperaturze 37°C. Bakterie Gram-ujemne hodowano na podłożu MacConkeya, inkubując płytki Petriego przez 48 godzin w temperaturze 37°C. Grzyby hodowano na podłożu Sabouraud, inkubując płytki Petriego przez 5-6 dni w 26°C.

Podłoża mikrobiologiczne wykonywano dzień przed zaplanowanym terminem poboru prób. Korzystano wyłącznie ze sterylnego szkła. Płytki Petriego sterylizowano metodą termiczną na sucho w komorze ciepła, w której czynnikiem jałowiącym był strumień gorącego powietrza. Stosowano temperaturę 160°C a czas sterylizacji wynosił 1,5 godziny.

Przygotowanie podłoży mikrobiologicznych polegało na odważaniu odpowiedniej ilości gotowego, sproszkowanego podłoża i zawieszaniu go w 1 000 cm³ wody destylowanej. Całość dobrze mieszano w kolbie. Jałowiono w temperaturze 120°C przez około 20 minut. Następnie podłoża schładzano i rozlewano na płytki Petriego. Po zastygnięciu podłoża płytki suszono w cieplarni w temperaturze 50 °C przez około 20 minut.

Mikrobiologiczne badania powietrza obejmowały cztery serie pomiarowe wykonywane w czterech miejscach badawczych. Analizy wykonywano w laboratorium Zakładu Biologii Sanitarnej i Biotechnologii Politechniki Białostockiej w okresie letnim i jesiennym, w terminie od 2 lipca do 17 października 2013 roku przy zróżnicowanych warunkach meteorologicznych.

3. Wyniki badań i dyskusja

Pierwszą grupą mikroorganizmów poddaną analizie ze względu na ich ogólny charakter są bakterie mezofilne. W tabeli 1 zestawiono liczebność bakterii mezofilnych w poszczególnych stanowiskach badawczych w zależności od dat poboru prób. Wyniki zilustrowano na wykresie na rys. 5.

Tabela 1. Liczba bakterii mezofilnych w poszczególnych stanowiskach badawczych w zależności od dat poboru prób [JTK/m³]

Stanowiska badawcze:	Liczebność bakterii mezofilnych w poszczególnych stanowiskach badawczych w zależności od dat poboru prób [JTK/m ³]			
	2.07.2013	8.07.2013	11.09.2013	17.10.2013
Rynek Kościuszki	1 800	1 400	1 570	590
Park Planty	2 000	1 300	1 355	493
Plaża miejska Dojlidy	4 650	2 000	1 525	x
ZUOK w Hryniewiczach	x	28 800	16 600	1 325

x – badania nie zostały przeprowadzone

Źródło: opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań.

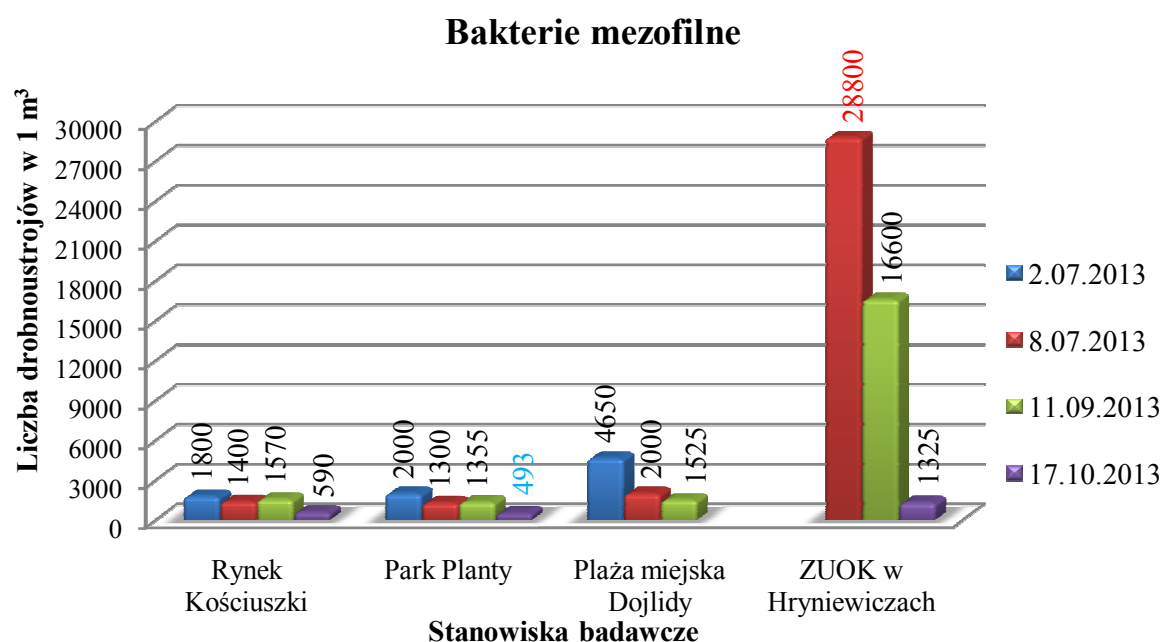
W okresie jesiennym, z najniższą temperaturą powietrza, czyli 10°C, liczebność bakterii mezofilnych była najniższa, wynosiła 493 JTK/m³ i została odnotowana w parku Planty. W okresie letnim, z najwyższą temperaturą powietrza, wynoszącą 30°C, liczebność bakterii mezofilnych była najwyższa. Odnotowano to w ZUOK w Hryniewiczach a wartość ta wyniosła, aż 28 800 JTK/m³. Powietrze w tym miejscu jest silnie zanieczyszczone i powinno podlegać częstym kontrolom, z uwagi na zdrowie pracowników zakładu. Na taki wynik badań mogła wpłynąć wysoka temperatura powietrza (30°C), jak również miejsce poboru prób do badań. Próbę pobrano w miejscu rozładunku odpadów na platformie przyjęć, zlokalizowanej przed halą sortowniczą, gdzie przywiezione odpady komunalne przerzucano za pomocą ładowarki kołowej. Mogło to spowodować duże rozprzestrzenienie się mikroorganizmów w badanym powietrzu.

W tym przypadku można określić zależność między liczebnością bakterii a temperaturą powietrza. Im wyższa temperatura powietrza tym większa liczba bakterii mezofilnych. We wszystkich czterech stanowiskach badawczych jest zauważalny spadek liczebności bakterii odbywający się wraz ze spadkiem temperatury. Niektóre wyniki są jednak odbiegające od tej prawidłowości a na taki stan rzeczy mogły wpłynąć zawirowania

powietrza. Wiejący wiatr może również powodować różnice występujące w rezultatach doświadczeń.

Ogólnie najwięcej bakterii mezofilnych, w przypadku trzech serii badawczych, odnotowano w ZUOK w Hryniewiczach. Składowiska odpadów komunalnych są potencjalnym źródłem zanieczyszczenia mikrobiologicznego powietrza w ich otoczeniu. Wielkość tego zagrożenia jest uzależniona od składu i ilości zgromadzonych odpadów, jak również od sposobu eksploatacji i warunków meteorologicznych. Ze względu na szkodliwe i uciążliwe oddziaływanie składowisk odpadów komunalnych są one zaliczane do inwestycji szczególnie szkodliwych dla środowiska i zdrowia ludzi.

Następnym miejscem, o dużej liczbie bakterii mezofilnych w powietrzu, była plaża miejska Dojlidy. Dnia 2 lipca 2013 roku, w którym temperatura powietrza wynosiła 27°C, odnotowano 4 650 JTK/m³. W tak ciepłym dniu dużo osób spędzało swój wolny czas na plaży. Wysoka temperatura i duża liczba osób mogła wpłynąć na taki wynik badań. W dniu 17 października 2013 roku nie przeprowadzono badań na plaży miejskiej Dojlidy z uwagi na jej zamknięcie. Najmniej bakterii mezofilnych odnotowano na Rynku Kościuszki i w parku Planty.



Rysunek 5. Wahania liczebności bakterii mezofilnych w zależności od daty poboru prób z uwzględnieniem stanowisk badawczych

Źródło: opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań.

Następną grupą bakterii, których liczebność poddano analizie, są bakterie psychrofilne. W tabeli 2 zestawiono liczebność bakterii psychrofilnych w poszczególnych

stanowiskach badawczych w zależności od dat poboru prób. Wyniki zilustrowano na wykresie na rys. 6.

Tabela 2. Liczba bakterii psychrofilnych w poszczególnych stanowiskach badawczych w zależności od dat poboru prób [JTK/m³]

Stanowiska badawcze:	Liczebność bakterii psychrofilnych w poszczególnych stanowiskach badawczych w zależności od dat poboru prób [JTK/m ³]			
	2.07.2013	8.07.2013	11.09.2013	17.10.2013
Rynek Kościuszki	95	30	45	38
Park Planty	70	300	55	68
Plaża miejska Dojlidy	700	900	30	x
ZUOK w Hryniewiczach	x	3 500	4 825	1 100

x – badania nie zostały przeprowadzone

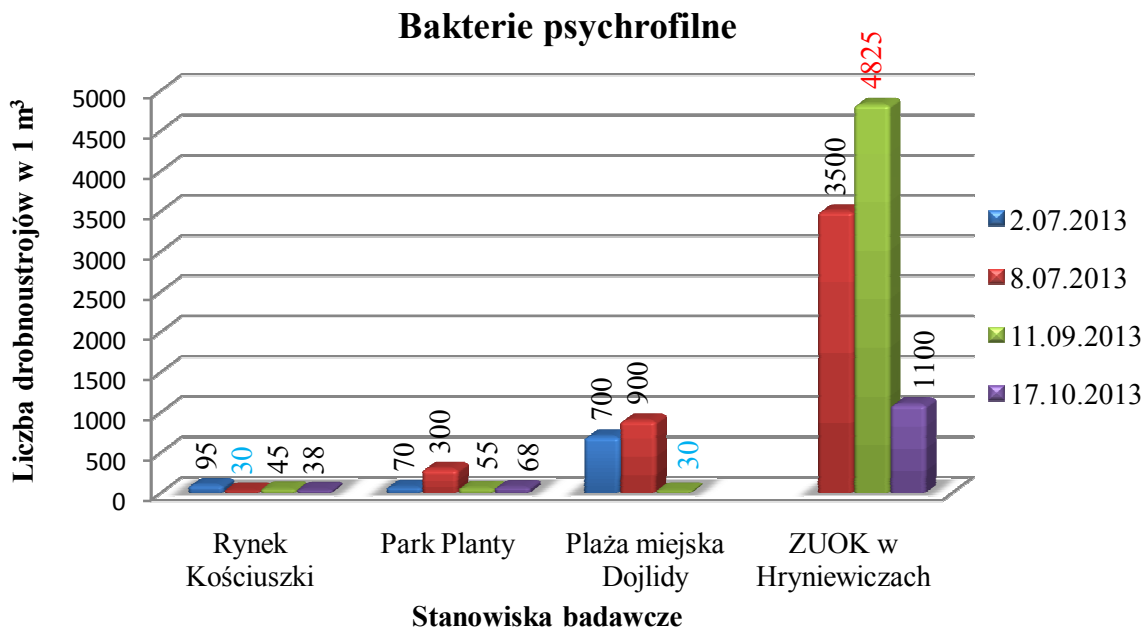
Źródło: opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań.

Ogólna liczba bakterii psychrofilnych mieściła się w przedziale od 30 do 4 825 JTK/m³. Największą ilość bakterii psychrofilnych odnotowano w dniu 11 września 2013 roku w ZUOK w Hryniewiczach - 4 825 JTK/m³. Temperatura powietrza wynosiła wówczas 16°C, czyli była bliższa ich temperaturze optymalnej niż w pozostałych badaniach.

Najmniejszą liczbę bakterii psychrofilnych odnotowano na Rynku Kościuszki (8.07.2013) i na plaży miejskiej (11.09.2013) a wartość ta wyniosła 30 JTK/m³. Wyniki otrzymane z ostatniej serii badań wskazują na stosunkowo niski stopień zanieczyszczenia powietrza w dniu wykonanych pomiarów. Bezpośredni wpływ na uzyskany wynik miała niska temperatura powietrza - 10°C.

Ogólnie najwięcej bakterii psychrofilnych odnotowano w przypadku ZUOK w Hryniewiczach, sporo na plaży miejskiej Dojlidy, zaś najmniej na Rynku Kościuszki i w parku Planty.

W tym przypadku nie można jednoznacznie określić wpływu temperatury na liczebność mikroorganizmów w powietrzu. Wyniki są rozbieżne, choć przeważnie w niższych temperaturach liczba badanych drobnoustrojów jest mniejsza. Na zróżnicowane wyniki badań mógł wpłynąć wiejący wiatr. Świadczy to o olbrzymiej roli ruchów powietrza w rozprzestrzenianiu się aerozoli bakteryjnych. Szczególny wpływ na to zjawisko mają kierunek i prędkość wiatru.



Rysunek 6. Wahania liczebności bakterii psychrofilnych w zależności od daty poboru prób z uwzględnieniem stanowisk badawczych

Źródło: opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań.

Kolejną grupą mikroorganizmów poddanych interpretacji są bakterie Gram-ujemne. W tabeli 3 zestawiono liczebność bakterii Gram-ujemnych w poszczególnych stanowiskach badawczych w zależności od dat poboru prób. Wyniki zilustrowano na wykresie na rys. 7.

Tabela 3. Liczba bakterii Gram-ujemnych w poszczególnych stanowiskach badawczych w zależności od dat poboru prób [JTK/m³]

Stanowiska badawcze:	Liczebność bakterii Gram-ujemnych w poszczególnych stanowiskach badawczych w zależności od dat poboru prób [JTK/m ³]			
	2.07.2013	8.07.2013	11.09.2013	17.10.2013
Rynek Kościuszki	x	0	0	0
Park Planty	x	0	0	0
Plaża miejska Dojlidy	x	10	0	x
ZUOK w Hryniewiczach	x	4 350	50	0

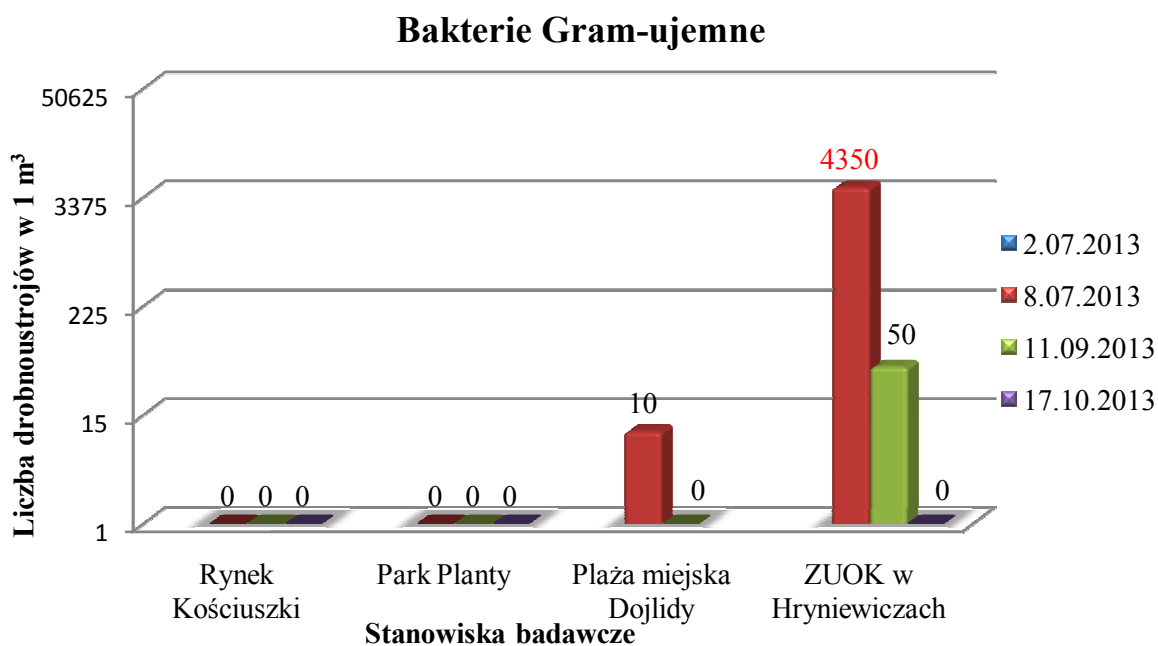
x – badania nie zostały przeprowadzone

Źródło: opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań.

Liczba bakterii Gram-ujemnych mieści się w przedziale od 10 do 4 350 JTK/m³. Tylko trzy razy zaobserwowano ich obecność, zaś w pozostałych seriach ich nie wykryto.

Największą liczbę bakterii Gram-ujemnych odnotowano najcieplejszego dnia (8.07.2013 - 30°C) w ZUOK w Hryniewiczach - 4 350 JTK/m³. W tym samym miejscu, w dniu 11 września 2013, odnotowano 50 JTK/m³. Dodatkowo w dniu 8.07.2013 odnotowano 10 JTK/m³ na plaży miejskiej Dojlidy. W pozostałych przypadkach nie odnotowano obecności bakterii Gram-ujemnych. W dniu 2 lipca 2013 roku badań nie przeprowadzano.

Ilość bakterii Gram-ujemnych w ZUOK w Hryniewiczach może budzić niepokój. W porównaniu z pozostałymi stanowiskami badawczymi, w których nie zaobserwowano ich wcale, albo tylko raz na plaży miejskiej Dojlidy, liczba ta jest wysoka i wskazuje na silne zanieczyszczenie powietrza w tym miejscu. Na uzyskany wynik mogła mieć wpływ wysoka temperatura powietrza wynosząca 30°C oraz miejsce poboru próby (przy platformie przyjęć odpadów komunalnych).



Rysunek 7. Wahania liczebności bakterii Gram-ujemnych w zależności od daty poboru prób z uwzględnieniem stanowisk badawczych

Źródło: opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań.

Ostatnią analizowaną grupą drobnoustrojów są grzyby. W tabeli 4 zestawiono liczebność grzybów w poszczególnych stanowiskach badawczych w zależności od dat poboru prób. Wyniki zilustrowano na wykresie na rys. 8.

Tabela 4. Liczba grzybów w poszczególnych stanowiskach badawczych w zależności od dat poboru prób [JTK/m³]

Stanowiska badawcze:	Ogólna liczba grzybów w poszczególnych stanowiskach badawczych w zależności od dat poboru prób [JTK/m ³]			
	2.07.2013	8.07.2013	11.09.2013	17.10.2013
Rynek Kościuszki	1 600	650	1 415	410
Park Planty	4 000	310	1 590	548
Plaża miejska Dojlidy	1 050	5 550	1 215	x
ZUOK w Hryniewiczach	x	2 550	2 770	1 270

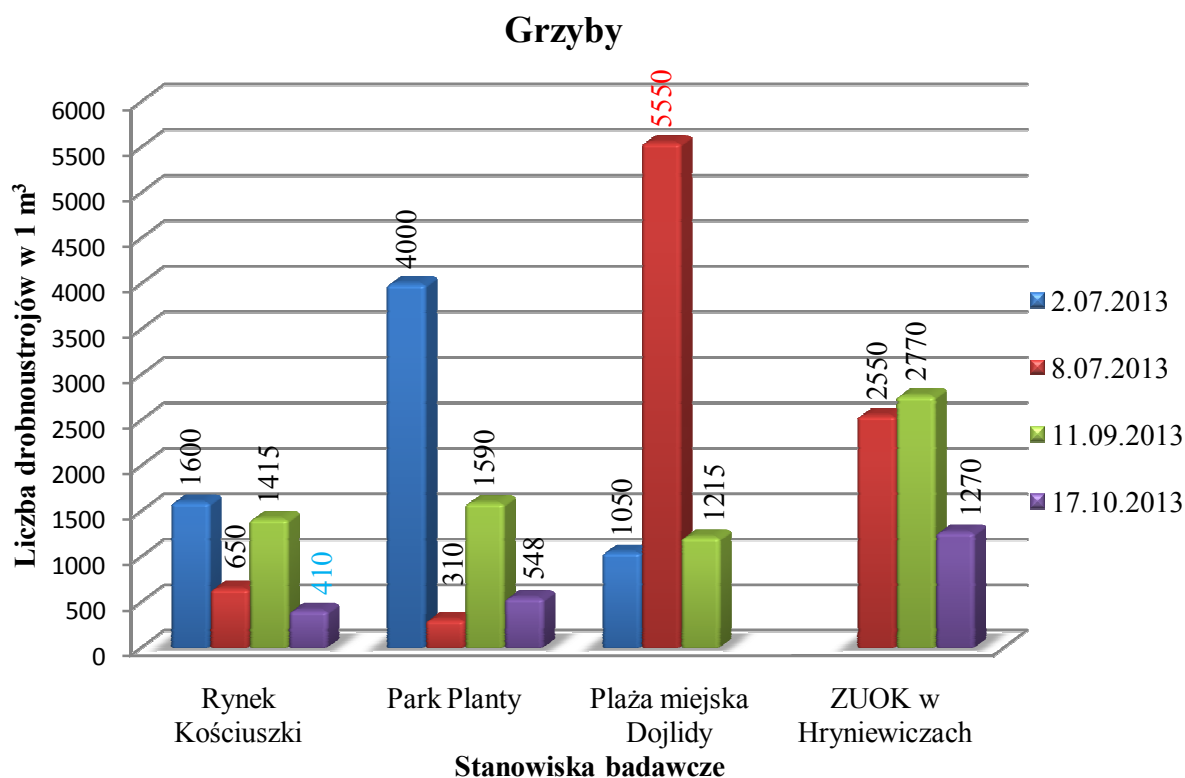
x – badania nie zostały przeprowadzone

Źródło: opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań.

Ogólna liczba grzybów mieściła się w przedziale od 310 do 5 550 JTK/m³. Największą ilość grzybów odnotowano najcieplejszego dnia, czyli 8 lipca 2013 roku na plaży miejskiej Dojlidy, a mianowicie 5 550 JTK/m³. Wysoka temperatura i duża liczba osób przebywających na plaży mogła wpłynąć na taki wynik badań. Najmniejszą liczbę grzybów odnotowano w parku Planty w dniu 8.07.2013 - 310 JTK/m³.

Wyniki otrzymane w ostatniej serii badań wskazują na stosunkowo niski stopień zanieczyszczenia powietrza w dniu wykonywanych pomiarów. Wpływ na uzyskane wyniki miała niska temperatura powietrza wynosząca zaledwie 10 °C.

Liczebność grzybów jest bardzo zróżnicowana. Trudno określić wpływ warunków meteorologicznych na ilość grzybów w powietrzu.



Rysunek 8. Wahania liczebności grzybów w zależności od daty poboru prób z uwzględnieniem stanowisk badawczych

Źródło: opracowanie własne na podstawie przeprowadzonych badań.

W Polsce brak jest norm dotyczących oceny mikrobiologicznego zanieczyszczenia powietrza. W praktyce stosuje się różne metodyki badań i często trudno jest porównać otrzymane wyniki między sobą. Ostatnie wydania norm dotyczących pomiaru i oceny mikrobiologicznej czystości powietrza atmosferycznego pochodzą z 1989 roku: PN-89/Z-04111/02 i PN-89/Z-04111/03, przedstawiono je w tabelach 5 i 6.

Tabela 5. Stopień zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego wg. PN-89/Z-04111/02

Liczba drobnoustrojów w 1 m ³ powietrza			Stopień zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego
Bakterie psychrofilne	Pseudomonas fluorescens	Gronkowce	
<1000	brak	brak	nie zanieczyszczone
1000-3000	<50	<25	średnio zanieczyszczone
>3000	>50	>25	silnie zanieczyszczone

Źródło: opracowanie własne na podstawie: PN-89/Z-04111/02

Tabela 6. Stopień zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego grzybami wg. PN-89/Z-04111/03

Liczba grzybów w 1 m ³ powietrza	Stopień zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego
3000-5000	przeciętnie czyste powietrze
5000-10000	zanieczyszczenie mogące negatywnie oddziaływać na środowisko naturalne człowieka
>10000	zanieczyszczenie zagrażające środowisku naturalnemu człowieka

Źródło: opracowanie własne na podstawie: PN-89/Z-04111/03

Porównując liczbę bakterii psychrofilnych z powyższymi normami można jednoznacznie stwierdzić, że powietrze na Rynku Kościuszki, na Plantach i na plaży miejskiej w Dojlidach nie jest zanieczyszczone. Liczba bakterii psychrofilnych mieści się w przedziale od 30 do 900 JTK/m³. Wyniki otrzymane na terenie Zakładu Utylizacji Odpadów Komunalnych w Hryniewicach wskazują na powietrze średnio zanieczyszczone i silnie zanieczyszczone. Wzrost temperatury powietrza i brak opadów atmosferycznych powoduje wzrost liczby drobnoustrojów w powietrzu. Przede wszystkim, na uzyskany wynik, wpływ miało miejsce poboru próby (przy platformie przyjęć odpadów komunalnych, przerzucanych przez ładowarkę kołową).

Wyniki badań odniesione do norm czystości powietrza, wskazują że powietrze pod względem ilości grzybów jest przeciętnie czyste. W przypadku plaży miejskiej w Dojlidach, gdzie liczba grzybów wyniosła 5 550 JTK/m³, uznano powietrze za zanieczyszczone, mogące negatywnie oddziaływać na środowisko naturalne człowieka.

Podsumowując wszystkie otrzymane wyniki zauważyć można, że spośród badanych miejsc na terenie Zakładu Utylizacji Odpadów Komunalnych w Hryniewicach powietrze jest najbardziej zanieczyszczone pod względem mikrobiologicznym. Porównując wszystkie cztery wybrane miejsca badawcze, to właśnie w Hryniewicach odnotowano największe średnie ilości wybranych grup drobnoustrojów. Powietrze na terenie oraz wokół wysypiska może zawierać znaczne ilości drobnoustrojów chorobotwórczych. Może to powodować różne infekcje, przede wszystkim u osób pracujących na wysypisku, jak również przebywających tymczasowo na terenie i w okolicy, np. pracownicy administracyjni, ochrona, kierowcy ciężarówek, itp. W tym miejscu odnotowano bardzo wysoką liczbę bakterii mezofilnych, aż 28 800 JTK/m³ w najcieplejszym dniu badań: 8.07.2013 - 30°C. Następnym miejscem jest plaża miejska Dojlidy. W tym miejscu odnotowano najwyższą ilość grzybów w powietrzu, aż 5 550 JTK/m³. Jest to miejskie kąpielisko, gdzie większość mieszkańców Białegostoku spędza wolny czas. Rynek Kościuszki i park Planty miały porównywalne ilości

występujących bakterii i grzybów w powietrzu. Ilości badanych grup drobnoustrojów w tym miejscu wynosiły od 0 do 2 000 JTK/m³ i tylko w jednym przypadku ilość grzybów w parku Planty wyniosła 4 000 JTK/m³.

Na liczebność i przemieszczanie się drobnoustrojów w powietrzu mają wpływ warunki meteorologiczne: wilgotność i temperatura powietrza, a w szczególności kierunek i prędkość wiatru. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że największe zanieczyszczenia powietrza odnotowano przy najwyższych temperaturach (seria 2 - 8.07.2013 - 30°C), zaś w niższych liczba drobnoustrojów była mniejsza (seria 4 -17.10.2013 - 10°C). Warunki meteorologiczne mają ogromny wpływ na ilość drobnoustrojów w powietrzu. Im wyższa temperatura i słabszy wiatr tym więcej drobnoustrojów występuje w powietrzu.

Stężenie zanieczyszczeń występujących w powietrzu atmosferycznym są w dużym stopniu zależne od gęstości zaludnienia, stopnia urbanizacji i uprzemysłowienia poszczególnych rejonów miasta. Ponadto są one bardzo zmienne w czasie i przestrzeni w zależności od lokalnych warunków meteorologicznych i topograficznych. Wiadomo, że wzrost temperatury powietrza i brak opadów atmosferycznych może przyczyniać się do wzrostu liczby drobnoustrojów w powietrzu, nawet tych chorobotwórczych. Wrotami zakażenia u ludzi są m.in. drogi oddechowe, jama ustna, przewód pokarmowy i skóra. Do zakażenia może dojść poprzez powietrze zakażone zarazkami przyczepionymi, np. do cząsteczek kurzu. Źródłem zakażenia dla człowieka jest również drugi człowiek.

Wyniki badań powietrza wskazują na konieczność stałego monitorowania stanu sanitarnego powietrza w Białymstoku, ale w szczególności na terenie i w pobliżu Zakładu Utylizacji Odpadów Komunalnych w Hryniewiczach.

4. Wnioski

- 1) Największą liczbę bakterii mezofilnych odnotowano w ZUOK w Hryniewiczach – 28 800 JTK/m³, a najmniejszą w parku Planty – 493 JTK/m³.
- 2) Największą liczbę bakterii psychrofilnych odnotowano w ZUOK w Hryniewiczach – 4 825 JTK/m³, a najmniejszą na Rynku Kościuszki i na plaży miejskiej w Dojlidach – 30 JTK/m³.
- 3) Największą liczbę bakterii Gram-ujemnych odnotowano w ZUOK w Hryniewiczach – 4 350 JTK/m³. Na plaży miejskiej w Dojlidach wykryto 10 JTK/m³, a w pozostałych przypadkach bakterii Gram-ujemnych nie wykryto.

- 4) Największą liczbę grzybów odnotowano na plaży miejskiej w Dojlidach – 5 550 JTK/m³, a najmniejszą na Rynku Kościuszki – 410 JTK/m³.
- 5) Porównując liczbę bakterii psychrofilnych do normy PN-89/Z-04111/02 dotyczącej stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego można stwierdzić, że powietrze na Rynku Kościuszki, w parku Planty i na plaży miejskiej w Dojlidach nie jest zanieczyszczone. Wyniki otrzymane na terenie Zakładu Utylizacji Odpadów Komunalnych w Hryniewiczach wskazują na powietrze średnio zanieczyszczone i silnie zanieczyszczone.
- 6) Porównując liczbę grzybów do normy PN-89/Z-04111/03 dotyczącej stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego grzybami stwierdzić można, że powietrze pod względem ilości grzybów jest przeciętnie czyste. W przypadku plaży miejskiej w Dojlidach, gdzie liczba grzybów wyniosła 5 550 JTK/m³, uznano powietrze za zanieczyszczone, mogące negatywnie oddziaływać na środowisko naturalne człowieka.
- 7) Dominującą mikroflorą powietrza we wszystkich stanowiskach badawczych były bakterie mezofilne, zaś najmniej odnotowano bakterii Gram-ujemnych.
- 8) Największą liczbę badanych grup drobnoustrojów odnotowano w ZUOK w Hryniewiczach. Miejsce to, znacznie wyróżniało się na tle pozostałych punktów poboru. Powietrze w tym miejscu jest silnie zanieczyszczone.
- 9) W przypadku wszystkich badanych stanowisk badawczych zaobserwowano sezonowe zmiany liczebności bakterii i grzybów.
- 10) Znaczny wpływ na ilość występujących drobnoustrojów w powietrzu mają warunki meteorologiczne, a w szczególności temperatura i ruch powietrza. Największe ilości drobnoustrojów odnotowano w najwyższych temperaturach, zaś najmniejsze w najniższych temperaturach.
- 11) Porównując wszystkie wybrane stanowiska badawcze największą liczebnością wybranych grup drobnoustrojów charakteryzował się ZUOK w Hryniewiczach, następnie plaża miejska Dojlidy, zaś najmniejszą Rynek Kościuszki i park Planty.

Literatura:

1. Bobrowski M.M.: Podstawy biologii sanitarnej. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 2002.
2. Kołwzan B., Jadczyk P., Pasternak G., Głuszcak J., Pawlik M., Krawczyńska M., Klein J., Rybak J.: Ocena stanu sanitarnego powietrza w otoczeniu wybranej

- oczyszczalni ścieków. Czasopismo: Ochrona Środowiska, ISSN 1230-6169, vol.34, nr. 2, str. 9-14., Wrocław 2012.
3. Kaźmierczuk M., Kalisz L., Sałbut J.: Mikrobiologiczne zanieczyszczenie powietrza w otoczeniu obiektów gospodarki komunalnej: monografia. Dział Wydawnictwa IOŚ, Warszawa 2004.
 4. Kołwzan B., Adamiak W., Grabas K., Pawełczyk A.: Podstawy mikrobiologii w ochronie środowiska. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005.
 5. Różalski A.: Ćwiczenia z mikrobiologii ogólnej. Wyd. Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź 2004.
 6. Krzysztofik B.: Mikrobiologia powietrza. Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1992.
 7. Kunicki-Goldfinger W.J.H.: Życie bakterii. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2006.
 8. Nicklin J., Graeme-Cook K., Paget T., Killington R.: Mikrobiologia. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2000.
 9. Butarewicz A.: Zdrowie a skażenie środowiskowe i jego minimalizacja. Cz.2. Mikrobiologiczne zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego na terenie oraz wokół wysypisk odpadów komunalnych. Fundacja Życie w zdrowiu, Białystok 1999.
 10. Baj J., Markiewicz Z.: Biologia molekularna bakterii. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2012.

mgr inż. Robert Piotr Cabaj¹, mgr inż. Milena Kosiorek²
 Uniwersytet Warmińsko - Mazurski w Olsztynie,
 Katedra Fitopatologii i Entomologii¹, Katedra Chemii Środowiska²
 ul. Oczapowskiego 2, 10-721 Olsztyn¹, ul. Plac Łódzki 4, 10-727 Olsztyn²
¹r.p.cabaj@gmail.com
²milenakosiorek@onet.pl

Zastosowanie paliw zastępczych w transporcie samochodowym

Słowa klucze: *ogniwa paliwowe, przemysł motoryzacyjny, wodór, metan, etan, źródła odnawialne*

Streszczenie: Benzyna oraz olej napędowy, stanowią obecnie główne źródło energii wykorzystywanej w transporcie. Ciągłe zmniejszanie się światowych zasobów ropy zmusza naukowców do poszukiwania lepszych i tańszych jej substytutów. Związkom takim jak wodór, etanol czy metanol poświęca się obecnie najwięcej uwagi. Wyprodukowanie wodoru wymaga nakładów energii, dlatego też o związku tym, mówi się że jest on wtórnym jej nośnikiem. Gdyby nie zanieczyszczenia oraz wysokie nakłady pieniężne towarzyszące produkcji energii elektrycznej można by było stwierdzić, iż wodór jest najlepszym paliwem pod względem ochrony środowiska. Ponad to przyczyniają się do tego trudności z magazynowaniem, co ogranicza jego zastosowanie w ogniwach paliwowych. Kolejnym interesującym związkiem jaki powstaje w wyniku fermentacji glukozy jest etanol. Do jego produkcji najczęściej wykorzystuje się buraki cukrowe, trzcinę cukrową, zboża oraz biomasę lignocelulozową. Nie mniej ważnym związkiem chemicznym, znajdującym zastosowanie w transporcie jest metanol, oparty na produkcji surowców węglowych. Jego zastosowanie w ogniwach paliwowych w znacznym stopniu ogranicza emisję hałasu w porównaniu do standardowego silnika benzynowego. Dodatkowym atutem są również znacznie niższe koszty związane z eksploatacją samochodu osobowego oraz fakt, iż pojazd ten będzie dodatkowym zapasem prądu elektrycznego. Zapowiedzi rynku samochodowego prognozują znaczny wzrost liczby produkowanych pojazdów. W związku z tym, zainteresowanie alternatywnymi paliwami będzie wciąż aktualne.

1. Wstęp

Wraz z rozwojem uprzemysłowienia doszło do zwiększenia zapotrzebowania na energię. Pod koniec lat osiemdziesiątych w porównaniu do początkowego okresu uprzemysłowienia, który to miał miejsce w drugiej połowie XIX w., zużycie energii na świecie wzrosło o około 40 %. Prognozuje się, że zużycie energii w dalszym ciągu będzie wykazywać się stałą tendencją wzrostową. Jednym z głównych powodów jest trwały wzrost liczby ludności [1].

Fakt ten pociąga również za sobą wiele innowacyjnych rozwiązań technologicznych ukierunkowanych na zróżnicowane potrzeby konsumentów. Zastosowanie wyżej wspomnianych rozwiązań jest możliwe jedynie w krajach wysoko rozwiniętych, których dochody są w stanie pokryć koszty związane z ich produkcją [2]. Zużycie energii do produkcji produktów spożywczo - przemysłowych oraz sięganie po coraz trudniej dostępne

dla człowieka naturalne surowce energetyczne wiąże się z większym nakładem energii na wykonaną przy tym pracę [3].

Równie energochłonne stają się coraz to bardziej restrykcyjne ale z drugiej strony konieczne problemy związane z ochroną środowiska naturalnego. W ostatnim czasie coraz większą uwagę naukowców przyciągają odnawialne źródła energii, których zasoby w dalszym ciągu nie są odpowiednio i w pełni wykorzystane [4]. W głównej mierze jest to spowodowane nieprawidłową dystrybucją energii i związanych z tym utrudnieniami ekonomicznymi [5].

Dodatkowo przyczyniają się do tego trudności w zastąpieniu źródeł nieodnawialnych źródłami odnawialnymi, w dotychczas stosowanych liniach technologicznych, których modernizacja w większości przedsiębiorstw jest nieopłacalna. Idealnym rozwiązaniem tego problemu jest zachowanie podstawowych zasadach zrównoważonego rozwoju. Wiodącym celem tego założenia jest gospodarowanie odnawialnymi źródłami energii w taki sposób, aby nie wyczerpać ich w pełni lecz zachować w jak najlepszym stanie dla przyszłych pokoleń. Dlatego też, należy stosować w odpowiednich ilościach zarówno odnawialne jak i nieodnawialne rodzaje energii by zachować niezależność energetyczną [6].

Jednym z głównych przejawów wzrostu poziomu gospodarczego stał się przemysł motoryzacyjny. Przewiduje się bowiem, iż liczba samochodów w skali świata wzrośnie o około 300 tysięcy samochodów do roku 2015 [7]. Pociągnie to za sobą dostosowanie obecnego rynku motoryzacyjnego do stale rosnących potrzeb przyszłych posiadaczy różnego typu pojazdów pod względem stosowanego rodzaju paliwa [5].

Pomimo wysokich kosztów związanych z wprowadzaniem zamiennych form tradycyjnych paliw, działaniom tym przypisuje się wysoką wartość umożliwiającą uzyskanie niezależności od dostawców z krajów naftowych [9]. Dodatkowym bodźcem do podjęcia tych działań są nieustannie kurczące się zasoby energii nieodnawialnej, która stanowi główne źródło niezbędnych do produkcji paliw węglowodorów. Przemysł motoryzacyjny nie będzie zatem w stanie w większości krajów na świecie rozwijać się bez stałego dostępu do węgla, ropy naftowej oraz gazu ziemnego, co zarazem pociągnie za sobą znaczący wzrost cen ich sprzedaży [10].

Prace skupiające się na usprawnieniu działania silników spalinowych doprowadziły do zmniejszenia uwagi na negatywne oddziaływanie jakie wywierają one na środowisko naturalne. W wyniku tego, coraz więcej działań zaczęto podejmować na opracowywaniu technologii nastawionej nie tylko na osiągnięcie wysokiej sprawności silnika ale również takich, które gwarantują zachowanie wszelkich unormowań prawnych dotyczących zminimalizowania ich negatywnego wpływu na środowisko [9].

Jest to szczególnie ważne dla przedsiębiorstw motoryzacyjnych, prześcigających się w pomysłach projektowych nad wyprodukowaniem taniego i wysoce sprawnego zamiennika silnika spalinowego. Znalezienie takiego rozwiązania mogłoby zapewnić producentowi wysoką pozycję wśród innych liderów na rynku samochodowym. Duży wpływ miałyby na to również przyjęte umowy regulacyjne nastawione na zmianę udziału spalanych paliw zamiennych, które do 2020 muszą wzrosnąć o 10 % [4].

Zwiększenie udziału stosowanych paliw alternatywnych nie tylko pozwoli na zdobycie najwyższej rangi dla producentów samochodowych, ale również zmniejszy eksport paliw z krajów arabskich. Będzie to miało również odzwierciedlenie w zmniejszeniu uciążliwości stosowanych tego typu paliw na środowisko naturalne [5].

Poza powszechnie stosowanymi paliwami alternatywnymi do jakich zalicza się biodiesel i bioetanol w ostatnich latach powszechnym stał się wodór. Jego wysoka wartość cieplna, niewielka masa cząsteczkowa oraz zerowy udział dwutlenku węgla sprawiają, że paliwo to byłoby najlepszym w stosowaniu go jako siła napędowa dla pojazdów samochodowych. Trudności w jego zastosowaniu są jednak obarczone trudnościami związanymi z jego składowaniem oraz problemami związanymi z jego transportem [10].

Jednym ze sposobów wykorzystania tego paliwa jest odpowiedni dodatek wodoru do paliw mających na celu zwiększenie ich kaloryczności w silniku spalinowym. Innym sposobem jest zastosowanie wodoru w ogniach paliwowych, które w wyniku zaistniałych

w nich reakcji produktem końcowym staje się woda, a reakcja zaistniała między wodorem i tlenem powoduje powstanie prądu elektrycznego zasilającego silnik. Innymi paliwami jakie mogą być zastosowane w ogniach paliwowych to etanol i metanol z, których pozyskanie wodoru zarówno wewnątrz jak i zewnątrz ogniwa powoduje zwiększenie ich sprawności [9].

W wyniku tego, coraz więcej uwagi zaczęto poświęcać działaniom, których głównym celem jest poprawienie sprawności ogniw paliwowych z jednoczesnym odprowadzeniem od tej jednostki napędowej wysokiej jakości energii zasilającej pojazd samochodowy. Bardzo duży wpływ miała na to ich prosta budowa oraz możliwość zwiększenia produkowanej energii poprzez łączenie modułowe ze sobą ogniw, zwiększające sprawność silnika w porównaniu do sprawności znacznie mniejszej sprawności silników spalinowych [6].

Największym jednak atutem stosowania ogniw paliwowych jest znacznie mniejsza emisja zanieczyszczeń do środowiska w porównaniu do typowych silników spalinowych, których głównym źródłem zasilania jest ropa naftowa. Stwarza to zatem idealną sytuację do

nadania ogniowom paliwowym przodującego miejsca w najbliższym czasie na rynku motoryzacyjnym [5].

2. Wzrost zapotrzebowania energetycznego na świecie

Głównym powodem zainteresowania innowacyjni technologiami stosowanymi w przemyśle motoryzacyjnym jest widoczny wzrost liczby ludności, których potrzeby energetyczne są równie znaczące. Przewiduje się, że do roku 2025 liczba ta może ulec znacznemu wzrostowi przekraczającemu nawet 8 miliardów ludzi na świecie. Najwyższy przyrost będzie nadal obserwowany w krajach biednych, choć w krajach rozwijanych się również przyrost ten będzie równie wysoki [4].

Wzrost liczby ludności oraz osiąganie coraz wyższego rozwoju gospodarczego może przyczynić się do stawienia barier dla rozwoju nauki. Przeszkody te będą w szczególności związane z osiągnięciem takiego stanu rozwoju sektora gospodarczego, aby przy tak dużej liczbie ludności na świecie zachować w jak najlepszym stanie i ilości zasoby naturalne środowiska przyrodniczego. Jeżeli nie zostaną podjęte odpowiednie działania w tym kierunku, doprowadzi to do sytuacji zmniejszenia jakości życia w środowisku jakie nas otacza, w zamian wyprodukowanych przez nas dóbr materialnych ułatwiających funkcjonowanie w obecnym świecie [6]. Zachowanie rozwoju gospodarczego jest nieodzownie związane z dostarczeniem energii elektrycznej oraz ciepłej. Zwiększone nakłady energii wykorzystywane do prawidłowego funkcjonowania wszystkich sektorów gospodarczych jest szczególnie konieczne podczas wydobywania surowców energetycznych, produkcji przemysłowej, łączności transportowej, warunków klimatycznych, grzewczych oraz oświetleniowych budynków przeznaczonych do użytku człowieka.

Według [7] największy wzrost będzie zauważalny w przypadku źródeł nieodnawialnych (Tab. 1). Źródła odnawialne będą natomiast odgrywały nieco mniejszą rolę.

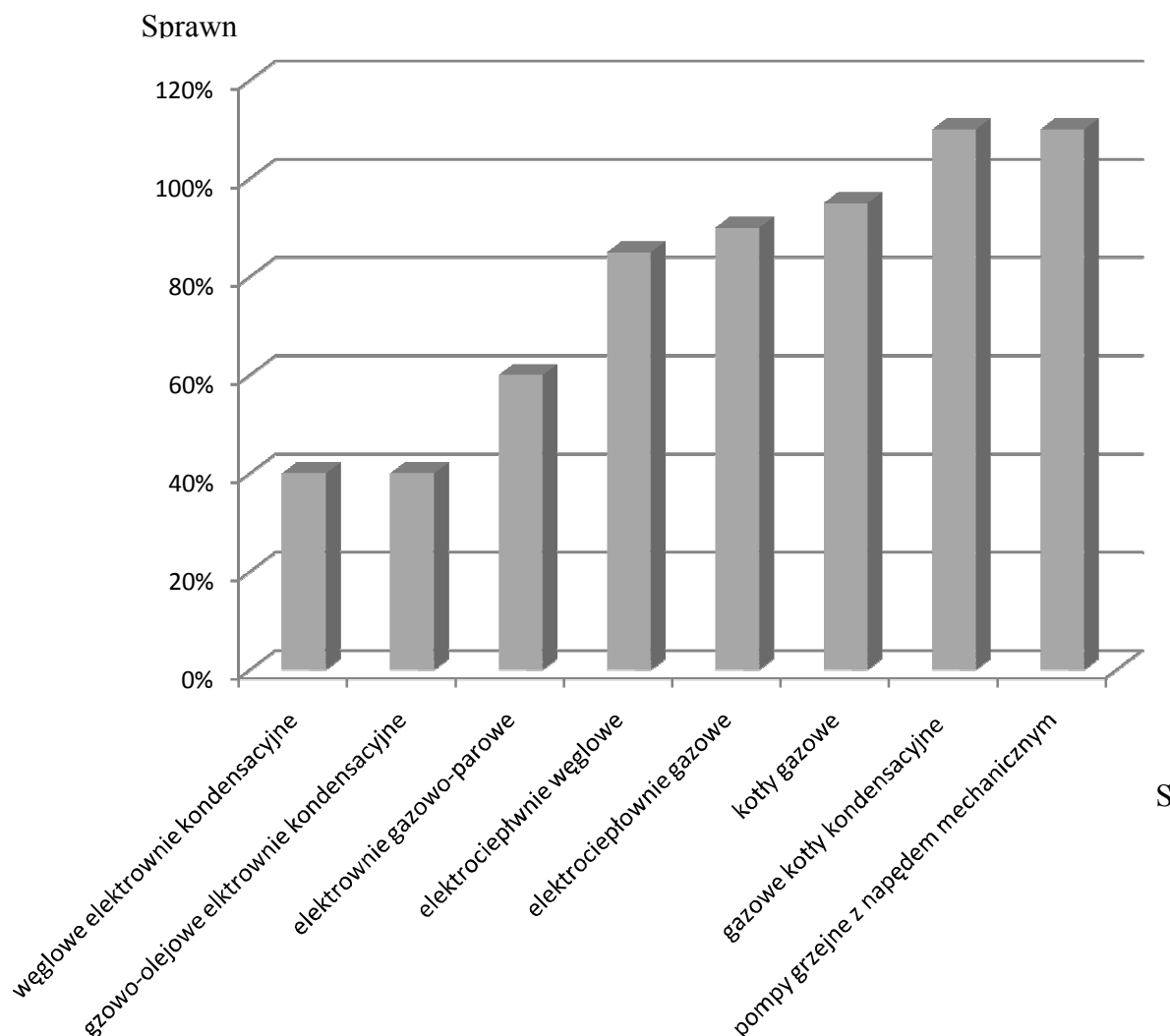
Tabela 1. Potrzeby energetyczne w ujęciu globalnym w latach 2000, 2010, 2030 przeliczone na ekwiwalentne tony ropy.

NOŚNIK ENERGII / ROK	2000	2010	2030
Węgiel	2,355	2,702	3,606
Ropa naftowa	3,604	4,272	5,769
Gaz	2,085	2,794	4,203
Energia jądrowa	674,000	753,000	703,000

Energia wodna	228,000	274,000	366,000
Pozostałe źródła energii odnawialnej	233,000	336,000	618,000
Zapotrzebowanie na energię odnawialną	9,179	11,132	15,267

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Urbański M., Tarnowska A.: *Energetyka w Polsce i na świecie – tendencje i wyzwania*. Studia i Materiały. Miscellanea Oeconomicae. Ludzie, zarządzanie i gospodarka. Wydział Zarządzania i Administracji Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach, Kielce, nr 2, 2011.

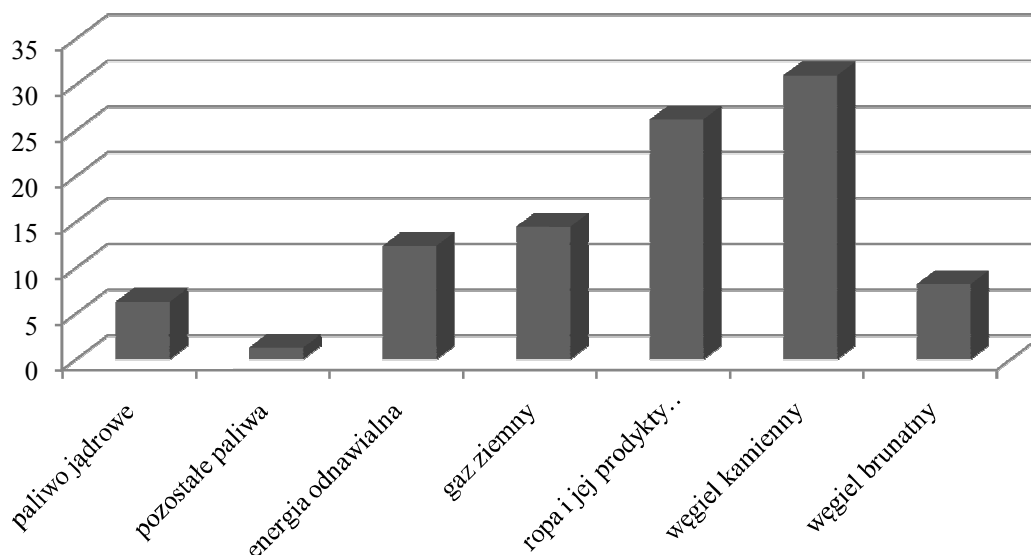
Przyczyna takiego stanu są przede wszystkim wysokie ceny produkcji urządzeń, napędzanych energią odnawialną, a także trudności z przystosowaniem dotychczasowych linii technologicznych zasilanych paliwami nieodnawialnymi na wzrost udziału paliwa odnawialnego [6]. Sytuację tą obrazuje poniższy wykres (Rys. 1).



Rysunek 1. Stan sprawności systemów energetycznych [%].

Źródło: opracowanie własne na podstawie Urbański M, Tarnowska A.: *Energetyka w Polsce i na świecie – tendencje i wyzwania*. Studia i Materiały. Miscellanea Oeconomicae. Wydział Zarządzania i Administracji Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach, Kielce, nr 2, 2011.

Z prognoz wynika, że Polska należy do krajów o wysokim potencjale energii wywodzącej się z odnawialnych źródeł energii co obrazuje poniższy wykres (Rys. 2).



Rysunek 2. Prognozowane zużycie energii pochodzenia pierwotnego w Polsce do roku 2030.

Źródło: opracowanie własne na podstawie Hryniewicz A.: *Energia. Wyzwanie XXI wiek.*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 2002.

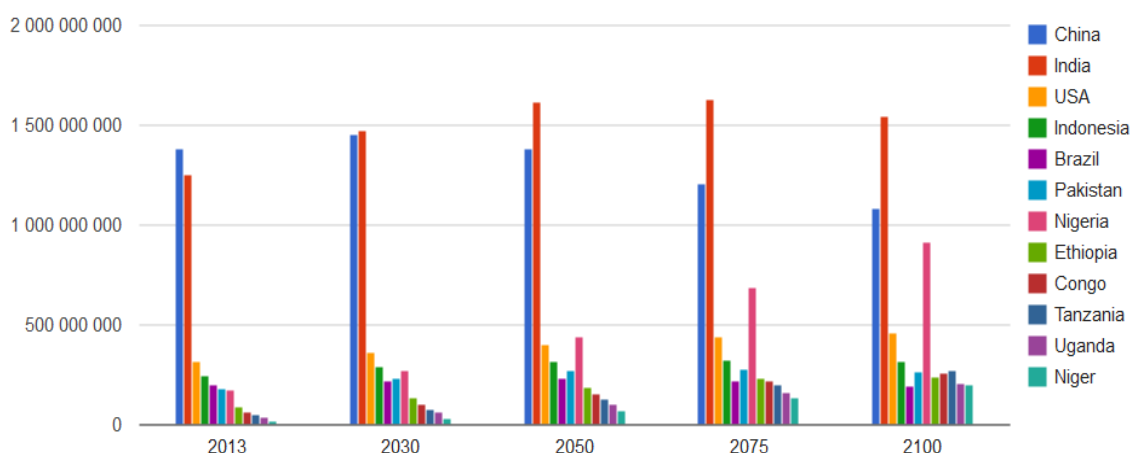
Istnieje zatem możliwość jej racjonalnego wykorzystania do zmiany zaopatrzenia naszego kraju, dotychczas w największym stopniu wydobywanymi i eksportowanymi zasobami nieodnawialnymi. Z powyższych danych stwierdza się również, że wzrost zapotrzebowania do roku 2030 będzie w szczególności nastawiony na zużycie ropy i jej produktów pochodzenia naftowego, węgla kamiennego, a także gazu ziemnego [11].

Wraz z rosnącym zapotrzebowaniem potrzeb ludzkości współczesnego świata mając na uwadze kurczące się zasoby źródeł energetycznych bardzo często dochodzi do konfliktów pomiędzy poszczególnymi grupami politycznymi. Ranga jaką przybiera zaistniały konflikt jest istotna, ponieważ mogłaby zapewnić stabilność energetyczną danego państwa [12].

Dodatkowo niesie to za sobą nierozłącznie związany z tym duży przychód pieniężny, który mógłby zapewnić rozwój gospodarczo – społeczny danego kraju. Wzrost potrzeb energetycznych i związane z tym wzmożone wydobywanie surowców spowodował odzew wielu grup społeczeństwa. Odzew ten był związany głównie z pojawieniem się szkodliwych efektów w środowisku naturalnym spowodowanej znaczącym wydobywaniem surowców [6].

Potrzeby zaopatrzenia ludności na świecie będą stopniowo wzrastały. Obecnie coraz

więcej państw podejmuje działania skupiające się na wdrażaniu innowacyjnych technologii zasilanych odnawialnymi źródłami energii [4]. Pozwoli to zatem podwyższyć konkurencję na rynku energetycznym, czego efektem będzie stworzenie systemu energetycznego opartego wyłącznie na odnawialnych źródłach energii z zachowaniem wszelkich aspektów szeroko rozumianego zrównoważonego rozwoju społeczeństwa [5]. Wyraźne wzrostowe tendencję zainteresowania się innowacyjnymi technologiami będą głównie przejawiały się w krajach gdzie liczba ludności w znacznym stopniu przewyższy pozostałe kraje (Rys. 3).



Rysunek 3. Wzrost liczby ludności w krajach o liczbie ludności przekraczającej 200 milionów osób

w przedziale czasowym od 2013 do 2100 roku.

Źródło: <http://www.worldometers.info/world-population>, 2013.

Najlepszym na to dowodem jest prognozowana liczba ludności do roku 2100, gdzie Indie i Pakistan będą krajami o najwyższej liczbie ludności [13].

3. Historia ogniów paliwowych

Pierwszym twórcą ogniwa paliwowego funkcjonującego dzięki dostarczeniu energii elektrycznej był Volt Aleksander. Odkrycia tego dokonał w roku 1800, stosując do jego budowy cynk, miedź oraz elektrolit w formie kwasu siarkowego. Działanie tego ogniwa polega na utlenieniu cynku wchodzącego w skład jednej z elektrod do Zn^{2+} . Kationy te przechodzą następnie do roztworu kwasu siarkowego, będącego źródłem anionów siarczanowych pełniących tym samym rolę przeciw jonów [14]. Następnie elektroda o składzie miedzianowym zostaje poddana reakcji opierającej się na redukcji H_3O^+ ,

czegowynikiem jest powstanie na jej powierzchni wodoru w postaci gazowej. Po upływie około 40 lat Grave R. William stworzył ogniwo paliwowe, w którym dwie elektrody były wykonane z platyny, a zasilanie elektryczne stanowił wodór i tlen. Do zwiększenia sprawności ogniów paliwowych przyczynił się w 1894 roku Ostwald Wilhelm. Jego działania były związane z przemianą energii chemicznej stosowanego paliwa w ogniwie. Jednak dopiero na początku XX wieku zaczęto wiązać nadzieję z tym, iż ogniwa paliwowe znajdą praktyczne zastosowanie [15]. Przejawem wiązanych nadziei było zastosowanie między innymi tego rodzaju technologii w statku kosmicznym. Wzrost zainteresowania paliwami organicznymi w ogniwach paliwowych nastąpił dopiero w połowie XX wieku [16]. W niedługim czasie wystąpił światowy kryzys energetyczny, który istotnie przyczynił się do podjęcia badań nad unowocześnieniem tego rodzaju technologii, które były głównie skierowane na stosowanie reformatorów [17]. Dopiero pod koniec XX wieku firma Ballard, zamiast paliwa węglowodorowego zaczęła stosować metanol. Wyraźne zainteresowanie ogniwami paliwowymi w bardzo szybkim tempie zaczęło przejawiać się w przemyśle samochodowym, czego przykładem była firma Ford Motor Co oraz firma Siemens – Westinghouse będąca własnością wspólnoty niemiecko – amerykańskiej [18].

4. Podział oraz działanie niektórych ogniów paliwowych elektrochemicznych

Dostępne obecnie na rynku ogniwa paliwowe można podzielić wedle ogólnie przyjętych kryteriów do których zalicza się w szczególności materiał z jakiego została wykonana elektroda oraz rodzaj elektrolitu w jakim znajdują się wcześniej wspomniane elektrody [19]. Nie mniej ważnym staje się również kryterium uwzględniające rodzaj paliwa jaki został zastosowany w danym ogniwie, a także odpowiedni poziom temperatury niezbędny do wykonania pracy tego ogniwa. Z tego względu możemy wyróżnić następujące rodzaje ogniów paliwowych (Tab. 2):

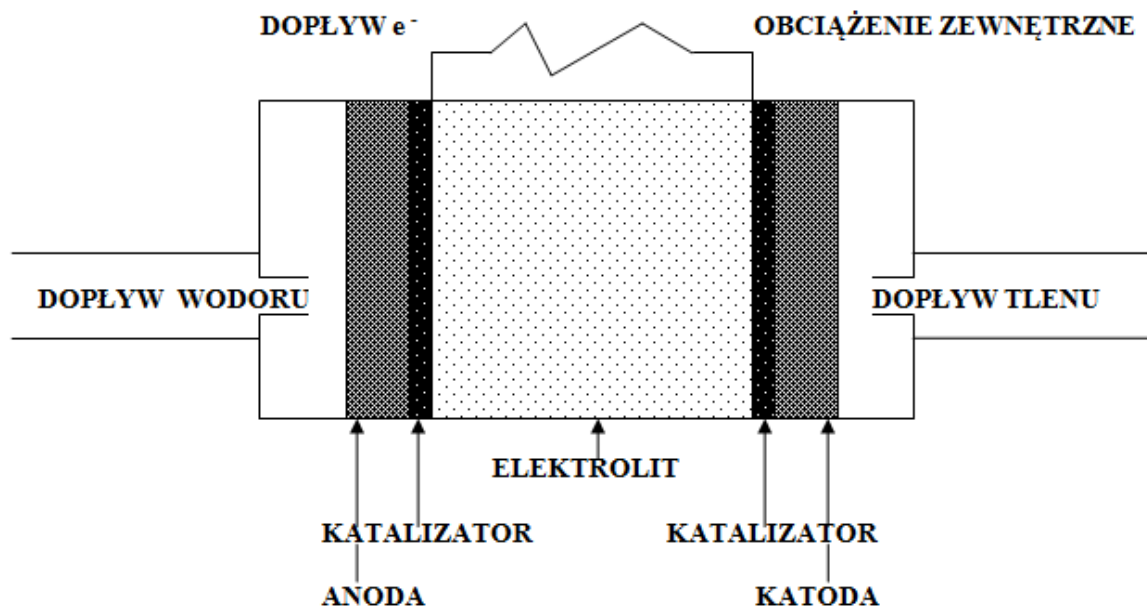
Tabela 2. Charakterystyka poszczególnych rodzajów ogniów elektrochemicznych.

RODZAJ OGNIWA	OPIS
PALIWOWE ZASADOWE	Elektrody zbudowane z metalu lub węgla zanurzone w elektrolicie, którym jest wodorotlenek potasu. Im mniejsze stężenie elektrolitu, tym niższa temperatura pracy ogniwa. REAKCJE na anodzie $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ na katodzie $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ TEMPERATURA Przy prawie 90% stężeniu elektrolitu temperatura sięga prawie 250°C, natomiast w przypadku zmniejszenia tegoż stężenia o

	prawie połowę temperatura osiąga 120°C. ZASILANIE wodór
PALIWOWE FOSFOROWE	Elektrody zbudowane są z grafitu i platyny zanurzone w elektrolicie jakim jest kwas ortofosforowy. REAKCJE na anodzie $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ na katodzie $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ TEMPERATURA Temperatura pracy ogniwa oscyluje w granicach od 150 do 200°C. ZASILANIE gaz ziemny lub paliwo węglowodorowe
PALIWOWE WĘGLANOWE	Jedna z elektrod zbudowana jest ze spieku niklu oraz niewielki udziałem chromu, natomiast katoda ze spieku tlenku niklu z dodatkiem litu. Elektrody zanurzone są w mieszaninie ówczśnie stopionego Li i K lub Li i Na. REAKCJE na anodzie $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ na katodzie $O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ TEMPERATURA Temperatura pracy osiąga 650 °C. ZASILANIE mieszanina o składzie wodoru i tlenku węgla
CERAMICZNE	Obie elektrody zbudowane są z materiału ceramicznego. Elektrolitem w tym ogniwie są tlenki itru i cyrkonu. REAKCJE na anodzie $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ na katodzie $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$ TEMPERATURA Temperatura pracy ogniwa sięga nawet 1000°C. ZASILANIE mieszanina o składzie wodoru i tlenku węgla
POLIMEROWE	W ogniwie tym, arkusze papieru grafitowego pokryte taflonem stanowią dwie elektrody, natomiast elektrolitem jest polimer. REAKCJE na anodzie $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ na katodzie $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ TEMPERATURA Temperatura pracy nie przekracza 100°C. ZASILANIE wodór

Zródło: opracowanie własne na podstawie Ciechanowicz W., Szczukowski S.: Transformacja cywilizacji do ekonomii wodoru i metanolu szansą dla rozwoju Polski. Wyższa Szkoła Informatyki i Zarządzania, Warszawa 2013.

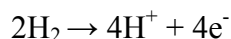
Wodór jest związkiem biorącym bezpośredni udział w elektrochemicznej reakcji zachodzącej w ogniwie paliwowym [20], [21], [22]. Ogólny schemat działania takiego ogniwa zobrazowany jest na poniższym schemacie (Rys. 4).



Rysunek 4. Schemat budowy ogniwa wodorowego tlenowego.

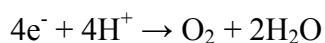
Źródło: Hirschenhafer J. H., Stauffer D. B., Engelman R.R., Klett M. G.: *Fuel Cell Handbook* fourth edition, DOE/FETC – 99/1076, 1998.

Rola wodoru jako paliwa jest wykorzystana tylko w dwóch rodzajach takich ogniw. Do ogniw takich zaliczamy ogniwo polimerowe i zasadowe [23]. Pozostałe z wyżej zamieszczonych w tabeli ogniw jest zasilana węglowodorami. Pełnią one zatem w ogniwach tych rolę paliwa pod warunkiem, że ogniwa te jest połączone z procesami przemiany pierwotnych nośników energii do czystego wodoru [24]. Przykładem takiej reakcji chemicznej może być proces rozpadu wodoru na protony, elektrony i dodatnie jony wodorowe według reakcji:



Reakcja powyższa zachodzi na anodzie. Protony natomiast przesuwają się w kierunku katody, a elektrony w kierunku anody. Katoda i anoda są ze sobą połączone w takim ogniwie za pomocą obwodu zewnętrznego, dzięki któremu zarówno protony jak i elektrony przemieszczają się w kierunku katody. Dzięki zastosowaniu wcześniej obwodu zewnętrznego

w ogniwie protony i elektrony biorą także udział w reakcji z tlenem. Proces ten odbywa się na katodzie według poniższej reakcji, której produktem jest H_2O [27].

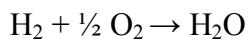


Jedynie w temperaturze około 22°C wodór może spełniać rolę paliwa a tlen może jedynie w takiej temperaturze pełnić rolę utleniacza. Natomiast podwyższenie temperatury w bardzo krótkim czasie do około 580°C może spowodować natychmiastową eksplozję tych związków. Spalanie wodoru i tlenu w silniku cieplnym w temperaturze niższej niż 580°C jest wywołane za pomocą iskry. Zastosowanie właściwego katalizatora może przyczynić się do przyspieszenia tempa reakcji wodoru i tlenu, także w temperaturze poniżej 580°C . Wzajemne oddziaływanie wodoru i tlenu w ogniwie paliwowym określa się mianem procesu elektrochemicznego, natomiast w silniku cieplnym oddziaływanie to jest określane jako proces termiczny [27].

Różnica między dwoma wspomnianymi procesami przemiany energii przy pomocy których wytwarzana jest praca jest istotnym elementem pozwalającym odróżnić sprawność ogniwa paliwowego od sprawności silnika cieplnego [24].

Idealnym wskaźnikiem określającym sprawność ogniwa paliwowego jest ilość wykonanej przez to urządzenie pracy użytecznej, która z kolei jest wynikiem reakcji paliwa z tlenem. Istota sprawności paliwowego ogniwa polega na przemianie energii powstałej w wyniku reakcji chemicznej w pracę pożyteczną pod postacią prądu stałego. Sprawność ogniwa możemy wyrazić w postaci następującego równania reakcji, która swobodnie zachodzi w ogniwie. Produktem końcowym tej reakcji jest woda.

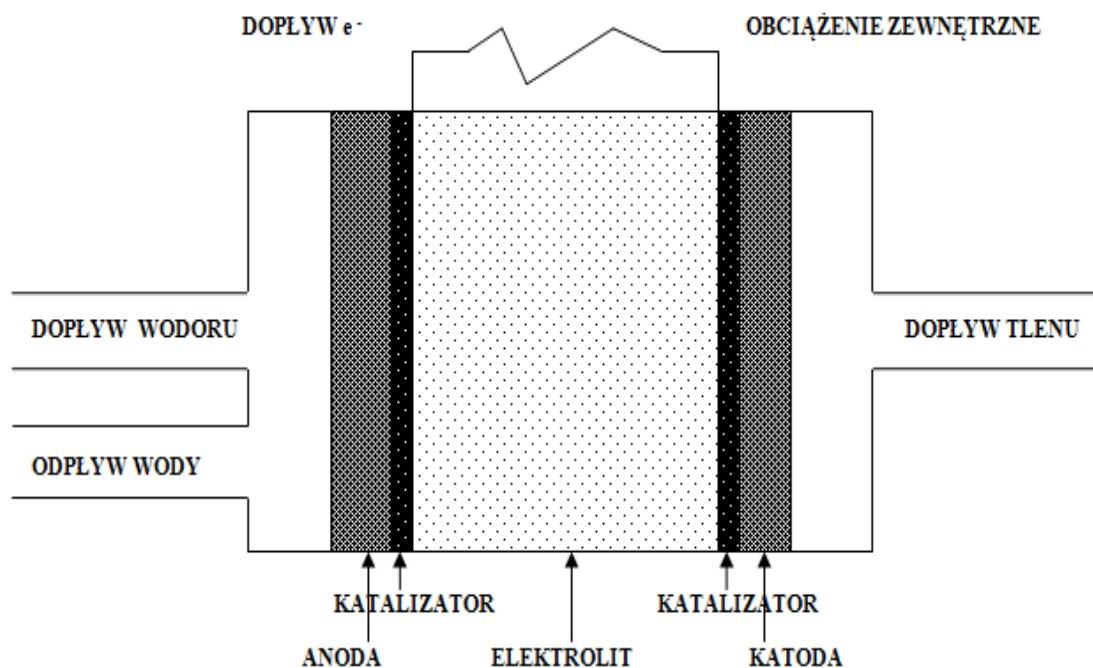
Reakcja ta przebiega następująco:



Działanie paliwowego ogniwa jest możliwe przy zmiennych gęstościach prądu elektrycznego, które wyrażamy w mili amperach w cm^2 . Obniżając gęstość prądu elektrycznego podwyższa się zarazem napięcie ogniwa a więc inaczej określane jako jego sprawność. Zmniejszenie gęstości prądu elektrycznego, wiąże się z koniecznością zwiększenia powierzchni takiego ogniwa w celu zachowania takiej samej jego mocy.

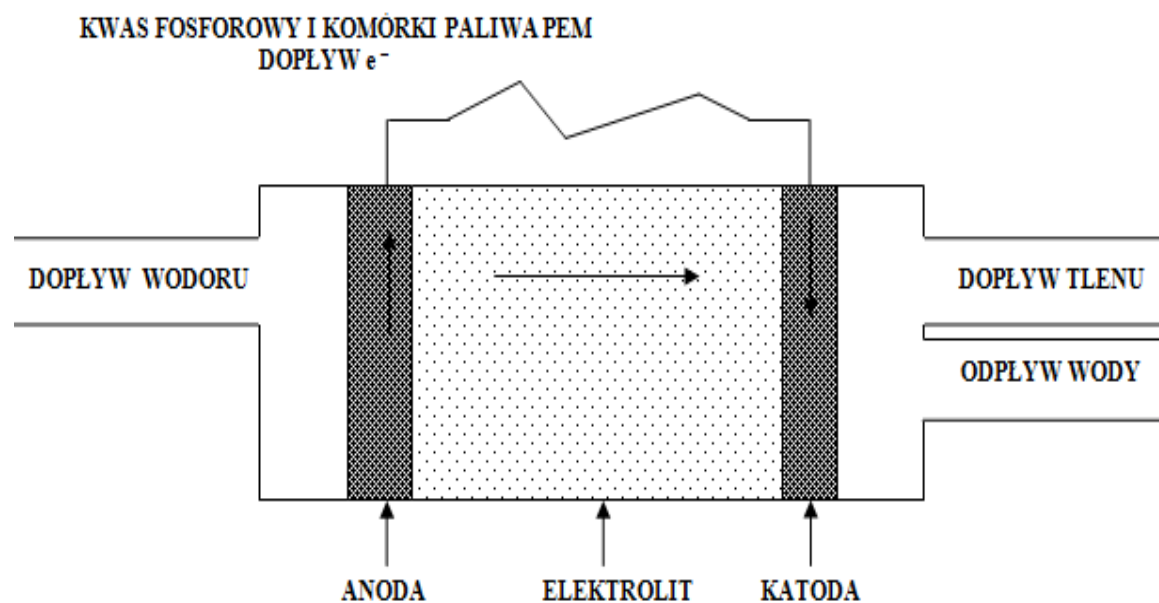
Zastosowanie ogniw o większej powierzchni jest związane z poniesieniem większych nakładów inwestycyjnych. Jednakże zmniejszą się dzięki temu koszty jego eksploatacji [27].

Kolejne przykładowe schematy ogniw paliwowych są przedstawione na poniższych rysunkach (Rys. 5, Rys. 6, Rys. 7, Rys. 8, Rys. 9).



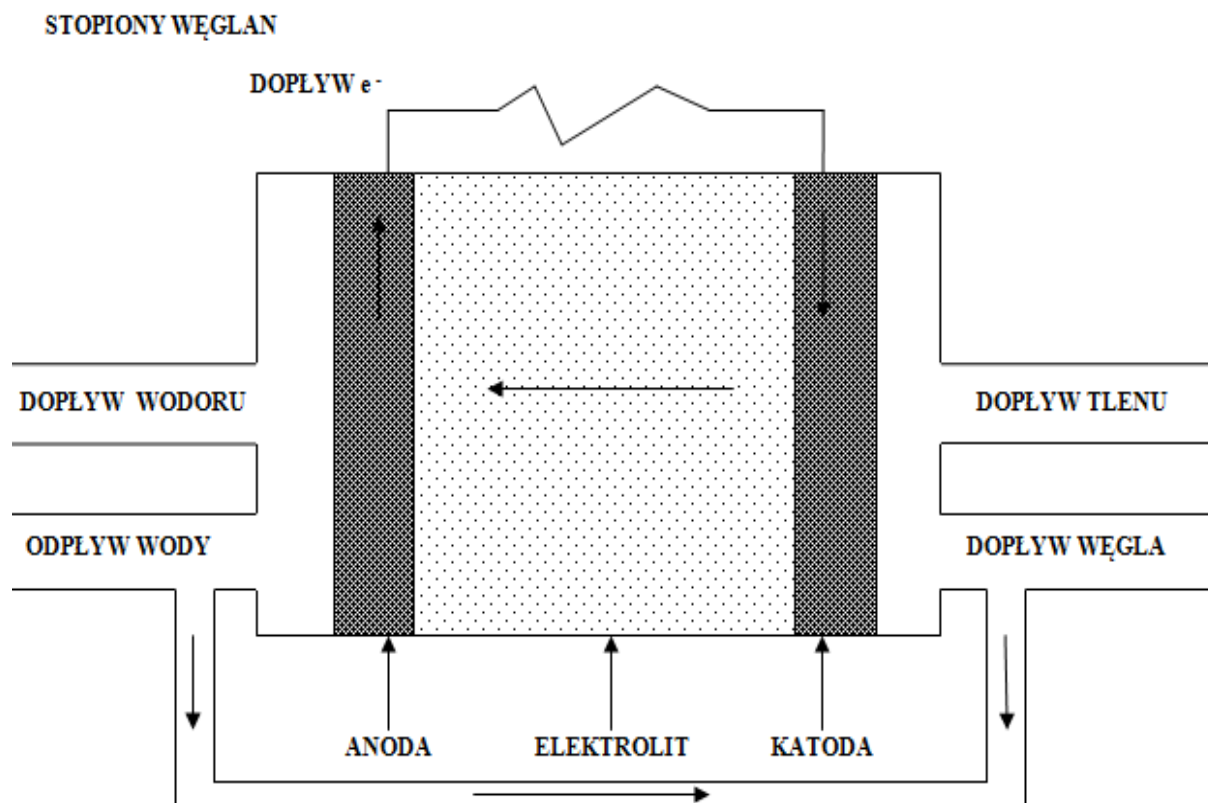
Rysunek 5. Schemat budowy ogniwa paliwowo zasadowego.

Źródło: opracowanie własne na podstawie <http://www.ogniwa-paliwowe.info/mcfc.php>.



Rysunek 6. Schemat budowy ogniwa paliwowo fosforowego.

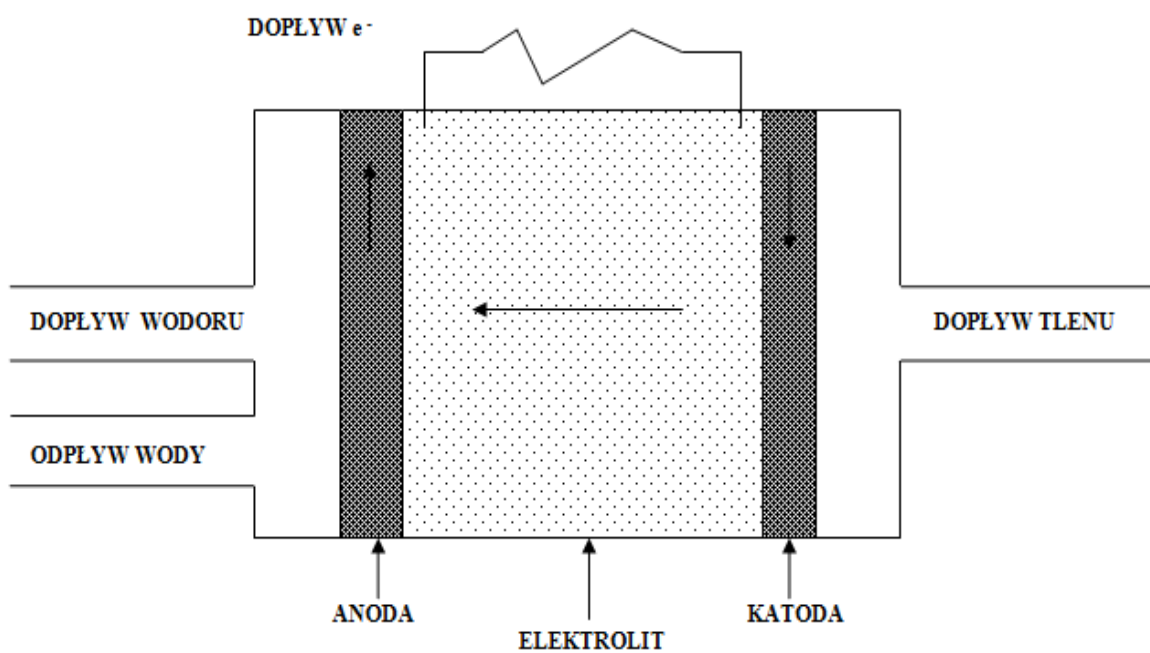
Źródło: opracowanie własne na podstawie <http://www.ogniwa-paliwowe.info/mcfc.php>.



Rysunek 7. Schemat budowy ogniwa paliwowo węglanowego.

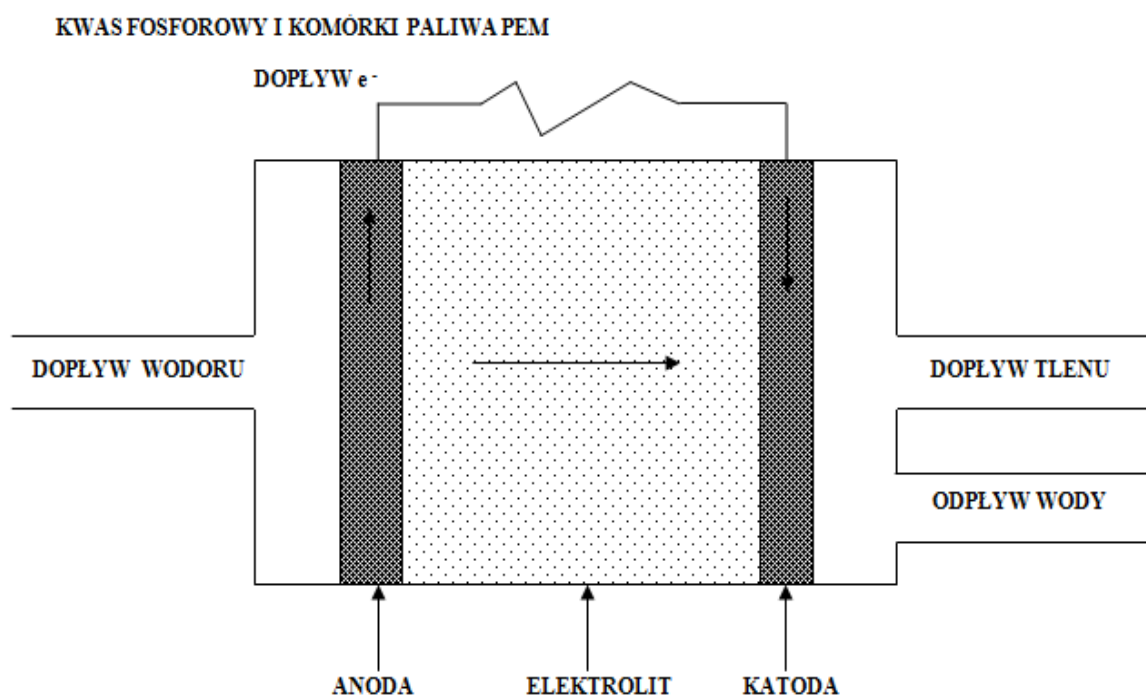
Źródło: opracowanie własne na podstawie <http://www.ogniwa-paliwowe.info/mcfc.php>.

STAŁY TLENEK OGNIWA PALIWOWEGO



Rysunek 8. Schemat budowy ogniwa ceramicznego.

Źródło: opracowanie własne na podstawie <http://www.ogniwa-paliwowe.info/mcfc.php>.



Rysunek 9. Schemat budowy ogniwa polimerowego

Źródło: Bujło P.: *Polimerowe, superjonowe membrany dla ogniw paliwowych typu PEMFC. Rozprawa doktorska*. Politechnika Wrocławska Wydział Elektryczny Instytut Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii, Wrocław, 2006.

5. Ulepszenie paliw kopalnych i biomasy w celach zastosowania ich jako paliwo do ogniw paliwowych

Proces technologiczny przemiany paliw stałych do późniejszego ich zastosowania jako głównego źródła zasilania zależy w głównej mierze od rodzaju ogniwa paliwowego, a także od składu paliwa zastosowanego do zasilenia danego ogniwa. Przetwarzanie paliw do celów późniejszego ich wykorzystania w ogniwie może być dokonywane zarówno w urządzeniu umieszczonym poza ogniwem jak również w urządzeniu reformacyjnym umieszczonym wewnątrz ogniwa. Przemiany paliwa z postaci stałej do gazowej można dokonać dzięki procesom zgazowywania lub upłynniania, które wykonuje się w urządzeniach upłynniających lub gazyfikujących [29]. Jednak procesy te nie mogą odbywać się przy bezpośredniej współpracy z ogniwami paliwowymi. Z omawianymi w pracy ogniwami mogą jednak bezpośrednio lub pośrednio współpracować układy zmieniające paliwo ciekłe lub gazowe według określonych reakcji. Końcowym efektem takich reakcji chemicznych są dwa produkty do jakich zalicza się tlenek węgla i wodór. Dzięki czemu reakcje takie są określane jako bezpośredni reforming. Zarówno termiczny jak i chemiczny proces przemiany paliw stałych

uzdatnia paliwa takie do zastosowania ich w opisywanych ogniwach. Związek wodoru może być efektem końcowym przemiany paliw węglowodorowych lub też końcowym produktem procesu elektrolizy wody [30].

Jednym z paliw kopalnych wykorzystywanych w celu dalszego przystosowania go do zastosowania w ogniwach paliwowych jest gaz ziemny. Ujemną jego cechą jest jednak to, że zawiera on w swoim składzie związki siarki. W wyniku termicznej przemiany gazu ziemnego uzyskuje się zazwyczaj wodór o tlenek węgla. Proces takiej przemiany odznacza się największą wydajnością czystego wodoru spośród znanych dotąd metod uzdatniania paliw węglowodorowych w celu wykorzystania ich w ogniwach paliwowych. Parowy proces przemiany gazu ziemnego dla uzyskania czystego wodoru może się odbyć jedynie po ówczesnym usunięciu z niego niepożądanych przez ogniwa paliwowe związków siarki [29].

Według [31] ulepszanym źródłem paliwa mogą być również niskokaloryczne gazy z dużą zawartością tlenku węgla. Przykładami takich gazów mogą być: gaz wielkopiecowy, gaz konwertorowy lub gaz z pieca elektrycznego. Metoda ta jest oparta na zwrotnej reakcji wodny. Poza tym możliwe jest również uzdatnianie paliw ciekłych, które odbywa się przy udziale procesu utleniania w wyniku którego uzyskuje się tlenek węgla i czysty wodór [31].

Reformacja węgla kopalnego jest możliwa dzięki procesowi jego gazyfikacji. Proces ten jest możliwy dzięki trzem rodzajom gazyfikatorów, których do procesu gazyfikacji stosuje się tlen, parę wodną lub powietrze. W urządzeniach gazyfikujących stosuje się trzy rodzaje złożów takich jak:

- fluidowe;
- przepływowe;
- usypowe [27].

Każde z tych urządzeń umożliwia wytworzenie gazu o określonej temperaturze. Gazyfikator z zastosowanym usypowym złożem umożliwia wytworzenie gazu o najwyższej spośród trzech gazyfikatorów temperaturze wynoszącej 1260°C. Natomiast gazyfikator fluidowy umożliwia wytworzenie gazu o temperaturze, która oscyluje w granicach od 925 do 1040°C [32].

Spośród wymienionych trzech gazyfikatorów jedynie gazyfikator o złożu przepływowym daje możliwość nie tylko uzyskania gazu o wysokiej temperaturze ale także innych produktów takich jak ciekłe węglowodory, metan lub etan. Ciepło występujące podczas zgazowywania węgla kopalnego jest związane z procesem egzotermicznej reakcji utleniania tego surowca. Jednak produkt procesu gazyfikacji węgla jakim jest gaz zawiera

w swym składzie wiele zanieczyszczeń do których zalicza się między innymi takie związki jak: NH_3 , H_2S , COS , HCN a także pył i fenole. Przed zastosowaniem tego gazu w ogniwie paliwowych wymienione związki winny być usunięte z jego składu [30].

Czysty wodór z biomasy do celów energetycznych uzyskuje się również dzięki procesowi niskokalorycznego jej zgazowania. W procesie zgazowywania fluidowego podobnie jak w procesie gazyfikacji węgla stosuje się gazyfikator. Produkt gazyfikacji biomasy zawiera w swoim składzie niewielkie ilości niepożądanych związków siarki w porównaniu do uzyskanego w wyniku reformacji węgla kopalnego gazu. Uzdatnianie metanolu w ogniwie paliwowym do czystego metanolu odbywa się w jego wnętrzu (Tab. 3) [29].

Tabela 3. Reakcje wybranych przemian paliw pierwotnych.

RODZAJ PRZEMIANY	ZACHODZĄCE REAKCJE
Gazu ziemnego	METAN $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$ WĘGLOWODORY $\text{C}_n\text{H}_m + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{CO} + (m/2 + n) \text{H}_2$
Gazów niskokalorycznych z dużą zawartością tlenu węgla	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
Paliw ciekłych	$\text{C}_5\text{H}_{12} + 5/2 \text{O}_2 \rightarrow 5\text{CO} + 6\text{H}_2$
Metanolu	NA ANODZIE $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ NA KATODZIE $3/2 \text{O}_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$

Źródło: opracowanie własne na podstawie Ciechanowicz W., Szczukowski S.: *Transformacja cywilizacji do ekonomii wodoru i metanolu szansą dla rozwoju Polski*. Wyższa Szkoła Informatyki i Zarządzania, Warszawa 2013.

6. Obecny stan wdrażania do użytku ogniw paliwowych

Ogniwa paliwowe mogą być początkiem ogromnego przełomu technologicznego mającego znaczenie globalne. Rewolucja ta polega głównie na zastąpieniu nieodnawialnych źródeł energii ogniwami paliwowymi. Istnieje bowiem olbrzymie zapotrzebowanie na produkt odgrywający kluczową rolę na rynku światowym [31]. Produktem takim jest właśnie paliwo jakim ma być metanol lub wodór. Ważnym również jest opracowanie nowoczesnych technologii stosowanych w ogniwach paliwowych dla celów produkcji energii. Ogniwa takie

bowiem mogą stanowić rolę prekursora technologicznego umożliwiającego rozwój cywilizacyjny nastawiony w głównej mierze na aspekty ekonomiczne [30].

Z roku na rok stwierdza się istotny wzrost sprzedaży ogniw paliwowych na świecie. Przyczyną tego stanu jest osiągnięcie wysokiej sprawności tego typu źródeł energii dzięki stosowaniu innowacyjnych technologii. Swoje zainteresowanie wodorem jako paliwem coraz częściej przejawiają zajmujące czołowe miejsce w przemyśle samochodowym takie marki jak: General Motors oraz Honda [32]. Koncerny takie oznajmiły, iż bliskim czasie zamierzają skomercjalizować pojazdy napędzane wodorem. Jak informują prognozy w latach 2014 – 2017 przewiduje się pojawienie się na rynku do pięciu tysięcy pojazdów napędzanych wodorem [33], [34].

Według prognoz dla rynku motoryzacyjnego dużą szansą staje się wodór jako środek stosowany do napędzania pojazdów. Nośnikiem tego związku może być metanol [35]. Jego zaletą jest łatwość jego transportu i magazynowania. Zasilanie metanolem ogniwa paliwowego zastosowanym w pojeździe samochodowym nie wiązałoby się z koniecznością wprowadzenia osobnej infrastruktury do jego obsługi. Również zastosowanie takiego ogniwa w pojeździe nie wiązałoby się z dużymi innowacjami w sposobie użytkowania takiego pojazdu [36], [35].

Zastosowanie metanolu jako paliwa w transporcie motoryzacyjnym w skali globalnej może przyczynić się do zachowania światowych zasobów ropy naftowej, jak również może przyczynić się do tego iż cena baryłki ropy nie będzie miała wpływu na wywołanie kryzysu światowej gospodarki [37]. Dużą jednak barierą do wdrożenia tych ogniw na rynek są wysokie koszty związane z ich produkcją, które sprawiają, że silnik wewnętrznego spalania jest dla nich bardziej konkurencyjny [38]. Dlatego też obecnie prowadzi się wiele badań aby ogniwa paliwowe zasilane metanolem były ekonomicznie opłacane. Spośród wszystkich do tej pory znanych ogniw paliwowych w transporcie samochodowym najczęściej stosowane są ogniwa zasilane wodorem lub metanolem [40]. Pamiętać również należy, że dodatkową zaletą takich ogniw jest fakt, iż stanowią one bezpośredni napęd dla danego pojazdu stąd mogą one również być źródłem zapasowego prądu elektrycznego [39].

Związek wodoru, który pełni rolę nośnika energii w sektorze transportowym można pozyskać za pomocą takich procesów jak elektroliza wody czy też sztuczna fotosynteza. Wodór można również pozyskać pośrednio dzięki procesowi rozkładu metanolu, który pełni rolę jego nośnika [41]. W postaci gazowej związek wodoru można magazynować w specjalnym zbiorniku ciśnieniowym usytuowanym na dachu pojazdu. Dzięki temu wodór

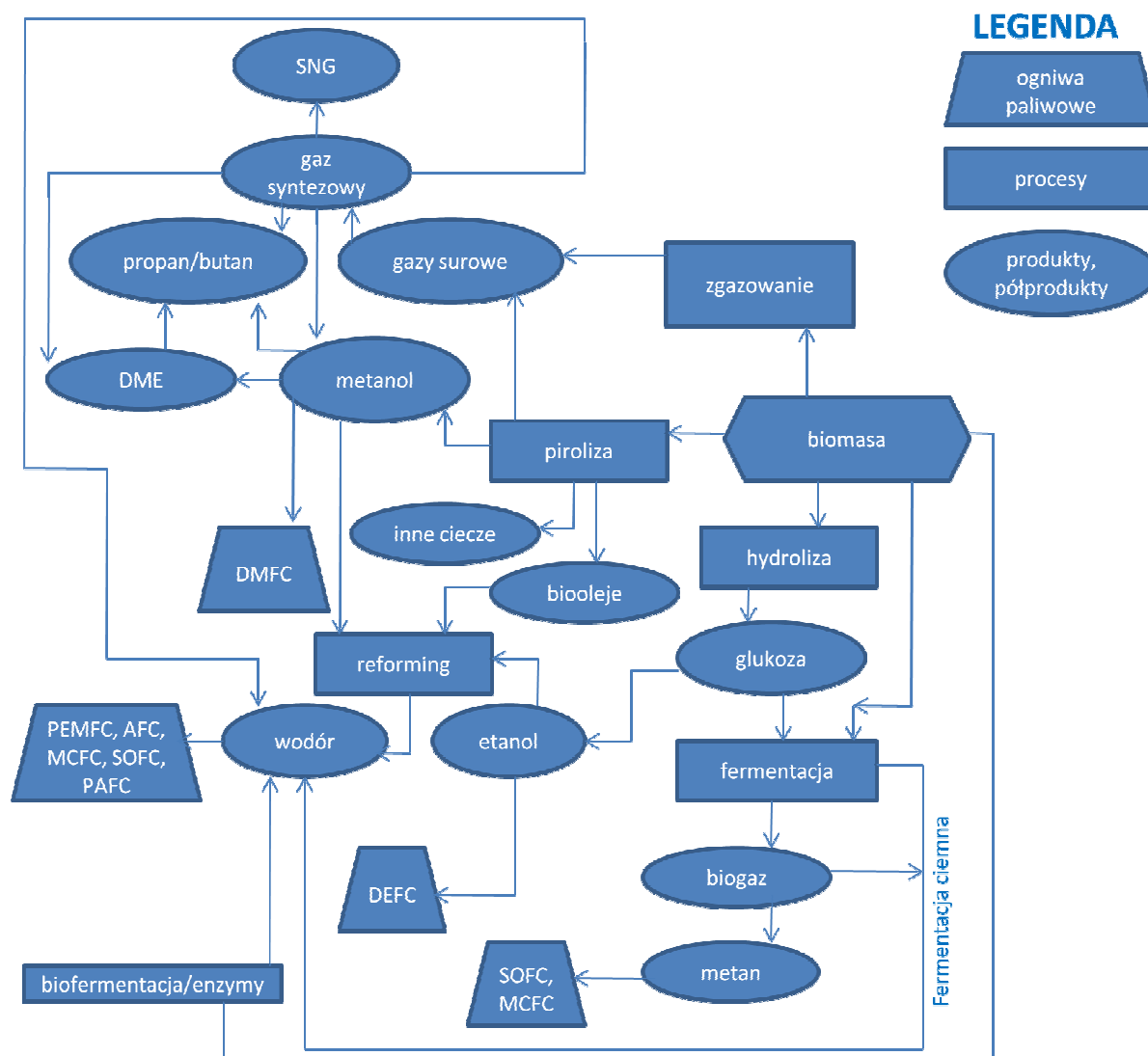
może zasilać ogniwo paliwowe, którego zadaniem jest z kolei produkcja prądu emitowanego dalej do silnika napędzającego pojazd [42].

Zastosowanie w pojazdach samochodowych napędu elektrycznego, w którym bezpośrednim nośnikiem energii jest wodór staje się alternatywą dla globalnego problemu związanego z efektem cieplarnianym [44]. Jest to możliwe jedynie w przypadku kiedy do produkcji wodoru wykorzystane zostaną wyłącznie odnawialne źródła energii. Dużą szansą dla coraz powszechniejszego stosowania napędów elektrycznych w pojazdach, których bezpośrednim nośnikiem energii jest wodór staje się wprowadzenie systemów hybrydowych. Pojazdy z zastosowanym systemem hybrydowym umożliwiają bowiem wydłużenie czasu jego eksploatacji. Wynika to z faktu nierównomiernego rozładowywania baterii i wyczerpania się zapasów wodoru magazynowanego w pojeździe [43].

Poza tym w transporcie samochodowym stosuje się ogniwa paliwowe, którego głównym źródłem zasilania jest metanol [45].

7. Rodzaje związków stosowanych w ogniwach paliwowych

Ze względu na różnego rodzaju wartość opałową jaka posiada biomasa jest ona wykorzystywana do celów energetycznych. Głównymi jej składnikami jest celuloza, hemiceluloza i celuloza. W wyniku przemian chemicznych biomasy niektóre pozyskane substancje bądź ich mieszaniny mogą znaleźć bezpośrednie zastosowanie w ogniwach paliwowych. Według [46] do zasilania ogniw najodpowiedniejszymi związkami mogą być wodór, etanol, metanol, biogaz, gaz ziemny (zastępczy) [47] (Rys. 10).



Rysunek 10. Paliwa produkowane z biomasy i ich wykorzystanie w konkretnych rodzajach ogniw paliwowych.

Źródło: Warowny W., Hościłowicz A.: *Ogniwa paliwowe przyszłością technologii energetycznej. Nowoczesne Gazownictwo*, nr 4(VII), 2003.

Jednak najbardziej powszechnymi związkami wykorzystywanymi do produkcji ogniw paliwowych jest wodór, etanol i metanol. Pierwszy z wymienionych związków mógłby pełnić rolę idealnego paliwa pod warunkiem, gdyby można było związek ten zastosować bezpośrednio w ogniwie paliwowym. Bowiem substratem potrzebnym do wytworzenia tego związku jest woda [48]. Ujemną cechą wodoru jako związku są trudności z jego magazynowaniem, dlatego też staje się to barierą dla stosowania wodoru w sektorze transportowym. Dotychczas związek wodoru pozyskuje się głównie z gazu ziemnego [49].

Kolejnym powszechnie stosowanym w produkcji ogniw związkiem jest etanol [50]. Należy on do grupy związków organicznych przynależących do alkoholi. Związek ten stanowi efekt końcowy procesu fermentacji glukozy. Proces ten odbywa się przy udziale

drożdży według następującej reakcji:



Wiele związków znajduje również zastosowanie pełniąc rolę surowca potrzebnego do jego produkcji [51],[45]. Do związków takich zalicza się skrobię wchodzącą w skład zbóż, cukry pozyskiwane z buraków cukrowych jak również celulozę stanowiącą podstawowy element budulcowy ściany komórkowej. Związek celulozy ulega redukcji do cukrów prostych przy udziale katalizatorów do których zaliczamy kwasy, ciepło lub enzymy [52]. Redukcja celulozy jest możliwa dzięki procesowi uwodornienia. Wspomniany proces przebiega według poniższego równania reakcji:



Obecnie cukry wchodzące w skład roślin rolniczych są surowcem pozwalającym na najbardziej wydajną produkcję etanolu. Natomiast w przypadku celulozy wchodzącej w skład drewna tylko niektóre polisacharydy biorą udział w procesie produkcji etanolu. Ludzie nauki prowadzą badania nad możliwością spożytkowania hemicelulozy i celulozy do produkcji etanolu. Jednocześnie wiąże się nadzieję, iż w przyszłości związki hemicelulozy i celulozy przyczynią się do wyższej sprawności procesu fermentacji [53].

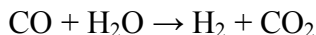
Ważnym jest aby przed rozpoczęciem procesu fermentacji dokonać oddzielenia cukrów od hemicelulozy i celulozy za pomocą kwasu siarkowego. Jest to możliwe dzięki procesowi hydrolizy w którym wcześniej wspomniany kwas siarkowy oddzielony jest od cukrów [44].

Na koniec oddzielone od kwasu cukry ulegają procesowi fermentacji. Natomiast jeśli rozkładaną biomasą będzie stanowić lignina będąca częścią składową drewna powinno się uprzednio zastosować jej obróbkę. Obróbka ta ma na celu odłączenie węglowodorów od ligniny aby usprawnić działanie enzymom. Z jednej tony drewna można uzyskać od 240 do 320 kg etanolu [54].

Ostatnim z najczęściej stosowanych w ogniach paliwowych związkiem jest metanol. Jest to związek organiczny charakteryzujący się właściwościami trującymi dla organizmów żywych a szczególnie dla człowieka. Związek ten od ponad wieku znajduje zastosowanie w przemyśle petrochemicznym pełniąc rolę surowca do wytwarzania tworzyw sztucznych oraz farb. Metanol może być pozyskany z drewna, biomasy, gazu naturalnego jak również węgla kamiennego [55].

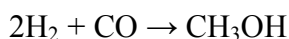
Wytworzenie tego związku z biomasy składa się z wielu etapów. Na początku procesu produkcyjnego drewno jest poddawane częściowemu osuszaniu, a następnie mieleniu lub cięciu na mniejsze części [26]. Po tych etapach surowiec drzewny jest następnie poddany

procesowi zgazowywania przy udziale tlenu. Wynikiem zgazowywania jest mieszanina tlenku węgla, pary, wodoru i dwutlenku węgla. Reakcją chemiczną inicjującą proces zgazowywania surowca drzewnego jest wodna reakcja zwrotna przebiegająca w sposób następujący:



Należy wspomnieć, że prace nad produkcją tego związku podjęto w roku 1932 w Niemczech. Stosowane na początku produkcji katalizatory odznaczały się dość słabą selektywnością. Natomiast na przełomie lat 60 – tych i 70 – tych do produkcji tego związku zaczęto wprowadzać katalizatory o wyższym poziomie aktywności. Przyczyniło się to do produkcji dużych zakładów, które były bardziej ekonomicznie opłacalne [56].

W produkcji metanolu można wyróżnić dwa konkretne etapy. Na pierwszy etap składa się termiczna zmiana konwersji naturalnego gazu do gazu będącego mieszaniną dwutlenku węgla, wodoru i wody. Na drugi etap natomiast składa się proces katalitycznej syntezy związku metanolu z gazu syntezowanego. Należy zaznaczyć, że każdy z etapów produkcji metanolu. Może być zrealizowany na wiele różnych sposobów z zastosowaniem wielu technologii uwzględniających konkretne zastosowanie. W najbardziej pożądanym przypadku związek ten można uzyskać, gdy zastosuje się gaz syntezowany o określonej proporcji ilościowej wodoru do tlenku węgla, która winna wynosić 2:1. W takim przypadku proces produkcji tego związku odbywa się zgodnie z reakcją [27]:



Drugim rodzajem technologii produkcji omawianego związku jest proces technologiczny w którym główny surowiec stanowi biomasa, węgiel drzewny, gaz naturalny oraz metan. Na wytworzenie metanolu z węgla drzewnego jako surowca składają się dwa procesy [57]. Pierwszy z nich to proces parowej przemiany węgla. Następnie dokonuje się zainicjowania procesu uwodornienia gazu w wyniku częściowego uwodornienia tlenku węgla. Końcowy etap procesu odbywa się synteza metanolu [58].

Do etapów, które muszą być spełnione w podstawowym procesie produkcji metanolu z zastosowaniem gazu ziemnego jako surowca, muszą być spełnione następujące warunki, które obrazuje poniższy schemat (Tab. 4).

Tabela 4. Przebieg produkcji metanolu z gazu ziemnego.

Kolejność następujących po sobie etapów	Opis przebiegu produkcji metanolu
1	Gaz naturalny podlega procesowi oczyszczania.
2	Rozpoczęcie procesu reformingu autotermicznego w wyniku produkcji tlenu.
3	Produkcja gazu składająca się z mieszaniny trzech związków tlenku węgla, wodoru i dwutlenku węgla przekazywanej z kolei do autotermicznego reformingu.
4	Dodatkowe zasilanie reformingu termicznego tlenem, dwutlenkiem węgla.
5	Mieszanina powstała po reformingu termicznym zostaje przekazana do separatora.
6	Oddzielony dwutlenek węgla zostaje ponownie skierowany w celu przemiany termicznej.
7	Mieszanina bez dodatku dwutlenku węgla ulega syntezie do metanolu.
8	Proces technologiczny kończy się destylacją.

Zródło: opracowanie własne na podstawie Ciechanowicz W., Szczukowski S.: Transformacja cywilizacji do ekonomii wodoru i metanolu szansą dla rozwoju Polski. Wyższa Szkoła Informatyki i Zarządzania, Warszawa 2013.

8. Rola ogniw paliwowych w ujęciu gospodarczym, ekonomicznym i społecznym

Intensywne pozyskiwanie paliw kopalnych wiąże się ze znaczną emisją zanieczyszczeń do atmosfery w tym głównie dwutlenku węgla. Zbyt wysoki poziom uprzemysłowienia niesie realne zagrożenie dla prawidłowego funkcjonowania środowiska naturalnego [12].

Ujemną cechą cywilizacji przemysłowej jest nieodłącznie towarzysząca jej podwyższona emisja dwutlenku węgla, która związana jest z silnikami wewnętrznego spalania oraz z powstałymi w tej erze Elektrowniami cieplnymi opalanymi węglem [59]. Przez powstanie wspomnianych elektrowni pojawia się problem efektu cieplarnianego, który ma znaczenie globalne i może stanowić potencjalne zagrożenie dla ludzkości. Kolejną negatywną cechą przemysłowej cywilizacji jest nie w pełni kontrolowany rozwój transportu na świecie. Aby rozwój motoryzacji odbywał się w sposób zrównoważony powinien on stać się niezależny od państw arabskich, które są przodownikami w dostawie ropy [34].

Światowe zasoby ropy naftowej jako surowca wykorzystywanego w transporcie w 80% należą do państw arabskich, co pozwala tym państwom ustalać cenę ropy i wpływać na jej podaż. Dlatego też, przed obecną cywilizacją staje wiele nowych wyzwań. Ze względu na wysokie wpływy państw arabskich na światowy rynek ropy powinno się za wszelką cenę

dążyć do zapobiegania ogólnie globalnemu kryzysowi z uwagi na niestabilizowane ze strony tych państw popyt i cenę ropy [60].

W wyniku bardzo szybkiego postępu cywilizacyjnego powstał ogólnie globalny pomysł zrównoważonego rozwoju. Podstawowym jego zadaniem jest racjonalne korzystanie przez ludność z naturalnych zasobów środowiska przyrodniczego celu zachowania klimatu ziemskiego w jak najmniej zmienionym stanie dla potrzeb przyszłych pokoleń. Jednym z podstawowych programów związanych z wprowadzeniem zrównoważonego rozwoju w Polsce był unijny program rozwoju obszarów wiejskich w latach 2007 – 2013 [45].

Nowoczesna cywilizacja powinna skupić więcej uwagi na podniesieniu wzrostu ekonomicznego poprzez inwestycje w energię odmienną od energii wytwarzanej w wyniku procesu spalania. Dlatego też w nowoczesnej erze cywilizacyjnej powinno się wprowadzać ekologiczne a zarazem ekonomiczne nośniki energii – ogniwa paliwowe [61].

Generatory takie pozyskują elektrony bezpośrednio z wodoru wytwarzając prąd elektryczny. Za przyczyną ogniw paliwowych powstała problematyka ekonomiczna zarówno wodoru jak i metanolu. Pod tymi dwoma terminami winno się rozumieć gospodarkę w której rolę generatorów prądu elektrycznego obejmą ogniwa paliwowe. Wodór pozyskany z metanolu staje się w tym przypadku idealnym nośnikiem energii w ogniwie paliwowym, w wyniku czego zostaje wyeliminowany problem związany z magazynowaniem oraz transportem [25].

Węglowodorowy związek metanolu jest jedynym związkiem, który podlega procesowi rozkładu na anodzie ogniwa. Proces ten odbywa się w temperaturze otoczenia a jego produktem są wodór i dwutlenek węgla. Dzięki temu metanol może być również wykorzystany w celu dostarczenia atomów wodoru dla potrzeb ogniw paliwowych [62].

Ograniczenie wydobywania węgla kamiennego, z jednej strony będzie miało pozytywny wpływ dla środowiska przez ograniczenie emisji dwutlenku węgla z drugiej, natomiast będzie miało negatywne znaczenie zwłaszcza dla państw, które mają w posiadaniu znaczne jego zasoby. W państwach tych ograniczenie wydobycia węgla kamiennego przyczyni się do powstania większego procentu bezrobocia przez ograniczenie etatów w kopalniach górniczych [62].

Należy pamiętać, że górnictwo tworzy pośrednio także inne miejsca pracy w takich sektorach jak handel, służba zdrowia, oświata a przede wszystkim transport. Dlatego też, ograniczenie zatrudnienia w górnictwie znalazłoby swoje odzwierciedlenie także we wspomnianych wcześniej sektorach gospodarki [22].

Oczywistym jest, że całkowite wyeliminowanie węgla z gospodarki państwa przyczyni się bezpośrednio do zwiększenia stopy bezrobocia, a tym samym do wytworzenia ogólnokrajowego kryzysu. Aby nie doprowadzić do globalnego kryzysu jaki byłby wynikiem całkowitej rezygnacji z wydobywania węgla, należy korzystać z tych zasobów w sposób racjonalny jak najmniej szkodliwy dla środowiska naturalnego. Takie założenie wiąże się z podjęciem działań polegających na szeroko pojętej edukacji społeczeństwa z uwzględnieniem rządu i pozostałych grup społecznych [63].

Podstawową rolą w kształtującej się erze cywilizacyjnej jest nauka. Główną jej rolą w ujęciu globalnym jest podjęcie rozważań naukowych mających znaczenie interdyscyplinarne znajdujące odzwierciedlenie w takich dziedzinach nauki jak: fizyka, ochrona środowiska, rolnictwo, ekonomia oraz chemia [34]. Zainwestowanie przez rząd odpowiednio wysokiego kapitału na szkolnictwo wyższe oraz modernizację infrastruktury naukowej pozwoli na rozpoczęcie innowacyjnych projektów badawczych, których jednym z celów winna być energia odnawialna [34].

Gospodarka powinna się opierać ciągle rozwijających się nowych technologiach w skład których zalicza się odnawialne źródła energii jak również jak omawiane w niniejszej pracy ogniwa paliwowe. Ze względu na wiele zalet ogniw paliwowych pod względem ekologicznym mają one szansę na to, iż zainteresowanie tego rodzaju nośnikiem energii w przemyśle motoryzacyjnym w najbliższym czasie może ulec zwiększeniu, a tym samym przynieść korzyści finansowe dla gospodarki. Jedyną wadą są względy ekonomiczne, które w porównaniu z technologiami opartymi na konwencjonalnych nośnikach energii są nawet trzy krotnie większe. Spowodowane jest to bardzo wysokimi kosztami materiałów z jakich zbudowane są ogniwa [63].

Koszt eksploatacji ogniwa paliwowego jako urządzenia jest zróżnicowany pod względem typu ogniwa, rodzaju paliwa stosowanego w danym typie ogniwa jak również pod względem jego późniejszego wykorzystania. Pomimo to, ogniwa paliwowe obecnie są się wdrażane do użytku w sektorze wojskowym, jak również w miejscach w których energetyka jest słabo rozwinięta [64]. Do krajów, tych gdzie bieżące zastosowanie ogniw jest najbardziej widoczne należą takie kraje jak USA czy Japonia. Nie mniej jednak produkt taki jak ogniwo paliwowe staje się również dostępny dla właścicieli firm prywatnych. Obserwuje się obecnie coraz większe zainteresowanie ogniwami paliwowymi przez wiodących producentów samochodowych, do których między innymi należą: Toyota, Hyundai oraz Honda [63].

9. Wnioski

- 1) Obserwowany ogólnoswiatowy wzrost ludności sprawia, że z każdym rokiem zwiększa się zapotrzebowanie na energię. Dlatego istnieje ciągła potrzeba poszukiwania alternatywnych jej źródeł.
- 2) Pozyskiwanie metanolu będącego zasileniem dla ogniwa paliwowego może stanowić zamiennik paliw kopalnych.
- 3) Odpowiednio rozwinięty poziom przetwarzania biomasy może przyczynić się do znacznego spadku emisji dwutlenku węgla. Dodatkowo może stać się substytutem dla węgla kamiennego.
- 4) Ogniwa paliwowe znajdują szerokie zastosowanie w sektorze transportowym i elektronicznym.
- 5) Ogniwa paliwowe stanowią alternatywne rozwiązanie dla samochodów z silnikiem diesla.
- 6) Dużą szansą dla rozpowszechnienia tego typu generatorów jest stosunkowo szybki spadek kosztów ich wytworzenia.
- 7) Unia Europejska wymaga od państw członkowskich aby ograniczyły emisję dwutlenku węgla do atmosfery. Wymagane stawiane przez rząd wspólnoty europejskiej dają podstawę do tego by stwierdzić, że ogniwa paliwowe dzięki zerowej emisji dwutlenku węgla do środowiska będą powszechnie stosowane w wielu sektorach gospodarczych.
- 8) Bardzo możliwe, że ogniwa paliwowe bardzo istotnie wpłyną na rozwój sektora energetycznego podobnie jak miało to miejsce w przemyśle informatycznym po wprowadzeniu mikroprocesorów.

Literatura:

1. *Prognoza zapotrzebowania na paliwa i energię do 2030 roku. Załącznik 2. do „Polityki energetycznej Polski do 2030 roku.* Ministerstwo Gospodarki, Warszawa 2009.
2. Michalak P.: *Zapotrzebowanie na energię elektryczną w budynku jednorodzinnym a zmienność sezonowa energii ze źródeł odnawialnych.* Wyd. Elektrotechnika i Elektronika, t. 29 z. 1, 2010.
3. Popławski T., Dąsal K.: *Prognozowanie zapotrzebowania na moc elektryczną metodą rozkładu kanonicznego.* Polityka energetyczna, t. 10 z. 2, 2007.

4. Popławski T.: *Problematyka analizy zmienności i prognoz obciążeń w systemach elektroenergetycznych w warunkach transformacji rynku. Rozdział monografii: Metody i systemy komputerowe w automatyce i elektrotechnice*. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2005.
5. Dobrzańska I., Dąsał K., Łyp J., Popławski T., Sowiński J.: *Prognozowanie w elektroenergetyce. Zagadnienia wybrane*. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002.
6. Urbański M., Tarnowska A.: *Energetyka w Polsce i na świecie – tendencje i wyzwania*. Studia i Materiały. Miscellanea Oeconomicae. Ludzie, zarządzanie i gospodarka. Wydział Zarządzania i Administracji Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach, Kielce, nr 2, 2011.
7. Graczyk A. M.: *Narzędzia wspomagania zrównoważonego rozwoju energetycznego w gminie Prusice*. Barometr Regionalny, nr 4(26), Wyd. Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu, Wrocław 2011.
8. Fiodor B., Graczyk A.: *Zrównoważony rozwój energetyki w świetle polityki energetycznej Unii Europejskiej [w] Czaja S. Zrównoważony rozwój doświadczenia polskie i europejskie*, t 3, Wyd. Katedry Ekonomii ekologicznej AE im. O. Langego „I-Bis” Nowa Ruda-Wrocław 2005.
9. Gawlik L., Soliński J., *Zrównoważony globalny rozwój energetyczny - przypadek węgla*. Wyd. Polityka Energetyczna, t. 7 z. 2 Kraków 2004.
10. Pawłowski L., Pawłowski A.: *Realizacja zasady zrównoważonego rozwoju w przemyśle cementowym*. Wyd. Instytutu Inżynierii Środowiska, Lublin 2007.
11. Jarzemska M., Węglarz A., Wielomska M.: *Zrównoważone miasto – zrównoważona energia z perspektywy energetyki przyjaznej środowisku*. Wyd. Instytut na rzecz ekorozwoju przy współpracy Krajowej Agencji Poszanowania Energii, Warszawa 2011.
12. Hrynkiewicz A.: *Energia. Wyzwanie XXI wiek.*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 2002.
13. <http://www.worldometers.info/world-population>, 2013.
14. Ciechanowicz W.: *Rozwój ogniw paliwowych*. Wyd. Aura 7.12, 2010.
15. Ciechanowicz W., Szczukowski S.: *Ogniwa paliwowe generatorami energii wspólnot wodorowych. Nowa struktura globalnego systemu energii (1)*. Wyd. Aura 2, 2008.

16. Ciechanowicz W., Szczukowski S.: *Transformacja Europy z ery ogniwa do ery ekonomii wodoru. Przyszłość ogniw paliwowych spalających metanol. Czy Polska wykorzysta szansę.* Wyd. Energetyka 4, 2009.
17. Górecki P.: *Ogniwa paliwowe, czyli wodoru do pełna.* Wyd. magazyn Elektroniki Użytkowej. Dodatek do miesięcznika, 2002.
18. Pióro D.: *Elektrochemiczne generatory energii elektrycznej i ciepłej, czyli ogniwa paliwowe Futurystyczne mrzonki czy nieunikniona rzeczywistość?* Energia – Gigawat. Wyd. Politechnika Wrocławska, Wrocław 2004.
19. Węglarz A. Pleśniak M.: *Samochód elektryczny. Broszura wydana w ramach projektu „Z energetyką przyjazną środowisku za pan brat” przy wsparciu finansowym Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.* Wyd. Instytutu na rzecz ekorozwoju przy współpracy krajowej agencji poszanowania energii, Warszawa 2011.
20. Samoń R.: *Wykorzystanie ogniw paliwowych do ogrzewania budynków.* Politechnika Lubelska, Instytut Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii. Wyd. Prace Instytutu Elektrotechniki, z. 242, 2009.
21. Buggy R., Drażkiewicz J.: *Nadzór rozproszonych systemów zasilania opartych na alternatywnych źródłach energii,* APS Energia Sp. z o.o., Warszawa, 1999.
22. Appleby J.: *Elektrochemiczne silniki samochodowe,* Wyd. Świat Nauki, 1999.
23. Hirschenhafer J. H., Stauffer D. B., Engelman R.R., Klett M. G.: *Fuel Cell Handbook fourth edition,* DOE/FETC – 99/1076, 1998.
24. Najgiebauer D.: *Podstawy energetyki. Ogniwa paliwowe.* Politechnika Opolska. Wydział Elektrotechniki, Automatyki i Informatyki, Opole 2003.
25. Mamro K.: *Metalurgia wodorowa – składowa cywilizacji wodorowej.* Instytutu Metalurgii Żelaza im. Stanisława Staszica. Akademia Górniczo – Hutnicza, Kraków, nr 4, 2009.
26. Juda Z.: *Efektywność przemiany energii w jednostkach napędowych pojazdów hybrydowych.* Journal of Kones. Combustion Engines. Vol B, No 3-4, Kraków 2001.
27. Ciechanowicz W., Szczukowski S.: *Transformacja cywilizacji do ekonomii wodoru i metanolu szansą dla rozwoju Polski.* Wyższa Szkoła Informatyki i Zarządzania , Warszawa 2013.
28. <http://www.ogniwa-paliwowe.info/mcfc.php>
29. Warowny W., Hościłowicz A.: *Ogniwa paliwowe przyszłością technologii energetycznej.* „Nowoczesne Gazownictwo” 4(VII)/2003.

30. Warowny W., Demusiak G.: *Ogniwa paliwowe – nowe kierunki rozwoju*. H. Drulis i in. „Wiadomości Chemiczne” seria Biblioteka. 2005.
31. Demusiak G., Warowny W.: *Stacjonarne ogniwa paliwowe i ich zastosowanie w gospodarstwach domowych*. „Gaz, Woda i Technika Sanitarna” 10/2005.
32. Rusak H.: *Analiza lokalnych zasobów energii odnawialnej w kontekście zapotrzebowania na energię na przykładzie wybranych gmin*. Polityka energetyczna, tom 16, z. 3, 2013.
33. Figiel P.: *Bateria – technologiczny cud i ekologiczny wróg*. Zeszyty Studenckiego Ruchu Naukowego Akademii Świętokrzyskiej. Materiały 14 Sesji Kół Naukowych Akademii Świętokrzyskiej, Kielce 2005.
34. Szymak P.: *Monitorowanie pracy systemu ogniwa paliwowego pem o mocy 6 kw*. Akademia Marynarki Wojennej. Pomiary Automatyka Robotyka 2, 2011.
35. Włodarczyk R. Dudek A., Kobylecki R. Bis Z.: *Charakterystyka możliwości i zastosowania ogniw paliwowych*, Wyd. Politechnika Częstochowska, Częstochowa 2007.
36. Bujło P.: *Polimerowe, superjonowe membrany dla ogniw paliwowych typu PEMFC – rozprawa doktorska*, Wrocław, 2006.
37. Kobylecki R., Bis Z.: *Wykorzystanie paliw odnawialnych do czystej i wysokosprawnej konwersji energii w ogniwach paliwowych*, XX Zjazd Termodynamików, 2008.
38. Strzelecki R.: *Aktywne układy kondycjonowania energii – nowa moda czy jakość?*, w *Materiałach Konferencji „Nowoczesne urządzenia zasilające w energetyce”*, Kozienice (2002), 1.14-9.14
39. Milewski J.: *Zagadnienia modelowania matematycznego tlenkowych ogniw paliwowych*. Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej. Mechanika z. 250, 2013.
40. Rojewski J., Ślęfarski R., Wawrzyniak J.: *Analiza procesu spalania w przemysłowych silnikach gazowych zasilanych gazami wysokometanowymi i niskokalorycznymi zazotowanymi*. Combustion Engines no 1 (152), 2013.
41. Małek A., Grabowski Ł., Pietrykowski K., Sochaczewski, Barański G., Szlachetka M., Gęca M.: *Analiza możliwości pracy ogniwa paliwowego HTPEM w trybie elektrolizera*. Autobusy, Technika, Eksploatacja, Systemy transportowe, nr 10, 2011.
42. Osuchowski M., Witosławska I.: *Ogniwo paliwowe jako chemiczne źródła energii elektrycznej. Fizykochemiczne zasady ich działania*. Instytut Ceramiki i materiałów budowlanych. Jednostka notyfikowana Unii Europejskiej, nr 1487, 2009.

43. Paska J.: *Urzędzenia bezpośredniej przemiany energii pierwotnej w elektryczną. Akademia Energetyki*. Sesja 8, nr 54, 2006.
44. Butlewski K.: *Ogniwa paliwowe w elektrociepłowniach rolniczych*. Instytut Technologiczno-Przyrodniczy w Falentach, Oddział w Poznaniu, 2006.
45. Kobylecki R., Bis Z.: *Węglowe ogniwo paliwowe – wysokosprawne źródło energii elektrycznej*. Polityka energetyczna, t. 1 z. 1, 2008.
46. Stachowicz M.: *Ogniwa paliwowe – przyszłość samochodów XXI wieku? Nowe technologie*. Wydział fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Sprawozdanie studenckie 2006/2007.
47. Brylewski T.: *Metaliczny interkonektor jako istotny element ogniwa paliwowego ze stałym elektrolitem tlenkowym SOFC*. Materiały ceramiczne 62(3), Kraków 2010.
48. Kamrat W.: *Metody oceny efektywności inwestowania w elektroenergetyce*, Wyd. Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2004.
49. Demusiak G.: *Gazowe ogniwa paliwowe do użytku domowego*. Instytut Nafty i Gazu. Nafta – Gaz, 2010.
50. Opatrny P., Bilek M.: *Szkolne modele ogniw paliwowych*. Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Meteorologia, r 12 nr 1-2, 2007.
51. Paska J., Kłos M.: *Ogniwa paliwowe przyszłością wytwarzania energii elektrycznej i ciepła*. Politechnika Warszawska, Instytut Elektroenergetyki, Zakład Elektrowni i Gospodarki Elektroenergetycznej. Przegląd elektrotechniczny, r. 86 nr 8, 2010.
52. Piechocki J., Neugebauer M., Sołowiej P.: *ogniwo paliwowe źródłem energii w gospodarstwie rolnym*. Inżynieria Rolnicza 3(121), 2010.
53. Kauts M.: *Wizyta reprezentantów LCB-HealthCare w Londynie*. Zarządzanie i marketing, 2011.
54. Adamczyk D., Michna M., Ronkowski M.: *Koncepcja i modelowanie wysokoobrotowego napędu elektrycznego turbosprężarki. zastosowanie w ogniwach paliwowych pojazdów samochodowych*. Zeszyty Problemowe – Maszyny Elektryczne Nr 91. Wyd. politechnika Gdańska, Gdańsk 2011.
55. Chaczykowski M.: *Stacjonarne ogniwa paliwowe zasilane gazem ziemnym*. Nowoczesne gazownictwo 1 (11), 2011.
56. Gołębiowska S., biernat K.: *Analiza magazynowania wodoru jako paliwa*. Studia Ekologiae et Bioethicae 8(2), 2011.
57. Feldzejnsztajn A., Pacuła L., Pusz J.: *Wodór paliwem przyszłości*. Instytut wdrożeń technicznych, Gdańsk 2003.

58. Paska J., Sałek M., Surma T.: *Wytwarzanie energii elektrycznej i ciepła w systemach hybrydowych*. Wiadomości elektrotechniczne, nr 12, 2005.
59. Gołaszewski J.: *Konsens między zrównoważoną energią a zrównoważonym rozwojem*. Wieś jutra 9/10, 2011.
60. Budzyński W., Szczukowski S., Tworkowski J.: *Wybrane problemy z zakresu produkcji roślinnej na cele energetyczne. I Kongres nauk rolniczych. Przyszłość sektora rolno – spożywczego i obszarów wiejskich*. Puławy, 2009.
61. Stolarski M.: *Agrotechniczne i ekonomiczne aspekty produkcji biomasy wierzby krzewiastej (Salix ssp.) jako surowca energetycznego*. Rozprawy i monografie UWM Olsztyn, Olsztyn 2009.
62. Michalski T.: *Problemy rolniczego wykorzystania masy pofermentacyjnej z biogazowni*. Wieś jutra 7/8, 2011.

mgr inż. Agnieszka Kisło¹
Politechnika Białostocka
Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska
ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok
¹agnieszka.kislo@wp.pl

Selektywna zbiórka odpadów opakowaniowych na terenach wiejskich

Słowa klucze: *zbiórka odpadów, odpady komunalne, gospodarka odpadami, gromadzenie*

Streszczenie: Działalność bytowa człowieka jest głównym źródłem powstawania odpadów komunalnych. Odpady te są wytwarzane przez gospodarstwa domowe oraz obiekty użyteczności publicznej. Pierwszym krokiem do ich usuwania i unieszkodliwiania jest zbieranie i gromadzenie odpadów w miejscu ich powstawania. Jest to etap krótkotrwały i przejściowy. Segregacja odpadów to podstawowy krok w systemie gospodarowania odpadami. Na terenach wiejskich selektywna zbiórka odpadów prowadzona jest w ograniczonym zakresie. Jest to spowodowane tym, że wdrożenie i rozwój całego systemu jest procesem długotrwałym a jego istotnym elementem jest świadomość ekologiczna mieszkańców. Gmina powinna położyć szczególny nacisk na działania propagujące selektywną zbiórkę odpadów oraz uświadamianie społeczności lokalnej jej celowości. Szczególnie ważnym aspektem jest w konsekwencji oszczędność oraz poprawa warunków sanitarnych i estetycznych środowiska w którym przebywają ludzie. Osiągnięcie celu minimalizacji wytwarzania odpadów oraz sukcesywnego zwiększania stopnia ich gospodarczego wykorzystania będzie możliwe pod warunkiem nadania tej problematyce rangi prawnej i ekonomicznej.

1. Wstęp

Transformacja polskiej gospodarki z centralnie planowanej na rynkowa wymusiła również zmiany w gospodarce odpadami. Skupowanie surowców wtórnych stało się w większości przypadków działalnością nieopłacalną zarówno dla prowadzących, jak i dla mieszkańców. Istniejące składowiska utworzone przed laty nie są odpowiednio zabezpieczone przed przenikaniem wód opadowych do cieków wodnych, ani przed emisją wytwarzanych gazów. Poza tym w większości istniejących składowisk wyczerpują się możliwości składowania a na zakładanie nowych lokalne społeczności nie wyrażają zgody. Dlatego też władze lokalne zaczęły poszukiwać nowych rozwiązań dla rosnącego potoku odpadów komunalnych.¹

Tworzony system musi być dostosowany do warunków gospodarki rynkowej i tym samym powinien uwzględniać doświadczenia krajów rozwiniętych.

W wielu dziedzinach gospodarki do tej pory preferowano techniczne lub ekonomiczne rozwiązania cząstkowe, które na ogół realizowane były doraźnie bez uwzględniania skutków działania bądź też potrzeb na szeroką skalę. Odnosi się to także do problemu

zagospodarowania i utylizacji odpadów powstających na terenach wiejskich. Ilość odpadów powstająca na wsi, ich coraz większa masa, a także zróżnicowany i często niebezpieczny dla wszelkich organizmów żywych skład powoduje coraz większy uszczerbek ekologiczny w środowisku. Przykładem tego mogą być nieuporządkowane, niezabezpieczone wysypiska odpadów bytowo-gospodarczych, wylewiska ścieków i gnojowicy oraz składowiska obornika, przeterminowane nawozy i środki ochrony roślin. Wszystko to prowadzi do degradacji gleb, zanieczyszczenia wód podziemnych, rzek, jezior i lasów. Aby temu przeciwdziałać należy opracować i stosować strategię unieszkodliwiania odpadów wiejskich opartą na kompleksowych rozwiązaniach, całościowo ujmujących problemy sanitarne, techniczne i organizacyjne.⁸

W naturalnym środowisku przyrodniczym rośliny wraz z mikroorganizmami żyjącymi w glebie same likwidują własne odpady, a zamknięty obieg tymi odpadami stanowi podstawę zachowania równowagi w przyrodniczej przestrzeni życiowej. Ten naturalny proces nie wywołuje degradacyjnych skutków w środowisku, lecz wręcz przeciwnie powoduje zwiększenie ilości energii i składników pokarmowych w obiegu oraz biologicznej aktywności i produktywności świata roślinnego. Gospodarowanie materiałami odpadowymi powstałymi w wyniku bytowej działalności człowieka pozbawione jest logiki naturalnego obiegu materii w przyrodzie.⁸

Odpady i związane z nimi zagrożenia stały się w ostatnich latach zauważalnym problemem w ochronie środowiska. Według GUS obecnie w Polsce powstaje około 130 mln ton odpadów przemysłowych rocznie, z których średnio ponad 50% jest wykorzystywana gospodarczo.¹

Zdecydowana większość odpadów znajduje się w południowo-zachodniej części kraju, zajmując powierzchnie kilkunastu tysięcy hektarów. Zagospodarowanie odpadów szczególnie przemysłowych należy zaliczyć do bardzo istotnych, ale równocześnie bardzo trudnych problemów, których nie udało się rozwiązać w Polsce na dużą skalę.⁸

Składowanie odpadów komunalnych bez odzysku surowców wtórnych jest opóźnieniem i w tym zakresie. Tylko około 1,5% tych odpadów jest kompostowane i to przeważnie nieefektywnie. Najczęściej jednak nasze domowe i przemysłowe odpady deponuje się na składowiskach źle urządzonych lub wręcz na tzw. „dzikich”. Nowoczesnych wysypisk odpadów komunalnych, spełniających wymogi ochrony środowiska jest ciągle niewiele. Osiągnięcie strategicznego celu minimalizacji wytwarzania odpadów oraz sukcesywnego zwiększania stopnia ich gospodarczego wykorzystania będzie możliwe pod warunkiem nadania tej problematyce rangi prawnej i ekonomicznej.²

Ostatnie lata przyniosły niebywale zainteresowanie problematyką środowiska i jego ochrony. Odpowiedzią na to zapotrzebowanie jest powstawanie licznych organizacji i komórek rządowych oraz pozarządowych, których działalność ma wpłynąć na poprawę środowiska naturalnego oraz rozwinięcie wiedzy świadomości ekologicznej. Faktem też jest, że prawidłowa gospodarka odpadami oparta o selektywną zbiórkę surowców jest możliwa tylko i wyłącznie we współdziałaniu z mieszkańcami. Dlatego bardzo istotna jest edukacja ekologiczna oraz uświadamianie ekologicznych konsekwencji określonych stylów życia oraz przyzwyczajeń konsumpcyjnych.

Z dniem 1 stycznia 2012 roku weszła w życie ustawa z dnia 1 lipca 2011 roku o zmianie ustawy o utrzymaniu czystości i porządku w gminach i w związku z tym do 31 grudnia 2012 r. gminy muszą przygotować nowe regulaminy utrzymania czystości i porządku, a co za tym idzie sprawne rozwiązania związane z segregacją odpadów. Zgodnie z ich zapisami mieszkańcy wszystkich gmin w Polsce w tym także wiejskich będą mieli obowiązek selektywnego zbierania odpadów komunalnych obejmujące następujące frakcje odpadów: papier, metal, tworzywa sztuczne, szkło i opakowania wielomateriałowe, odpady ulegające biodegradacji oraz przeterminowane leki i chemikalia, zużyte baterie i akumulatory, zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny, meble i inne odpady wielkogabarytowe, odpady budowlane i rozbiórkowe, oraz zużyte opony, a także odpady zielone.³

Celem niniejszego artykułu jest opis i analiza selektywnej zbiórki odpadów na wsi, poczynając od charakterystyki odpadów powstających na wsi, przez gospodarowanie nimi, a także programów gospodarki odpadami na wsi.

2. Gospodarka odpadami- podstawowe pojęcia i regulacje prawne

Chcąc poruszyć aspekt selektywnej zbiórki odpadów, należy zacząć od zdefiniowania kluczowych pojęć. Poniżej przedstawiono wyjaśnienie poszczególnych terminów.

2.1. Wyjaśnienie podstawowych pojęć związanych z gospodarką odpadami

Artykuł 3 „Ustawy o odpadach” zawiera definicje podstawowych pojęć związanych z gospodarką odpadami, i są to między innymi: odpadów, odpadów niebezpiecznych, ścieków, wytwarzających odpady, odbiorców odpadów, składowiska odpadów.

Zgodnie z tym co mówi Ustawa odpadem „...są wszystkie przedmioty oraz substancje stałe, a także nie będące ściekami substancje ciekłe, powstałe w wyniku prowadzonej

działalności gospodarczej lub bytowania człowiek i nieprzydatne w miejscu lub czasie, w którym powstały, za odpady uważa się również osady ściekowe.”⁴

Przez **zbieranie odpadów** będziemy rozumieć każde działanie, a w szczególności każde działanie zmierzające do umieszczenia w pojemniku segregowanie i magazynowanie odpadów, które ma na celu przygotowanie odpadów do trans-portu do miejsc odzysku lub ich unieszkodliwiania.

Przez **unieszkodliwianie odpadów**, będziemy rozumieć poddanie opadów procesom przekształceń biologicznych, fizycznych lub chemicznych określonych w załączniku do ustawy w celu doprowadzenie ich do stanu, który nie stwarza zagrożenia dla zdrowia, ludzi lub dla środowiska.

2.2. Selektywna zbiórka odpadów komunalnych

Trzeba wyraźnie podkreślić, że pierwszym ogniwem usuwania i unieszkodliwiania odpadów komunalnych jest gromadzenie odpadów w miejscu ich wytwarzania. Odpady mogą być gromadzone w różnego typu pojemnikach plastikowych bądź metalowych oraz workach foliowych. Należy zauważyć, że ilość wytwarzanych odpadów komunalnych bezustannie wzrasta. Biorąc pod uwagę ciągły wzrost wytwarzanych odpadów jak również wzrost odpadów deponowanych na składowiskach zaleca się minimalizację odpadów przekazywaną na składowiska poprzez selektywną zbiórkę odpadów.

Selektywne zbieranie odpadów według dyrektyw UE oznaczane, w ramach którego dany strumień odpadów, dla ułatwienia określonego sposobu przetwarzania, obejmuje jedynie rodzaje odpadów charakteryzujące się takimi samymi właściwościami i charakterem.

Do 2015 roku selektywna zbiórka odpadów będzie obowiązywać przynajmniej w odniesieniu do: papieru, metalu, plastiku i szkła – jej poziom powinien wynieść 50% strumienia odpadów do 2020 r.⁵

Selektywną zbiórkę odpadów można prowadzić na trzy sposoby:

- selektywne zbieranie „u źródła”,
- kontenery ustawione w sąsiedztwie,
- zbiorcze punkty selektywnego gromadzenia - centra recyklingu.⁶

Selektywne zbieranie „u źródła” – to selektywne gromadzenie odpadów już u „producenta” to jest w gospodarstwach domowych, nosi również nazwę segregacji pierwotnej. Odpady są zbierane do oddzielnych, specjalnie do tego przeznaczonych

pojemników lub worków. Odbiorem wyselekcjonowanych surowców wtórnych i pozostałych odpadów zajmują się wyspecjalizowane przedsiębiorstwa posiadające zezwolenie na świadczenie tego rodzaju usług. Mogą one pozyskane surowce wtórne odwozić bezpośrednio do zakładu zajmującego się przetwarzaniem odpadu na półprodukty lub produkty końcowe.

Sortowanie odpadów tzw. segregacja wtórna polega ona na ręcznej lub mechanicznej selekcji składników użytecznych odpadów komunalnych. Odpady są zbierane do wspólnego zbiornika, a następnie przewożone do zakładu sortowania odpadów. W przypadku ręcznej selekcji użyteczne składniki są wybierane spośród odpadów podawanych na taśmie sortowniczej. W przypadku sortowni mechanicznej rozdzielanie jest dokonywane w specjalnych aparatach- do selekcji wykorzystuje się zróżnicowanie własności fizykochemicznych poszczególnych składników odpadów.

Tradycyjnie segregacji poddajemy takie odpady jak: makulatura, szkło, tworzywa sztuczne, złom. Oprócz tych tradycyjnych odpadów segregacji powinny być również poddane: odpady niebezpieczne, odpady wielkogabarytowe, odpady budowlane oraz odpady ulegające biodegradacji.

Trzeba wyraźnie podkreślić, że wdrożenie selektywnej zbiórki odpadów jest procesem po pierwsze długotrwałym, po drugie rozwijanym sukcesywnie, po trzecie wymagającym zaangażowania środków technicznych i organizacyjnych. Zaś udział społeczności lokalnej w tym procesie jest ważnym czynnikiem, często decydującym o powodzeniu podejmowanych działań.⁵

Poleca się aby na terenie gminy i wsi selektywna zbiórka odpadów prowadzona była przez mieszkańców metodą „u źródła”. Każde gospodarstwo powinno otrzymać komplet worków foliowych w różnych kolorach, gdzie: worki niebieskie służą do zbiórki makulatury, worki zielone do zbiórki szkła oraz worki żółte służące do gromadzenia tworzyw sztucznych.⁶

Wśród zalet wynikających z prowadzenia selektywnej zbiórki należy wymienić następujące:

- zbiórka surowców wtórnych, czystych, nie zanieczyszczonych innymi odpadami,
- gromadzenie odpadów komunalnych z podziałem ukierunkowanym na technologie ich ostatecznej obróbki w zakładzie utylizacji,
- zwiększenie ilości odpadów skierowanych do gospodarczego wykorzystania,
- ograniczenie ilości odpadów przewidzianych do ostatecznego wykorzystania,
- ograniczenie ilości odpadów przewidzianych do składowania,
- wydłużenie czasu eksploatacji składowiska.

2.3. Regulacje prawne w krajach Unii Europejskiej

Zgodnie z artykułem 80 traktatu zawartego pomiędzy Rzeczypospolitą Polską a Unią Europejską i jej państwami członkowskimi zobowiązuje się strony układu do przeciwdziałania pogarszającemu się stanowi środowiska naturalnego. Współpraca między państwami w tym zakresie ma polegać przede wszystkim na kontroli poziomu zanieczyszczeń oraz na zmniejszaniu ilości produkowanych odpadów, a także ich utylizacji i bezpiecznym składowaniu.

Podobnie stanowisko w stosunku do tego problemu zajmuje także Biała Księga, która określa między innymi stan przygotowania krajów stowarzyszonych Europy Środkowej i Wschodniej do integracji z rynkiem wewnętrznym Unii Europejskiej, zwraca też uwagę na jednoznaczne sformułowania norm postępowania z odpadami oraz na sprawy szkolenia personelu, zarówno pracowników podmiotów gospodarczych wytwarzających odpady, pracowników podmiotów zajmujących się ich likwidacją, jak też administracji rządowej i lokalnej.

Z kolei traktat amsterdamski zakłada integrację polityki ochrony środowiska z innymi tzw. politykami traktatowymi oraz stały postęp w zakresie stanowienia norm prawa ochrony środowiska, z uwzględnieniem osiągnięć nauki w tej dziedzinie, szczególnie ze względu na ograniczenie szkodliwych następstw produkcji odpadów.

Podstawową zasadą prawa ochrony środowiska Unii Europejskiej jest oprócz przeciwdziałania powstawaniu odpadów, reguła zgodnie, z którą koszty utylizacji odpadów przede wszystkim ponosi ich wytwórca.

Akty prawne Unii Europejskiej dotyczące ochrony środowiska stały się punktem odniesienia dla wielu państw, stały się też praktycznym modelem współpracy ponadnarodowej. W ciągu minionych 25 lat Unia przyjęła wiele aktów prawnych ukierunkowanych na przywrócenie właściwego stanu środowiska i jego ochronę, najczęściej w postaci dyrektyw, w tym kilkanaście dotyczących odpadów.

Najważniejsze europejskie akty prawne dotyczące odpadów to:

- Dyrektywa Rady 75/442/EWG z dnia 15 lipca 1975 roku dotyczącej odpadów,
- Dyrektywa Rady 91/156/EWG z dnia 18 marca 1991 roku nowelizującej dyrektywę 75/442/EWG,
- Dyrektywa Rady 78/319/EWG z dnia 20 marca 1978 roku dotycząca odpadów toksycznych i niebezpiecznych,

- Dyrektywa Rady 84/631/EWG z dnia 6 grudnia 1984 roku dotycząca nadzoru i kontroli w obrębie Wspólnoty Europejskiej transportu niebezpiecznych odpadów przez granice państw,
- Dyrektywa Rady 86/279/EWG z dnia 12 czerwca 1986 roku nowelizująca dyrektywę 84/631/EWG,¹¹
- Dyrektywa 94/62/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 20 grudnia 1994 roku w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych.

Nad tą ostatnią dyrektywą zatrzymamy się na dłużej, gdyż zawiera ona bardzo ważne regulacje związane z odpadami opakowaniowymi, którym poświęcona jest niniejsza praca. Cytowana powyżej dyrektywa mówi, że należy zharmonizować różniące się od siebie krajowe środki dotyczące gospodarowania opakowaniami i odpadami opakowaniowymi w celu zapobiegania ich wpływowi na środowisko lub zmniejszania tego wpływu, zapewniając w ten sposób wysoki poziom ochrony środowiska, oraz w celu zapewnienia funkcjonowania rynku wewnętrznego oraz uniknięcia przeszkód w handlu i zakłócenia oraz ograniczenia konkurencji we Wspólnocie Unii Europejskiej.

Zgodnie z dyrektywą najlepszym sposobem zapobiegania powstawaniu odpadów opakowaniowych jest ogólne zmniejszenie ilości opakowań.

Ponadto dyrektywa to zawiera wyjaśnienie pojęcia opakowanie. Zatem opakowania *„oznaczają wszystkie wyroby wykonane z jakichkolwiek materiałów, przeznaczone do przechowywania, ochrony, przewozu, dostarczania i prezentacji wszelkich towarów, od surowców do produktów przetworzonych, od producenta do użytkownika lub konsumenta”*.¹²

Trzeba dodać, że opakowania obejmują tylko i wyłącznie:

- **opakowania handlowe lub opakowania podstawowe**, czyli takie, które mają stanowić towar jednostkowy, sprzedawany użytkownikowi końcowemu lub konsumentowi w miejscu zakupu,
- **opakowania zbiorcze lub opakowania drugorzędne**, czyli stanowiące w miejscu zakupu zestaw określonej liczby towarów jednostkowych, niezależnie od tego czy są one sprzedawane w takiej postaci użytkownikowi końcowemu czy konsumentowi, czy też służą zaopatrywaniu punktów sprzedaży; można je zdjąć ze sprzedawanego produktu bez naruszania jego cech,
- **opakowania transportowe lub opakowania trzeciorzędne** to jest mające ułatwić przenoszenie i transport pewnej liczby towarów jednostkowych lub opakowań zbiorczych, zapobiegając powstaniu uszkodzeń przy przenoszeniu i transporcie.

Opakowanie transportowe nie obejmuje kontenerów do transportu drogowego, kolejowego, wodnego i lotniczego.¹³

Dyrektywa zawiera także system identyfikacji opakowań, w którym stosuje się oznaczenia liczbowe: 1 do 19 dla tworzyw sztucznych, 20 do 39 dla papieru i tektury, 40 do 49 dla metali, 50 do 59 dla drewna, 60 do 69 dla opakowań tekstylnych, 70 do 79 dla opakowań szklanych. System identyfikacji może też wykorzystywać skróty nazw odpowiednich materiałów (np. HDPE: polietylen wysokiej gęstości). Materiały można oznaczać systemem oznaczeń liczbowych i/lub skrótami. Oznaczenia identyfikacyjne umieszczane są w środku oznaczeń graficznych, określających przydatność danego opakowania do wielokrotnego użytku lub odzysku, lub pod tymi oznaczeniami graficznymi.¹⁴

Jak już wyżej zostało wspomniane dyrektywa stworzyła podstawy do wprowadzenia jednolitego europejskiego systemu identyfikacji materiału opakowaniowego, mającego na celu ułatwienie zbiórki, ponownego użycia i odzysku, w tym także recyklingu, należy stosować system identyfikacyjny obejmujący skrót (symbol) materiału opakowaniowego oraz odpowiadający mu kod numeryczny. Znaki identyfikacyjne należy umieszczać na opakowaniu lub etykiecie. Powinny być one dobrze widoczne, czytelne (nawet po otwarciu opakowania) i naniesione w sposób trwały.¹⁵

Warto dodać, że Wspólnota opracowała strategię zarządzania odpadami. Jej podstawą są cele zawarte w Jednolitym Akcie Europejskim (JAE), który stanowi rewizję Traktatu Rzymskiego. Artykuł 130 JAE ustanawia zasady polityki ekologicznej, obejmujące:

- prewencję,
- naprawianie szkód u źródła ich powstawania,
- ponoszenie kosztów przez zanieczyszczającego.

Strategia zarządzania gospodarką odpadami obejmuje następujące podstawowe kierunki:

- prewencję dotyczącą zarówno wyrobów, jak i technologii,
- recykling,
- unieszkodliwianie,
- transport.¹⁶

W wydanym w 1988 roku orzeczeniu Trybunał Sprawiedliwości EWG podkreślił, że ochrona środowiska jest fundamentalnym zadaniem dla Wspólnoty i że państwa

członkowskie powinny wyznaczać poziom ochrony środowiska, który będzie uważany za odpowiedni.

Strategia Unii Europejskiej w dziedzinie gospodarowania odpadami wskazuje na pięć podstawowych zasad, a mianowicie:

- zapobieganie ich powstawaniu przez właściwe technologie i produkty,
- recykling, czyli powtórne wykorzystanie odpadów, jako surowców wtórnych oraz między innymi jako źródła energii,
- optymalne ostateczne usuwanie,
- regulacja dotycząca przewozów,
- działania naprawcze w środowisku.¹⁷

2.4. Regulacje prawne w Polsce

Podstawą prawnych regulacji zapewniających użytkowanie środowiska zgodnie z interesem publicznym oraz wymuszających zrównoważony rozwój kraju poprzez określenie obowiązków organów państwowych, samorządowych, podmiotów gospodarczych i innych jednostek organizacyjnych, a także każdego obywatela, jest ustawa o ochronie i kształtowaniu środowiska z dnia 31 stycznia 1980 roku, wielokrotnie nowelizowana i po uchwale Parlamentu podjętej 29 sierpnia 1997 roku ogłoszona w obecnym kształcie w Dzienniku Ustaw nr 133 poz. 885 z 1997 roku. Ustawa ta, ze względu na objęcie całokształtu problematyki ochrony środowiska naturalnego. W praktyce jednak regulacje te nie wystarczały i nie stwarzały podstaw do racjonalnej gospodarki odpadami. Dopiero w 1997 roku dokonał się znaczący postęp w tym zakresie, bowiem z dniem 1 stycznia 1997 roku została wprowadzona w życie ustawa z dnia 13 września 1996 roku „O utrzymaniu czystości i porządku w gminach.”⁷

Ustawa o utrzymaniu czystości i porządku w gminach koncentruje się na odpadach, określając zadania gminy oraz obowiązki właścicieli nieruchomości, dotyczące utrzymania czystości i porządku, a także warunki udzielania zezwoleń podmiotom świadczącym usługi w zakresie objętym regulacją ustawy.⁷

Ustawa ta zobowiązuje właścicieli nieruchomości do utrzymania czystości i porządku na posesji przez:

- wyposażenie posesji w odpowiednie pojemniki i urządzenia do gromadzenia odpadów i ścieków,

- gromadzenie powstałych na terenie nieruchomości odpadów w odpowiednich urządzeniach,
- usuwanie i unieszkodliwianie odpadów.

Postępowanie z odpadami w Polsce regulują między innymi następujące, a zarazem podstawowe akty prawne:

- Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska, Dz. U. Nr 62, poz. 627 z późn. zm.,
- Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach, Dz. U. Nr 62, poz. 628 z późn. zm.,
- Ustawa z dnia 11 maja 2001 r. o opakowaniach i odpadach opakowaniowych, Dz. U. Nr 63, poz. 638 z późn. zm.,
- Ustawa z dnia 11 maja 2001 r. o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej i opłacie depozytowej, Dz. U. Nr 63, poz. 639 z późn. zm.,
- Ustawa z dnia 27 lipca 2001 r. o wprowadzeniu ustawy – Prawo ochrony środowiska, ustawy o odpadach oraz o zmianie niektórych ustaw, Dz. U. Nr 100, poz. 1085 z późn. zm.,
- Ustawa z dnia 13 września 1996 r. o utrzymaniu czystości i porządku w gminach, Dz. U. Nr 132, poz. 622 z późn. zm.

3. Charakterystyka odpadów

Podejmując rozważania na temat gospodarki odpadami niezbędne jest przedstawienie klasyfikacji odpadów z uwzględnieniem pochodzenia, właściwości, ekologicznej szkodliwości, użyteczności i masowości wytwarzania

3.1. Źródła, właściwości i klasyfikacje odpadów

Podstawą każdej klasyfikacji są odpowiednio dobrane kryteria o charakterze fizykochemicznym, biologicznym, technologicznym, ekonomicznym, na przykład:

- źródło pochodzenia – sfera powstawania,
- kryterium surowcowe,
- stan skupienia,
- skład chemiczny,

- toksyczność,
- stopień zagrożenia dla środowiska,
- stopień przydatności do dalszego wykorzystania.⁸

Zgodnie z art. 6 Ustawy o odpadach, odpady klasyfikuje się w zależności od źródeł powstania, stopnia uciążliwości bądź stwarzania zagrożeń dla życia lub zdrowia ludzi oraz środowiska.⁵

W problematyce dotyczącej ochrony środowiska rozpatruje się i klasyfikuje odpady, między innymi, jako substancje pochodzące z produkcji lub konsumpcji, które zanieczyszczają środowisko.

Przy klasyfikacji odpadów w oparciu o kryterium toksyczności i zagrożenia dla środowiska przyjmuje się, że o ich szkodliwości decyduje przede wszystkim:

- składnik najniebezpieczniejszy, który jednocześnie determinuje przynależność odpadów do odpowiedniej kategorii szkodliwości i określa technologię jego utylizacji,
- toksyczność i szkodliwość odpadu dla organizmów żywych,
- właściwości rakotwórcze substancji odpadowych,
- zagrożenie dla wód powierzchniowych i gleby na podstawie wielkości dopuszczalnych zanieczyszczeń śródlądowych wód powierzchniowych I klasy czystości,
- zanieczyszczenie atmosfery przez odpady pyłące, wydzielające pary lub gazy szkodliwe i o nieprzyjemnym zapachu,
- łatwość zapłonu.

Ze względu na stopień zagrożenia odpady będziemy dzielić na:

- odpady grożące zakażeniem – czyli takie które zawierają drobnoustroje chorobotwórcze, jaja pasożytów,
- odpady grożące skażeniem – czyli zawierające substancje promieniotwórcze,
- odpady szczególnie szkodliwe dla środowiska – czyli takie, które zawierają substancje uznane przez ministra zdrowia za trucizny lub środki szkodliwe,
- surowe produkty i inne materiały uznane za nieprzydatne do wykorzystania gospodarczego.⁵

Natomiast ze względu na właściwości odpadów, a głównie na udział frakcji organicznej odpady dzielimy na:

- mineralne – zawierające znikomą ilość bo tylko do 1% substancji organicznej,
- organiczno-mineralne – czyli takie, które zawierają 5-50% substancji organicznej,
- organiczne, czyli takie, w których udział substancji organicznej wynosi więcej niż 50%.

Klasyfikacja odpadów według Rozporządzenia Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 24 grudnia 1997 roku klasyfikuje je w zależności od źródła ich powstawania, dzieląc je na 20 następujących grup:

- odpady powstające przy poszukiwaniu, wydobywaniu i wzbogacaniu rud oraz innych surowców mineralnych,
- odpady z rolnictwa, hodowli, rybołówstwa, leśnictwa oraz przetwórstwa żywności,
- odpady z przetwórstwa drewna oraz produkcji papieru, tektury, masy celulozowej, płyt i mebli,
- odpady z przemysłu skórzanego i tekstylnego,
- odpady z przeróbki ropy naftowej, oczyszczania gazu ziemnego oraz wysokotemperaturowej przeróbki węgla,
- odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania związków nieorganicznych,
- odpady z przemysłu syntezy organicznej,
- odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania powłok ochronnych, kitu, klejów, szczeliw i farb drukarskich,
- odpady z przemysłu fotograficznego,
- odpady nieorganiczne z procesów termicznych,
- odpady nieorganiczne z przygotowania powierzchni powlekania metali oraz z procesów hydrometalurgii metali nieżelaznych,
- odpady z kształtowania i powierzchniowej obróbki metali i tworzyw sztucznych,
- oleje odpadowe,
- odpady z rozpuszczalników organicznych,
- odpady opakowań, sorbentów, tkanin, materiałów filtrujących i ochronnych, nie ujęte w innych grupach,
- odpady różnie nie ujęte w innych grupach,
- odpady z budowy, remontów i demontażu obiektów budowlanych oraz drogowych,
- odpady z działalności służb medycznych i weterynaryjnych oraz związanych z nimi badań,
- odpady z urządzeń do likwidacji i neutralizacji odpadów oraz oczyszczania ścieków i gospodarki wodnej,

- odpady komunalne.¹⁵

Spośród międzynarodowych klasyfikacji odpadów do najważniejszych zalicza się klasyfikacje przygotowane przez EKG, EWG i RWPG. Największy geograficzno-gospodarczy zasięg działania ma klasyfikacja EKG, dlatego projekt standardowej statystycznej klasyfikacji przyjęto za podstawę jednolitej klasyfikacji odpadów w Polsce.¹⁶

Biorąc za podstawę warunki powstawania główne składniki oraz fizyczne, chemiczne i biologiczne właściwości odpadów, podzielono je:

- na grupy – czyli odpady o wspólnym pochodzeniu i jednakowych właściwościach,
- na typy – czyli odpady bliskie pod względem głównych składników i właściwości,
- na gatunki – dokładniej niż typ określają chemiczne, fizyczne i biologiczne właściwości,
- na rodzaje – określają one specyficzne właściwości odpadu w ramach gatunku, a w razie potrzeby także na odmiany.

Jednolita klasyfikacja odpadów opracowana przez zespół pod redakcją J. Siuty dzieli odpady na 27 grup:

1. **odchody zwierzęce** – stałe i ciekłe odchody zwierzęce wraz ze ściółką i pozostałościami paszy, gromadzone w miejscach stałego przebywania zwierząt. Są one odpadami tylko wtedy, gdy nie zostały wykorzystane, jako nawóz. Do stałych odchodów zwierzęcych zalicza się: obornik bydłowy, koński, trzody chlewnej, owczy, ptasi, zwierząt futerkowych i zwierząt z ogrodów zoologicznych,¹⁰

2. **odpady zwierzęce powstające w chowie**, przetwórstwie i obrocie zwierzętami – zalicza się tu padlinę i konfiskaty tusz podczas chowu i produkcji zwierząt gospodarczych oraz odpady z uboju i przetwórstwa mięsnego, mlecznego, jajczarskiego i rybnego oraz przemysłu farmaceutycznego i garbarskiego, a także z produkcji futrzarskiej,¹⁰

3. **odpady z produkcji roślinnej** – zalicza się do nich masę roślinną nie spożytkowaną w gospodarstwie rolnym, głównie: niehandlowe, niekonsumpcyjne, i niepaszowe części roślin, nie spożytkowane i zepsute plody gospodarstwa, zepsute pasze i materiały nasienne pochodzenia zewnętrznego,¹⁰

4. **odpady drzewne** – powstają podczas pielęgnacji drzew i krzewów, pozyskiwania i obróbki drewna, usuwania zbędnych drzew i krzewów. Gospodarka leśna jest zasadniczym źródłem powstawania odpadów drzewnych. Na terenach mieszkaniowych, rekreacyjnych i przemysłowych niemal cała wytworzona i usuwana masa drzewna nie jest utylizowana i

stanowi odpad. Poważnym źródłem odpadów drzewnych są naturalne zarośla, śródpolne zadrzewienia i sadownicze plantacje. Drzewnymi odpadami są całe obumarłe i wy-rwane drzewa i krzewy, gałęzie, kora, trociny, wióry, pnie i korzenie,¹⁰

5. **odpady wydobywcze kopalin** – powstają podczas udostępniania i wydobywania węgla, rud i surowców skalnych. Zalicza się do nich głównie: przemieszczane na zwałowiska masy nakładu, wydobywane podczas budowy szybów i chodników w górnictwie podziemnym,¹⁰

6. **odpady przetwórcze kopalin** – powstają w toku wzbogacania węgla kamiennego, rud siarki, miedzi, cynku i ołowiu. Największe masy tej grupy odpadów stanowią szlamy z mokrego wzbogacania i żużle z termicznego wzbogacania kopalin,¹⁰

7. **odpady żywności roślinnej powstające w przetwórstwie i obrocie** – powstają z przetwórstwa owoców i warzyw w przemyśle ziemniaczano-skrobiowym, cukrowniczym, gorzelnianym, browarniczym, winiarskim, zbożowym, olejowym, zielarskim i piekarskim, podczas przechowywania i konsumpcji żywności oraz obrotu nią. Głównymi źródłami powstawania tych odpadów są zakłady produkujące żywność dla ludzi i pasz dla zwierząt, przechowywanie żywności i pasz oraz roślinnych i zwierzęcych surowców służących do ich produkcji,¹⁰

8. **odpady tekstyliów** – powstają one głównie w zakładach produkujących tekstylne materiały i odzież oraz w punktach gromadzenia poużytkowej odzieży, bielizny, opakowań i pozostałych przedmiotów tekstylnych,¹⁰

9. **odpady włókien naturalnych** – powstają z produkcji i użytkowania tych włókien,

10. **odpady włókien syntetycznych** – powstają z produkcji surowców oraz wywarzania i użytkowania tych włókien,¹⁰

11. **odpady drewna** – powstają we wszystkich etapach obróbki drewna i użytkowania drewna,¹⁰

12. **odpady papieru i kartonu** – zalicza się do nich odpady z przetwarzania surowca papierowego na produkty finalne oraz poużytkowe części papieru i jego produktów,¹⁰

13. **odpady ropy i jej pochodnych** – powstają w transporcie i przetwórstwie ropy naftowej oraz podczas użytkowania jej pochodnych,¹⁰

14. **odpady chemiczne** – zalicza się do nich stałe i płynne odpady z syntezy chemicznej i przetwórstwa chemicznego oraz poużytkowe i przeterminowane chemikalia: kwasy, zasady, sole nieorganiczne i organiczne, rozpuszczalniki, tworzywa sztuczne i polimery,¹⁰

15. **odpady gumy** – zaliczają się do nich technologiczne odpady z przemysłu gumowego i użytkowe części gumy,¹⁰

16. **odpady szkła** – zalicza się do nich technologiczne odpady z produkcji szkła i wyrobów szklanych oraz użytkowe części szkła,¹⁰

17. **odpady metali żelaznych** – zalicza się do nich odpady z wytopu żelaza i przetwarzania go na produkty finalne oraz użytkowe wyroby z żelaza i stali,¹⁰

18. **odpady metali nieżelaznych** – są to technologiczne odpady z wytopu metali nieżelaznych oraz przetwarzania ich na produkty finalne, a także użytkowe wyroby z tych metali,¹⁰

19. **złom sprzętu technicznego** – złom różnego rodzaju pojazdów mechanicznych i wielkowieściowego sprzętu domowego i gastronomicznego,¹⁰

20. **osady z oczyszczania ścieków i uzdatniania wody** – powstają one z mechanicznego, biologicznego i chemicznego oczyszczania ścieków oraz z uzdatniania wody,¹⁰

21. **odpady budowlane** – zalicza się do nich nie zagospodarowane części materiałów budowlanych w miejscach ich wytwarzania i na placach budowy, a także produkty z remontu i rozbioru różnego rodzaju budowli, utwardzonych dróg i placów. Podstawowymi odpadami budowlanymi są: kamienie, ceramika, beton, stal, drewno, szkło, asfalt, mieszanina gruzu i pyłu,¹⁰

22. **odpady paleniskowe, pyły i szlamy** – należą do nich żużle i popioły lotne z przemysłowego spalania węgla kamiennego i brunatnego, produkty suchego i mokrego odpylania powietrza z termicznej i mechanicznej obróbki żelaznych i niezależnych metali oraz suche i mokre produkty oczyszczania odlotowych gazów technologicznych,¹⁰

23. **zanieczyszczona ziemia** – ziemię zanieczyszczoną chemicznie, biologicznie lub fizycznie w stopniu zagrażającym środowisku należy sanować na miejscu lub usuwać z miejsc zalegania oraz poddać stosownej obróbce lub wyizolować z otoczenia,¹⁰

24. **osady denne** – to masy ziemne usuwane podczas budowy i odnowy dróg wodnych w portach, kanałach żeglownych i rzekach, z zamulonych starorzeczy, zbiorników retencyjnych i stawów rybnych,¹⁰

25. **odpady bytowo-gospodarcze (komunalne)** – powstają one w miejscach stałego i czasowego przebywania ludzi, głównymi źródłami tych odpadów są: gospodarstwa domowe, handel detaliczny, gastronomia, rzemiosło i usługi dla ludności, zielen miejska i przemysłowa, ulice i place,¹⁰

26. **odpady radioaktywne** – radioaktywnymi odpadami nazywa się materie o radioaktywności przekraczającej wielkość dopuszczalną według obowiązujących norm prawnych, odpady radioaktywne powstają w elektrowniach atomowych, urządzeniach wykorzystujących paliwa nuklearne oraz szpitalach i ośrodkach naukowych stosujących radioizotopy,¹⁰

27. **odpady inne** – zalicza się do nich między innymi: odpady formierskie i rdzeniarskie, masy ziemne usuwane w budownictwie, pozostałości po spalaniu odpadów organicznych i po kompostowaniu odpadów bytowo-gospodarczych.¹⁰

3.2. Upowszechnienie systemów segregacji w Polsce

Segregacja odpadów była wprowadzana eksperymentalnie w różnych miastach jednak z niewielkim skutkiem od roku 1991. Wprowadzenie odpowiednich zmian legislacyjnych promujących działania zmierzające do intensyfikacji systemów segregacji odpadów i zmian rynkowych umożliwiających wykorzystanie surowców wtórnych, spowodowało fazę upowszechniania wprowadzania różnych systemów segregacji. W pierwszym raporcie Ośrodka Badawczo-Rozwojowego Ekologii Miast w Łodzi – „Selektywna zbiórka odpadów komunalnych w Polsce. Raport 1994 r.” określono poziom zbiórki surowców wtórnych w niektórych miastach obserwując 53% ogółu badanych miejscowości wzrost średniego poziomu zbiórki wszystkich pozyskiwanych surowców wtórnych, a tylko w 16% ogółu badanych miejscowości nastąpił spadek pozysku surowców wtórnych, co było spowodowane ograniczaniem zakresu segregacji do tych rodzajów odpadów, które znajdowały zbyt na danym terenie. Upowszechnianie segregacji początkowo nie obejmowało gmin, zaś za główne przyczyny, które w dużej mierze utrudniały wprowadzenie segregacji to brak odpowiednich uregulowań prawnych, niski poziom świadomości ekologicznej i brak zdyscyplinowania ludności, brak dostatecznego zbytu na zbierane odpady i zbyt niskie ceny na odzyskiwane surowce wtórne, ponadto brak środków finansowych na podstawowe inwestycje konieczne dla uruchomienia systemu segregacji.⁶

Zupełnie nowa sytuacja w zakresie wprowadzania systemów selektywnej zbiórki odpadów powstała dopiero z chwilą wejścia w życie dwóch ustaw, mianowicie: o utrzymaniu czystości i porządku w gminach oraz o odpadach. ustawy te stworzyły ramy prawne dla wprowadzania i rozszerzania systemów gospodarki odpadami w gminach działających na zasadach rynkowych. Co prawda dotychczasowe uregulowania prawne nie były w stanie zaradzić mankamentom finansowym rozwijania segregacji odpadów, lecz spowodowały

rozszerzenie tych systemów na gminy oraz wsie. Źródłami finansowania segregacji odpadów są głównie środki własne organizatorów systemu i przeważnie budżet gminy. Warto nadmienić, że korzysta się także ze środków pomocowych wojewódzkich funduszy ochrony środowiska, a przy większych inwestycjach regionalnych z Funduszy Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, środków pomocowych Unii Europejskiej z programów PHARE i ISPA oraz przy mniejszych potrzebach finansowych ze środków różnych fundacji. Nie można jednak zapominać o tym, że niezwykle ważnym elementem wprowadzania systemu selektywnej zbiórki odpadów są działania edukacyjne, obejmujące zarówno edukację dorosłej społeczności, jak i młodzieży szkolnej. Elementami edukacji społecznej są informacje i powiadomienia na ulotkach i w lokalnej prasie o dyskusjach i decyzjach samorządów lokalnych, foldery, plakaty i filmy promocyjne, spotkania oraz edukacja prowadzona w szkołach na zajęciach dydaktycznych oraz w czasie działań okolicznościowych, takich jak: „Dzień Ziemi”, czy „Sprzątanie Świata”. Wpływ na upowszechnianie systemów ma również zachęcanie mieszkańców do podjęcia odpowiednich działań, takich jak: bezpłatny odbiór wysegregowanych surowców wtórnych, zmniejszenie opłat za wywóz segregowanych, nieodpłatne dostarczanie bądź promocyjna sprzedaż worków foliowych na wysegregowane odpady lub dostarczanie pojemników na takie odpady w większych aglomeracjach.⁶

3.3. Podstawowe cele i korzyści z segregacji odpadów na wsi

System segregacji odpadów jest systemem dynamicznym, który może być poddawany zmianom w zależności od potrzeb lub powinien ulegać zmianom zależnie od możliwości i warunków zewnętrznych tzw. warunków rynkowych. Może być on rozszerzany i uzupełniany o coraz to nowe rozwiązania, które w momencie jego wytworzenia były nieznane lub niemożliwe do realizacji. Należy sobie jednak zdawać sprawę, że jego pełna realizacja i ocena efektów wymaga czasu. Natomiast korzyści jakie mogą wynikać z segregacji odpadów i cele jej wprowadzenia to między innymi:⁸

- **zmniejszenie ilości odpadów kierowanych do składowania** – w wyniku dobrze funkcjonującego systemu segregacji odpadów jest możliwe wydłużenie żywotności składowiska o co najmniej 50% - to jest taki czas, który odpowiada zmniejszeniu o połowę ilości odpadów kierowanych na wysypisko. Biorąc pod uwagę, iż wypełnianie nowych składowisk jest przede wszystkim projektowane na 15-20 lat wydłużenie tego okresu eksploatacyjnego o 7,5 do 10 lat powoduje znaczne oszczędności, zwłaszcza,

że koszty budowy nowych składowisk są bardzo wysokie i stale rosną, w związku ze wzrostem wymagań, jakie muszą spełniać te wysypiska,⁸

- **pozyskiwanie surowców wtórnych** – segregacja odpadów prowadzi między innymi do pozyskiwania surowców wtórnych, których ponowne prze-tworzenie na użyteczne produkty wymaga najczęściej dużo mniejszych nakładów niż w przypadku produkcji wykorzystującej surowce pierwotne. Dzięki wykorzystaniu surowców wtórnych zmniejsza się udział surowców pierwotnych w produkcji, co stanowi o ich oszczędności dla przyszłych pokoleń. Ogranicza ono również w widoczny sposób degradację po-wierzchni ziemi i niszczenie zasobów przyrody,⁸
- **zmniejszenie szkodliwości składowanych odpadów** – segregacja odpadów powinna obejmować odpady niebezpieczne, które stanowią zagrożenie dla życia lub zdrowia ludzi albo dla środowiska. Wprawdzie odpady w całej swej masie nie są traktowane w świetle przepisów prawa, jako odpady niebezpieczne,⁸
- **uzyskiwanie frakcji organicznej o mniejszym obciążeniu składnikami niebezpiecznymi** – oddzielenie odpadów niebezpiecznych i surowców wtórnych powoduje zwiększenie udziału odpadów organicznych w odpadach komunalnych, co sprzyja możliwości wykorzystania ich do produkcji wartościowego kompostu w kompostowni. Wartościowego, bo nie obciążonego substancjami toksycznymi, o zmniejszonej zawartości metali ciężkich, co może świadczyć o jego przydatności do mniej wymagających upraw sadowniczych,⁸
- **rozłożenie kosztów wprowadzania systemu w czasie** – wprowadzenie segregacji może następować stopniowo w miarę pozyskiwanych środków, włączając kolejno poszczególne tereny gminy, wsi lub osiedla i poszerzając asortyment wydzielanych surowców wtórnych o poszukiwany na rynku rodzaj odpadów.⁸

4. Selektywna zbiórka odpadów na wsi

Selektywne zbieranie odpadów nie było popularnym sposobem ich unieszkodliwiania na wsi. Ciągłe propagowanie ekologicznego stylu życia oraz przekonywanie mieszkańców do dbania o środowisko spowodowało, że na wsi zaczęto z większą uwagą przyglądać się odpadom.

4.1. Odpady powstające na wsi

Odpady powstające na wsi można podzielić na odpady organiczne i odpady mineralne. Źródła odpadów organicznych na wsi to:

- działalność bytowo - gospodarcza człowieka,
- produkcja roślinna,
- produkcja zwierzęca,
- przetwórstwo rolno - spożywcze,
- osady z mechaniczno-biologicznych oczyszczalni ścieków wiejskich.⁴

Najlepszym sposobem unieszkodliwiania odpadów organicznych jest ich kompostowanie. Kompost ma wartość nawozową zbliżoną do obornika, a działanie ma charakter proekologiczny. Stosując nawożenie kompostem nie ma obawy jego przedawkowania, tak jak to może mieć miejsce w przypadku stosowania obornika, gnojowicy, gnojówki lub nawozów mineralnych.

Źródła odpadów mineralnych na wsi to:

- odpady bytowo-gospodarcze,
- odpady z przemysłu rolno-spożywczego,
- odpady budowlane,
- osady z wiejskich oczyszczalni ścieków.

Odpady bytowo-gospodarcze na wsi powstają przede wszystkim w gospodarstwach domowych oraz obiektach obsługi wsi i rolnictwa (przedszkola, szkoły, ośrodki kultury, ośrodki zdrowia, punkty sprzedaży, urzędy). Ilość odpadów, jaka powstaje na danym terenie można określić na podstawie liczby ludności oraz tzw. wskaźników nagromadzenia. Można przyjąć wskaźniki opracowane przez Instytut Gospodarki Przestrzennej i Komunalnej w Warszawie. Wskaźnik nagromadzenia na terenach wiejskich waha się w granicach 0,2 do 0,6 m³/ mieszkańca / rok i jest niższy niż w ośrodkach miejskich. W tej grupie odpadów przeważają odpady nieorganiczne takie jak: metale, szkło, ceramika, tworzywa sztuczne, guma. Po ponownym przetworzeniu powinny one stać się źródłem cennych surowców. Warunkiem koniecznym jest w tym przypadku istnienie:

- wiejskich punktów gromadzenia odpadów umożliwiających ich selekcję,
- przężnej struktury zakładów odbierających i przetwarzających odzyskane surowce , np. punkty skupu złomu metali, zakłady przerobu stłuczki szklanej.

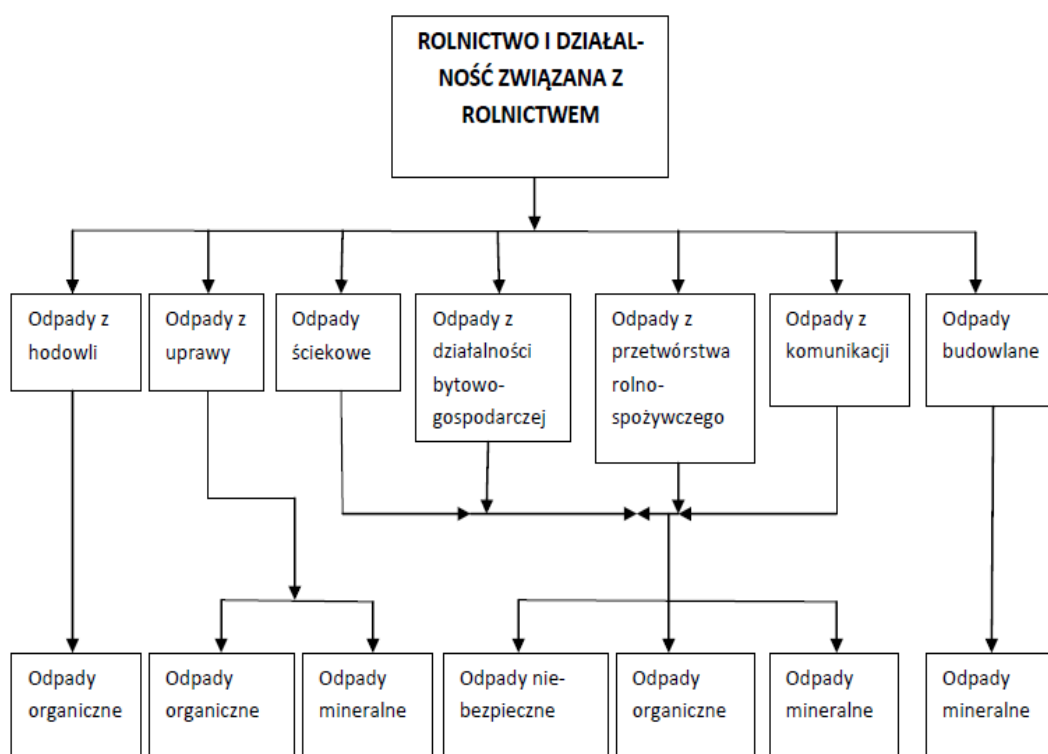
W wyniku przechodzenia od gospodarki nakazowo-rozdzielczej do gospodarki rynkowej system skupu i wykorzystania surowców wtórnych w naszym kraju nie tylko się nie rozwinął, ale nastąpiło wręcz jego załamanie, a przykład odzysk surowców wtórnych w Polsce w 1990 roku w stosunku do 1988 roku obniżył się o prawie 50% i w dalszym ciągu ma tendencje malejącą.⁹

Odpady mineralne wytwarzane przez przemysł rolno-spożywczy są najczęściej efektem działalności ubocznej bądź pomocniczej, koniecznej do wytworzenia dóbr rolno-spożywczych. Mogą to być na przykład odpady związane z działalnością kotłowni pracujących dla potrzeb konkretnego zakładu. Większość materiałów mineralnych, po recyklingu, musi być gromadzona na składowiskach odpadów.⁸

Odpady niebezpieczne. Do odpadów niebezpiecznych powstających na wsi zalicza się przede wszystkim odpady związane z chemizacją rolnictwa, opakowania po tych preparatach oraz po nawozach mineralnych, a także takie odpady, jak zużyte akumulatory, baterie, przeterminowane lekarstwa. Odpady te zawierają składniki silnie toksyczne o opóźnionym działaniu oraz zdolnościach bioakumulacji. Wprowadzone do środowiska mogą wywołać nieodwracalną jego degradację. Sposób likwidacji niepełnowartościowych chemicznych środków ochrony roślin oraz opakowań po tych środkach polegać powinien przede wszystkim na przekazywaniu przeterminowanych środków producentowi celem zniszczenia lub ich dalszego wykorzystania. Najczęściej jednak przeterminowane środki są likwidowane na terenach rolniczych. Odbywa się to poprzez umieszczenie ich w betonowych zbiornikach, bądź też zakopanie w dołach ziemnych.⁸

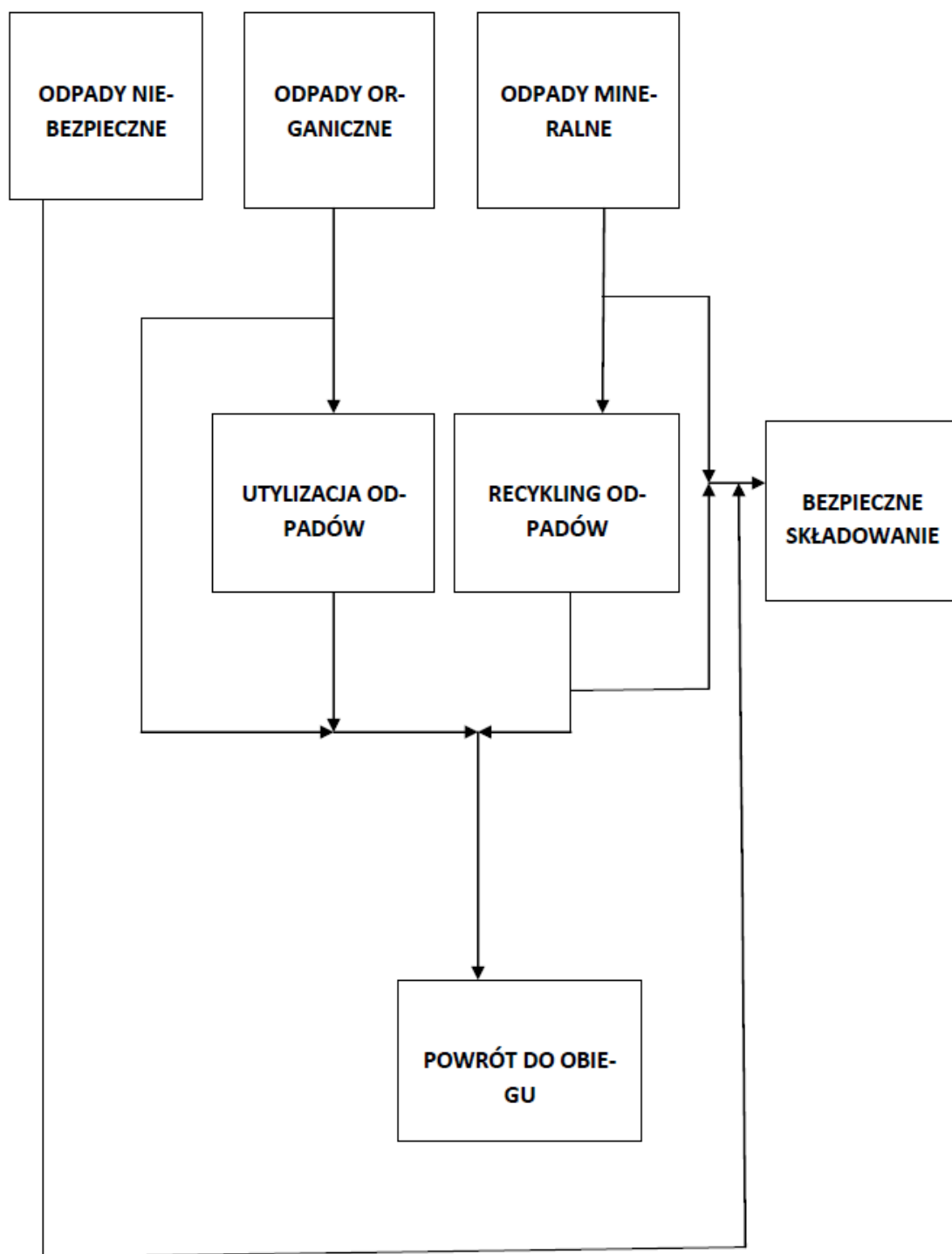
Ochrona przed odpadami niebezpiecznymi na wsi powinna polegać na:

- zwrocie niepełnowartościowych odpadów (głównie chemicznych) producentowi,
- zbiorze tych odpadów w wiejskich punktach gromadzenia specjalnie oznakowanych i zabezpieczonych,
- wywozie i unieszkodliwianiu z wiejskich punktów do centralnych obiektów unieszkodliwiania obsługujących cały region”.⁸



Rys 1. Rodzaje odpadów powstających na terenach wiejskich

Źródło: J. Siuta, G. Borowski, *Gospodarka odpadami*, Wydawnictwo Ekoinżynieria, Lublin 1998, s. 59



Rys 2. Schemat prawidłowego zagospodarowania odpadów powstających na wsi

Źródło: J. Siuta, G. Borowski, *Gospodarka odpadami*, Wydawnictwo Ekoinżynieria, Lublin 1998, s. 59

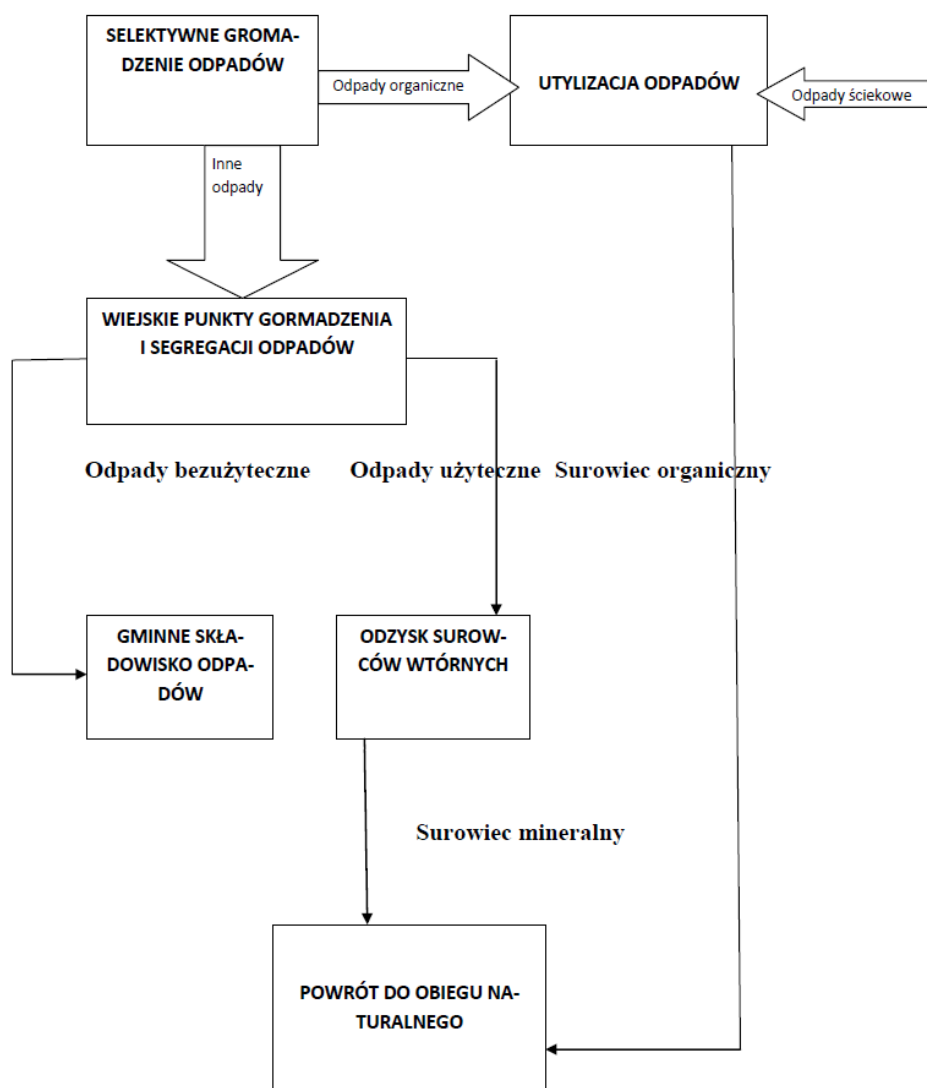
4.2. Gospodarowanie odpadami na wsi

Logiczną i racjonalną alternatywą obecnego sposobu postępowania z odpadami na wsi jest wzorowana na przyrodniczej, bezodpadowa gospodarka obiegowa z recyklingiem materiałów odpadowych i składowaniem tych, których nie można wykorzystać. Prowadzona w ten sposób gospodarka może zmniejszyć do minimum obciążenie środowiska, ponadto podnieść poziom sanitarny siedliska rolniczego oraz ułatwić włączenie powstających odpadów do obiegu ekologicznego w mikro- i makroskali. Tak wzorowana na naturalnych procesach, zintegrowana gospodarka materiałami odpadowymi powinna prowadzić do zmniejszenia odpadowości i zwiększenia zużycia odpadów, jako surowców wtórnych. Należy podkreślić, że chodzi tu zarówno o bytowo-gospodarcze, jak i wszelkie inne odpady, jakie powstają na wsi, które za pomocą środków biologicznych i technicznych mogą być maksymalnie wykorzystane do wtórnego zużycia.

Model zintegrowanej ekologicznej gospodarki odpadami na wsi powinien opierać się na czterech poniższych zasadach:

- wykorzystanie dostępnych możliwości zmniejszania ilości odpadów,
- ponowne wykorzystanie odpadów – recykling,
- segregacja odpadów,
- postępowanie z odpadami tak, aby zminimalizować obciążenie środowiska.

Poniższy rysunek 3 przedstawia model gospodarki odpadami na wsi.



Rys 3. Model gospodarki odpadami na wsi.

Źródło: J. Siuta, G. Borowski, *Gospodarka odpadami*, Wydawnictwo Ekoinżynieria, Lublin 1998, s. 59

Zalety zintegrowanego, bezodpadowego gospodarowania odpadami są klarowne, otóż powstające w gospodarskiej zagrodzie odpady organiczne, takie jak resztki jedzenia, przeterminowane artykuły żywnościowe, obierki i skórki z warzyw i owoców, pomyje, jako biomasa powinny być użyte do kompostowania w małych przydomowych kompostowniach bądź składowane z obornikiem lub też wykorzystane do karmienia zwierząt. Odpady z drewna są cennym surowcem opałowym. Papier i tektura z opakowań, pozbawione składników toksycznych, mogą być kompostowane lub zbierane i sprzedawane, jako makulatura. Wszystkie odpady nieorganiczne, wytwarzane w gospodarstwie domowym, a więc przede wszystkim opakowania szklane, ceramiczne, plastikowe oraz metalowe gumowe, chemiczne powinny być segregowane i przekazywane do punktów skupu surowców wtórnych.

Gospodarka bezodpadowa w wiejskich gospodarstwach rodzinnych może być różnie prowadzona zależnie od kierunków produkcji:

1. zrównoważony kierunek roślinno-zwierzęcy przy tym profilu gospodarstwa powinien istnieć zamknięty obieg materii w produkcji,
2. zwierzęcy – ten profil produkcji powoduje dużą koncentrację odchodów zwierzęcych,
3. roślinny – przy tym profilu produkcji powstają duże ilości odpadów, ta-kich jak słoma, łęty ziemniaczane, liście buraczane, które powinny być w miarę możliwości kompostowe,
4. gruntowo-warzywniczy – powstające odpady organiczne winny być w całości kompostowane,
5. sadowniczy – generowana jest wtedy duża ilość drewna, której powinno być wykorzystane na opał oraz powstaje dużo listowia i roślinności zielonej, które w miarę możliwości winny być kompostowane.⁸

Osady z wiejskich oczyszczalni ścieków zawierają koloidalną substancję organiczną oraz składniki mineralne. Pozbawione organizmów chorobotwórczych oraz zawierające dopuszczalne ilości metali ciężkich powinny być wykorzystywane rolniczo bądź przeznaczone do przyrodniczego wykorzystania. W opracowaniu Komisji Ochrony Środowiska i Utylizacji Odpadów PAN wydzielono, w zależności od rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w powietrzu, migracji zanieczyszczeń na drodze gleba – roślina, wrażliwości roślin na zanieczyszczenia gazowe oraz dopuszczalnych wartości zanieczyszczeń w powietrzu, glebie i roślinach, trzystopniową skalę oceny lokalizacji terenów upraw rolnych oraz chowu grup użytkowych zwierząt:

- lokalizacja „A” – lokalizacja dopuszczalna,
- lokalizacja „B”- lokalizacja niekorzystna,
- lokalizacja „C” – lokalizacja wybitnie niekorzystna.¹⁰

Rodzaj i ilość odpadów rolniczo-organicznych na terenach wiejskich wskazuje na celowość ich utylizacji w kompostowniach wiejskich, zwłaszcza w kompostowniach skojarzonych nastawionych na łączną utylizację odpadów organicznych i osadów z wiejskich oczyszczalni ścieków.

Selektywne gromadzenie odpadów jest niezwykle ważnym elementem prowadzonej zintegrowanej gospodarki odpadami. Rozdzielne gromadzenie odpadów już u źródeł ich powstania ma decydujący wpływ na możliwość ponownego ich wykorzystania, jako

surowców wtórnych. Ważne jest także to, żeby już na samym porządku wyselekcjonować niebezpieczne odpady, które wymagają specjalnego unieszkodliwiania. Mamy tu na myśli wszelkiego rodzaju przeterminowane środki ochrony roślin, środki chemiczne, opakowania po nich, zużyte lampy rtęciowe, farby, lakiery, akumulatory. W związku z tym, że zorganizowany system usuwania odpadów praktycznie dopiero wkracza na tereny wiejskie istnieje duża szansa na to, że po właściwie przeprowadzonej edukacji ekologicznej zwłaszcza tej u dzieci i młodzieży, aby na tych właśnie terenach wdrożony został system selektywnej zbiórki odpadów.¹⁰

Wiejskie punkty gromadzenia odpadów, powinny być one zorganizowane na terenie każdej wsi. Podstawowym celem organizowania takich punktów jest wyeliminowanie tzw. „dzikich” wysypisk i przypadkowych miejsc wyrzucania odpadów. Wiadomo jest, że nie każda wieś i nawet nie każda gmina może pozwolić sobie na wybudowanie własnego składowiska odpadów. W związku z powyższym aby zabezpieczyć się przed wspomnianymi już „dzikimi” wysypiskami każda wieś powinna mieć możliwość bezpiecznego odbioru „własnych” odpadów. Wielkość i sposób urządzenia oraz zagospodarowania wiejskich punktów gromadzenia zależy przede wszystkim od wielkości i rodzaju zabudowy osady wiejskiej. Należy przy tym pamiętać o zachowaniu zasady, że są one nie tylko zbiorczymi punktami gromadzenia, lecz punktami gromadzenia i segregacji. W związku z tym, oprócz miejsca (zwykle kontenera) przeznaczonego na odpady bezużyteczne, należy w tych punktach wydzielić miejsca, w których składowane będą wysegregowane odpady użyteczne. Miejsce na przechowywanie odpadów niebezpiecznych musi być osobno wydzielone oraz odpowiednio zabezpieczone i oznakowane.¹⁰

Gminne składowiska odpadów – to miejsca, które powinny składować odpady wywożone z wiejskich punktów gromadzenia. Wysypiskowy sposób zagospodarowania uzasadniony jest brakiem możliwości ich spożytkowania. Składowisko jest zatem formą utylizacji odpadów, ale w określonych warunkach terenowych i techniczno-eksploatacyjnych może a nawet powinno być kojarzone z zadaniami rekultywacyjnymi. W takim przypadku można powiedzieć, że składowanie odpadów będzie spełniało wymóg przyrodniczego ich zagospodarowania. Decydować o tym jednak będzie nie efekt uzyskania określonych wartości ekologiczno-gospodarczych, lecz fakt braku ewidentnego uszczerbku dla środowiska. Samo zapobieżenie szkodzie ekologicznej wynikającej z obecności odpadów w środowisku jest już korzyścią.

4.3. Przykład organizacji systemu selektywnej zbiórki odpadów w gminie wiejskiej

Na terenie naszego kraju wiele gmin wprowadziło do chwili obecnej systemy segregacji odpadów działające na różnych zasadach i w różnych zakresach, dlatego też wybór charakterystycznej metody jest dość trudny tym bardziej, że ani przez Ministerstwo Środowiska, ani przez Urząd Mieszkalnictwa koordynujący gospodarkę komunalną w gminach miejskich, ani przez Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi koordynujące gospodarkę komunalną w gminach wiejskich nie jest prowadzona systematyczna promocja najlepszych rozwiązań w tej dziedzinie.

Od roku 1993 prowadzona jest selektywna zbiórka odpadów w niektórych gminach miejskich i o charakterze wiejskim, w tym o przewadze rozproszonych gospodarstw rolniczych.⁵² Gminy wiejskie wykazują znaczne rozbieżności wskaźników ilościowych i struktury powstających odpadów w porównaniu z ośrodkami miejskimi. Asortyment selekcjonowanych odpadów na terenach wiejskich obejmuje głównie: szkło, metale, papier, tworzywa sztuczne, odpady niebezpieczne. Wprowadzenie systemu i edukacja na tych terenach polega na przedstawieniu mieszkańcom gminy i wsi problematyki związanej z selektywną zbiórką odpadów i zachęcaniu ich do czynnego udziału w tej zbiórce. Poza zebraniem mieszkańców przeprowadzonymi w tym celu przygotowuje się komplety materiałów informacyjno-edukacyjnych, które przy ich ograniczonej ilości mogą być rozlosowywane między mieszkańców. W różnych punktach zarówno na wsi jak i w gminie można umieścić apele do mieszkańców w formie plakatu. W szkołach akcja edukacyjna powinna objąć przeprowadzenie specjalnych lekcji i spotkań z uczniami, w trakcie których wyświetla się filmy wideo dotyczące ochrony środowiska przed szkodliwym wpływem odpadów i dotyczące racjonalnego wykorzystania odpadów.³

System gromadzenia odpadów obejmuje przeważnie pojemniki 110 litrowe i duże kontenery na odpady komunalne oraz system kolorowych worków na odpady wyselekcjonowane w tym także odpady niebezpieczne pochodzące z odpadów komunalnych. Każde gospodarstwo może dysponować pięcioma workami foliowymi w różnych kolorach przeznaczonymi do gromadzenia: szkła, metali, papieru, tworzyw sztucznych i odpadów niebezpiecznych. Worki są wystawiane w określonych dniach miesiąca przed posesję i bezpłatnie odbierane. Dla zabezpieczenia miejscowości przed odpadami tworzonymi przez przechodniów, w szkołach i zakładach oraz w celu częściowego odzysku surowców wtórnych, rozmieszcza się dodatkowe pojemniki w kompletach po 4 pojemniki o pojemności

110 litrów na placach i w węzłach komunikacyjnych większych ulic, na terenie szkół gminnych, w centrach handlowo-usługowych, na parkingach oraz przy hotelach.⁴

5. Dyskusja i wnioski

Podstawowym i głównym celem polityki ekologicznej państwa w zakresie gospodarki odpadami jest przede wszystkim zapobieganie powstawaniu m być eliminowane lub minimalizowane przez wytwórców niezależnie od stopnia uciążliwości bądź wpływu zagrożenia na środowisko, życie i zdrowie ludzkie, a także niezależnie od miejsca i ilości ich wytwarzania.

W celu poprawy sytuacji gospodarowania odpadami oraz zwiększenia efektywności tego gospodarowania należy, przede wszystkim:

- zapobiegać powstawaniu odpadów,
- zapewnić odzysk oraz recykling odpadów,
- składować odpady, które nie nadają się do przetworzenia.

Trzeba jednak bardzo wyraźnie podkreślić, że w celu uzyskania porządnego efektu, należy przeprowadzić akcje informacyjno – edukacyjną dla wytwórców odpadów oraz mieszkańców mającą na celu uświadomienia ludności o zagrożeniach płynących z nieprawidłowych praktyk postępowania z odpadami niebezpiecznymi.

Ochrona środowiska przed odpadami powinna być traktowana, jako priorytetowe a zarazem podstawowe zadanie, ponieważ odpady stanowią źródło zanieczyszczeń wszystkich elementów środowiska.

Zbiórkę odpadów opakowaniowych i surowcowych w zależności od rodzaju zabudowy proponuje się prowadzić w następujący sposób:

- w gospodarstwach domowych prowadzona będzie wstępna segregacja odpadów tzw. metodą „u źródła”,
- gromadzenie odpadów metodą „odbioru bezpośredniego” w zabudowie jednorodzinnej w oparciu o kolorowe worki plastikowe, zakłada się objęcie zbiórką szkła i tworzyw sztucznych, w zabudowie jednorodzinnej wyposażonej w ogrzewanie gazowe lub olejowe zbiórką może być również objęta makulatura,
- metodą „donoszenia” w zabudowie wielorodzinnej w oparciu o kolorowe pojemniki o pojemności 1100-litrów, zakłada się objęcie zbiórką makulatury, szkła i tworzyw

sztucznych. Zakłada się, że jeden pojemnik przeznaczony będzie do obsługi 150 mieszkańców,

- metodą „donoszenia” na terenie gminy w systemie uzupełniającym w oparciu o pojemniki o pojemności 1100 litrów rozstawione w najbardziej uczęszczanych punktach,
- metodą „donoszenia” w placówkach oświatowych na terenie gminy w systemie uzupełniającym w oparciu o pojemniki o pojemności 1100 litrów,
- zakłada się zbieranie makulatury, szkła, tworzyw sztucznych i puszek aluminiowych.

Mimo sporych ilości możliwych do wyłączenia metali, nie proponuje się selektywnej zbiórki tej frakcji z powodu łatwego zbytu tego surowca i niewielkie możliwości jego pozyskiwania w ramach systemu zbiórki. Wystawienie odpadów metalowych przy punkcie zbiórki komunalnych odpadów zmieszanych czy posesji skutkuje prawie natychmiastowym ich usunięciem przez osoby trudniące się ich zbiórką.

Podsumowując warto dodać, że z doświadczenia krajów Unii Europejskiej selektywna zbiórka odpadów nie jest alternatywą różnych metod unieszkodliwiania, a jedynie stanowi ona korzystne ich uzupełnienie. Natomiast to od uwarunkowań technicznych i ekonomicznych w dużej mierze zależy rozwój systemów stosowanych w poszczególnych krajach, w tym również Polski.

Jak już niejednokrotnie wspomniano podstawą większości systemów selektywnej zbiórki jest segregacja „u źródła” oraz kompostowanie części ograniczonej odpadów, spalanie i składowanie pozostałości nie nadające się do dalszego wykorzystania. Systemy selektywnej zbiórki odpadów przewidują stosowanie specjalnych pojemników na wysegregowane odpady, odbieranych przy pomocy przystosowanych pojazdów, umieszczanych w możliwie dostępnych miejscach dla dużej liczby mieszkańców.

Mając na uwadze powyższe rozważania można powiedzieć, że odpady powinny być zbierane selektywnie, jeżeli jest to wykonalne technicznie, ekonomicznie i z punktu widzenia środowiska, zanim zostaną poddane czynnościom odzysku prowadzącym do najlepszego dla środowiska wyniku całkowitego. Innymi słowy odpady powinny być zbierane oddzielnie i nie powinny być mieszane z innymi odpadami lub innymi materiałami o odmiennych właściwościach.

Warto jeszcze w tym miejscu nadmienić, że do roku 2015 selektywna zbiórka odpadów będzie obowiązywać przynajmniej w odniesieniu do: papieru, metalu, plastiku i szkła, a jej poziom osiągnąć poziom 50% strumienia wszystkich odpadów do 2020 roku.

Literatura:

1. Dinsdorf L., *Gospodarka odpadami w małej gminie*, Biuro Badań i Wdrożeń Ekologicznych, Białystok 1993
2. Jurasz F., *Kompleksowa gospodarka odpadami w gminie*, Wyd. ARP – Poligrafia, Warszawa 1998,
3. Jurasz F., *Poradnik – Jak rozwiązać efektywnie problem odpadów komunalnych?*, Wyd. IGM, Warszawa 1991,
4. Korytkowski J., Załęska M., *Poradni gospodarowania odpadami dla przedsiębiorstw i gmin*, Wyd. ODIDK, Gdańsk 2001,
5. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach, Dz. U. Nr 0 z 2013 roku, poz. 21,
6. B. Maksymowicz, S. Opęchowski, Z. Wrześniewski, *Selektywna zbiórka odpadów komunalnych w Polsce*, Raport, Łódź 1993,
7. Ustawa o utrzymaniu czystości i porządku w gminach, Dz. U. Nr 132, poz. 662,
8. Rosik-Dulewska Cz., *Podstawy gospodarki odpadami*, Wyd. PWN, Warszawa 2007,
9. Plan gospodarki odpadami dla powiatu siedleckiego na lata 2004-2015, Załącznik Nr 2 do uchwały Nr XXV/148/05 Rady Powiatu w Siedlcach z dnia 23 września 2005 r.
10. Siuta J., Borowski G., *Gospodarka odpadami*, Wydawnictwo Ekoinżynieria, Lublin 1998,
11. F. Jurasz, *Kompleksowa gospodarka odpadami w gminie*, Wyd. ARP – Poligrafia, Warszawa 1998, s. 9
12. Dyrektywa 94/62/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 20 grudnia 1994 roku w sprawie opa-kowań i odpadów opakowaniowych, Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich, L. 365/10, 31.12.1994
13. Dyrektywa 94/62/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 20 grudnia 1994 roku w sprawie opa-kowań i odpadów opakowaniowych, Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich, L. 365/10, 31.12.1994
14. Dyrektywa 94/62/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 20 grudnia 1994 roku w sprawie opa-kowań i odpadów opakowaniowych, Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich, L. 365/10, 31.12.1994
15. F. Jurasz, *Kompleksowa gospodarka odpadami w gminie*, Wyd. ARP – Poligrafia, Warszawa 1998, s. 9
16. Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 24 grudnia 1997 roku, Dz. U. Nr 182, poz. 1135

Mgr inż., Edyta Kudlek-Jelonek¹, Dr hab. inż. Mariusz Dudziak,
Prof. dr hab. inż. Jolanta Bohdziewicz
Politechnika Śląska
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
¹e-mail: edyta.kudlek@polsl.pl

Zaawansowane procesy utleniania w oczyszczaniu strumieni wodnych pod kątem usuwania substancji farmaceutycznych

Słowa kluczowe: *diklofenak, ibuprofen, zaawansowane procesy utleniania, fotokataliza, toksyczność wody*

Streszczenie: W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania występującą w środowisku wodnym nową grupą mikrozanieczyszczeń określanych terminem ksenoestrogenów. Obejmuje ona m.in. farmaceutyki oraz środki higieny osobistej. Związki te ze względu na swoje toksyczne oddziaływanie stanowią potencjalne zagrożenie dla ekosystemów wodnych, a tym samym dla zdrowia człowieka. Głównym źródłem związków farmaceutycznych są odpływy z oczyszczalni ścieków, stąd stężenie poszczególnych farmaceutyków i ich metabolitów w wodach zależy od ładunków zanieczyszczeń lekowych wprowadzanych do odbiornika wraz z oczyszczonymi ściekami komunalnymi i kształtuje się na poziomie od kilku ng/dm³ do kilku µg/dm³. Całkowite usunięcie leków z wód jest zabiegiem trudnym ze względu na ich polarną strukturę oraz słabą podatnością na rozkład biochemiczny. Zadowalające efekty usunięcia farmaceutyków osiągane są w ciągach technologicznych opartych na zaawansowanych technologiach oczyszczania strumieni wodnych, do których zaliczamy m.in. zaawansowane procesy utleniania.

W pracy omówiono skuteczność usuwania wybranych związków farmaceutycznych w różnych zaawansowanych procesach utleniania. Przedstawiono również możliwości kontroli analitycznej procesu fotokatalitycznego utleniania diklofenaku oraz ibuprofenu w środowisku wodnym. Do badania skuteczności procesu zastosowano różne metody instrumentalne, w tym analizę HPLC oraz GC-MS poprzedzoną ekstrakcją do fazy stałej SPE oraz pomiary absorbancji w UV i stężenia ogólnego węgla organicznego. Skuteczność procesu fotokatalizy oceniono również pod kątem potencjalnego efektu toksycznego oczyszczonej wody stosując analizę MICROTOX[®].

1. Wstęp

Zanieczyszczenie wód powierzchniowych przez mikrozanieczyszczenia organiczne, których głównym źródłem są odpływy z oczyszczalni ścieków komunalnych jak i przemysłowych, znacznie wpływa na ich jakość oraz możliwość potencjalnego wykorzystania jako źródło wody pitnej. Do mikrozanieczyszczeń organicznych trudnych do usunięcia konwencjonalnymi metodami oczyszczania ścieków oraz uzdatniania wody, a zarazem stanowiących potencjalne zagrożenie dla środowiska naturalnego, w tym także dla zdrowia i życia człowieka, zaliczamy następujące związki: fenole, niebiodegradowalne związki chlorowcoorganiczne, pestycydy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

(WWA) oraz środki powierzchniowo czynne. Na szczególną uwagę zasługują również farmaceutyki oraz produkty do pielęgnacji ciała jak i mikrozanieczyszczenia o aktywności estrogenicznej (EDCs), których stężenie oraz wpływ na środowisko naturalne nie jest do końca rozpoznany, w związku z czym brak jest regulacji prawnych dotyczących ich bezpiecznego stężenia w środowisku wodnym [1]. Do EDCs zaliczamy: pestycydy, chlorowane i halogenowane węglowodory, domieszki przemysłowe (np. bisfenol A), metale ciężkie, fitoestrogeny, mykoestrogeny jak i syntetyczne oraz naturalne hormony płciowe. Pełną listę obejmującą 560 substancji, można znaleźć w Załączniku 1 Raportu Komisji Europejskiej [2].

Efekt środowiskowy wywoływany przez wyżej wymienione związki chemiczne nie zależy jedynie od ich stężenia w danym elemencie ekosystemu, ale również od szeregu innych czynników, do których zaliczamy m.in.: wzrost lipofilności, trwałość danego związku, zdolność do bioakumulacji, czas ekspozycji, mechanizm biotransformacji oraz degradacji danej substancji. W trakcie degradacji mikrozanieczyszczeń organicznych powstaje szereg produktów ubocznych (metabolitów) wykazujących niejednokrotnie wyższą szkodliwość dla środowiska niż substraty wyjściowe.

Obecnie wiele organizacji rządowych jak i pozarządowych m.in. Unia Europejska – Komisja Europejska, Agencja Ochrony Środowiska (US EPA), Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) Międzynarodowy Program Bezpieczeństwa Chemicznego (IPC) opracowuje dyrektywy oraz akty prawne mające normalizować stężenia mikrozanieczyszczeń organicznych uznawanych za niebezpieczne dla środowiska naturalnego w tym zbiorników wodnych.

Polskie prawodawstwo na podstawie Ramowej Dyrektyw Wodnej – dyrektywa 2000/60/WE określa 33 substancje mianem substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej [3]. Substancje te, stanowią nie tylko źródło znacznego ryzyka dla środowiska wodnego, ale również dla całego środowiska przyrodniczego. Związane jest to z emisją i rozprzestrzenianiem tego rodzaju substancji przez środowisko wodne. Wśród substancji tych znajdujemy m.in. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (np. benzo(a)pieren i antracen) oraz domieszki przemysłowe (np. bisfenol A, oktylofenol, nonylofenol jak również pentachlorobenzen). Środowiskowe normy jakości dla substancji priorytetowych oraz dla niektórych innych substancji zanieczyszczających przedstawione zostały w Załączniku I Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej, zmieniającej i w następstwie uchylającej dyrektywy Rady 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG,

84/491/EWG i 86/280/EWG oraz zmieniającej dyrektywę 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady. Normy te dotyczą średniego rocznego stężenia danej substancji w śródlądowych wodach powierzchniowych rozumianych jako rzeki, jeziora oraz zbiorniki sztuczne lub silnie zmienione związane z naturalnymi rzekami i jeziorami, jak też w innych wodach powierzchniowych. Unormowana została również wartość maksymalnego dopuszczalnego stężenia występującego w zbiorniku wodnym w momencie zrzutu ścieków zawierających konkretną substancję priorytetową lub zanieczyszczającą [4].

Komisja Europejska przygotowuje wniosek mający na celu rozszerzenie listy o kolejne substancje priorytetowe znajdujące się m.in. w środkach ochrony roślin, produktach biobójczych, chemikaliach przemysłowych, ubocznych produktach spalania oraz o trzy substancje farmaceutyczne: 17α -etynyloestradiol, 17β -estradiol i diklofenak [5]. Zatwierdzenie wniosku skutkuje uwzględnieniem tych substancji w planach gospodarowania wodami i równocześnie osiągnięciem nowych standardów jakości do 2021 r. [6].

2. Związki farmaceutyczne

Farmaceutyki obok środków higieny osobistej zaliczane są do grupy ksenobiotyków określonej w literaturze anglojęzycznej jako PPCPs (Pharmaceutical and Personal Care Products). W powszechnym rozumieniu, nie są one traktowane jako substancje szkodliwe, ponieważ przyjmowane są w celu poprawy stanu zdrowia. Jednakże dla środowiska naturalnego stanowią kolejny rodzaj mikrozanieczyszczeń organicznych. Stale wzrastająca konsumpcja leków pociąga za sobą wzrost ich stężenia w ściekach, gdzie trafiają wraz z wydaliniami ludzi i zwierząt w postaci niezmienionej bądź w postaci metabolitów danego leku [7, 8]. Innym źródłem farmaceutyków w wodach jest zrzut do ścieków przeterminowanych leków, odcieki ze składowisk odpadów, spływy z terenów rolniczych nawożonych nawozem naturalnym oraz zrzuty ścieków przemysłowych z zakładów przemysłu farmaceutycznego [9-12]. Globalne szacunki dotyczące liczby środków farmaceutycznych oddziałujących terapeutycznie, zapobiegawczo oraz diagnostycznie plasują się w granicach 200 tys. różnych farmaceutyków [13]. Przeciętne ilości farmaceutyków występujących na rynkach pojedynczych krajów świata są znacznie mniejsze i mieszczą się w granicach od 5 do 10 tys. różnych postaci leku [14]. Ilość przebadanych środków farmaceutycznych wykazujących szkodliwe oddziaływanie na organizmy wodne w odniesieniu do globalnej liczby tych substancji wynosi zaledwie 0,25% [15]. Roczna

sprzedaż diklofenaku należącego obok ibuprofenu, karbamazepiny, paracetamolu, naproksenu oraz kwas salicylowego [16, 17] do farmaceutyków dostępnych bez recepty w poszczególnych krajach europejskich waha się w granicach od 0,06 do 0,88 g/osobę [18]. Oznaczane w ściekach komunalnych stężenia farmaceutyków dostępnych bez recepty mogą sięgać wartości od 0,20 do 6,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ dla diklofenaku [19, 20] oraz 0,55 do 106 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ dla ibuprofenu [19]. Ścieki trafiające na oczyszczalnie, przyjmujące ścieki z zakładów produkujących środki farmaceutyczne, obciążone są ładunkami poszczególnych farmaceutyków sięgającymi kilku mg/dm^3 [21, 22]. Śladowe ilości farmaceutyków i ich metabolitów obecne są również w wodach gruntowych oraz w wodach stanowiących źródło wody pitnej [23, 24] (maksymalne stężenie diklofenku – 0,25 ng/dm^3 [24]). Jedną z najczęściej identyfikowanych grup związków farmaceutycznych w środowisku wodnych są niesteroidowe leki przeciwbólowe i przeciwzapalne (NLPZ).

Mianem niesteroidowych leków przeciwzapalnych i przeciwbólowych określa się szeroką i bardzo zróżnicowaną pod względem struktury chemicznej grupę leków o działaniu przeciwzapalnym, przeciwbólowym oraz przeciwgorączkowym. Została ona wydzielona głównie ze względu na zbliżone działanie przeciwbólowe, którego skuteczność uzależniona jest od struktury poszczególnych związków. Niestety obok pożądanego przeciwbólowego oddziaływanie związki te są szkodliwe dla człowieka. Im silniejsze ich działanie tym bardziej toksycznie działają na organizm [25].

Zasada działania NLPZ oparta jest na blokowaniu działania enzymu cyklooksygenaza (COX), który jest odpowiedzialny za syntezę związków fosfolipidowych – eikozanoidów. Związki te mają działanie silnie zapalne, powodują obkurczanie lub rozszerzanie naczyń krwionośnych, oraz wpływają na krzepliwość krwi. Eikozanoidy nazywane są hormonami tkankowymi, ze względu na ich oddziaływanie w pobliżu komórek, w których zostały zsyntetyzowane. Są one metabolitami kwasu arachidonowego o bardzo zróżnicowanej budowie, charakteryzującymi się wysoką aktywnością. Do tej grupy należą między innymi prostaglandyny, leukotrieny, tromboksan oraz wiele innych. Cyklooksygenaza występuje w dwóch formach, a mianowicie jako cyklooksygenaza konstytutywna (COX-1) oraz cyklooksygenaza indukowana (COX-2). Pierwsza z nich odpowiada za syntezę związków odpowiedzialnych za procesy fizjologiczne, natomiast druga syntetyzuje prostaglandyny prozapalne w miejscach występowania zapalenia. Leki przeciwbólowe i przeciwzapalne hamują zarówno pracę cyklooksygenazy indukowanej, odpowiedzialnej za powstawanie stanów zapalnych jak i blokowanie cyklooksygenazy konstytutywnej powodując zaburzenie przebiegu procesów fizjologicznych organizmu [26-30].

Długotrwałe używanie leków z tej grupy może skutkować uszkodzeniem błony śluzowej żołądka. U osób stosujących środki przeciwbólowe mogą występować bóle nadbrzusza, nudności, zgaga, rzadziej odczyny skórne. Długotrwałe stosowanie leków blokujących COX-1 może powodować uszkodzenia błony śluzowej górnych części przewodu pokarmowego, owrzodzenia żołądka i dwunastnicy, co w efekcie końcowym prowadzi do groźnej dla życia perforacji przewodu pokarmowego. Zażywanie NLPZ może powodować także obrzęki spowodowane zatrzymywaniem wody w organizmie wywoływane zmniejszeniem przepływu krwi przez nerki [31]. Szacuje się, że w Polsce rocznie około 3 tysiące zgonów spowodowane jest przewlekłym stosowaniem środków z grupy niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych [25, 28, 30, 31].

W tabeli 1 zestawione zostały wybrane związki farmaceutyczne z grupy NLPZ sklasyfikowane pod kątem ich struktury chemicznej.

Tabela 1. Klasyfikacja wybranych NLPZ

Lp.	Grupa	Charakterystyka	Przykładowy związek
1.	Pochodne kwasu salicylowego	Mocne kwasy organiczne, łatwo tworzą sole ze związkami o charakterze alkalicznym	Aspiryna Diflunisal
2.	Pochodne kwasu propionowego	Ogólny wzór $\text{Ar-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$	Ibuprofen Ketoprofen Naproksen
3.	Fenylopirazole	Posiadają charakterystyczną grupę 1-aryl-3,5- pirazolidynodionową	Fenylobutazon Oksyfenbutazon
4.	Kwasy aryłowe i heteroaryłowe	Pochodne kwasu octowego	Sulindak Indometacyna
5.	Antranilany	N-arylo pochodne kwasu antranilowego, które jest bioizosterem kwasu salicylowego	Diklofenak Meklofenamat
6.	Oksykamy	Posiadają pierścień 4-hydroksybenzotiazynowy	Piroksikam
7.	Anilidy	Acetamidy aniliny, które mogą zawierać grupę 4-hydroksylową lub 4-alkoksylową	Paracetamol
8.	Selektywne inhibitory COX-2	Zawierają 5-członowy pierścień heterocykliczny	Celekoksyb

Źródło: (L. Feng i in. Chemical Engineering Journal 228 (2013) 944–964)

Polskie prawodawstwo, jak też europejskie, nie normuje dopuszczalnych stężeń środków farmaceutycznych, jakie mogą być wprowadzane do środowiska wodnego z oczyszczonymi ściekami. Światowe organizacje również nie dysponują danymi dotyczącymi maksymalnych stężeń najczęściej stosowanych przez człowieka farmaceutyków

wprowadzanych wraz ze ściekami do środowiska wodnego i nie powodującymi niekorzystnej zmiany w składzie biologicznym zbiorników wodnych. W przygotowywanym przez Komisję Europejską wniosku dotyczącym rozszerzenia listy substancji priorytetowych zawartych w Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej [4], uwzględnione są jak już wspomniano trzy substancje farmaceutyczne: 17α -etynyloestradiol, 17β -estradiol i diklofenak [5]. Wniosek ten ustala również środowiskowe normy jakości w odniesieniu do stężenia średniorocznego diklofenaku na $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ dla śródlądowych wód powierzchniowych i $0,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ dla pozostałych wód powierzchniowych. Wniosek nie określa jednak maksymalnego dopuszczalnego stężenia diklofenaku ze względu na brak wystarczających informacji na temat toksyczności tej substancji [5].

Przeważająca część badań prowadzonych nad ilością środków farmaceutycznych w środowisku wodnym wykazała, że ich stężenia plasują się w granicach od kilku do kilkusetnych $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ i w nieznacznym stopniu wpływają na organizmy żywe [32, 33]. Nieznany jest jednakże wpływ długotrwałego narażania organizmów na z pozoru niewielkie stężenia substancji uznawanych za wysoko reaktywne biologicznie. W związku z brakiem konkretnych danych toksykologicznego oddziaływania farmaceutyków obecnych w środowisku wodnym na organizmy żywe, a także człowieka, konieczna staje się ich całkowita eliminacja z tego środowiska.

Temat ten podjęty został w licznych badaniach rozważających skuteczność usuwania farmaceutyków klasycznymi metodami uzdatniania wody. Wykazały one nieznaczne stopnie usunięcia diklofenaku w procesie koagulacji lub sorpcji na węglu aktywnym oraz możliwość całkowitego jego usunięcia w procesie utleniania chemicznego [7-9]. Obecność farmaceutyków należy eliminować już ze strumieni odpadowych odprowadzanych do wód powierzchniowych. Problem ten został podjęty w badaniach nad usunięciem farmaceutyków ze ścieków. Dotychczas głównym celem oczyszczania ścieków było usuwanie z nich zawiesiny i biogenów, w tym związków azotu i fosforu. Jak się jednak okazało konwencjonalne układy oczyszczania ścieków nie pozwalają na całkowite usunięcie związków farmaceutycznych, co związane jest z ich polarną strukturą oraz słabą podatnością na rozkład biochemiczny [34, 35]. Zwiener and Frimmel w [36] zaobserwowali jedynie 4% stopień usunięcia diklofenaku podczas oczyszczania ścieków modelowych metodą osadu czynnego pobranego z oczyszczalni ścieków w Karlsruhe (Niemcy). Yu i in. [37] badali odpływ z oczyszczalni ścieków w Baltimore i wykazali jedynie 18% stopień usunięcia diklofenaku.

Zadowalające efekty usunięcia farmaceutyków osiągane są w ciągach technologicznych opartych na zaawansowanych technologiach oczyszczania strumieni wodnych, do których zaliczamy między innymi nanofiltrację i odwróconą osmozę oraz zaawansowane procesy utleniania (z j. ang. Advanced Oxidation Processes).

3. Zaawansowane procesy utleniania (AOP)

Zaawansowane procesy utleniania znalazły dotychczas szerokie zastosowanie w usuwaniu trudnobiodegradowalnych i niejednokrotnie toksycznych związków organicznych, do których zaliczamy m.in. węglowodory aromatyczne, pestycydy, barwniki, lotne związki organiczne i szeroką gamę ksenoestrogenów obecnych w środowisku wodnym [38-43]. W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania tego typu technologiami i stopniowe ich wdrażanie jako skutecznych metod do usuwania związków farmaceutycznych i ich metabolitów z ścieków szpitalnych i komunalnych [44-46]. W trakcie realizacji zaawansowanych procesów utleniania w środowisku reakcji generowane są różne rodzaje utleniaczy. Obok rodników hydroksylowych ($\cdot\text{OH}$) powstają również $\text{O}_2\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$ oraz rodniki nadtlenkowe $\text{ROO}\cdot$. Rodniki $\cdot\text{OH}$ posiadają wysoki potencjał redox (2,8 V) i są zdolne do nieselektywnych reakcji z szeroką gamą związków organicznych obecnych w środowisku wodnym niezależnie od ich stężenia. Efektem przebiegających procesów hydroksylacji lub dehydroksylacji jest mineralizacja do CO_2 oraz H_2O [47, 48].

Do AOP zaliczamy następujące procesy: fotolizę, ozonowanie, reakcję Fentona, promieniowanie ultrafioletowe, heterogeniczną fotokatalizę z wykorzystaniem katalizatorów pełniących rolę półprzewodników, sonolizę, radiolizę oraz szereg metod elektrycznych i elektrochemicznych [47].

3.1. Fotoliza

Fotoliza polega na oddziaływaniu promieniami naturalnego lub sztucznego światła na cząsteczkę związku i zainicjowaniu reakcji fotochemicznych prowadzących do bezpośredniej jego degradacji lub do powstania produktów pośrednich [49]. Obecnie naświetlanie strumieni wodnych stosowane jest głównie w przypadku dezynfekcji wody przeznaczonej do spożycia, gdyż w porównaniu do powszechnie stosowanego chlorowania wody zminimalizowane jest ryzyko powstawania toksycznych produktów ubocznych utleniania [50]. Jednak metoda ta nie zabezpiecza sieci wodociągowej przed jej wtórnym zanieczyszczeniem. Liczne badania [52,

53] wykazały możliwość zastosowania tego procesu do usuwania ze strumieni wodnych związków farmaceutycznych. Wykazano, że na wzrost wydajności procesu fotolizy wpływa wprowadzenie do środowiska reakcji nadtlenu wodoru, który w wyniku dysocjacji fotolitycznej generuje rodniki hydroksylowe wspomagające proces rozkładu związków farmaceutycznych [50]. Na wydajność procesu UV-H₂O₂ obok dodatku H₂O₂ ma również wpływ rodzaju widma absorpcyjnego usuwanego związku farmaceutycznego, wydajność kwantowa fotolizy oraz skład matrycy wodnej. Obecne w wodzie naturalne związki organiczne mogą pełnić rolę wymiataczy rodników hydroksylowych i tym samym przyczyniać się do zahamowania degradacji farmaceutyków [50]. Podobny efekt obserwowany jest w przypadku niektórych anionów nieorganicznych [51].

3.2. Ozonowanie

W trakcie procesu ozonowania dochodzi do bezpośredniej reakcji cząsteczek ozonu z grupami funkcyjnymi związków organicznych i ich rozkładu w wyniku mechanizmu elektrofilowego lub rozkładu ozonu do rodników $\cdot\text{OH}$ prowadzących do utleniania związków organicznych [54, 55]. Wydajność procesu ozonowania związków farmaceutycznych zależna jest od warunków prowadzenia procesu. Zaobserwowano zwiększenie produkcji wolnych rodników hydroksylowych w zasadowym środowisku reakcji [56]. Połączenie procesu ozonowania z promieniowaniem UV [57] lub nadtlaniem wodoru [58] bądź kompleksów żelaza pełniących rolę katalizatora reakcji [59] skutkuje wzrostem stopnia usunięcia farmaceutyków.

3.3. Reakcja Fentona

Utlenianie związków organicznych odczynnikiem Fentona przebiega w obecności jonów Fe^{2+} lub Fe^{3+} i H₂O₂. W procesie powstają w trakcie wolnorodnikowych reakcji łańcuchowych rodniki hydroksylowe, a jony żelazowe pełnią rolę katalizatora zachodzących reakcji [49]. Wydajność procesu uzależniona jest ściśle od pH roztworu wodnego (optymalna wartość pH jest w zakresie od 2 do 4), oraz od stosunku stężeń ChZT:H₂O₂:katalizator.

Odpowiedni dobór stężenia katalizatora i utleniacza pozwala również na oczyszczanie ścieków obciążonych dużymi ładunkami zanieczyszczeń, jak np. ścieki szpitalne lub ścieki z przemysłu farmaceutycznego, zapewnia całkowitą mineralizację większości związków farmaceutycznych, a tym samym znacznie obniża toksyczność ścieków [60]. Proces

utleniania z zastosowaniem reakcji Fentona posiada dwie główne wady, do których należą wąski zakres pH, w którym przebiega reakcja oraz konieczność separacji jonów żelaza z mieszaniny poreakcyjnej.

3.4. Fotokataliza

Proces utleniania fotokatalitycznego jest jedną z metod, która może być zastosowana w przypadku trwałego usuwania zanieczyszczeń pochodzenia farmaceutycznego ze środowiska wodnego. Proces ten polega na utlenianiu związków przy udziale promieniowania UV bądź światła widzialnego w obecności fotokatalizatorów. Mechanizm procesu związany jest z powstawaniem wysokoreaktywnych wolnych rodników hydroksylowych. Do stosowanych w procesie fotokatalizy katalizatorów należą tlenki metali tj. TiO_2 , ZnO , SnO_2 oraz siarczki ZnS i CdS [61].

W zależności od przebiegu proces fotokatalizy dzielimy na dwa rodzaje. Gdy w skutek oddziaływania promieniowania o odpowiedniej długości fali dochodzi do fotowzbudzenia katalizatora, który oddziałuje z reagentem na nim zaadsorbowanym, to wówczas zachodzi proces fotoreakcji sensybilizowanej [62]. Jeśli natomiast substraty zostają wzbudzone w wyniku promieniowania to one oddziałują z katalizatorem, który pozostaje w stanie podstawowym, a taki proces nosi nazwę fotoreakcji katalizowanej [62]. Biorąc pod uwagę fazy w jakich występują substraty oraz katalizator wyróżnia się fotokatalizę homogeniczną oraz heterogeniczną. W pierwszym przypadku zarówno substraty jak i katalizator występują w tym samym stanie skupienia, najczęściej jako ciecz bądź gaz. Natomiast proces fotokatalizy heterogenicznej dotyczy procesów wzajemnego oddziaływania pomiędzy fotokatalizatorem występującym w stanie stałym oraz reagentami i produktami ubocznymi w postaci fazy ciekłej bądź gazowej [49, 63].

Na wydajność procesu fotokatalizy farmaceutyków wpływają rodzaj oraz dawka katalizatora, długość fali i intensywność promieniowania świetlnego, pH roztworu limitujący stopień jonizacji powierzchni katalizatora, a tym samym decydującego o stopniu adsorpcji i rozkładu związków farmaceutycznych, obecność innych utleniaczy (np. H_2O_2) i rodzaj matrycy wodnej. Skuteczność procesu fotokatalizy determinowana jest obecnością wielkocząsteczkowych substancji organicznych, które konkurencyjnie podlegają fotokatalitycznemu rozkładowi pełniąc rolę zmiatacza wysokoaktywnych rodników $\cdot\text{OH}$ [64, 65], ponadto absorbują promieniowanie oraz mogą wchodzić w reakcje chemiczne z usuwanymi mikrozanieczyszczeniami [66]. Wpływ na przebieg fotokatalitycznego rozkładu

substancji aktywnych biologicznie ma również obecność substancji nieorganicznych, które mogą dodatkowo katalizować przebieg samego procesu lub pełnią rolę inhibitorów [67]. Najpowszechniej stosowanym katalizatorem w usuwaniu z wód związków farmaceutycznych jest TiO_2 [56].

Zastosowanie katalizatora wymaga najczęściej wprowadzenia dodatkowego etapu oczyszczania strumieni wodnych mającego na celu jego separację z mieszaniny poreakcyjnej. Jednym z rozwiązań jest połączenie procesu fotokatalitycznego utleniania z procesami membranowymi. Membrana obok separacji cząstek katalizatora zapewnia separację nieprzereagowanych związków farmaceutycznych i ubocznych produktów ich utleniania, które następnie można zawrócić do fotoreaktora [68]. W tym celu stosowane są również ciśnieniowe procesy membranowe tj. ultra- i nanofiltracja [69].

3.5. Elektroliza

Proces elektrochemicznego rozkładu związków organicznych, w tym również farmaceutyków, przebiega według dwóch mechanizmów [70]:

1. bezpośredniego utleniania zaadsorbowanych zanieczyszczeń na powierzchni anody,
2. pośredniego utleniania zachodzącego w całej objętości mieszaniny z udziałem utleniaczy powstałych w procesie elektrochemicznym. Do utleniaczy zaliczamy m.in.: chlor, podchloryn, rodniki hydroksylowe, ozon oraz nadtlenek wodoru.

Anoda biorąca udział w procesie może być wykonana z grafitu, Pt, TiO_2 , IrO_2 , PbO_2 , a także stopów na bazie Ti. Znane są również elektrody diamentowe z domieszką boru (BDD) [70]. Najczęściej stosowanym elektrolitem wspomagającym jest NaCl, który ma za zadanie zwiększenie przewodności elektrycznej strumieni wodnych oraz bierze udział w wytwarzaniu pośrednich utleniaczy – chloru [71]. Jednak podczas reakcji zachodzących w obecności NaCl mogą powstawać toksyczne produkty uboczne tj. związki chlorowcoorganiczne [72]. W trakcie elektrochemicznego rozkładu związków estrogenicznych powstają niejednokrotnie związki o wyższej aktywności estrogenicznej niż związek macierzysty [73].

3.6. Sonoliza

Reakcje sonochemiczne indukowane są w wyniku poddawania strumieni wodnych oddziaływaniu fal akustycznych o częstotliwościach wywołujących kawitację wody (zakres częstotliwości 20-1000 kHz). Pęcherzyki kawitacyjne gromadząc rozproszoną energię

ultradźwięków stają się miejscem generowania reaktywnych rodników zdolnych do utleniania zanieczyszczeń organicznych. Reakcje sonochemiczne zachodzą w pobliżu powierzchni pęcherzyków kawitacyjnych lub w ich wnętrzu. Rozkład zanieczyszczeń zachodzi w wyniku reakcji pirolitycznych lub w wyniku reakcji z powstałymi rodnikami chemicznymi [74]. Związki organiczne o słabej rozpuszczalności (związki farmaceutyczne) i/lub wysokiej lotności podatne są na rozkład sonochemiczny ze względu na ich zdolność do akumulowania się w pobliżu granicy faz gaz-ciecz. Efektywność procesu zależy od częstotliwości i natężenia ultradźwięków, geometrii reaktora, rodzaju i charakteru zanieczyszczeń, temperatury oraz rodzaju matrycy wodnej. Obecność rozpuszczonych gazów lub ciał stałych w matrycy wodnej wpływa na wzrost wydajności procesu, gdyż służą one jako dodatkowe źródła powstawania reaktywnych rodników [75].

3.7. Radioliza

Proces radiolizy zachodzi pod wpływem promieniowania jonizującego, wywołanego w warunkach naturalnych oddziaływaniem pierwiastków promieniotwórczych na składniki roztworów wodnych. W trakcie radiolizy dochodzi do rozpadu cząsteczek wody i powstawania rodników wodoronadtlenowych, rodników hydroksylowych, wodoru atomowego, cząsteczek H_2 , H_2O_2 nietrwałych w warunkach naturalnych. Efektywność rozkładu związków farmaceutycznych w oczyszczanych strumieniach wodnych podczas radiolizy uwarunkowana jest doбором odpowiedniego rodzaju i dawki promieniowania jonizującego, stężenia substancji farmaceutycznych i obecność innych związków organicznych [76].

W tabeli 2 zestawiono stopnie usunięcia dwóch najczęściej identyfikowanych w środowisku wodnym niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych, uzyskane w procesach zaawansowanego utleniania. Oczyszczaniu poddano wody modelowe sporządzone na bazie wody zdejonizowanej. Stopień usunięcia związków farmaceutycznych oceniono na podstawie pomiaru stężenia całkowitego węgla organicznego.

Tabela 2. Porównanie stopnia usunięcia wybranych NLPZ w procesach zaawansowanego utleniania

Lp.	Farmaceutyk	AOP					
		UV	Fotokataliza	O_3	Reakcja Fentona	Radioliza	Sonoliza
		Stopień usunięcia, %					

1.	Diklofenak	30-80 [76]	<85 [77]	100 [78]	100 [79]	93 ¹ [80]	80 (2h) [81]
2.	Ibuprofen	35-100 [82,83]	<80 [84]	99 [85]	56-96 [83]	60 ² [86]	10 (2h) [87]

¹Dawka promieniowania gamma ⁶⁰Co 4.8 kGy h⁻¹

²Dawka promieniowania gamma ⁶⁰Co 0.25 kGy h⁻¹

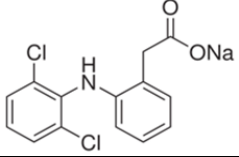
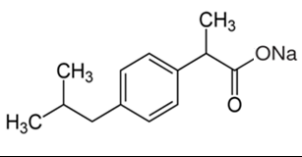
Dokonany przegląd literatury potwierdza, że poszukiwanie skutecznych metod eliminacji farmaceutyków ze strumieni wodnych jest problemem wciąż aktualnym i czekającym na rozwiązanie. W dalszej części pracy przedstawiono badania własne dotyczące procesu fotokatalitycznego utleniania wybranych związków farmaceutycznych.

4. Metodyka badań

4.1. Aparatura, materiały, odczynniki

Wzorce niesteroidowych leków przeciwzapalnych i przeciwbólowych w postaci soli sodowej diklofenaku (DCL) i ibuprofenu (IBU) o czystości > 98% pochodził z firmy Sigma-Aldrich (tab. 3). Jako katalizator zastosowano komercyjny dwutlenek tytanu (TiO₂) firmy Degussa oznaczony symbolem P25. Jako czynnik upochadniający (reakcja sylicacji) stosowano N-metyl-N-(trimetylsilyl)-trifluoroacetamid (MSTFA) firmy Sigma-Aldrich. W trakcie ekstrakcji do fazy stałej (SPE) stosowano kolumnienki jednorazowe Supelclean™ ENVI-8 o objętości 6 cm³ (1,0 g) firmy Supelco i komorę ciśnieniową SPE firmy Supelco.

Tabela 3. Charakterystyka wybranych farmaceutyków

Związek farmaceutyczny	Sól sodowa diklofenaku	Sól sodowa ibuprofenu
Wzór strukturalny		
Wzór sumaryczny	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂	C ₁₃ H ₁₇ O ₂ Na
Masa molowa	318,13 g/mol	228,26 g/mol
pK _a	4,15	4,91
log K _{ow}	4,51	3,97

Proces fotokatalitycznego utleniania prowadzono w laboratoryjnym reaktorze porcjowym firmy Heraeus, wyposażonym opcjonalnie w niskociśnieniową lampę zanurzeniową o mocy 15 W oraz średniociśnieniową lampę zanurzeniową o mocy 150 W umieszczoną w płaszczu chłodzącym, co zapewniało utrzymanie stałej temperatury prowadzenia procesu na poziomie 20°C. Do napowietrzania układu użyto pompkę napowietrzającą o wydajności 0,25 cm³ powietrza na 1 h.

Separację katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej wykonano za pomocą zestawu filtracyjnego wyposażonego w filtr (0,45 µm) z włókien szklanych firmy Millipore, który podłączony był do pompy próżniowej AGA Labor.

4.2. Badane próbki

W badaniach użyto roztworów wodnych sporządzonych na bazie wody zdejonizowanej oraz roztwór, który pod względem parametrów fizykochemicznych odpowiadał odpływowi z biologicznego oczyszczania ścieków [88] z dodatkiem wzorców diklofenaku (DCL) i ibuprofenu (IBU) o stałym stężeniu 1 mg/dm³. Odpływ modelowy sporządzono na bazie bulionu suchego odżywczego, peptonu kazeinowego, NH₄Cl, NaCl, CaCl₂ x 6 H₂O, MgSO₄ x 7 H₂O, K₂HPO₄ oraz KH₂PO₄.

Wysokie stężenia farmaceutyków, przekraczające stężenia środowiskowe zastosowano z uwagi na zwiększenie dokładności przeprowadzonych pomiarów analitycznych.

Odczyn badanych wód korygowano do wartości pH 7 przy użyciu 0,1 mol/dm³ HCl oraz 0,1 mol/dm³ NaOH.

Roztwory wodne poddano po uprzednim wprowadzeniu katalizatora (TiO₂) procesowi fotokatalitycznego utleniania w różnym czasie tj. 5, 10, 15, 30, 45 oraz 60 min.

4.3. Oznaczenie związków farmaceutycznych

Oznaczenie leków w próbkach wody przed i po procesie utleniania fotokatalitycznego realizowano po uprzednim odseparowaniu cząstek katalizatora stosując filtr wykonany z włókien szklanych stosując:

- analizę ilościową badanego farmaceutyku techniką chromatografii cieczowej HPLC (UV) lub chromatografii GC-MS,
- pomiar absorbancji w UV,
- pomiar stężenia ogólnego węgla organicznego (OWO).

Zastosowanie różnych metod chromatograficznych było podyktowane faktem, że w przypadku obecności w wodzie wysokocząsteczkowych substancji organicznych na chromatografii HPLC pojawiały się dodatkowe piki zakłócające pomiar. W przypadku metod chromatograficznego oznaczenia związków zastosowano uprzednią ekstrakcję do fazy stałej SPE (metoda wydzielania związków).

4.3.1. Oznaczenie farmaceutyków w próbkach wody techniką chromatografii HPLC (UV)

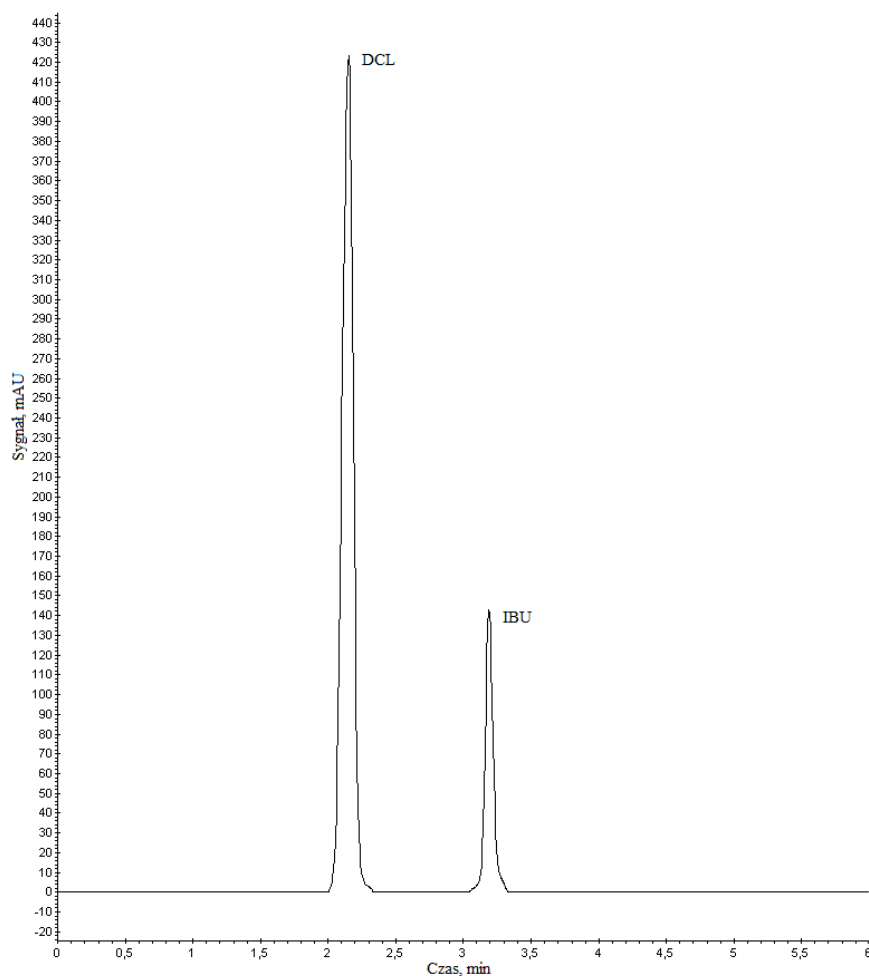
Oznaczenie badanych związków farmaceutycznych przeprowadzono zgodnie z następującą metodyką:

- wydzielenie farmaceutyków z wody za pomocą ekstrakcji do fazy stałej (SPE),
- analiza jakościowo-ilościowa farmaceutyków techniką chromatografii HPLC (UV).

W celu umożliwienia oznaczenia chromatograficznego HPLC analitów z próbek wody o objętości 20 cm³ (pH=7) wydzielano badane farmaceutyki z użyciem ekstrakcji do fazy stałej (SPE) w kolumnkach wypełnionych złożem oktylosilanowy (C₈). Złoże przed ekstrakcją przemywano 5 cm³ metanolu oraz kondycjonowano 5 cm³ wody zdejonizowanej o pH=7. Następnie podawano na kolumnkę ekstrakcyjną próbkę badanej wody. Po zakończonej ekstrakcji złoże osuszano przez 5 min pod próżnią. Ekstrakt eluowano 3 cm³ metanolu, poddawano osuszaniu pod strumieniem azotu, a następnie rozpuszczano w 100 µl metanolu i poddawano analizie chromatograficznej.

Do oznaczeń wykorzystano wysokosprawny chromatograf cieczowy HPLC firmy Varian (detektor UV, długość fali $\lambda=220$ nm) wyposażony w kolumnę Hypersil GOLD firmy Thermo Scientific o długości 25 cm, średnicy 4,6 mm i uziarnieniu 5 µm. Fazę ruchomą stanowiła mieszanina acetonitryl/woda w proporcjach 85:15 (v/v). Nastrzyki próbki wykonywano manualnie przy pomocy mikrostrzykawki o pojemności 50 µl firmy Hamilton.

Na rysunku 1 przedstawiono typowy chromatogram HPLC oznaczanych farmaceutyków.



Rysunek 1. Chromatogram HPLC (UV) ibuprofenu (IBU) i diklofenaku (DCL) (wg opracowanie własne)

4.3.2. Oznaczenie farmaceutyków w próbkach wody techniką chromatografii GC-MS (EI)

Oznaczenie badanych farmaceutyków realizowano zgodnie z następującą metodyką:

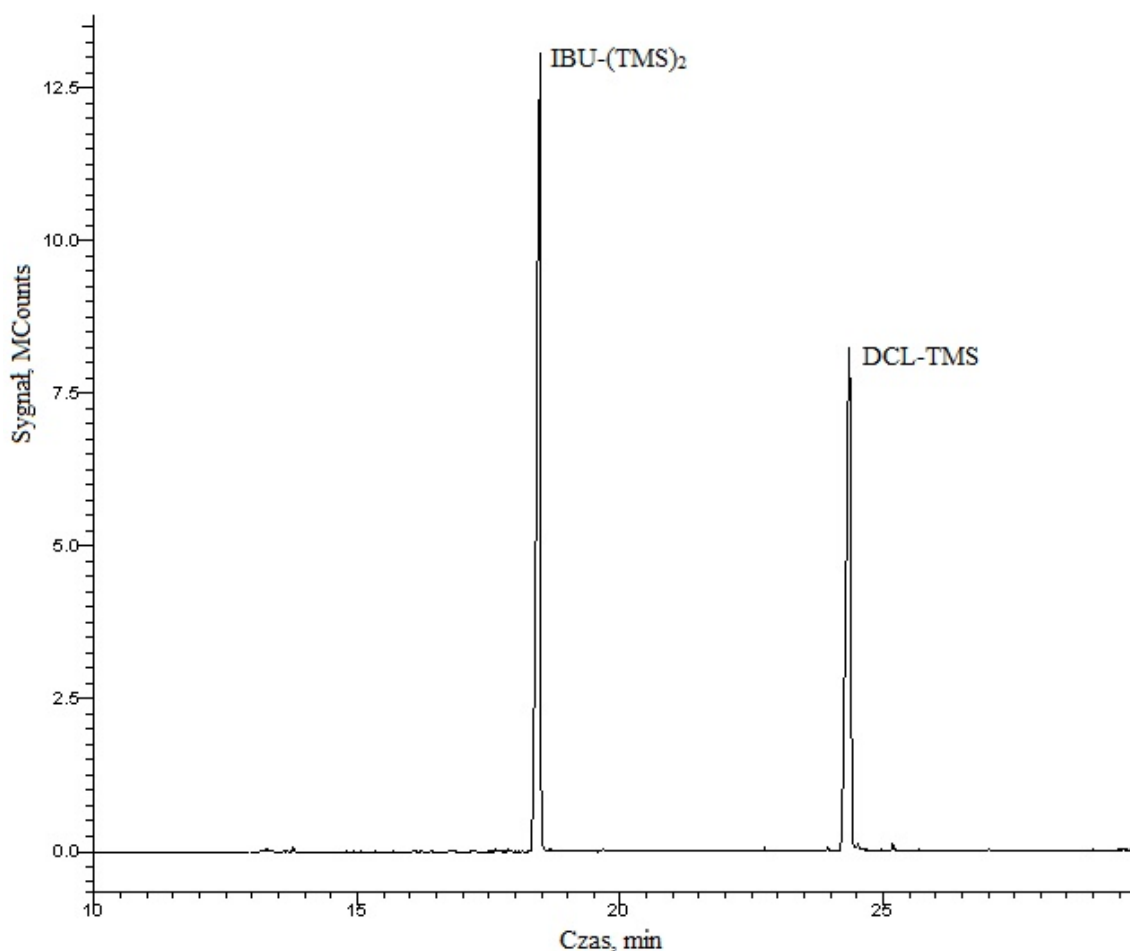
- wydzielenie farmaceutyków z wody za pomocą ekstrakcji do fazy stałej (SPE),
- upochodnienie badanych związków zawartych w ekstrakcie,
- analiza jakościowo-ilościowa pochodnych farmaceutyków techniką chromatografii GC-MS (EI).

Ekstrakcję związków farmaceutycznych z wody do fazy stałej przed ich oznaczeniem z użyciem chromatografii GC-MS przeprowadzono identycznie jak w przypadku chromatografii HPLC (UV).

Ekstrakty uzyskane po wysuszeniu próbki w strumieniu azotu poddawano upochodnieniu czynnikiem silylującym – MSTFA w ilości 10 μ l. Po 35 min czasie reakcji w temperaturze 55°C otrzymane pochodne trimetylosililowe (TMS) badanych farmaceutyków

analizowano chromatograficznie.

Oznaczenia przeprowadzano z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem masowym (GC-MS – typu pułapka jonowa), model Saturn 2100 T firmy Varian. Ekstrakt rozdzielano w kolumnie SLBTM - 5 ms firmy Supelco o wymiarach 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m o programie temperaturowym pieca kolumny: 80°C (8 min), 10°C/min do 300°C (5 min). Pozostałe parametry temperaturowe były następujące: injektor -230°C, pułapka jonowa - 180°C, źródło jonów - 290°C. Fazę nośną stanowił hel – przepływ 1,1 cm³/min. Nastrzyki próbki o objętości 1 μ l wykonywano manualnie przy pomocy mikrostrzykawki o pojemności 10 μ l firmy Hamilton. Detektor masowy pracował w trybie rejestracji jonów w zakresie od 70 do 400 m/z. Rysunek 2 przedstawia typowy chromatogram GC-MS pochodnych siliowych ibuprofenu i diklofenaku.



Rysunek 2. Chromatogram GC-MS pochodnych siliowych ibuprofenu i diklofenaku (wg opracowanie własne)

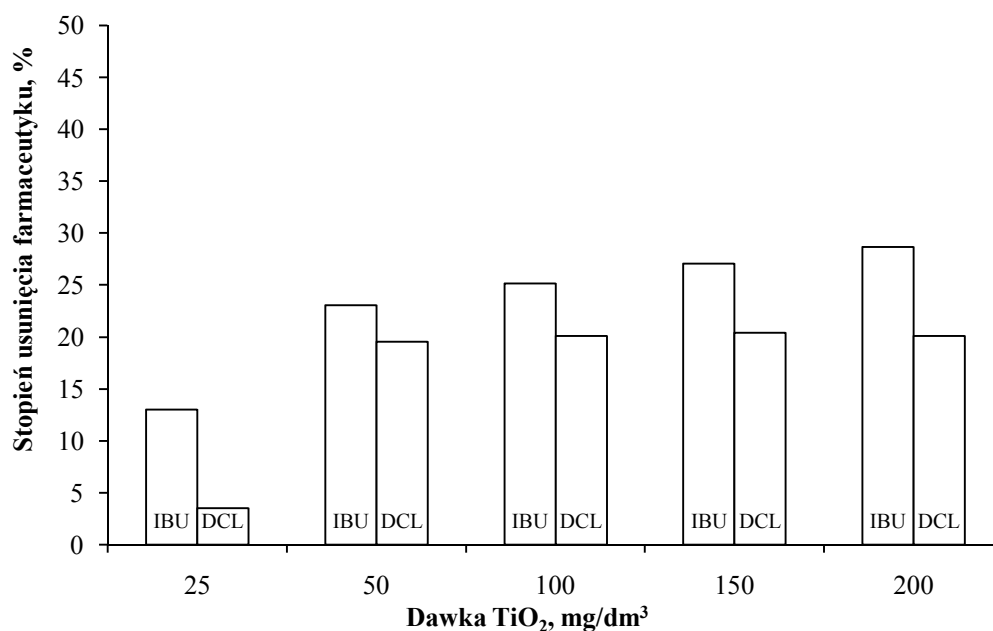
4.4. Toksyczność wody

Do pomiaru toksyczności zastosowano test MICROTOX[®] wykorzystujący bakterie bioluminescencyjne *Vibrio fischeri* wykazujące wysoką wrażliwość na szerokie spektrum substancji toksycznych [89]. W trakcie ekspozycji mikroorganizmów wskaźnikowych na działanie substancji toksycznych dochodzi do przemian metabolicznych lub zmniejszenia ich populacji, co w konsekwencji skutkuje zmianą natężenia światła emitowanego przez bakterie [90].

Badanie przeprowadzono zgodnie z procedurą Screening Test systemu MicrotoxOmni w analizatorze Microtox Model 500 pełniącym funkcje zarówno inkubatora jak i fotometru. Procent inhibicji bioluminescencji względem próby kontrolnej (bakterie nie poddane działaniu toksykanta) zmierzono po 5 oraz 15 minutowym czasie ekspozycji.

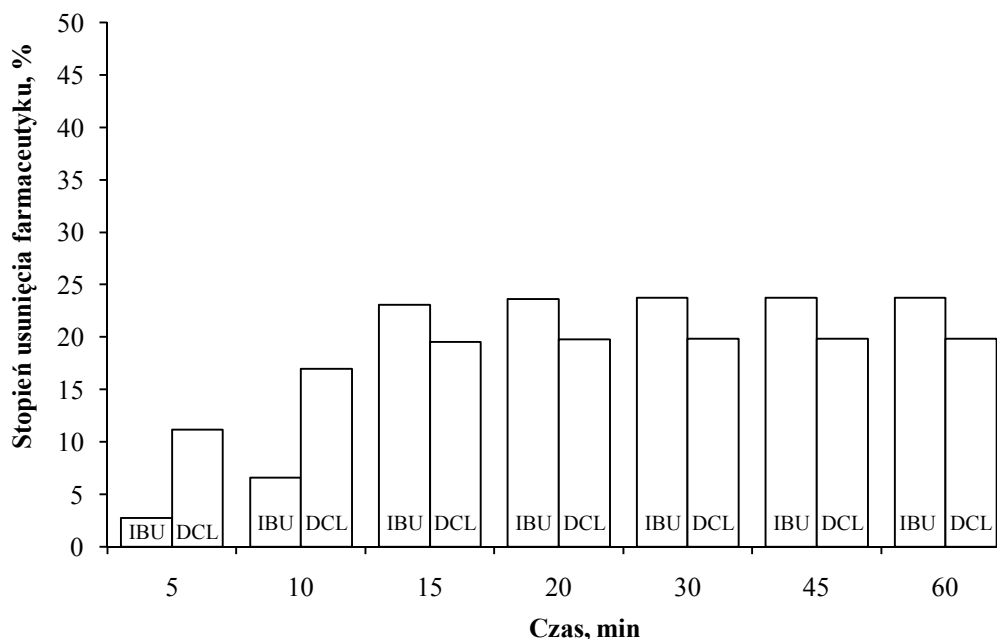
5. Wyniki i dyskusja badań

Badania skuteczność usuwania związków farmaceutycznych w procesie utleniania fotokatalitycznego poprzedzone zostały wyznaczeniem dawki katalizatora TiO₂ oraz najkorzystniejszego czasu kontaktu cząstek katalizatora z badaną wodą przed rozpoczęciem procesu naświetlania (zjawisko adsorpcji). W tym celu wprowadzono do wody modelowej przygotowanej na bazie wody zdejonizowanej TiO₂ w pięciu różnych dawkach 25, 50, 100, 150 oraz 200 mg/dm³ i poddano mieszaniu w czasie 15 min. Efektywność usunięcia DCL i IBU w procesie sorpcji na powierzchni katalizatora określona została przy wykorzystaniu chromatografii HPLC (rys. 3). Dla czterech powtórzeń ekstrakcji przeprowadzonej dla wody modelowej z dodatkiem wzorców wyznaczono wydajność wydzielenia analitów w metodzie SPE jak i dokładność tego oznaczenia (wyrażoną poprzez średnie odchylenie standardowe %). Określono, że wydajność ekstrakcji diklofenaku i ibuprofenu wynosiła odpowiednio 85% i 60%, a dokładność oznaczenia poszczególnych próbek nie przekraczała 9%. Wskazuje to na dobrą precyzję prowadzonych oznaczeń.



Rysunek 3. Wpływ dawki fotokatalizatora na stopień usunięcia farmaceutyków w procesie sorpcji (wg opracowanie własne)

Stwierdzono, że dla dawki katalizatora $50 \text{ mg TiO}_2/\text{dm}^3$ stężenie diklofenaku w wodzie w wyniku jego adsorpcji na powierzchni katalizatora obniżyło się o ponad 19% podczas gdy stopień usunięcia ibuprofenu dla badanej dawki przekraczał 23%. Ze względu na fakt, że stopnie usunięcia farmaceutyków dla wyższych dawek katalizatora nie osiągnęły znacznie wyższych wartości, ze względów ekonomicznych do dalszych badań wybrano więc dawkę $50 \text{ mg TiO}_2/\text{dm}^3$. Najkorzystniejszy czas kontaktu katalizatora z oczyszczaną wodą wyznaczono prowadząc eksperyment w czasie 60 min, odbierając kolejne próbki do oznaczeń co 5 min (rys. 4).

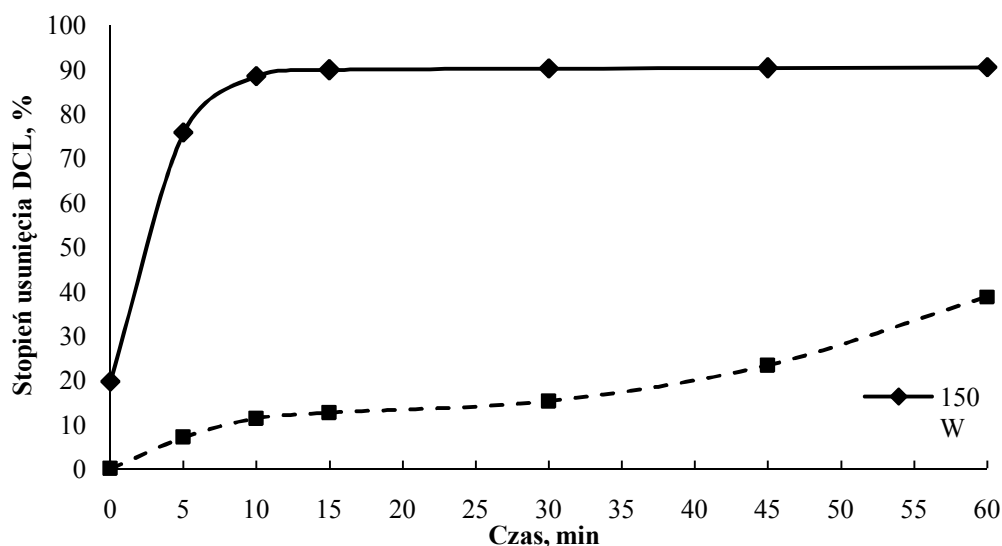


Rysunek 4. Wpływ czasu sorpcji na stopień usunięcia farmaceutyków (wg opracowanie własne)

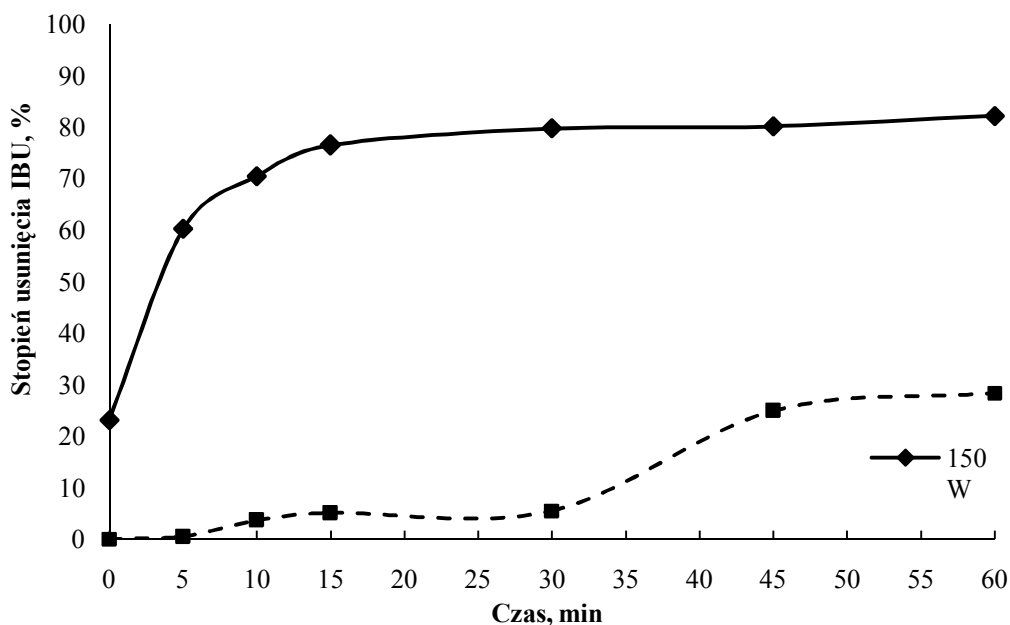
Po 15 min czasie reakcji zaobserwowano ponad 19% obniżenie stężenia diklofenaku oraz 23% obniżenie stężenia ibuprofenu w badanej wodzie. Wydłużenie czasu kontaktu nie przyczyniło się do wzrostu stopnia usunięcia obu farmaceutyków.

W dalszych badaniach zastosowano więc 15 min czas kontaktu katalizatora z badaną próbką wody przed rozpoczęciem naświetlania.

W kolejnym etapie określono wpływ mocy naświetlania na stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych. Wodę modelową poddano procesowi fotokatalitycznego utleniania w czasie 60 minut przy użyciu niskociśnieniowej lampy o mocy 15 W oraz średniociśnieniowej lampy o mocy 150 W. Uzyskane wyniki zaprezentowano na rys. 5 (DCL) i rys. 6 (IBU).



Rysunek 5. Wpływ mocy naświetlania na stopień usunięcia diklofenaku (DCL) w procesie fotokatalizy (wg opracowanie własne)

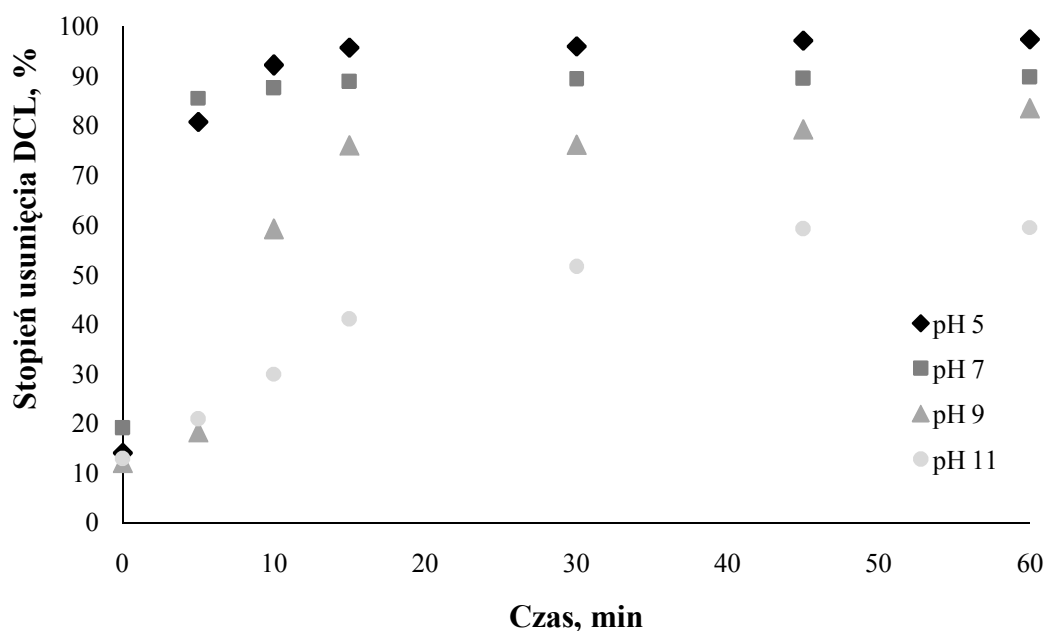


Rysunek 6. Wpływ mocy naświetlania na stopień usunięcia ibuprofenu (IBU) w procesie fotokatalizy (wg opracowanie własne)

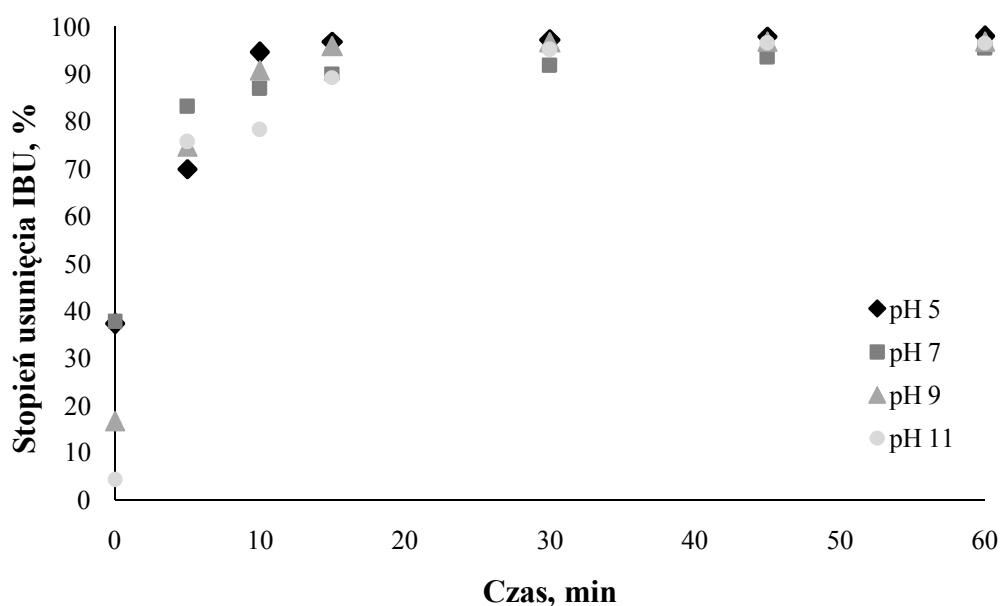
W obu przypadkach proces fotokatalitycznego utleniania skutkował obniżeniem stężenia farmaceutyków. Dowodzi to, że efektywność usunięcia związków wzrastała wraz z czasem procesu utleniania (rys. 5 i rys. 6). Na podstawie uzyskanych wyników badań wykazano, że proces utleniania farmaceutyków prowadzony z wykorzystaniem lampy o mocy 150 W okazał się znacznie efektywniejszy od procesu prowadzonego przy naświetlaniu lampą niskociśnieniową. Po 30 minutowym czasie naświetlania obserwowano 90% stopień usunięcia diklofenaku i 80% stopień usunięcia ibuprofenu. Wydłużenie czasu naświetlania nie powodowało obniżenia stężenia badanych związków. Dla lampy o mocy 15 W po 30 min

czasie naświetlania osiągnięto zaledwie 15% obniżenie stężenia DCL i 5% obniżenie stężenia IBU w badanej wodzie. Dalsze prowadzeni procesu spowodowało wzrost stopnia usunięcia farmaceutyków kolejno do wartości 39% i 28%.

Dalsze badania fotokatalitycznego utleniania farmaceutyków prowadzono przy użyciu lampy średniociśnieniowej. Oceniono wpływ odczynu badanej wody na przebieg procesu fotokatalizy. Odczyn wód modelowych na bazie wody zdejonizowanej skorygowano kolejno do wartości 5, 7, 9 oraz 11 i poddano procesowi naświetlania w obecności TiO_2 . Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 7 (DCL) i rys. 8 (IBU).



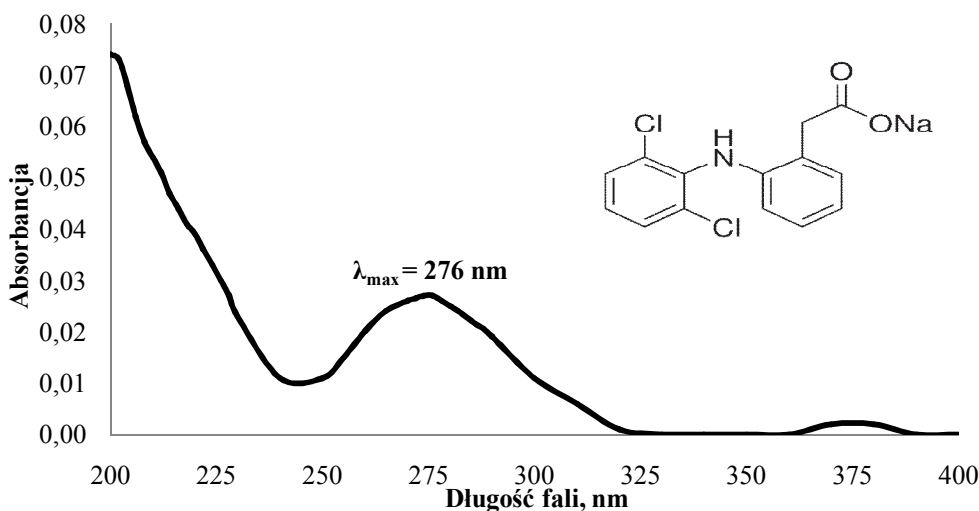
Rysunek 7. Zmiana stopnia usunięcia DCL w zależności od wartości pH badanej wody (wg opracowanie własne)



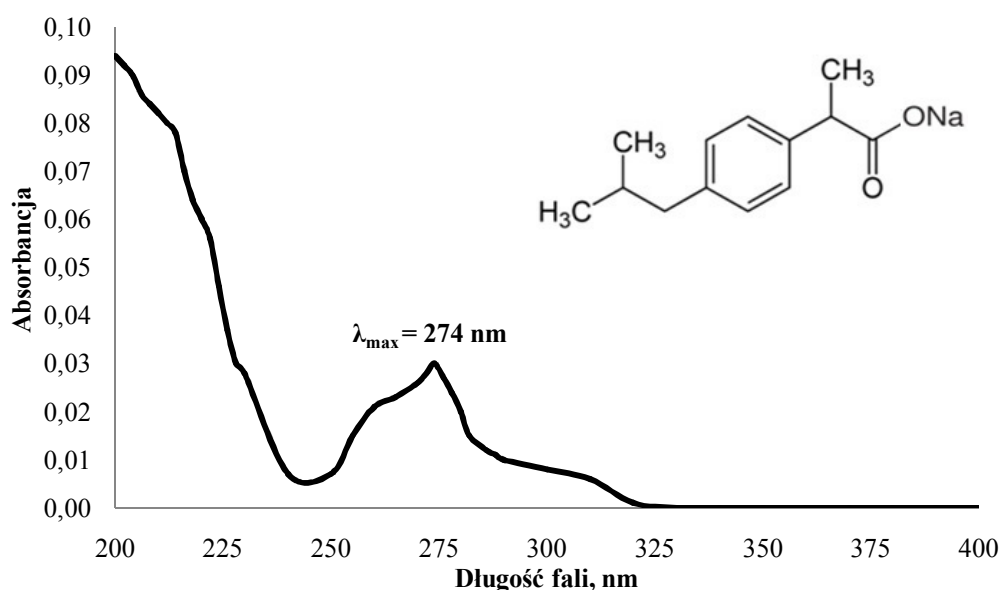
Rysunek 8. Zmiana stopnia usunięcia IBU w zależności od wartości pH badanej wody (wg opracowanie własne)

W przypadku fotoutleniania diklofenaku odnotowano znaczny wpływ wartości pH badanej wody na stopień usunięcia farmaceutyku. Wraz ze wzrostem odczynu wody obniżała się efektywność procesu i wyniosła dla pH równego 5, 7, 9 i 11 po 60 min naświetlania odpowiednio 97%, 90%, 83% i 59%. W trakcie fotokatalizy ibuprofenu nie zaobserwowano wyraźnego wpływu odczynu środowiska reakcji na stopień jego usunięcia.

Wykonano pomiar absorbancji UV próbek pobranych w trakcie procesu fotokatalizy wody o pH 7. W zakresie prac wstępnych określono maksimum absorbancji dla diklofenaku ($\lambda_{\max}=276$ nm) oraz ibuprofenu ($\lambda_{\max}=274$ nm) na podstawie wyznaczonego widma UV-VIS związków zarejestrowanego przy pomocy spektrofotometru UV VIS Cecil 1000 firmy Jena AG dla długości fali od 200 do 400 nm (rys. 9 - DCL i rys 10 - IBU).

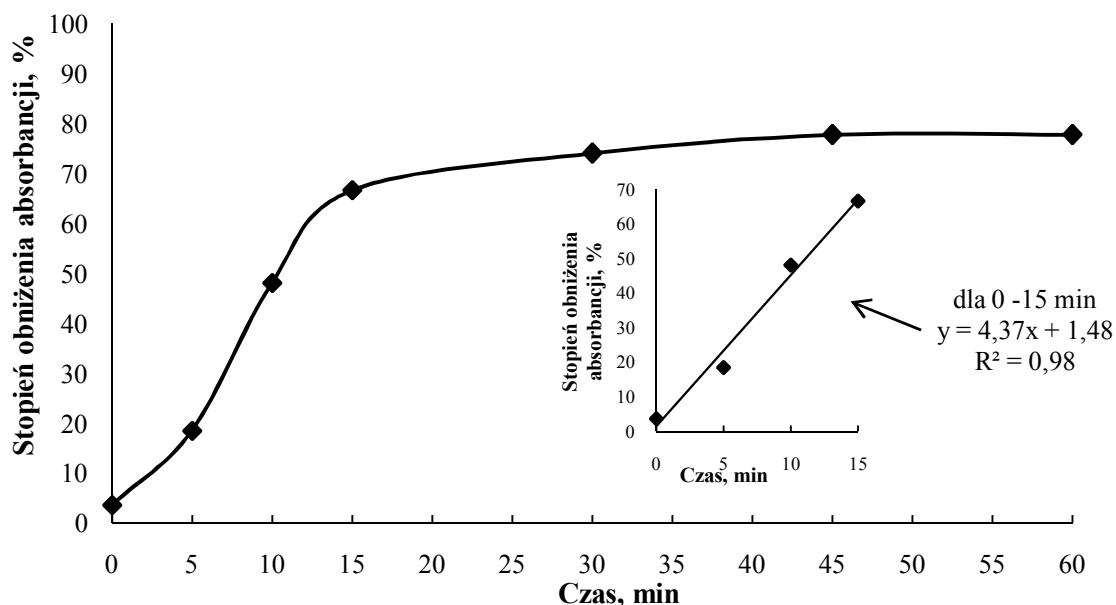


Rysunek 9. Widmo UV-VIS diklofenaku (wg opracowanie własne)

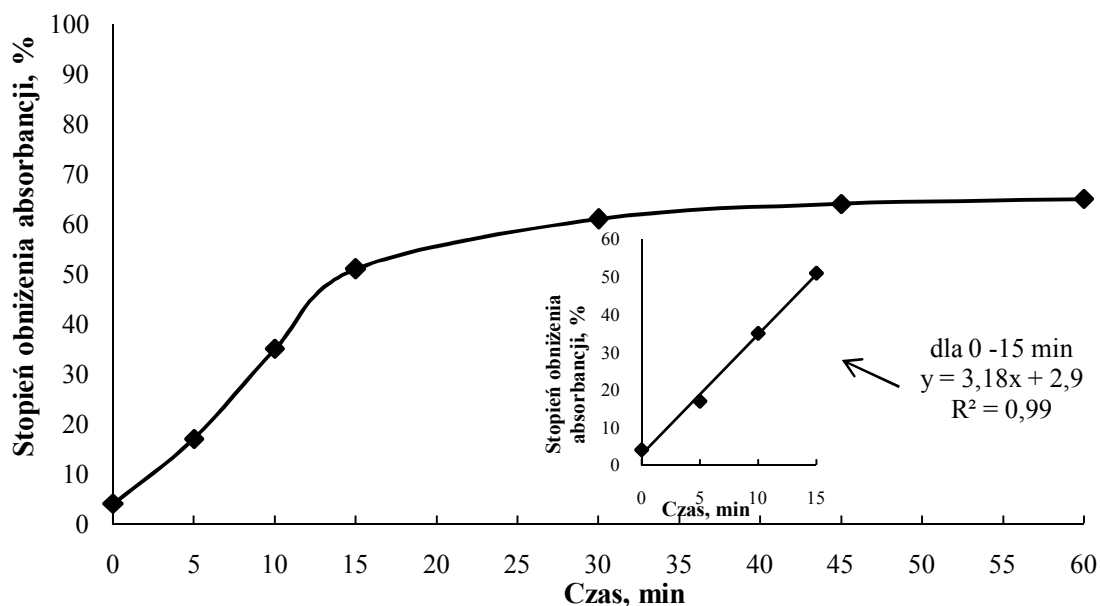


Rysunek 10. Widmo UV-VIS ibuprofenu (wg opracowanie własne)

Przeprowadzony pomiar absorbancji w UV dla badanych próbek wody potwierdził wstępnie rozkład fotokatalityczny badanych farmaceutyków (rys. 9 - DCL i rys. 10 - IBU). Wyznaczone wartości stopnia usunięcia badanych związków były nieznacznie niższe od uzyskanych w trakcie analizy chromatograficznej HPLC. Zależność stopnia obniżenia absorbancji od czasu prowadzenia procesu fotokatalizy (zarówno dla DCL jak i IBU) w czasie od 0 do 15 min miał charakter liniowy ($R^2 > 0,98$ dla DCL i $R^2 = 0,99$ dla IBU). Dla czasu naświetlania wynoszącego 30 min zaobserwowano 74% stopień usunięcia diklofenaku i 61% stopień usunięcia ibuprofenu. Różnice w stopniu usunięcia związków uzyskane na podstawie pomiarów wykonanych z użyciem metody chromatograficznej HPLC i pomiaru absorbancji były prawdopodobnie związane z większą czułością metody chromatograficznej. W przypadku tej ostatniej istnieje możliwość jednoznacznego określenia stężenia badanego farmaceutyku.

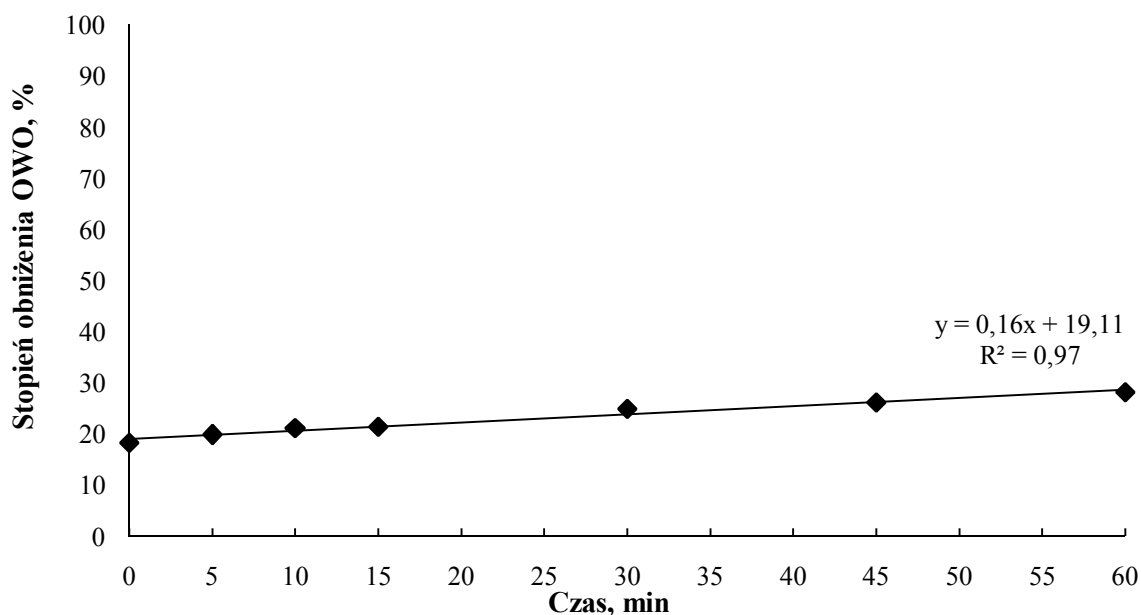


Rysunek. 11. Stopień usunięcia DCL w procesie fotokatalizy wyznaczony na podstawie pomiaru absorbancji w UV (wg opracowanie własne)

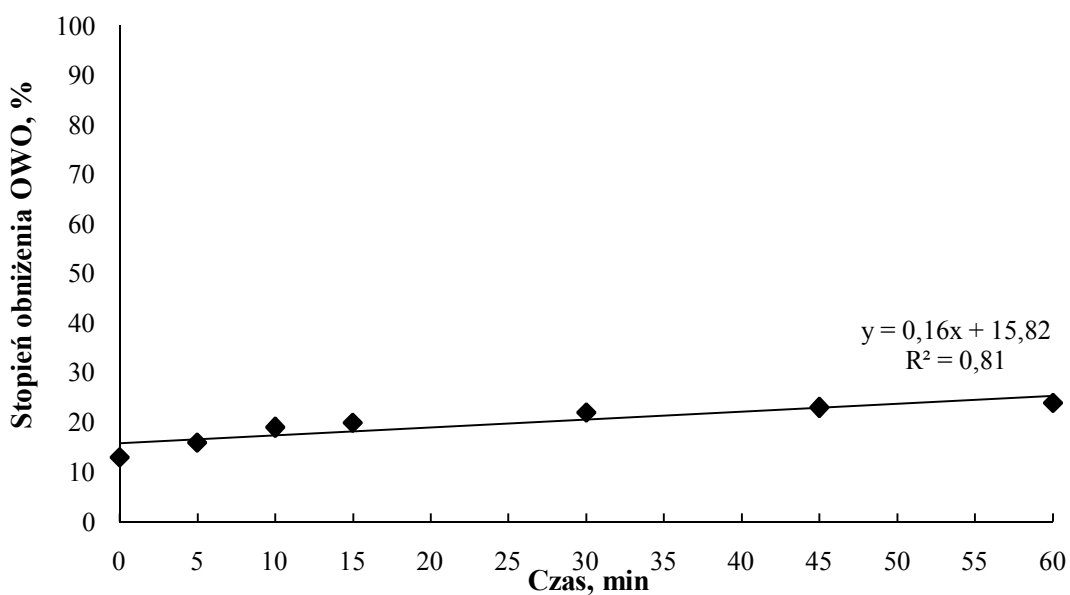


Rysunek 12. Stopień usunięcia IBU w procesie fotokatalizy wyznaczony na podstawie pomiaru absorbancji w UV (wg opracowanie własne)

W próbkach wód po procesie fotokatalitycznego utleniania oznaczono również stężenie ogólnego węgla organicznego, co umożliwiło ocenę stopnia mineralizacji badanych zanieczyszczeń. Ogólny węgiel organiczny w przypadku wody modelowej zawierającej DCL obniżył się w zakresie od 18 do 28%, a dla wody modelowej z dodatkiem IBU w zakresie od 13 do 24% w zależności od czasu fotokatalizy (rys. 13 - DCL i rys. 14 - IBU). Uzyskane wyniki wskazują na znaczne zanieczyszczenie próbek substancjami organicznymi. Z użyciem analizy chromatograficznej HPLC potwierdzono obniżenie stężenia obu farmaceutyków tak więc można sądzić, że zanieczyszczenie próbki jest związane z obecnością ubocznych produktów utleniania. Można więc wnioskować, że pomiar ogólnego węgla organicznego nie odzwierciedla wyłącznie obniżenia stężenia samych mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych, ale również jest związany z obecnością produktów ubocznych powstających w trakcie procesu utleniania fotokatalitycznego usuwanego związku.



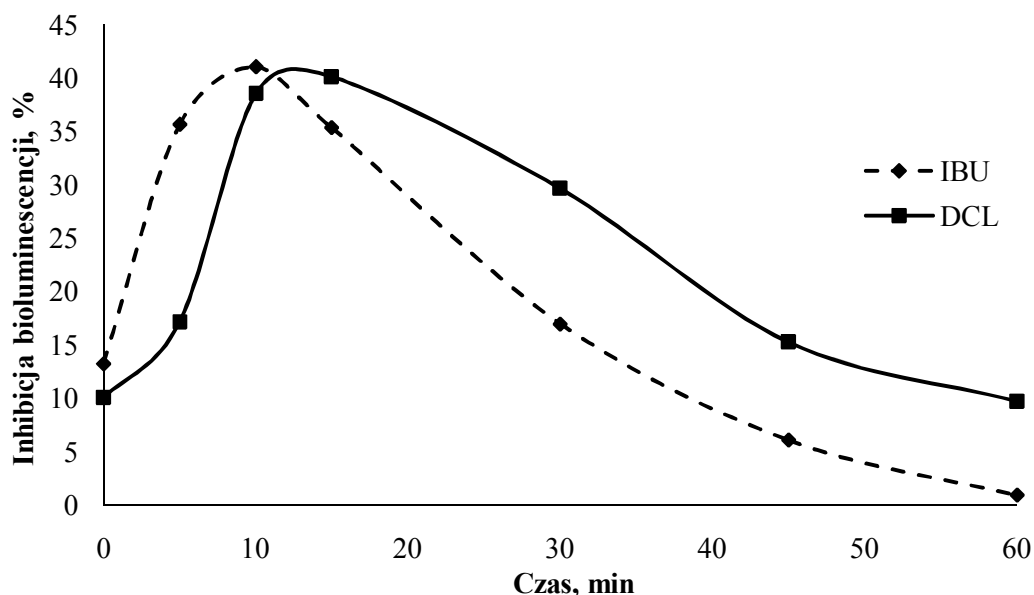
Rysunek. 13. Zależność stopnia obniżenia ogólnego węgla organicznego w trakcie prowadzenia procesu fotokatalizy DCL (wg opracowanie własne)



Rysunek. 14. Zależność stopnia obniżenia ogólnego węgla organicznego w trakcie prowadzenia procesu fotokatalizy IBU (wg opracowanie własne)

W celu oceny możliwości powstawania ubocznych produktów utleniania o charakterze toksycznym zastosowano test Microtox[®]. Określono, że wody zawierające diklofenak i ibuprofen o stężeniu 5 mg/dm³ wykazywały efekt toksyczny na poziomie przekraczającym 10% (rys. 15). Według klas toksyczności wodę o takiej charakterystyce klasyfikuje się jako nietoksyczną [91]. Z kolei po procesie fotokatalizy dla wybranych czasów naświetlania: 5, 15, 30 i 60 min. efekt toksyczny dla badanych próbek wody zawierającej diklofenak wyniósł kolejno 17, 40, 30 i 9%, natomiast dla wody zawierającej ibuprofen kształtował się na

poziomie 35, 41, 17 i 1%. Dowodzi to, że uboczne produkty utleniania powstają w największym stopniu w początkowym okresie prowadzenia procesu (do ok. 15 min), a następnie zostają utlenione. Należy podkreślić, że prowadzenie fotokatalizy np. w czasie 10 min powoduje produkcję wody o niskiej toksyczności.



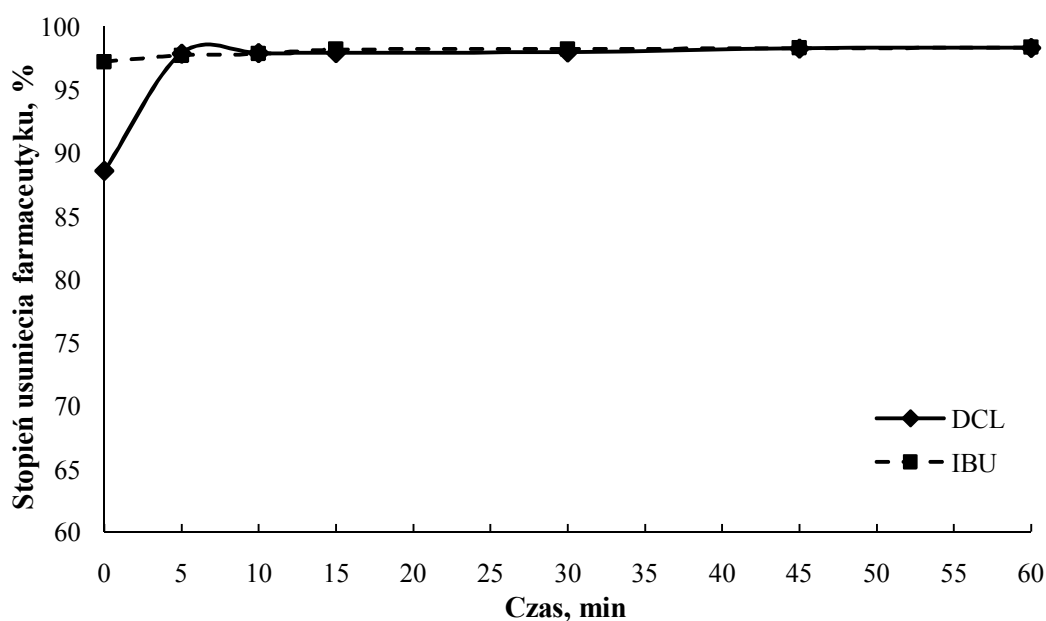
Rysunek 15. Zmiany toksyczności wody w trakcie procesu fotokatalitycznego utleniania diklofenaku i ibuprofenu (wg opracowanie własne)

W końcowej fazie badań oczyszczaniu w procesie fotokatalizy poddano modelowe ścieki syntetyczne odzwierciedlające swoimi parametrami odpływ z oczyszczalni ścieków po ciągu biologicznego oczyszczania z dodatkiem badanych farmaceutyków. Ścieki naświetlano lampą średniociśnieniową w obecności katalizatora o dawce $50 \text{ mg TiO}_2/\text{dm}^3$. Próbkę pobierano w następujących czasach: 5, 10, 15, 30, 45 oraz 60 min i oceniono zarówno stopień usunięcia badanych farmaceutyków przy wykorzystaniu chromatografii GC-MS, jak i stopień usunięcia pozostałych związków organicznych z użyciem ogólnych wskaźników zanieczyszczeń: OWO, absorbancji i przewodności elektrycznej (tab. 4).

Tabela 4. Wyniki analiz fizykochemicznych odpływu modelowego w trakcie procesu fotokatalizy (wg opracowanie własne)

Czas naświetlania, min	pH	OWO ₃ , mg/dm ³	Absorbancja ($\lambda=254$ nm), cm ⁻¹	Przewodność, mS/cm
0	7,02	26,40	0,072	0,819
5	7,04	24,32	0,162	0,806
10	7,07	23,27	0,156	0,809
15	7,08	22,26	0,135	0,799
30	7,12	21,75	0,109	0,803
45	7,25	21,25	0,100	0,795
60	7,33	21,01	0,098	0,788

W trakcie procesu fotokatalizy zaobserwowano wzrost wartości odczynu roztworu. Świadczyło to o rozkładzie badanych farmaceutyków, które występowały w postaci soli sodowych. W trakcie procesu fotodegradacji dochodziło do oderwania się od cząsteczek farmaceutyków grup OH⁻, które były odpowiedzialne za wzrost odczynu oczyszczanego roztworu. Na podstawie pomiarów OWO wykazano nieznaczne obniżenie się stężenia związków organicznych w trakcie fotoutleniania. Wzrost wartości absorbancji w trakcie trwania procesu świadczył o generowaniu barwnych produktów ubocznych rozkładu zarówno badanych farmaceutyków jak i pozostałych związków obecnych w odpływie modelowym.

**Rysunek 16. Stopień usunięcia DCL i IBU w trakcie fotoutleniania ścieków modelowych (wg opracowanie własne)**

Obecność wysokocząsteczkowych związków organicznych oraz jonów nieorganicznych wpłynęła na wzrost stopnia usunięcia DCL i IBU (rys. 16). Badane związki farmaceutyczne zostały zabsorbowane na powierzchni związków organicznych o czym świadczy wysoki stopień usunięcia (dla DCL 88%, a dla IBU 97%) uzyskany przed rozpoczęciem procesu naświetlania mieszaniny reakcyjnej. Po zakończeniu procesu fotokatalizy oba farmaceutyki zostały usunięte w stopniu przekraczającym 98%.

6. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań dotyczących efektywności usuwania wybranych farmaceutyków w procesie utleniania fotokatalitycznego wysunięto następujące wnioski:

- 1) Kompletna ocena stopnia eliminacji farmaceutyków w badanym procesie wymagała zastosowania wielokierunkowej analizy instrumentalnej. Pomiar chromatograficzny umożliwiał określenie obniżenia stężenia farmaceutyków. Potencjalna degradacja związków była możliwa do określenia wstępnie za pomocą pomiaru ogólnego węgla organicznego. Z kolei pomiar toksyczności wody świadczył o możliwości generowania ubocznych produktów utleniania o wyższej aktywności biologicznej niż została określona w przypadku związku pierwotnego.
- 2) Skuteczność usuwania farmaceutyków zależy od dawki fotokatalizatora i jego czasu kontaktu z wodą. W badanych warunkach najefektywniejsza była dawka 50 mg/dm³. Istotny był również dobór źródła światła. Lampa średniociśnieniowa okazała się korzystniejsza w porównaniu z niskociśnieniową.
- 3) Efektywność procesu usuwania farmaceutyków z wody pod względem wskaźników fizykochemicznych zależała od jej odczynu oraz obecności substancji organicznych. Wzrost odczynu wody spowodował obniżenie stopnia usunięcia diklofenaku. Zależności tej nie obserwowano w przypadku utleniania ibuprofenu. Z tego względu prace te należy kontynuować.
- 4) Obecność w wodzie wysokocząsteczkowych substancji organicznych (ścieki modelowe) sprzyjała usuwaniu farmaceutyków, co mogło być wynikiem np. tworzenia się kompleksów farmaceutyk – wysokocząsteczkowa substancja organiczna. Mechanizm tego procesu jest jednak złożony i nie do końca poznany.

Literatura:

1. Barcelo D.: *Emerging pollutants in water analysis*. Special issue, Trends Anal. Chem. 22, 2003, 24-26.
2. Commission of the European Communities (CEC), On the implementation of the Community strategy for endocrine disruptors—a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife, Communication from the Commission to the Council and the European Parliament, Brussels, COM (2001) 262 final (2001).
3. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 10 listopada 2011 r. w sprawie wykazu substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej.
4. 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.
5. Wniosek Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w odniesieniu do substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej.
6. Kwaśniewska D.: *Rozbudowa wskaźników świadczących o jakości wód*. Ochrona Środowiska w praktyce. 3, 2012.
7. Westerhoff P., Yoon Y., Snyder S. Wert E.: *Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes*. Environmental Science and Technology, 39, 2005, 6649-6663.
8. Vieno N., Tuhkanen T., Kronberg L.: *Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: effect of chemical coagulation*. Environmental Technology, 27, 2006, 183-192.
9. Ternes T., Meisenheimer M., McDowell D., Sacher F., Brauch H.-J., Haist-Gulde B.: *Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment*. Environmental Science and Technology, 36, 2002, 3855–3863.
10. Ternes T.A.: *Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers*. Water Research, 32, 1998, 3245–3260.
11. Glassmeyer S.T., Furlong E.T., Kolpin D.W., Cahill J.D., Zaugg S.D., Werner S.L.: *Transport of chemical and microbial contaminants from known wastewater discharge: potential for use as indicators of human fecal contamination*. Environmental Science and Technology, 36, 2005, 5157-5169.

12. Wu M., Atchley D., Greer L., Janssen S., Rosenberg D., Sass J.: *Dosed without prescription: preventing pharmaceutical contamination of our nation's drinking water*. Natural Resources Defense Council White Paper. 2009
13. Biłyk A., Nowak-Piechota G.: *Zanieczyszczenia środowiska substancjami powodującymi zakłócenie funkcji endokrynologicznych organizmu*. Ochrona Środowiska, 26, 2004, 29-35.
14. Zając A., Kruszelnicka I., Ginter-Kramarczyk D., Zembruska J.: *Problematyka obecności farmaceutyków w ściekach*. Wodociągi - Kanalizacja 5, 2011, 96-99.
15. Kot-Wasik A., Dębska J., Namieśnik J.: *Przemiany, stężenia i oznaczanie pozostałości środków farmaceutycznych w środowisku*, (w:) Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym, CEEAM, Gdańsk 2003, 723-745.
16. Fick J., Lindberg R.H., Tysklind M., Larsson D.G.J.: *Predicted critical environmental concentrations for 500 pharmaceuticals*. Regulatory Toxicology and Pharmacology. 58, 2010, 516–523.
17. Khetan S.K., Collins T.J.: *Human pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry*. Chemical Reviews, 107, 2007, 2319-2364.
18. Roig B.: *Pharmaceuticals in the environment—current knowledge and need assessment to reduce presence and impact*. IWA, London 2010.
19. Oosterhuis M., Sacher F., ter Laak T.L.: *Prediction of concentration levels of metformin and other high consumption pharmaceuticals in wastewater and regional surface water based on sales data*. Science of The Total Environment, 442, 2013, 380-388.
20. Salgado R., Noronha J.P., Oehmen A., Carvalho G., Reis M.A.: *Analysis of 65 pharmaceuticals and personal care products in 5 wastewater treatment plants in Portugal using a simplified analytical methodology*. Water Science and Technology, 62, 2010, 2862-71.
21. Larsson D.G.J., de Pedro C., Paxeus N.: *Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals*. Journal of Hazardous Materials, 148, 2007, 751-755.
22. Phillips P.J., Smith S.G., Kolpin D.W., Zaugg S.D., Buxton H.T., Furlong E.T.: *Pharmaceutical formulation facilities as sources of opioids and other pharmaceuticals to wastewater treatment plant effluents*. Environmental Science and Technology, 44, 2010, 4910-4916.

23. Benotti M.J., Trenholm R.A., Vanderford B.J., Holady J.C., Stanford B.D., Snyder S.A.: *Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water. Environmental Science and Technology*, 43, 2009, 597-603.
24. Bruce G.M., Pleus R.C., Snyder S.A.: *Toxicological relevance of pharmaceuticals in drinking water. Environmental Science and Technology*, 44, 2010, 5619-5626.
25. Wisłowska M.: *Przewlekłe stosowanie NLPZ – zagrożenia, potencjalne powikłania. Medycyna Rodzinna*. 1, 2004, 22-26.
26. Sosnowska K., Styszko K., Gołaś J.: *Leki w środowisku – źródła, przemiany, zagrożenia*. Kraków : Krakowska Konferencja Młodych Uczonych, 2009, 395–404.
27. Adamek E., Jakubczyk J., Baran W., Makowski A., Lipska I., Ziemiańska J., Sobczak A.: *Fotodegradacji wybranych leków przeciwzapalnych w środowisku wodnym. Proceedings of ECOpole*, 5, 2011, 147-153.
28. Herman Z.: *Leki, wpływające na obwodowy układ nerwowy, przeciwzapalne i przeciwbólowe, psychotropowe*. Wydawnictwo lekarskie PZWL, Warszawa 2007.
29. Woźniak M., Murias M.: *Ksenoestrogeny: substancje zakłócające funkcjonowanie układu hormonalnego*. Ginekol Pol, Warszawa 2008.
30. Gadomski A.: *Niesteroidowe leki przeciwzapalne w domowej apteczce. Medycyna Rodzinna*. 2, 2006, 37-40.
31. Wiglusz K., Trynda-Lemiesz L.: *Niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ) czy kokszyby?* Fundacja Rozwoju Nauki i Biznesu w Obszarze Nauk Medycznych i Ścisłych, Wrocław, 2010.
32. Carlsson C.: Johansson A.-K., Alvan G., Bergman K., Kuhler T.: *Are pharmaceuticals potent environmental pollutants?: Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients. Science of the Total Environment* 364, 1-3, 2006, 67-87.
33. Fent K., Weston A. A., Caminada D.: *Ecotoxicology of human pharmaceuticals. Aquatic Toxicology*, 76, 2006, 122-159.
34. Heberer T.: *Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. Toxicology Letters*, 131, 2002, 5-17.
35. Schröder H. Fr., Tambosi J. L., Sena R. F., Moreira R. F. P. M., José H. J., Pinnekamp J.: *The removal and degradation of pharmaceutical compounds during membrane bioreactor treatment. Water Science and Technology* 65, 2012, 833-839.

36. Zwiener C., Frimmel F.H.: *Short-term tests with a pilot sewage plant and biofilm reactors for the biological degradation of the pharmaceutical compounds clofibric acid, ibuprofen, and diclofenac*. Science of the Total Environment, 309, 2003, 201-211.
37. Yu J.T., Bouwer E.J., Coelhan M.: *Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent*. Agricultural Water Management, 86, 2006, 72-80.
38. Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R.: *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*. Catalysis Today, 53, 1999, 51-59.
39. Oturan M.A., Oturan N., Edelahe M.C., Podvorica F.I., Kacemi K.E.: *Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes*. Chemical Engineering Journal, 171, 2011, 127-135.
40. Borrás N., Arias C., Oliver R., Brillas E.: *Mineralization of desmetryne by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode and an oxygen-diffusion cathode*. Chemosphere, 85, 2011, 1167-1175.
41. Rey A., Carbajo J., Adan C., Faraldos M., Bahamonde A., Casas J.A., Rodriguez J.J.: *Improved mineralization by combined advanced oxidation processes*. Chemical Engineering Journal, 174, 2011, 134-142.
42. Biard P.-F., Couvert A., Renner C., Levasseur J.-P.: *Intensification of volatile organic compounds mass transfer in a compact scrubber using the O_3/H_2O_2 advanced oxidation process: kinetic study and hydroxyl radical tracking*. Chemosphere 85, 2011, 1122-1129.
43. Bouafia-Chergui S., Oturan N., Khalaf H., Oturan M.A.: *Parametric study on the effect of the ratios $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ and $[H_2O_2]/[substrate]$ on the photo-Fenton degradation of cationic azo dye Basic Blue 41*. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 45, 2010, 622-629.
44. Isarain-Chavez E., Rodriguez R.M., Cabot P.L., Centellas F., Arias C., Garrido J.A., Brillas E.: *Degradation of pharmaceutical beta-blockers by electrochemical advanced oxidation processes using a flow plant with a solar compound parabolic collector*. Water Research, 45, 2011, 4119-4130.
45. Hussain S., Shaikh S., Farooqui M.: *COD reduction of waste water streams of active pharmaceutical ingredient – Atenolol manufacturing unit by advanced oxidation-Fenton process*. Journal of Saudi Chemical Society, 17, 2013, 199-202.
46. Abdelmelek S.B., Greaves J., Ishida K.P., Cooper W.J., Song W.: *Removal of pharmaceutical and personal care products from reverse osmosis retentate using*

- advanced oxidation processes*. Environmental Science and Technology, 45, 2011, 3665-3671.
47. Brillas E., Sires I., Oturan M.A.: *Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry*. Chemical Reviews, 109, 2009, 6570-6631.
 48. Almeida L.C., Garcia-Segura S., Bocchi N., Brillas E.: *Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology*. Applied Catalysis B: Environmental, 103, 2011, 21-30.
 49. Saritha P., Aparna C., Himabindu V., Anjaneyulu Y.: *Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2nitrophenol*. Journal of Hazardous Materials, 149, 2007, 609-614.
 50. Pereira V.J., Weinberg H.S., Linden K.G., Singer P.C.: *UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm*. Environmental Science and Technology, 41, 2007, 1682-1688.
 51. Umar M., Abdul Aziz H.: *Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water*. Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment, 2013 (z dnia 17.02.2014)
<http://www.intechopen.com/books/export/citation/BibTex/organic-pollutants-monitoring-risk-and-treatment/photocatalytic-degradation-of-organic-pollutants-in-water>
 52. Bartels P., Tumpling W.: *Solar radiation on the decomposition process of diclofenac in surface waters*. Science of the Total Environment, 374, 2007, 143-155.
 53. Canonica S., Meunier L., Gunten U.: *Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water*. Water Research, 42, 2008, 121-128.
 54. Dantas R.F., Canterino M., Marotta R., Sans C., Esplugas S., Andreozzi R.: *Bezafibrate removal by means of ozonation: primary intermediates, kinetics, and toxicity assessment*. Water Research, 41, 2007, 2525-2532.
 55. Dantas R.F., Contreras S., Sans C., Esplugas S.: *Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation*. Journal of Hazardous Materials, 150, 2008, 790-794.
 56. Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D.: *Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes*. Environment International, 35, 2009, 402-417.

57. Irmak S., Erbatur O., Akgerman A.: *Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques*. Journal of Hazardous Materials, 126, 2005, 54–62.
58. Arslan-Alaton I., Caglayan A.E.: *Toxicity and biodegradability assessment of raw ozonated procaine penicillin G formulation effluent*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 63, 2006, 131-140.
59. Skoumal M., Cabot P.L., Centellas F., Arias C., Rodriguez R.M., Garrido J.A., et al.: *Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe²⁺, Cu²⁺ and UVA light*. Applied Catalysis B: Environmental, 66, 2006, 228–240.
60. Kulik N., Trapido M., Goi A., Veressinina Y., Munter R.: *Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production*. Chemosphere, 70, 2008, 1525-1531.
61. Chatzitakis A., Berberidou C., Paspaltsis I., Kyriakou G., Sklaviadis T., Poullos I.: *Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol*. Water Research, 42, 2008, 386-94.
62. Pereira M.M., Faria J.: *Catalysis from Theory to Application*, Imprensa da Univ. de Coimbra, 2008.
63. Abellan MN, Bayarri B, Gimenez J, Costa J. *Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂*. Applied Catalysis B: Environmental, 74, 2007, 233-41.
64. Andreozzi R., Caprio V., Marotta R, Vogna D.: *Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system*. Water Research, 37, 2003, 993-1004.
65. Vogna D, Marotta R, Andreozzi R, Napolitano A, d'Ischia M.: *Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine*. Chemosphere, 54, 2004, 497–505.
66. Chen L., Zhou H.Y., Deng Q.Y.: *Photolysis of nonylphenol ethoxylates: the determination of the degradation kinetics and the intermediate products*. Chemosphere, 68, 2007, 354-359.
67. Xu Y., Viet Nguyen T., Reinhard M., Yew-Hoong K. Gin.: *Photodegradation kinetics of p-tert-octylphenol, 4-tert-octylphenoxy-acetic acid and ibuprofen under simulated solar conditions in surface water*. Chemosphere, 85, 2011, 790-796.

68. Molinari R, Pirillo F, Loddo V, Palmisano L. *Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor*. *Catalysis Today*, 118, 2006, 205-213.
69. Benotti M.J., Stanford B.D., Wert E.C., Snyder S.A.: *Evaluation of a photocatalytic reactor membrane pilot system for the removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water*. *Water Research*, 43, 2009, 1513-1522.
70. Brillas E., Sirés I., Arias C., Cabot P. L., Centellas F., Rodríguez R. M., Garrido J. A.: *Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode*. *Chemosphere*, 58, 2005, 399-406.
71. Murugananthan M., Yoshihara S., Rakuma T., Uehara N., Shirakashi T.: *Electrochemical degradation of 17 β -estradiol (E2) at boron-doped diamond (Si/BDD) thin film electrode*. *Electrochimica Acta*, 52, 2007, 3242-3249.
72. Giannis A., Kalaitzakis M., Diamadopoulos E.: *Electrochemical treatment of olive mill wastewater*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82, 2007, 663-671.
73. Moriyama K., Matsufuji H., Chino M., Takeda M.: *Identification and behavior of reaction products formed by chlorination of ethynylestradiol*. *Chemosphere*, 55, 2004, 839-847.
74. Emery R.J., Papadaki M., Freitas dos Santos L.M., Mantzavinos D.: *Extent of sonochemical degradation and change of toxicity of a pharmaceutical precursor (triphenylphosphine oxide) in water as a function of treatment conditions*. *Environment International*, 31, 2005, 207-211.
75. Sanchez-Prado L, Barro R, Garcia-Jares C, Llompарт M, Lores M, Petrakis C, et al. *Sonochemical degradation of triclosan in water and wastewater*. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 2008, 689-694.
76. Slegers C., Tilquin B.: *Final product analysis in the e-beam and gamma radiolysis of aqueous solutions of metoprolol tartrate*. *Radiation Physics and Chemistry*, 75, 2006, 1006-1017.
77. Rivas J., Gimeno O., Borralho T., Beltrán F.: *Influence of oxygen and free radicals promoters on the UV-254 nm photolysis of diclofenac*. *Chemical Engineering Journal*, 163, 2010, 35-40.
78. Rizzo L., Meric S., Kassinos D., Guida M., Russo F., Belgiorno V.: *Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays*. *Water Research*, 43, 2009, 979-988.

79. Vogna D, Marotta R, Napolitano A, Andreozzi R, d'Ischia M.: *Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone*. Water Research, 38, 2004, 414-422.
80. Perez-Estrada LA, Malato S, Gernjak W, Agüera A, Thurman EM, Ferrer I, et al.: *Photo-Fenton degradation of diclofenac: identification of main intermediates and degradation pathway*. Environmental Science and Technology, 39, 2005, 8300–8306.
81. Bojanowska-Czajka A., Trojanowicz M., Solpan D., Kciuk G., Nałęcz-Jawecki G.: *Radiolytic decomposition of diclofenac in water by gamma irradiation*, (z dnia 15.02.2014)
http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/43/002/43002605.pdf
82. Michael I., Achilleos A., Lambropoulou D., Osorio Torrens V., Pérez S., Petrović M., Barceló D., Fatta-Kassinos D.: *Proposed transformation pathway and evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono)photocatalysis*. Applied Catalysis B: Environmental, 147, 2014, 1015-1027.
83. Quero-Pastor M.J., Garrido-Perez M.C., Acevedo A., Quiroga J.M.: *Ozonation of ibuprofen: A degradation and toxicity study*. Science of The Total Environment, 466–467, 2014, 957-964.
84. Szabó R.K., Megyeri Cs., Illés E., Gajda-Schranz K., Mazellier P., Dombi A.: *Phototransformation of ibuprofen and ketoprofen in aqueous solutions*. Chemosphere, 84, 2011, 1658-1663.
85. Madhavan J., Grieser F., Ashokkumar M.: *Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments*. Journal of Hazardous Materials, 178, 2010, 202-208.
86. Loaiza-Ambuludi S., Panizza M., Oturan N., Oturan M. A.: *Removal of the anti-inflammatory drug ibuprofen from water using homogeneous photocatalysis*. Catalysis Today, 2014, In Press, Corrected Proof.
87. Illés E., Takács E., Dombi A., Gajda-Schranz K., Rácz G., Gonter K., Wojnárovits L.: *Hydroxyl radical induced degradation of ibuprofen*. Science of The Total Environment, 447, 2013, 286-292.
88. Bohdziewicz J., Kamińska G., Kudlek E.: *Wpływ stopnia odzysku permeatu na wydajność i efektywność nanofiltracyjnego doczyszczania ścieków komunalnych*. Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska I Architektury Journal Of Civil Engineering, Environment And Architecture, 30, 2013, 117-127.

89. Marugán J., Bru D., Pablos C., Catalá M.: *Comparative evaluation of acute toxicity by *Vibrio fischeri* and fern spore based bioassays in the follow-up of toxic chemicals degradation by photocatalysis*. Journal of Hazardous Materials, 213-214, 2012, 117-122.
90. Trajkovska S., Mbaye M., Gaye Seye M.D., Aaron J., Chevreuil M., Blanchoud H., *Toxicological study of pesticides in air and precipitations of Paris by means of a bioluminescence method*. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 394, 2009, 1099-1106.
91. Werle S, M. Dudziak.: *Ocena toksyczności osadów ściekowych oraz produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania*. Przemysł Chemiczny, 92, 2013, 1350-1353.

inż. Krystyna Rybaczuk¹, inż. Elżbieta Porowska², dr inż. Lech Magrel
Politechnika Białostocka
Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska
ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok
²eporowska@wp.pl, ¹krysia.rybka@wp.pl

Efektywność procesu spalania biomasy w Elektrociepłowni Białystok S.A. – analiza środowiskowo-technologiczna

Słowa kluczowe: *biomasa, OZE, Elektrociepłownia Białystok S.A., spalanie biomasy w złożu fluidalnym BFB;*

Streszczenie: W związku z wymaganiami UE w naszym kraju od kilku lat obserwuje się proces dostosowywania instalacji i infrastruktury elektrociepłowni do spalania biomasy. Przykładem jednej z nich jest Elektrociepłownia Białystok S.A., największa elektrociepłownia w północno – wschodniej części kraju. W 2008 roku dokonano konwersji kotła węglowego na kocioł przystosowany do spalania biomasy w złożu fluidalnym BFB. W pierwszych latach eksploatacji instalacji biomasowej wyszły na jaw konsekwencje natury technologicznej spalania biomasy. Po kilku latach od zakończenia modernizacji można określić efekty tej inwestycji oraz napotkane problemy w trakcie eksploatacji instalacji. W pracy porównano emisję z kotła biomasowego i węglowego w świetle obecnych i przyszłych wymogów prawnych. Poruszono temat przychodów z zielonych certyfikatów i handlu nadwyżką CO₂.

1. Wstęp

Problem wykorzystania odnawialnych źródeł energii w jej produkcji jest wciąż aktualny, ponieważ potrzeby energetyczne cywilizacji rosną na całym świecie z każdym rokiem. Natomiast szacunki, dotyczące ilości paliw kopalnianych w perspektywie lat nie pozostawiają złudzeń. Według nich z energią cieplną i elektryczną pozyskiwaną z węgla kamiennego pożegnamy się za 158 lat, z gazu ziemnego za 63 lata, a z ropy naftowej za 41 lat [1]. Oprócz tego wyraźne są głosy mówiące o nasilającym się efekcie cieplarnianym spowodowanym dużą emisją CO₂ i trend jak największego ograniczania jej. Dodając wszelkie inne rozwiązania, mające zapobiec zanieczyszczaniu środowiska, pojawił się pomysł zrównoważonego rozwoju, a wraz z nim zamysł racjonalnego wykorzystywania energii ze źródeł odnawialnych tj. pochodzącej z naturalnych, powtarzających się procesów przyrodniczych, uzyskiwaną z niekopalnych źródeł: energii wody, wiatru, promieniowania słonecznego, energii geotermalnej oraz biomasy. Ich wykorzystanie rośnie z roku na rok. W 2010 roku, jak podawał główny urząd statystyczny Unii Europejskiej EUROSTAT, udział energii z zasobów odnawialnych w UE ogółem wzrósł w 2010 r. do 12,4 % w porównaniu do 11,7% w 2009 r. i 10,5% w 2008 r. Polska zwiększyła ten udział z 8,9 %. w 2009 r.

do 9,4 % w 2010 roku.

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zakłada, że do 2020 roku jej udział w bilansie paliwowo-energetycznym w krajach członkowskich wynosić będzie 20%, a w Polsce 15% [1].

Aby osiągnąć wymagany przez UE udział energii odnawialnej w 2020 roku w polskiej energetyce związane swe nadzieje głównie z energią pozyskiwaną z biomasy. Co do wielkości stanowi trzecie na świecie naturalne źródło energii i może być spalana również w elektrowniach i elektrociepłowniach węglowych, które da się w stosunkowo szybkim czasie zmodernizować, czy rozbudować. Dodatkowym atutem miał być rozwój uprawy roślin energetycznych, wykorzystanie odpadów rolniczych, leśnych i z przemysłu drzewnego, wspierając lokalny rozwój gospodarczy w wielu miejscach w kraju [1]. Perspektywa wykorzystania na większą skalę innych źródeł energii wydawała się bardziej skomplikowana. Aby móc pozyskiwać z nich energię na odpowiednio wysokim poziomie potrzeba znacznie dłuższego czasu. Na przykład energetyka wiatrowa cierpi w Polsce z powodu słabo rozwiniętej sieci przesyłowej, rozproszony własności gruntów i nie do końca sprzyjających regulacji prawnych. Przyjęcie spalania biomasy jako głównego źródła energii odnawialnej miało też dawać czas na rozwój innych możliwości alternatywnych.

Jednym z ważniejszych mechanizmów wsparcia rozwoju OZE (odnawialnych źródeł energii) w strukturze produkcji energii elektrycznej w Polsce stał się system tzw. „zielonych certyfikatów”, oparty na dokumentach „gwarancji pochodzenia” obowiązujący w Polsce od 2005 roku. Założenia funkcjonowania systemu określone zostały w ustawie Prawo Energetyczne (Dz.U. 1997 nr 54 poz. 348 z późn. zm.), oraz w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 18 października 2012 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków uzyskania i przedstawienia do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczenia opłaty zastępczej, zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych w odnawialnych źródłach energii oraz obowiązku potwierdzania danych dotyczących ilości energii elektrycznej wytworzonej w odnawialnym źródle energii (Dz.U. 2012 nr 0 poz. 1229 2012.12.31). Inwestorzy i producenci energii z OZE mają dwa rodzaje przychodów: ze sprzedaży energii po cenie rynkowej oraz ze sprzedaży praw majątkowych do świadectw pochodzenia na Towarowej Giełdzie Energii.

Założeniem dyrektywy unijnej było zobligowanie państw członkowskich do promowania, zachęcania i wspierania inwestycji i rozwoju na rynku odnawialnych źródeł energii w celu ograniczenia emisji gazów cieplarnianych i wykonania założeń Protokołu

z Kioto w sprawie Zmian Klimatu. Miało się to przekładać między innymi na produkcję energii ze źródeł odnawialnych zależnych głównie od lokalnych i regionalnych przedsiębiorstw zarówno małych jak i średnich tak, aby w 2020 roku osiągnąć 20% energii ze źródeł odnawialnych.

W Polsce jak się okazało wprowadzenie biomasy jako paliwa stało się obiektem sporów, niedopowiedzeń, a nawet nadużyć. Nie doszło do rozwoju lokalnych małych ciepłowni i elektrociepłowni opalanych biomasą ani do proporcjonalnej wielkości inwestycji w pozostałe źródła energii odnawialnej. W związku z tym, że prawo uzyskania świadectwa pochodzenia energii ze źródła odnawialnego obowiązywało niezależnie od tego, czy jej wyprodukowanie wiązało się z budową nowych mocy, czy nie oraz proporcjonalnie niewielkie nakłady inwestycyjne związane z dostosowaniem bloków węglowych do pracy w trybie podawania biomasy, nastąpił rozwój szczególnie współspalania biomasy z węglem. Według danych Ministra Gospodarki udział energii ze współspalania z paliwami konwencjonalnymi znajduje się na poziomie 90% całkowitej energii odnawialnej pozyskiwanej z biomasy w 2010 roku [2]. Wg danych Urzędu Regulacji Energetyki, obecnie 51 z 55 polskich elektrowni systemowych posiada koncesje na współspalanie biomasy. Zarówno nieproporcjonalnie wysoki udział współspalania w produkcji energii elektrycznej z OZE jak i dominujący udział w kosztach systemu wsparcia w Polsce stał się ewenementem na skalę światową [3]. Do problemów biomasowych dołączyły wówczas głosy na temat obniżonej sprawności pozyskiwania biomasy ze współspalania z węglem (23%) w porównaniu do jej spalania w mikroinstalacjach (90%) [3], a także zjawisko wycinania lasów i spalania drewna o walorach atrakcyjnych dla innych gałęzi przemysłu (przemysł papierniczy, meblarski), wpływając negatywnie na ich konkurencyjność [4]. Do myślenia dawały także szacunki dotyczące zwiększającego się zapotrzebowania na biomasę największych koncernów energetycznych. Przy jednoczesnym braku wsparcia od państwa plantacji energetycznych, do pokrycia tych zapotrzebowań niezbędny będzie import biomasy [3]. Ze względu na jej małą gęstość muszą to być naprawdę ogromne ilości, a transport ani nie jest tani, ani ekologiczny. Według niektórych ekspertów promocja spalania biomasy w elektrowniach węglowych prowadzi więc do zależności Polski od importu także paliw stałych (do tej pory dominował import paliw płynnych) jak i do coraz wyższego deficytu handlowego w zakresie zaopatrzenia w paliwa dla energetyki [3].

Wprowadzone najnowsze przepisy dotyczące OZE, które weszły w życie z dniem 1 stycznia 2013 roku miały na celu rozwiązanie niektórych problemów związanych ze spalaniem biomasy. Z finansowego systemu wsparcia została wyłączona biomasa leśna

pochodząca z drewna pełnowartościowego. Przepisy rozporządzenia uniemożliwiają wykorzystanie drewna o określonych parametrach. Wyłączenie nie dotyczy uprawy roślin energetycznych – plantacji zakładanych w celu wykorzystania pochodzącej z nich biomasy w procesie wytwarzania energii (np. topola, wierzba energetyczna). Nowe rozwiązania dopuszczają również produkcję energii z odpadów lub pozostałości z przemysłu przetwarzającego produkty leśne w miejscu ich powstania, bez konieczności stosowania wymaganego udziału tzw. biomasy agro [4]. Został także wprowadzony wskaźnik korekcyjny w systemie zielonych certyfikatów dla poszczególnych rodzajów pozyskiwania energii odnawialnej w celu zapobiegania ich nadpodaży.

Efektywne pozyskiwanie energii odnawialnej jest podstawą do wypełnienia wymagań stawianych przez UE, bez czego czekałyby Polskę ogromne kary pieniężne, nie wspominając już o aspektach ekologicznych, czy wizji braku alternatywy dla paliw kopalnych w przyszłości.

Aktualność tematu spalania biomasy przyczyniła się do zainteresowania się, w jaki sposób z wyżej wspomnianymi problemami radzi sobie największa elektrociepłownia w rejonie Podlasia – Elektrociepłownia Białystok S.A. W 2008 roku elektrociepłownia uruchomiła pierwszy kocioł biomasowy, powstały z konwersji kotła węglowego w kocioł fluidalny typu BFB. Pod koniec 2012 roku rozpoczął pracę drugi kocioł biomasowy zmodernizowany w analogiczny sposób.

2. Biomasa jako surowiec energetyczny

Biomasa jest paliwem o relatywnie niskiej cenie do wartości opałowej i aspektu ochrony środowiska. Zerowa emisja oraz dostępność powodują, że zainteresowanie wykorzystywaniem biomasy rośnie.

2.1. Definicja i powstawanie biomasy

Istnieje wiele definicji biomasy zawartych w przepisach europejskich oraz krajowych. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych definiuje biomasę, jako ulegającą biodegradacji część produktów, odpadów lub pozostałości pochodzenia biologicznego z rolnictwa (łącznie z substancjami roślinnymi i zwierzęcymi), leśnictwa i związanych działów przemysłu, w tym rybołówstwa i akwakultury, a także ulegającą biodegradacji część odpadów przemysłowych

i miejskich. Prawodawstwo polskie w sprawie biomasy oparte jest na przepisach Unii Europejskiej. Regulacje prawne dotyczące zagadnienia można znaleźć m.in. w Ustawie z dnia 25 sierpnia 2006 r o biokomponentach i biopaliwach ciekłych. [5].

Biomasę stanowią zarówno surowce pierwotne jak i odpadowe, które są wykorzystywane w formie, w jakiej powstały lub po ich przetworzeniu. Wszystkie definicje łączy istota organicznego pochodzenia biomasy, a zawartą w niej energię pierwotną można przekształcać w procesie przetwórczym w inne formy energii, tj. ciepło i energia elektryczna.

Procesem odpowiedzialnym za powstawanie biomasy w formie pierwotnej jest fotosynteza. W jej wyniku rośliny zielone absorbują energię słoneczną, co umożliwia im wzrost i rozwój. Reakcja ta polega na tworzeniu się złożonych związków z substratów, tj. dwutlenek węgla z atmosfery, woda z gleby oraz światło słoneczne. Energię zgmagazynowaną w roślinach można odzyskać za pomocą spalania w formie ciepła bądź poprzez jego konwersję w energię elektryczną. Podczas spalania biomasy powstaje dwutlenek węgla w ilości, w której został on zaabsorbowany przez rośliny w czasie wzrostu. W uproszczeniu przyjmuje się, że proces spalania jest odwrotnością procesu fotosyntezy, co oznacza, że bilansuje się wzajemnie ilość dwutlenku węgla w procesie fotosyntezy i spalania. W przyrodzie cała biomasa ulega ostatecznie naturalnemu rozkładowi z wydzielaniem ciepła. Przyjmuje się, że spalanie biomasy z wydzielaniem ciepła imituje naturalny proces zachodzący w przyrodzie, a użytkowanie tej energii nie powoduje emisji CO₂ do środowiska (tzw. emisja zerowa), w przeciwieństwie do spalania paliw kopalnych [4].

2.2. Klasyfikacja biomasy

Biomasę dzieli się w zależności od przyjętego kryterium. Jednym z nich jest podział uwzględniający pochodzenie, tj.:

- biomasa roślinna:
 - dendromasa – biomasa drzewna,
 - fitomasa – biomasa z roślin jednorocznych,
- biomasa zwierzęca – zoomasa,
- odpady komunalne i przemysłowe.

Ze względu na źródło powstawania biomasy można podzielić ją na:

- leśną – drewno opałowe, konary, pnie, korzenie, kora i trociny,

- rolniczą – słoma zbożowa, zboże, konopie, ekskrementy, tłuszcze,
- przemysłową i miejską.

Istnieje także podział biomasy ze względu na wykorzystanie energetyczne:

- biomasa celowo uprawiana dla przemysłu energetycznego:
 - drzewa szybko rosnące (topola, wierzba, olsza),
 - rośliny energetyczne z wysoką zawartością cukru do produkcji alkoholu (buraki cukrowe, ziemniaki, zboże) i bionafty (rzepak),
- biomasa odpadowa:
 - drewno i odpady drzewne z gospodarstw leśnych (drewno opałowe, kora, pnie, chrust, szyszki, itp.) i drewno z zakładów przemysłu drzewnego – tartaków (drewno z kapowania, wióry i trociny),
 - odpady roślinne z rolnej gospodarki surowcowej i utrzymania ziemi (słoma, resztki po likwidacji zarośli, siano, resztki winnic i sadów itp.),
 - odpady z produkcji zwierzęcej (ekskrementy z hodowli zwierząt gospodarskich, resztki pasz itp.),
 - komunalne odpady organiczne (szlam ze ścieków, organiczne frakcje z odpadów stałych, itp.),
 - odpady organiczne z przemysłu spożywczego (odpady z mleczarni, kombinatów mięsnych, gorzelni i zakładów przetwórczych [6]).

Uwzględniając stan skupienia biomasy dzieli się ją na:

- biopaliwa (pozostałości z rolnictwa, tj. słoma, siano, drewno opałowe, tj. wióry, trociny, kora, zrębki, odpady z produkcji zwierzęcej, odpady ściekowe odwodnione, rośliny energetyczne drzewiaste i trawiaste),
- biopaliwa ciekłe (biodiesel – olej rzepakowy, etanol, metanol, biooleje, olej po smażeniu z placówek żywienia zbiorowego),
- biopaliwa gazowe (biogaz rolniczy z fermentacji gnojowicy i odpadów rolniczych, gaz drzewny, gaz wysypiskowy i z fermentacji osadów ściekowych, biogaz z fermentacji odpadów przetwórstwa spożywczego) [6];

2.3. Możliwości wykorzystania biomasy do pozyskania energii

Podstawą energetycznego wykorzystania biomasy jest przetwarzanie jej na ciepło, gaz lub olej (paliwa transportowe). Wśród spotykanych metod znajdują się takie, które są związane z obróbką termiczną lub termochemiczną, z obróbką biochemiczną oraz ekstrakcją.

Z tematem pracy ściśle związane są zagadnienia związane z termiczną konwersją biomasy. Wyróżnia się trzy procesy termiczne stosowane do otrzymywania energii użytkowej z biomasy, tj. spalanie, piroliza i zgazowanie.

Każdy z tych procesów charakteryzuje się inną dynamiką przemian struktury chemicznej paliwa stałego i można poddać mu samą biomasę, a także mieszanekę biomasy z węglem [7].

Spalanie jest to najbardziej pierwotny sposób uzyskiwania energii z biomasy. Przebiega on w trzech etapach, odniesionych do cząsteczki paliwa. Są to:

- suszenie – następuje odparowanie wilgoci zawartej w cząsteczce wraz z jej nagrzewaniem,
- gazyfikacja i spalanie – postępujący termiczny rozkład paliwa oraz towarzyszące temu spalanie wydzielających się części lotnych,
- dopalanie powstałego karbonizatu – spalaniu ulegają stałe produkty palne w postaci tzw. węgla drzewnego [7].

Pomiędzy pierwszym procesem, a kolejnymi następuje zapłon, który jest początkiem właściwego spalania. Duży wpływ na skład produktów termicznego rozkładu biomasy ma dopływ tlenu i temperatura.

Piroliza jest etapem procesu spalania, a także zgazowania. W tym procesie na skutek termicznego rozkładu struktury paliwa organicznego otrzymuje się karbonizat oraz smołę i produkty gazowe. W przypadku drewna produktami tymi są: węgiel drzewny, smoła drzewna oraz lotny rozpuszczalnik – terpentyna. W związku z tym paliwo stałe w wyniku procesu pirolizy rozkłada się na paliwo gazowe i ciekłe, a udział poszczególnych form i ich skład zależy od rodzaju i składu biomasy oraz sposobu prowadzenia procesu [7].

Zgazowanie to przetworzenie biomasy na gaz syntezowy. W tym procesie realizowane są endotermiczne reakcje chemiczne z udziałem pierwiastka węgla, dwutlenku węgla, tlenu węgla, wodoru, pary wodnej i metanu. Proces zgazowania można podzielić na trzy etapy:

- suszenie – stopień pozbycia się wilgoci, uzależniony od składu gazu, jaki chcemy otrzymać oraz od rodzaju gazyfikacji,
- piroliza – wyżej opisany proces,

- zgazowanie – jako właściwy etap polega na przebiegu szeregu endotermicznych reakcji chemicznych. Zgazowaniu przy niedomiarze tlenu poddawane są stałe oraz ciekłe produkty pirolizy. Produkty tego etapu to palne gazy, tj. CO, H₂, CH₄, a jest on przeprowadzany w temperaturze powyżej 750°C [7].

2.4. Termiczna konwersja biomasy w energetyce – technologie i urządzenia

Podstawowe urządzenia konwencjonalnej elektrowni kondensacyjnej to kocioł parowy, turbina parowa z upustami regeneracyjnymi i skraplaczem oraz generator prądu przemiennego trójfazowego. Tworzą one blok energetyczny złożony z układów:

- układ paliwo-powietrze-spaliny (palenisko),
- układ cieplny (parowo-wodny) – układ chłodzenia,
- układ wyprowadzenia mocy.

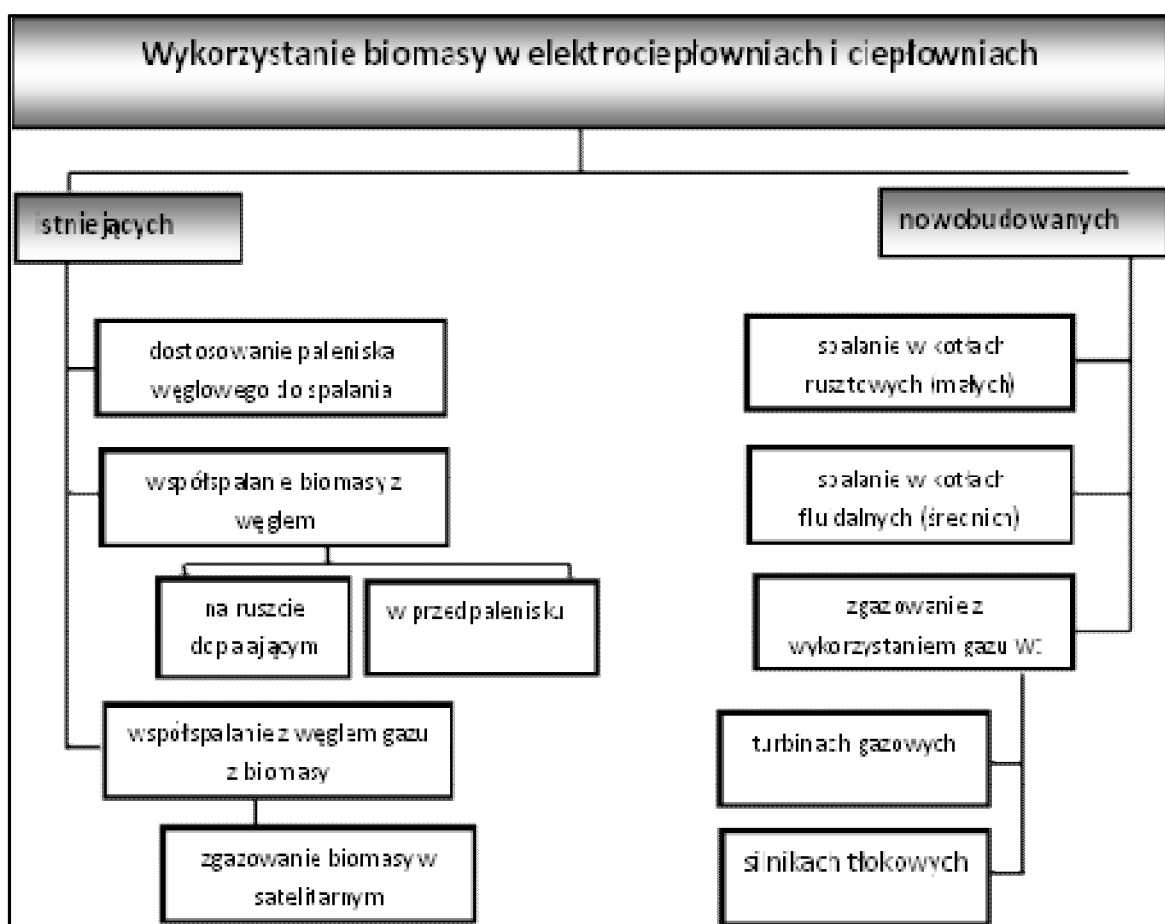
W obecności tlenu w palenisku paliwo spala się, a wydzielone ciepło przejmowane jest przez czynnik roboczy, którym jest woda, czy para. Spaliny ochładzają się i wraz z odpadowymi produktami spalania, czyli żużlem oraz lotnym popiołem są usuwane z kotła. W układzie cieplnym (parowo-wodnym) woda o wysokim ciśnieniu podgrzewa się i wrze wewnątrz rur kotłowych, a powstała para przegrzewa się. Następnie przepływa ona rurociągiem do turbiny, w której rozpręża się do możliwie najniższego ciśnienia, aby jak najlepiej wykorzystać energię cieplną i potencjalną pary. W turbinie energia strumienia pary zamienia się w energię mechaniczną ruchu obrotowego wirnika turbiny, ona zaś w energię elektryczną wytwarzaną w prądnicy (generatorze) prądu przemiennego. Wykorzystana para odpływa do skraplacza-kondensatora, gdzie skrapla się przy użyciu dużych ilości wody chłodzącej. Powstały kondensat przetłaczany jest pompą kondensatu przez niskoprężne podgrzewacze regeneracyjne do odgazowywacza ze zbiornikiem wody zasilającej. Stąd pompa tłoczy wodę do wysokoprężnych podgrzewaczy regeneracyjnych i następnie do kotła. W ten sposób zamyka się obieg czynnika roboczego [8].

Wykorzystanie biomasy w polskich ciepłowniach i elektrociepłowniach związane jest głównie z jej obróbką termiczną i termicznochemiczną, co przedstawia Rysunek 1.

W związku z korzystnymi uwarunkowaniami legislacyjnymi, umożliwiającymi zaliczenie części energii ze wspólnego spalania paliw konwencjonalnych i biomasy do tzw. zielonej energii, nastąpił w ostatnich latach wzrost atrakcyjności stosowania tego procesu. Współspalanie jest potocznym określeniem wytwarzania energii elektrycznej lub ciepła w oparciu o proces wspólnego, jednoczesnego, przeprowadzanego w jednym urządzeniu

spalania biomasy lub gazu z innymi paliwami. W naszym kraju w energetyce wykorzystuje się biomasę głównie z zastosowaniem jednej z trzech wymienionych poniżej technologii:

- technologia bezpośredniego współspalania:
 - mieszanie biomasy z węglem przed układem dozowania węgla do kotła,
 - niezależne przygotowanie biomasy – rozdrobnienie i spalanie na ruszcie pod kotłem,
 - dozowanie do palników, ewentualnie nad palnikami węglowymi
- technologii pośredniego współspalania:
 - przedpalenisko – do komory paleniskowej kotła wnoszone jest ciepło spalin ze spalania biomasy,
 - wstępne zgazowanie biomasy – do komory paleniskowej wprowadzany jest wilgotny gaz palny.
- technologii współspalania w układzie równoległym [9].



Rysunek 1. Wykorzystanie biomasy w elektrociepłowniach i ciepłowniach

Źródło: [10]

Istnieje wiele typów konstrukcji palenisk do spalania drewna i różnią się one w zależności od mocy cieplnej i postaci spalanego drewna. Kotły klasyfikuje się wg różnych kryteriów, np.

- miejsce wykorzystania: energetyczne (elektrownie dużej mocy), przemysłowe (ciepłownie i elektrociepłownie przemysłowe), grzewcze (ciepłownie lokalne),
- postać wyjściowego czynnika roboczego: wodne, parowe,
- rodzaj paleniska i zastosowana technika spalania: warstwowe (z rusztem stałym, z rusztem ruchomym, narzutowe), ze złożem fluidalnym, komorowe (pyłowe, olejowe, gazowe),
- konstrukcja powierzchni ogrzewalnej: płomienicowe, płomienicowo-płomieniczkowe, rurowe,
- liczba ciągów (nawrotów) spalin: jednociągowe (wieżowe), dwuciągowe, wielociągowe,
- sposób odprowadzania żużla: ze stałym lub ciekłym odprowadzeniem żużla,
- obieg wody: z obiegiem naturalnym, wspomaganym, wymuszonym, przepływowym [8].

Ze względu na stosowaną technikę spalania kotły dzieli się na rusztowe, pyłowe i fluidalne.

Kotły rusztowe stosowane są głównie w małych obiektach, o mocach cieplnych nieprzekraczających zazwyczaj 50 MW przeważnie w ciepłowniach i elektrociepłowniach lokalnych i przemysłowych. Paliwo spalane jest w nich na rusztach stałych bądź ruchomych w postaci bryłek o większej grubości. **Kotły pyłowe** stanowią najbardziej rozpowszechnioną grupę eksploatowanych kotłów w polskiej energetyce. Odpowiednio przystosowane stwarzają warunki do spalania biomasy. W tym przypadku biomasa powinna być sucha i dająca się rozdrobnić do wielkości uziarnienia dla bezawaryjnego wdmuchiwanie do komory paleniskowej i ulegać pełnemu utlenieniu. Są to jednak warunki trudne do spełnienia z powodu właściwości fizykochemicznych paliwa i zbyt kosztownych inwestycji [6].

Na szczególną uwagę zasługuje coraz częściej stosowana metoda spalania biomasy: **technologia fluidalna** – bardzo efektywna zarówno pod względem energetycznym, jak i pomocna w spełnieniu wymogów środowiskowych. Kotły fluidalne osiągają znaczne moce, a ich wydajność przekracza 200 Mg pary/h. Można w nich spalać biomasę o wilgotności do 60% [6]. Fluidyzacja polega na zawieszeniu rozdrobnionego ciała stałego w płynącym do góry strumieniu gazu, czyli na zetknięciu się fazy stałej z fazą gazową [11]. Podstawowym elementem tej technologii jest kocioł fluidalny. W komorze paleniskowej kotła następuje przemiana energii chemicznej w nim zawartej na energię cieplną. Dzieje się to dzięki intensywnemu mieszaniu odpowiednich wymiarów ziaren ciała stałego o bardzo rozwiniętej powierzchni z gazem o odpowiedniej prędkości [11].

Na dno paleniska zostaje doprowadzone paliwo, rozdrobnione, o możliwie równej wielkości ziarnach. Od dołu przez tą warstwę przepuszczane jest powietrze. Jeśli prędkość powietrza jest zbyt mała, paliwo sypkie ma określony ciężar nasypowy i nie wykazuje żadnych zmian. Przy ciągłym zwiększaniu ilości powietrza wzrasta nadciśnienie, jakie musi wykazywać powietrze, a ładunek pozostaje nieruchomy. Jednakże, gdy nadciśnienie powietrza zrówna się z ciśnieniem statycznym słupa ciała stałego, następuje ekspansja ładunku ciała stałego. Po osiągnięciu pewnej charakterystycznej prędkości przepływu powietrza, poszczególne ziarna ciała stałego zaczynają przesuwać się względem siebie i taki stan nazwano *fluidyzacją* [12].

Energia cieplna odbierana jest przez ogrzewany czynnik, czyli wodę i parę. Powietrze wtłaczane od spodu unosi cząstki paliwa do góry, których wymiar jest zróżnicowany. Większe są wychwytywane przez cyklony i zawracane do komory paleniskowej, gdzie ulegają dopaleniu, zaś mniejsze przedostają się do drugiego ciągu [13]. Dzięki doskonałemu kontaktowi paliwa z powietrzem możliwe jest wykorzystanie paliw o niskiej wartości opałowej i wysokim zapopieleniu. Konstrukcja kotłów pozwala na utrzymanie niskiej temperatury spalania w granicach 800-900°C. Wpływa to na ograniczenie emisji tlenków azotu. Wprowadzony do złoża dodatek sorbentu, w postaci odpowiednio zmielonego kamienia wapiennego, dolomitu lub wapnia, wiąże związki siarki [12]. Redukcja SO₂ sięga 80%. Innymi zaletami tej technologii jest niska emisja węglowodorów, bardzo dobry współczynnik wymiany ciepła w komorze paleniskowej, wysoka sprawność spalania, ze względu na mieszanie turbulentne i długi czas przebywania cząstek w złożu cyrkulacyjnym.

Ze względu na prędkość przepływu czynnika w komorze spalania, skład frakcyjny materiału tworzącego warstwę fluidalną oraz ciśnienie panujące w komorze paleniskowej konstrukcję współczesnych kotłów dzieli się na:

- kotły fluidalne ze złożem stacjonarnym (pęcherzykowym) – AFBC (Atmospheric Fluidized Bed Combustion),
- kotły fluidalne z ciśnieniowym złożem stacjonarnym (pęcherzykowym) – PFCB (Pressurized Fluidized Bed Combustion),
- kotły fluidalne ze złożem cyrkulacyjnym – CFBC (Circulating Fluidized Bed Combustion),
- kotły fluidalne z ciśnieniowym złożem cyrkulacyjnym – PCFB (Pressurized Circulating Fluidized Bed Combustion) [13].

Jak każda technologia również kotły fluidalne mają swoje wady. Jest to między innymi znaczna ilość koniecznej do wiązania siarki w procesie spalania, a co za tym idzie znaczna masa popiołów oraz większa erozyjność powierzchni ogrzewalnych. W przypadku spalania paliw dobrych i o małej zawartości popiołu wymagane jest doprowadzenie do komory paleniskowej odpowiedniej ilości materiału inertnego w celu utrzymania stałej cyrkulacji. Instalacje powietrza potrzebnego do spalania muszą pracować pod znacznie wyższym ciśnieniem niż w kotłach pyłowych ze względu na większe opory przepływu i konieczność utrzymania złoża fluidalnego [13].

2.5. Właściwości biomasy w porównaniu z paliwem konwencjonalnym

Walory energetyczne paliwa charakteryzowane są takimi właściwościami jak wartość opałowa i ciepło spalania. Na wartość opałową biomasy wpływa negatywnie jej wilgotność, natomiast na oba wymienione parametry wpływ ma skład chemiczny paliw, a mianowicie zawartość materiału palnego, popiołu i wody. Materiał palny stanowi ta część paliwa, której utlenianie powoduje uwalnianie ciepła, tj. chemicznie związaną energię w paliwie. Popiół i woda tworzą tzw. balast paliwa. Jego udział jest niepożądany i im jest większy, tym paliwo mniej wartościowe energetycznie [14].

Biomasa złożona jest ze związków organicznych powstających w procesie fotosyntezy. Są to celuloza, hemiceluloza, lignina, lipidy, białka, cukry proste, skrobia, woda, popiół i inne składniki. Udział poszczególnych składników zmienia się w zależności od gatunku, rodzaju tkanki, wieku rośliny i warunków jej wzrostu [14].

Pod względem właściwości palnych biomasa różni się od klasycznych paliw kopalnych głównie zawartością tlenu w swoim składzie. W przeciętnej biomasie jest go 30-40% w suchej masie i jest to ok. czterokrotnie więcej niż zawartość tego pierwiastka w węglu kamiennym. Węgiel natomiast stanowi 30-60% i jest to dwukrotnie mniej niż w paliwie konwencjonalnym. Trzecim składnikiem bardzo ważnym w składzie jest wodór, stanowiący 5-6% suchej masy biomasy. Stosunek wodoru do węgla jest około dwukrotnie wyższy dla biomasy w porównaniu z węglem kamiennym. Azot, siarka występują w ilościach około 1% i jest to około 5-10 razy mniej w zależności od rodzaju biomasy. To stosunkowo niewiele, ale pierwiastki te odgrywają zasadniczą rolę w tworzeniu szkodliwych dla środowiska związków. W porównaniu do węgla kamiennego, biomasa charakteryzuje się znacznie wyższą zawartością związków alkalicznych, czyli tlenków wapnia, potasu, fosforu, chloru, które mogą prowadzić do wzmożonej korozji oraz narastania agresywnych osadów w kotle

podczas bezpośredniego spalania [9, 15]. Konsekwencją tych właściwości jest duża zawartość części lotnych w granicach 65-80% i wysoka reaktywność biomasy. Duża ilość tlenu powoduje, że jej ciepło spalania jest dwukrotnie niższe niż dla węgla kamiennego. Natomiast wyższa zawartość części lotnych takich jak m.in. wodór oraz mała zawartość siarki, azotu i popiołu powodują, iż w procesie termicznego przekształcania biomasy stanowi ona mniejsze zagrożenie dla środowiska w porównaniu z węglem kamiennym. Niekorzystną cechą biomasy jest jej wysoka wilgotność, w zależności od rodzaju biomasy, mieszcząca się w granicach 10-60%, a w związku z tym niższa wartość opałowa. Biomasa ma także niższą gęstość: 100-700 kg/m³ w zależności od rodzaju biomasy w stosunku do 800-1330 kg/m³ dla węgla. Niższa gęstość powoduje wzrost kosztów związanych z transportem oraz powierzchnią składowania biomasy [9, 15].

Podsumowując, zaletami stosowania biomasy jako paliwa jest stosunkowo niewielka (0,01%) zawartość siarki w porównaniu z węglem kamiennym (0,5-5%) oraz niska w porównaniu z węglem emisja pyłów, WWA, NO_x. Uważa się, że przy spalaniu biomasy następuje zerowa emisja dwutlenku węgla [1]. Wymienione zalety powodują, że spalanie biomasy przynosi pozytywne efekty ekologiczne, ekonomiczne i społeczne.

2.6. Trudności wynikające ze spalania biomasy

Mimo wymienionych wyżej zalet wyróżniających biomasę jako paliwo, zwraca się uwagę na to, że „ekologiczne” jej spalanie wcale nie jest takie proste. Niektóre jej właściwości stwarzają szereg problemów natury technicznej. Prowadzenie procesu spalania przy zbyt niskiej temperaturze, czy przy niewystarczającej ilości powietrza (zbyt niski współczynnik nadmiaru powietrza) powoduje spalanie niezupełne i w efekcie zwiększenie emisji CO i innych substancji toksycznych, a także spalanie niecałkowite, zwiększa się ilość niespalonego węgla w popiele. Z kolei zbyt wysoka temperatura i znaczny nadmiar powietrza, powoduje zwiększenie emisji NO_x [16].

Obok emisji związanej bezpośrednio ze spalaniem biomasy występuje emisja pośrednia, związana z używaniem w trakcie produkcji biomasy maszyn rolniczych i środków transportu. Głównymi rodzajami substancji zanieczyszczających, powstających podczas pracy silników tłokowych spalinowych są: związki tlenu, tlenek węgla, węglowodory lotne [16].

Kolejną wadą jest różnorodność gatunków i składu chemicznego w tym obecność azotu i chloru, prowadzą do powstawania chlorowodoru, dioksyn itp. Duża zawartość chloru w spalanej biomasie ma wpływ na zwiększoną korozję powierzchni ogrzewalnych palenisk

kotłowych. Zróżnicowana wilgotność (od kilku do kilkudziesięciu procent), zwiększa wymagane nakłady inwestycyjne do jej suszenia. Niska gęstość utrudnia transport, magazynowanie i dozowanie do paleniska. Duża zawartość części lotnych utrudnia kontrolę procesu spalania. Następuje spiekanie i aglomeracja popiołów (defluidyzacja złoża fluidalnego). Tworzą się osady na powierzchniach konwekcyjnych [1].

Przyjmuje się, że pod względem energetycznym spalanie 2 Mg biomasy odpowiada spalaniu 1 Mg węgla. Niska koncentracja energii w tym paliwie w odniesieniu do masy i objętości zmusza do operowania, co najmniej dwa razy większą masą niż w przypadku węgla. Także wartości energetyczne biomasy są zróżnicowane i zależą od rodzaju i jej postaci [1]. Pomimo wielu zalet wytwarzania zielonej energii, koszty masowej jej produkcji są znacznie wyższe niż z węgla, z powodu wyższych cen rynkowych energii chemicznej biomasy, a także wyższych kosztów transportu i magazynowania biopaliw stałych. Osiągnięcie przewidywanych korzyści mocno uzależnione jest od możliwości zapewnienia stałych dostaw paliw o określonych właściwościach, odpowiedniej cenie oraz odpowiedniej organizacji jego przetwarzania oraz zbytu zielonych certyfikatów. Jak okazuje się w praktyce wykorzystanie biomasy w energetyce masowej prowadzi do kolizji z interesami innych gałęzi gospodarki np. przemysłu drzewnego, meblarskiego, celulozowo-papierniczego [1].

3. Elektrociepłownia Białystok S.A. - przykład elektrociepłowni spalającej biomasę

Elektrociepłownia Białystok S.A. jest największym producentem energii elektrycznej i ciepła w województwie podlaskim. Proces produkcji energii w tej elektrociepłowni odbywa się w systemie skojarzonym tj. w procesie technologicznym, w którym następuje jednocześnie wykorzystanie energii chemicznej paliwa do produkcji ciepła i energii elektrycznej. Zużycie energii elektrycznej na tym obszarze wynosi ok. 2674 GWh, a ciepła 10441 TJ (dane GUS z 2011 roku) [17].

Elektrociepłownia pokrywa 75% zapotrzebowania na ciepło w Białymstoku oraz produkuje energię elektryczną w systemie skojarzonym, która jest w stanie pokryć 95% zapotrzebowania miasta. Sprzedawana jest na rynku hurtowym w ramach kontraktów bilateralnych oraz na Towarowej Giełdzie Energii [18].

Elektrociepłownia Białystok S.A. od lat prowadzi prace mające na celu zmniejszenie negatywnego wpływu na środowisko w zakresie emisji pyłów i szkodliwych gazów, emisji hałasu, odprowadzania ścieków i poboru wody oraz właściwego gospodarowania odpadami. Firma uczestniczy we wspólnotowym handlu uprawnieniami do emisji od 2005 roku zgodnie

z wdrożoną do polskiego prawa Dyrektywą 2003/87/WE ustanawiającej system handlu przydziałami emisji gazów cieplarnianych oraz posiada certyfikat zgodności z normami ISO 9001:2008, ISO 14001:2004 i OHSAS 18001:2007 w zakresie skojarzonego wytwarzania oraz dostarczania ciepła i energii elektrycznej [18].

Do roku 2008 Elektrociepłownia spalała wyłącznie węgiel kamienny. Do zmiany rodzaju paliwa zachęciły takie przesłanki jak:

- atrakcyjność ekonomiczna projektu związana ze zwiększeniem przychodów firmy poprzez sprzedaż „zielonych certyfikatów” i limitów emisji CO₂,
- ochrona środowiska poprzez zmniejszenie emisji takich gazów jak: SO₂, NO_x oraz pyłów,
- kreowanie silnej i konkurencyjnej pozycji elektrociepłowni na rynku jako producenta energii skojarzonej i odnawialnej,
- uniknięcie obowiązku zakupu energii odnawialnej, który dotyczy producentów dostarczających energię elektryczną bezpośrednio odbiorcom końcowym,
- możliwość zmniejszania kosztów inwestycji poprzez skorzystanie z funduszy UE
- lokalizacja elektrociepłowni z dala od krajowych źródeł węgla kamiennego, ale blisko obszarów o znacznych zasobach biomasy [19].

Już w 2004 roku podjęto próby analizy możliwości pozyskania i dostaw biomasy do EC Białystok w latach 2005-2025 oraz przeprowadzono analizę techniczno-ekonomiczną instalacji do produkcji energii elektrycznej w oparciu o odnawialne źródła energii. Rozważano następujące warianty: spalanie czystej biomasy w kotle, współspalanie z węglem oraz zgazowanie biomasy. W wyniku przeprowadzonych analiz wybrano najkorzystniejszą technologię wytwarzania czystej energii, czyli konwersję kotła węglowego na kocioł przystosowany do spalania biomasy w złożu fluidalnym (BFB – ang. bubbling fluidized bed) [20]. W 2008 roku został oddany do użytku wraz z instalacją podawania biomasy do kotła pierwszy kocioł biomasowy K5. Natomiast w 2012 roku ukończono prace nad konwersją drugiego pyłowego kotła węglowego OP-140 K6 w kocioł biomasowy, w wyniku czego kocioł ten uzyskał takie same parametry pracy jakimi charakteryzuje zmodernizowany kocioł K5 wraz z budową nowego układu rozładunku, magazynowania i podawania biomasy do kotła.

3.1. Opis urządzeń EC Białystok S.A.

Podstawowe wyposażenie elektrociepłowni EC Białystok S.A. stanowią trzy bloki energetyczne wytwarzające energię w procesie kogeneracji. Kogeneracja jest to skojarzona gospodarka energetyczna, w której następuje jednocześnie wytwarzanie energii elektrycznej i ciepłej. Jest to bardzo efektywny proces, gdyż pozwala zaoszczędzić do 30% energii chemicznej zawartej w paliwie w porównaniu z rozdzieloną produkcją energii elektrycznej i ciepła użytkowego. Paliwo spalane jest w kotle parowym. Ciepło powstałe w procesie spalania paliwa przekazywane jest wodzie będącej w obiegu kotła. Tak powstaje para wodna o wysokim ciśnieniu i temperaturze, która trafiając do turbiny, wprawia w ruch jej wirnik oraz sprzęgnięty z nią generator. W generatorze powstaje energia elektryczna, która poprzez sieci elektryczne przekazywana jest odbiorcom. Natomiast para wodna opuszczająca turbinę posiada wciąż wystarczająco wysoką temperaturę i w elektrociepłowni wykorzystywana jest do produkcji energii ciepłej. Dochodzi do podgrzania wody sieciowej w specjalnych wymiennikach, która następnie przesyłana jest systemem rurociągów do odbiorców końcowych i służy do centralnego ogrzewania lub podgrzewania ciepłej wody użytkowej. Dzięki takiemu rozwiązaniu bezinwestycyjnie obniża się emisję tlenków azotu, dwutlenku siarki i węgla oraz pyłów, a sprawność brutto elektrociepłowni osiąga się w wysokości 87%.

Blok 1 stanowi instalacja do spalania OZE. Blok 2 wyposażony jest w kocioł wysokoprężny typu OP-230 oznaczony symbolem K7 oraz turbozespół ciepłowniczy 13UP55-0 (Tz-2). Kocioł o naturalnym obiegu wody, jest dwuciągowy, przystosowany do spalania pyłu węgla kamiennego. Wyposażony jest w palniki niskoemisyjne. W skład turbozespołu Tz-2 wchodzi turbina 13UP55-0 z upustami do trzech podgrzewaczy regeneracyjnych i z dwustopniowym wlotem do wymienników ciepła. Podstawowe urządzenia pomocnicze to: podgrzewacze regeneracyjne wysokoprężne (XW1 i XW2, oba typu PWU300/250 o powierzchni wymiany 300 m^2), podgrzewacz regeneracyjny niskoprężny XNI typu PN300/120 o powierzchni wymiany 300 m^2 i dwa wymienniki ciepła typu PC-2200 o powierzchni wymiany 2200 m^2 . W skład tego bloku wchodzi też generator typu GTH-63/02. Blok nr 3 tworzy kocioł wysokoprężny typu OP-230 (K8) oraz turbozespół przeciwpoprężny 13UP55-0 (Tz-3). Charakterystyka turbozespołu jest analogiczna jak w bloku 2. Parametry techniczne urządzeń przedstawia Tabela 1. [21].

Turbozespoły Tz-1, Tz-2, Tz-3 są połączone kolektorem pary technologicznej, z którego część pary o parametrach $t=220 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=1\text{MPa}$ przesyłana jest do odbiorców na potrzeby szpitali i zakładów przemysłowych, natomiast druga część to para dolotowa do turbiny

kondensacyjnej TZ4. Turbozespół ten stanowi jednokadłubowa, jednoczęściowa turbina kondensacyjna typu V63 oraz generator typu 81H592782/2. Turbina posiada jeden upust nieregulowany do podgrzewacza niskoprężnego, cztery zawory regulacyjne, jednowieńcowy stopień regulacyjny oraz 21 stopni reakcyjnych [21].

Poza przedstawionymi w Tabeli 1. układami do kogeneracyjnej produkcji energii elektrycznej i ciepłej w Elektrociepłowni Białystok zamontowany jest także kocioł wodny typu WP 70 (o numerze KW4), wolnostojący, jednociągowy z palnikami narożnymi o mocy ciepłej wynoszącej 81,5 MWt.

Oprócz kotła wodnego do szczytowych źródeł ciepła w EC Białystok należą dwa wymienniki rezerwowo-rozruchowe P-sz 900/500 o parametrach:

- temperatura wody (wlot/wylot) - 75 / 110°C
- temperatura wody (wlot/wylot) - 75 / 110°C
- temperatura pary - 230°C [21].

Ponadto na terenie Elektrociepłowni Białystok wykonany został akumulator ciepła w postaci wodnego zbiornika buforowego. Instalacja akumulacji ciepła ma na celu magazynowanie nadwyżek energii ciepłej. Nadwyżki związane są ze zmiennym zapotrzebowaniem na ciepło w różnych okresach czasu. Powstała energia w procesie spalania paliwa w kotłach jest akumulowana przez wodę, pełniącą rolę czynnika grzewczego. Zapewnia ona późniejsze jej wykorzystanie w razie chwilowych niedoborów ciepła, które jest wymagane w sieci bez konieczności zwiększania mocy pracujących kotłów czy uruchamiania kolejnych. Zbiornik ten posiada następujące parametry techniczne:

- pojemność: 12 000 m³;
- pojemność cieplna: 780 MWh;
- przeliczeniowa moc cieplna: 130 MW;
- temperatura wody (min/max): 40/98 °C [21].

Tabela 1. Parametry techniczne bloków energetycznych Elektrociepłowni Białystok S.A.

Obiekt	Dane	Blok 1		Blok 2	Blok 3	TZ 4
Kotły parowe	Nr kotła	KP - 6	KP - 5	KP - 7	KP - 8	Turbina zasilana parą z kolektora pary technologicznej
	Typ	OFB - 105	OFB - 105	OP - 230	OP - 230	
	Producent	Rafako S.A.	Rafako S.A.	Rafako S.A.	Rafako S.A.	
	Max moc cieplna	75,2 MWt	75,2 MWt	165,0 MWt	165,0 MWt	
	Paliwo	Biomasa	Biomasa	Miał węglowy	Miał węglowy	
	Wydajność kotła min/max [t/h]	73,5/105	73,5/105	140/230	140/230	

	Parametry pary z kotła [°C/MPa]	540/13,5	540/13,5	535/13,5	535/13,5	
Turbiny	Nr turbiny	TZ 1	TZ 2	TZ 3	TZ 4	
	Typ	Turbina akcyjna 13UP65	Turbina akcyjna 13UP65		V63 kondensacyjna	
	Producent	Zamech Elbląg	Zamech	Zamech	Alstom Brno	
	Moc turbiny	65 MWel	55 MWel	56 MWel	23,15 MWel	
	Przepływ pary przez turbinę [t/h]	286	242	242	130	
	Moc ciepłownicza	125,6 MWt	104,7 MWt	104,7 MWt	-	
	Wymagany przepływ wody sieciowej [m ³ /h]	3000	2650	2650		
	Parametry pary przed turbiną [°C/Mpa]	535/12,7	535/12,7	535/12,7	130-260/0,9-1,2	
Generatory	Typ	GTH-63/05	GTH-63/02	GTH-70	81 H 592782/2	
	Producent	Dolmel	Dolmel	Dolmel	BRUSH	
	Moc znamionowa pozorna	68,75 MVA	68,75 MVA	87,5 MVA	27,65 MVA	
	Moc znamionowa czynna	55 MW	55 MW	70 MW	23,503 MW	
	Napięcie znamionowe	10,5 kV	10,5 kV	10,5 kV	10,5 kV	
	Chłodzenie	wodorowe	wodorowe	wodorowe	wodorowe	

Źródło: [18]

Na terenie Elektrociepłowni Białystok znajduje się także chłodnia mokra wody ruchowej, wykorzystywana do chłodzenia wody DEMI, chłodnia mokra wody ruchowej wykorzystywana do chłodzenia wody chłodzącej skraplacz turbozespołu Tz-4 [21].

Podgrzana w wymiennikach ciepła woda sieciowa wysyłana jest do miasta w dwóch kierunkach: sieci A oraz sieci B. Powrotna woda sieciowa wraca do elektrociepłowni również z dwóch kierunków, po czym łączy się w jeden rurociąg, a następnie jest rozdzielana na poszczególne bloki [21].

3.2. Charakterystyka instalacji do spalania OZE

W 2008 roku została ukończona realizacja przedsięwzięcia „Instalacja wytwarzania energii elektrycznej z odnawialnych źródeł energii (biomasa)” w Elektrociepłowni Białystok S.A. Najważniejszą częścią inwestycji była przebudowa jednego z parowych kotłów, a mianowicie kotła OP 140 nr K5 opalanego dotychczas węglem kamiennym na kocioł

fluidalny w 100% opalany biomasą. W 2012 roku ukończono analogiczną modernizację drugiego kotła K6.

Do realizacji obu przedsięwzięć wykorzystano urządzenia już eksploatowane tak, aby w jak największym stopniu wykorzystać konstrukcję samych kotłów jak i ich urządzenia pomocnicze wraz z konstrukcją budynku kotłowni. Głównym elementem kotłów nr K5 i K6, który uległ przebudowie było palenisko, a dokładniej dolna część komory paleniskowej ze złożem fluidalnym i zmodyfikowaną cyrkulacją wody przy zachowaniu jednocześnie górnej jego części, wszystkich przegrzewaczy, ekomizerów oraz drugiego ciągu kotła. Zachowane zostały także takie same prędkości spalin jak podczas spalania węgla. System spalania z zastosowaniem palników zasilanych pyłem węglowym został zastąpiony przez palenisko ze złożem fluidalnym typu BFB opalane biomasą [22].

Konstrukcja paleniska została wykonana według technologii opatentowanej przez fińską firmę Metso Power, która jako zalety konwersji na kocioł fluidalny stacjonarny ze złożem pęcherzykowatym podaje wysoką elastyczność paliwową, wysoką niezawodność (dyspozycyjność powyżej 98%), niskie koszty utrzymania, łatwą eksploatację, niskie emisje, wysoką sprawność spalania – ponad 99% oraz nakłady wynoszące zazwyczaj 30-60% ceny nowej kotłowni. Pozostałe, zasadnicze elementy istniejącego kotła pozostały bez zmian.

Zrealizowano również drugą część inwestycji polegającą na stworzeniu układu gospodarki paliwem (biomasą) na potrzeby kotłów. Powstał układ odbioru, składowania i transportu biomasy, układ podawania biomasy z zasobnika przykotłowego do kotła, układ odbioru popiołu dennego i lotnego, dokonano modernizacji układu elektrycznego i automatyki, modernizacji zdmuchiwnicy sadzy. Układ parowo-wodny Elektrociepłowni Białystok S.A. pozostał bez zmian [22].

Instalacja do produkcji energii odnawialnej umiejscowiona jest w bloku 1. w EC Białystok i w jej skład wchodzi: dwa kotły parowe fluidalne K5 i K6, turbozespół parowy TZ1, układ odbioru, magazynowania i transportu biomasy złożony z takich elementów jak: rębak, kruszarka, separator magnetyczny, magazyny pośrednie biomasy, taśmociągi, zbiornik piasku, popiołu oraz zasobnik przykotłowy. Schemat instalacji do spalania biomasy przedstawia Rysunek 2.

Kotły K5 i K6 zostały zmodernizowane w technologii HYBEX. Kotły tego typu nadają się do spalania paliw o bardzo różnorodnej wartości opałowej i dużej wilgotności, sięgającej nawet do 60%. Są zaprojektowane tak, aby spełniać najostrzejsze wymagania emisyjne, pracując w zakresie temperatur, w których formacja termicznych związków NO_x raczej nie zachodzi, natomiast stopniowanie powietrza ogranicza emisję NO_x z paliwa. Kotły

te zapewniają także niskie emisje CO i lotnych części organicznych węgla poprzez efektywne mieszanie paliwa i powietrza doprowadzanego do procesu spalania. Daje to też dobry efekt wypalenia gazów palnych. Kotły HYBEX osiągają wysoką sprawność spalania, powyżej 99%, która jednak zależy od właściwości paliwa. Wynosi zazwyczaj około 90%. Kotły fluidalne w EC Białystok osiągają sprawność ok. 86,5%. Ilość powietrza nadmiarowego jest niewielka, a poziom tlenu w suchych spalinach utrzymuje się poniżej 4%. Kotły te rzadko ulegają awariom, a za sprawą niewielkiej ilości części ruchomych kotła oraz wymurówek koszty jego przeglądów i naprawy są na niewielkim poziomie [23].

W kotle fluidalnym ze złożem stacjonarnym BFB spalanie zachodzi w złożu składającym się z gorącego piasku. Zadaniem złoża jest efektywne i błyskawiczne suszenie oraz zgazowanie paliwa. Lotne części i drobne cząstki paliwa są spalane głównie nad złożem, a zwęglone pozostałości i większe cząstki paliwa ulegają spalaniu w złożu. Złoże utrzymuje się w zawieszeniu dzięki przepływowi powietrza skierowanemu ku górze. Podawane jest poprzez setki specjalnych dysz. Przepływ powietrza, prędkość powietrza i wielkość cząstek piasku dobrane są pod kątem intensywnego mieszania powietrza i paliwa przy minimalnej ilości cząstek opuszczających komorę paleniskową. Należy wspomnieć, że cząsteczki paliwa i piasku wykonując intensywny ruch zachowują się jak płyn podczas wrzenia [23].

Produkowana w kotle para wodna poprzez kolektor zasila świeżą parą turbozespół parowy upustowo-przeciwprężny, ciepłowniczy typu 13UP65/9 TZ1. Turbozespół ten stanowi turbina typu ciepłowniczego 13UP65/9-0 z upustami do trzech podgrzewaczy regeneracyjnych i z dwustopniowym wylotem do wymienników ciepła. W turbinie następuje zamiana energii cieplnej pary na energię mechaniczną doprowadzaną wałem do generatora elektrycznego, w którym zamieniana jest na energię elektryczną. W skład podstawowych urządzeń pomocniczych wchodzi: podgrzewacze regeneracyjne wysokoprężne (XW1 typ PWU 300/250 o powierzchni wymiany 300 m^2 i XW2 typ PWU 300/250 o powierzchni wymiany 230 m^2), podgrzewacz regeneracyjny niskoprężny (XN1 typ PN-300/120, o powierzchni wymiany równej 300 m^2) i dwa wymienniki ciepła – typ PC 2200 (powierzchnia wymiany 2200 m^2). W skład tego bloku wchodzi też generator typu GTH-63/50. Z upustu technologicznego turbozespołu nr TZ1 zasilany jest kolektor pary 1 MPa, z którego to kolektora zasilani są odbiorcy pary technologicznej oraz turbozespół kondensacyjny nr TZ4. Całość pracy instalacji sterowana jest z nowoczesnej stacji nastawczej.

Wraz z modernizacją kotła powstał układ odbioru, składowania i transportu biomasy, a także układ podawania biomasy z zasobnika przykotłowego do kotła. Na wstępie

przywożona biomasa w postaci zrębków jest ważona na specjalnie wyznaczonych stanowiskach wyposażonych w wagę. Samochody rozładowywane są do specjalnych komór, na dnie których umieszczone są podłogi ruchome odpowiedzialne za przesuwanie biomasy na układ transportujący biomasę do dwóch magazynów pośrednich o pojemności 4750 m³ każdy. Natomiast ziarno pozaklasowe i pellet ważone i gromadzone są pod wiatą.

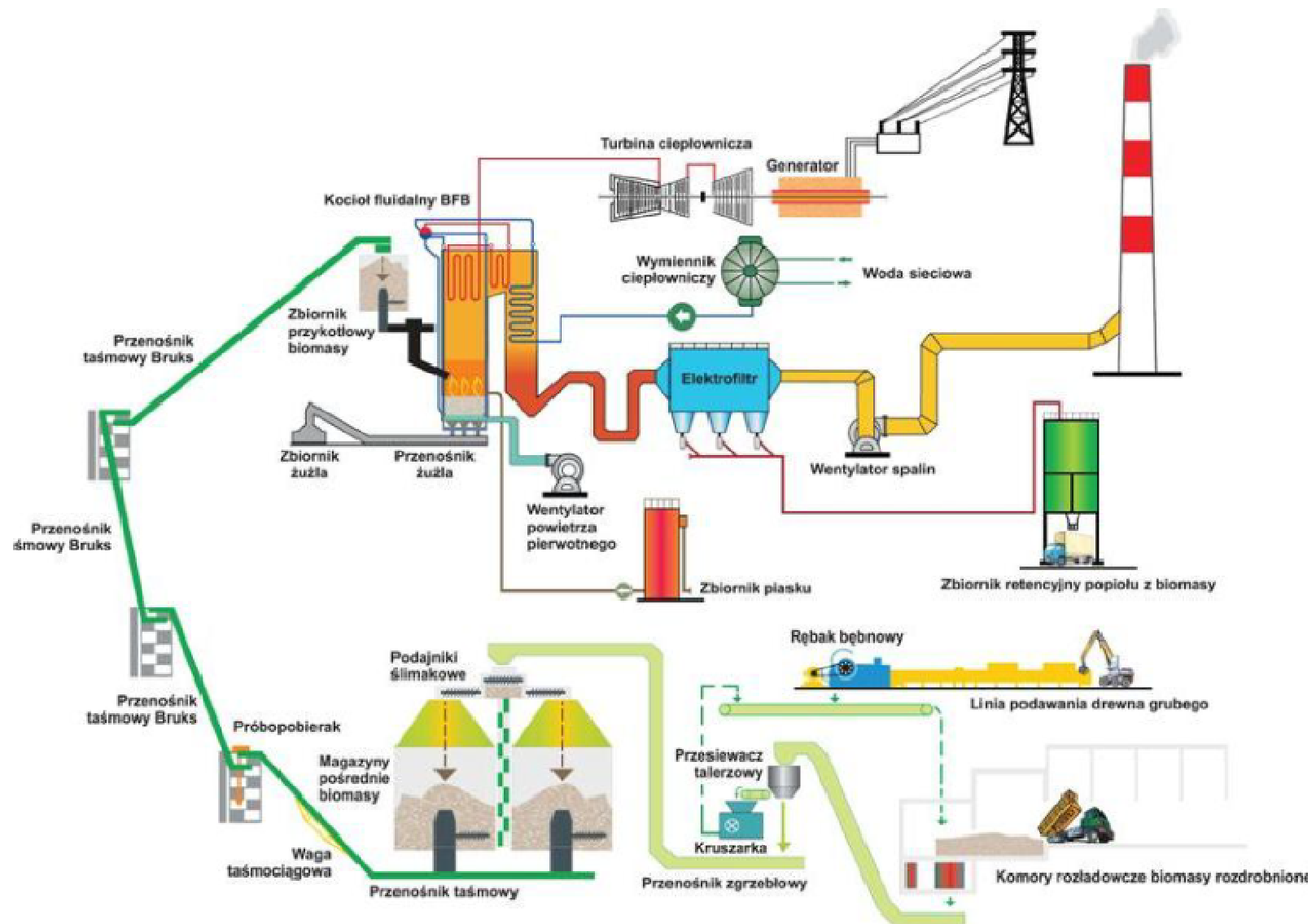
Aby pozbyć się ewentualnych zanieczyszczeń w postaci elementów metalowych, przywieziona biomasa poddawana jest oczyszczaniu w separatorze magnetycznym. Elementy nadwymiarowe zrębków usuwane są w przesiewaczu talerzowym. Odpowiednia wielkość zrębków jest istotna dla efektywnego procesu spalania. Większe elementy poddaje się obróbce mechanicznej w kruszarce. Drewno grube, gromadzone na placu składowym natomiast podawane jest za pomocą linii podawczej do rębaka.

Biomasa z magazynów za pomocą wygarniacza ślimakowego transportowana jest na przenośnik taśmowy, którym biomasa przemierza ok. 500 metrów do kotłowni. Na układzie tym umieszczona jest waga oraz próbopobierak. Na koniec biomasa podawana jest do zbiornika przykotłowego, skąd trafia do kotła.

3.3. Paliwo i parametry charakteryzujące

W elektrociepłowni w oddzielnych kotłach spalany jest węgiel kamienny oraz biomasa. Biomasa spalana w kotle fluidalnym K5 i K6 składa się z różnych materiałów. Rodzajem stosowanego paliwa do produkcji energii odnawialnej w EC Białystok S.A. jest biomasa pochodzenia drzewnego (biomasa pochodząca z produkcji leśnej oraz przemysłu przetwarzającego jej produkty), z odpadów i pozostałości z produkcji rolnej oraz z upraw energetycznych. W skład mieszanki paliwowej wchodzi:

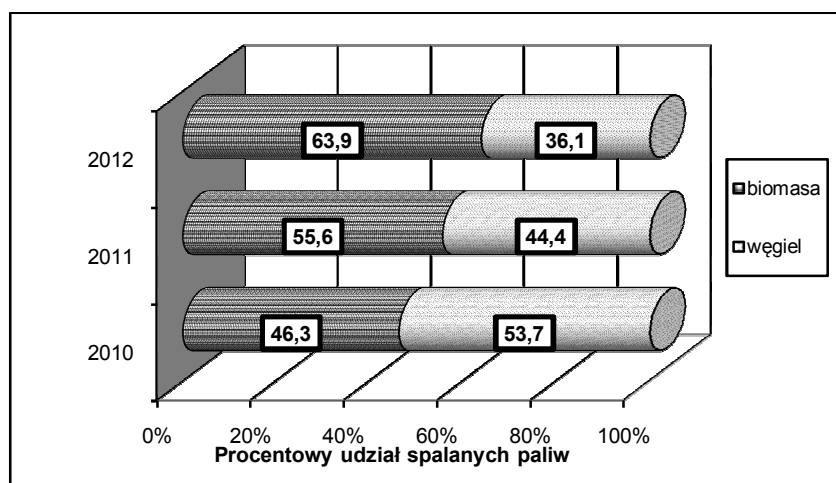
- zrębki drzewne (w tym zrębki leśne z drzew iglastych i liściastych oraz zrębki z wycinek drzew przydrożnych i sadów),
- zrębki z gałęzi drzew iglastych z zawartością igieł oraz zrębki z gałęzi drzew liściastych z zawartością liści
- zrębki z wierzby energetycznej,
- zrębki z krzewów malin oraz słomy rzepakowej w postaci siczki słomy z pozostałości z produkcji rolnej
- pozostałości przemysłu przetwarzającego produkty rolne jako niepełno-wartościowe ziarno owsa oraz śruta rzepakowa w formie proszku paliwowego, śruta i łuska słonecznika w postaci peletu [25].



Rysunek 2. Schemat instalacji OZE Elektrociepłowni Białystok S.A. wraz z układem podającym biomasę do kotła

Źródło: [24]

Biomasa spalana w EC Białystok pochodzi z rynku krajowego oraz z zagranicy (Białoruś, Ukraina). Biomase łąną pozyskuje się od firm przerabiających drewno na zrębkę lub odbierające odpady przemysłu drzewnego, od firm handlujących drewnem, w tym zaopatrujące zakłady produkujące płyty wiórowe oraz poprzez bezpośredni import poprzez specjalistyczne centrale eksportowe. Biomase niełąną pozyskuje się głównie od polskich firm handlujących biomase [25].



Rysunek 3. Udział procentowy spalanych paliw w latach 2010 – 2012 w EC Białystok S.A.
Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych EC Białystok

Jak widać na Rysunku 3. udział biomasy od roku 2010 w całkowitej ilości spalanych paliw rośnie. W 2012 roku udział biomasy wynosił prawie 64%. Średniorocznie spalanych jest 70% biomasy pochodzenia leśnego i 30% biomasy niepochodzącej z produkcji leśnej, tzw agro. Zrębki pochodzenia leśnego stanowią główny składnik paliwa podawanego do kotłów biomasowych i średniorocznie jest to ok. 40% - 70%. Dominujący udział w biomase niepochodzącej z produkcji leśnej mają zrębki z wierzby energetycznej oraz pellet z łuski słonecznika. Udział poszczególnych rodzajów biomasy zależy od harmonogramu dostaw oraz wymieszania dostarczanych strumieni biomasy w układzie podawania biomasy do kotła.

Tabela 2. Parametry paliwa spalanego w EC Białystok

Paliwo	Zawartość wilgoci W[%]	Wartość opałowa Q [MJ/kg]	Zawartość popiołu P [%]	Zawartość węgla C [%]	Zawartość tlenu O [%]	Zawartość azotu A [%]	Zawartość wodoru H [%]	Zawartość siarki S [%]	Zawartość chloru Cl [%]
Węgiel kamienny	12,4	23	12,6	53,8	8,2	1,3	4,4	0,22	0
Niepełnowartościowe ziarno owsa	12,7	15,6	2,0	41,21	36,61	1,78	5,55	0,16	0,05
Pellety ze śruty słonecznikowej	8,2	16,5	6,5	43,50	30,22	5,73	5,44	0,45	0,09
Ziarno owsa	10,6	15,7	2,3	42,44	37,36	1,52	5,64	0,15	0,04
Zrębki wierzby energetycznej	31,4	11,8	1,4	34,49	28,04	0,42	4,18	0,03	0,01
Sieczka słomy rzepakowej	19,1	12,9	5,2	37,48	32,66	0,63	4,69	0,25	<u>0,27</u>
Proszek paliwowy ze śruty rzepakowej	9,5	16,3	6,6	42,68	29,81	5,29	5,42	0,66	0,03
Pellety z łuski słonecznikowej	9,3	17,2	3,3	46,69	34,44	0,70	5,41	0,15	0,07
Biomasa leśna	<u>40,7</u>	<u>9,9</u>	1,5	30,43	23,62	0,20	3,49	0,02	0,01

Źródło: [25].

W latach 2009 i 2011 Elektrociepłownia we współpracy z dostawcą kotła firmą Metso Power Oy przeprowadziła badania spalania biomasy agro w kotle fluidalnym. Parametry spalanego paliwa przedstawiono w Tabeli 2. Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że wilgotność poszczególnych rodzajów biomasy spalanej w ECB mieści się w zakresie 8,2 - 41% (biomasa leśna). Najmniejszą wilgotnością charakteryzuje się pellet z łuski słonecznika, wilgotność porównywalną z węglem ma także ziarno owsa oraz proszek paliwowy ze śruty rzepakowej. W związku z tym wymienione rodzaje biomasy mają najwyższą wartość opałową w granicach 15,6 – 17,2 MJ/kg w stosunku do biomasy leśnej 9,9 MJ/kg, czy z uprawy wierzby energetycznej 11,8 MJ/kg. Jednakże to właśnie węgiel kamienny charakteryzuje się najwyższą wartością opałową spośród wszystkich wymienionych paliw. Zawiera też najwięcej balastu w postaci popiołu i jest to wartość ok. 9 razy większa niż zawartość popiołu w biomase leśnej czy wierzbie energetycznej.

Z przedstawionych danych w Tabeli 2. wynika także, że pellety ze śruty słonecznikowej oraz proszek paliwowy ze śruty rzepakowej w porównaniu do zrębków leśnych czy wierzby energetycznej mają większą zawartość popiołu. Mają też większą zawartość azotu, siarki. W porównaniu biomasy do węgla zawiera ona znacznie więcej tlenu, a przede wszystkim chloru, który działa niekorzystnie na instalacje spalania. Najwięcej chloru zawiera siewka słomy rzepakowej, najmniej biomasa leśna.

4. Efektywność procesu spalania biomasy w Elektrociepłowni Białystok S.A. – analiza technologiczna i środowiskowa

4.1. Produkcja energii z OZE

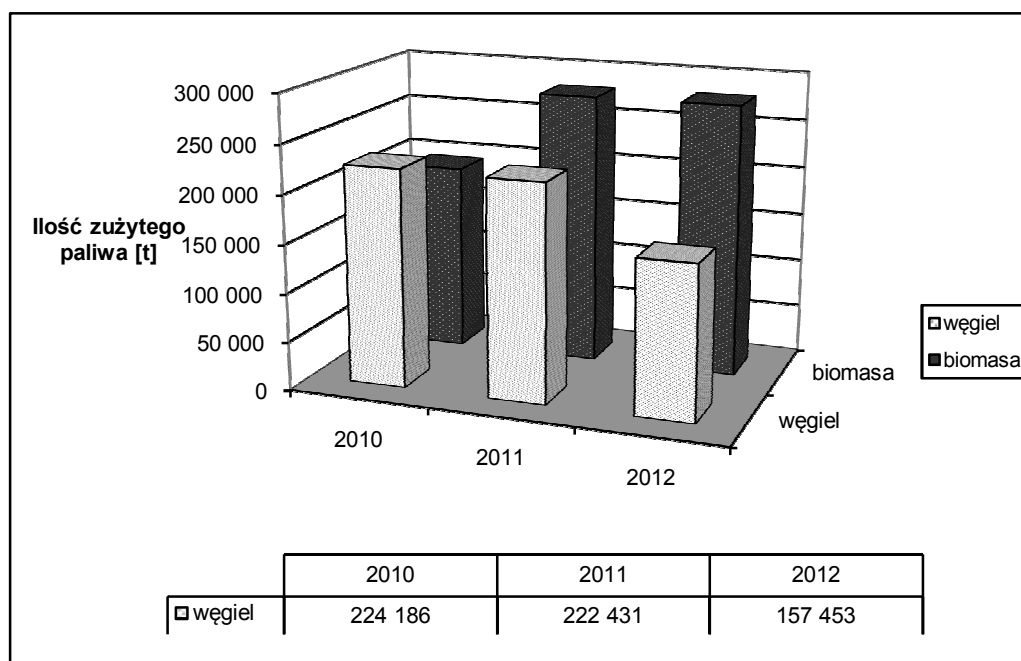
Dla uzyskania tej samej ilości energii trzeba spalić około dwa razy więcej biomasy niż węgla [16]. Biomasa jest paliwem trudniejszym, o wyższym zawilgoceniu, a przez to o mniejszej wartości opałowej. Jednakże z potrzeby zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych i poszukiwania paliw alternatywnych na przyszłość wprowadzenie biomasy jako paliwa jest uzasadnione. Należy jednak brać pod uwagę, że współspalanie paliw można uznać za celowe, jeśli przy założeniu niezmienności zapotrzebowania na energię użyteczną, dzięki wykorzystaniu paliwa alternatywnego zmniejszy się strumień masy spalanego paliwa konwencjonalnego [26].

Elektrociepłownia Białystok S.A. rozpoczęła spalać biomasę w roku 2008 po konwersji kotła węglowego na biomasowy. Wcześniej spalano dla produkcji energii cieplnej i elektrycznej ok. 330 tysięcy ton węgla kamiennego rocznie. Szacunki dotyczące

opłacalności wprowadzenia biomasy jako paliwa zakładały, że elektrociepłownia zastąpi 110 tys. ton węgla rocznie poprzez 230 tys. ton biomasy, produkując z tego 150 GWh energii elektrycznej. Tymczasem już po pierwszym roku korzystania z odnawialnych źródeł energii okazało się, że wyprodukowano 164 GWh, co stanowiło 10% więcej niż przypuszczano, z ilości biomasy równej 262 tys. ton [26].

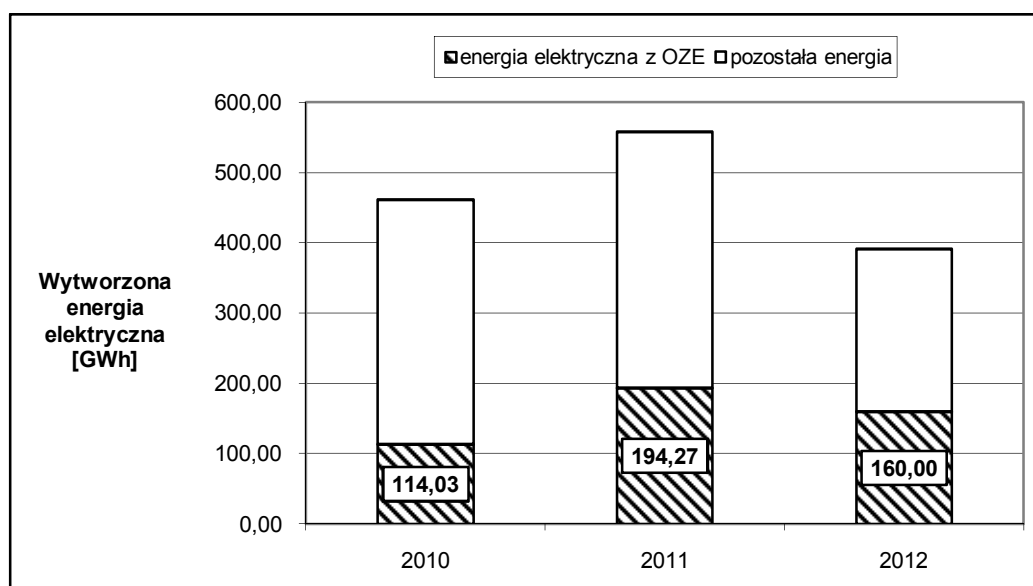
Z przedstawionych danych na Rysunku 4. wynika, że w latach 2010 – 2012 malała ilość spalane go węgla, zaś rosła ilość spalanej biomasy. W 2012 roku spalono ok. 280 tys ton biomasy, węgla natomiast niecałe 160 tys. ton łącznie produkując ok. 391,5 GWh energii elektrycznej (Rysunek 5.). Zwiększający się udział biomasy jako paliwa przekłada się na zwiększenie udziału produkcji energii z OZE. I tak w 2010 roku stanowiła ona 24,7% wytworzonej energii, w 2011 roku 34,8%, natomiast w 2012 było to 40,9%.

Produkcja energii elektrycznej odbywa się w EC Białystok S.A. w systemie skojarzonym, czyli z jednoczesnym wytwarzaniem energii cieplnej. W ostatnich latach produkcja energii cieplnej z OZE mieściła się w granicach od ok. 1000 TJ w 2010 roku do ok. 1560 TJ w 2012 roku, co przedstawia Rysunek 6. Udział energii cieplnej z OZE wzrósł od 25,1% w 2010 roku do 42,9% w 2012 roku.



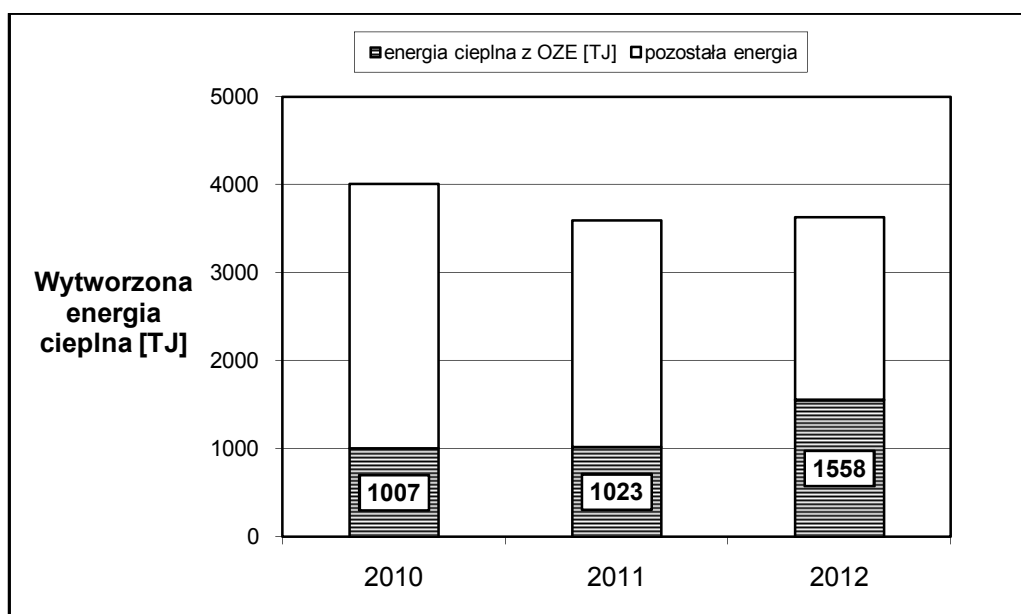
Rysunek 4. Porównanie ilości zużytych paliw w EC Białystok S.A. na przestrzeni ostatnich trzech lat

Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych EC Białystok S.A



Rysunek 5. Ilość wytworzonej energii elektrycznej z OZE w EC Białystok S.A. na przestrzeni ostatnich trzech lat

Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych EC Białystok S.A



Rysunek 6. Ilość wytworzonej energii cieplnej z OZE w EC Białystok S.A. na przestrzeni ostatnich 3 lat

Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych EC Białystok S.A

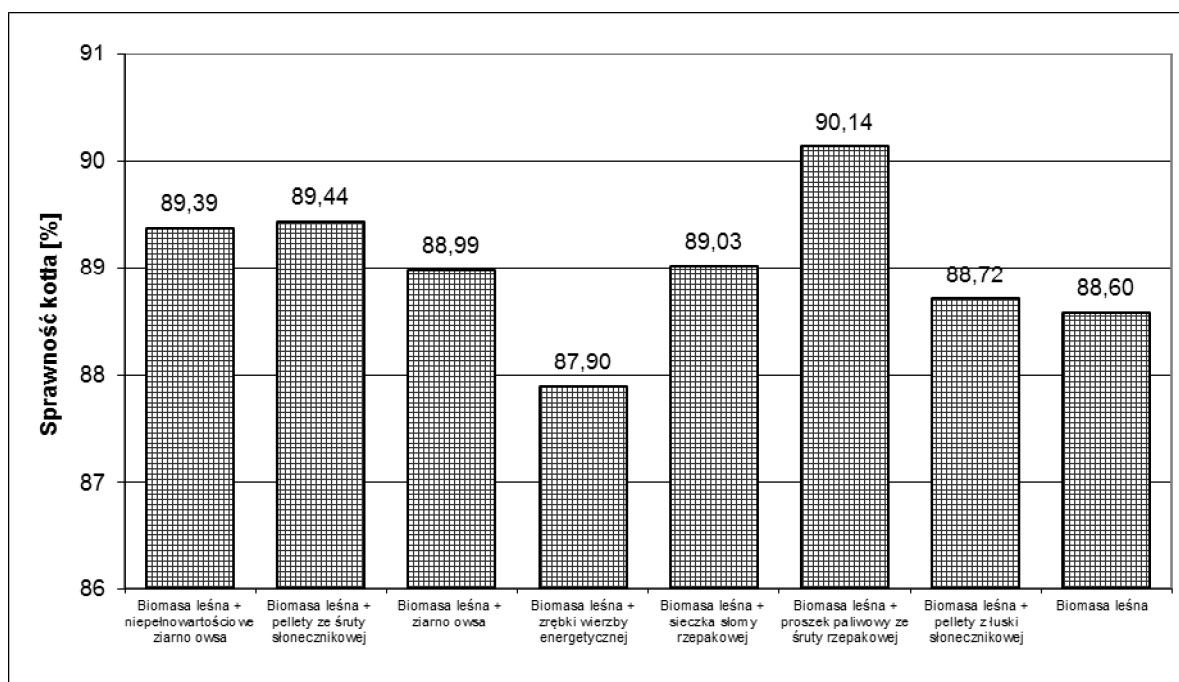
4.2. Wpływ spalanych mieszanek paliwowych na sprawność kotła

Obecnie obowiązujące ustawodawstwo nakłada obowiązek spalania oprócz biomasy leśnej określony udział biomasy agro. Wiąże się to jednak z pewnymi konsekwencjami natury technologicznej eksploatacji urządzeń. Biomasa agro różni się, bowiem właściwościami fizyko-chemicznymi w stosunku do biomasy leśnej.

W kotłach EC Białystok S.A. spalana jest mieszanka zrębków leśnych i innego rodzaju biomasy. Kocioł został zaprojektowany na spalanie biomasy o wilgotności mieszczącej się w granicach 31-52%. Jego sprawność projektowa wynosi 86,5 %. Zachowanie odpowiednich parametrów biomasy jest ważne z punktu widzenia prawidłowego działania kotła oraz efektywnego spalania biomasy. Przeprowadzono badania sprawdzające sprawność kotła przy spalaniu różnych mieszanek paliwowych. Badane mieszanki to:

- biomasa leśna (75%) + niepełnowartościowe ziarno owsa (25%)
- biomasa leśna (75%) + pelety ze śruty słonecznikowej (25%)
- biomasa leśna (75%) + ziarno owsa (25%)
- biomasa leśna (75%) + zrębki wierzby energetycznej (25%)
- biomasa leśna (75%) + sieczka słomy rzepakowej (25%)
- biomasa leśna (75%) + proszek paliwowy ze śruty rzepakowej (25%)
- biomasa leśna (75%) + pelety z łuski słonecznikowej (25%)
- biomasa leśna (100%) – jako odniesienie

Charakterystyka sprawności kotła przy spalaniu poszczególnych mieszanek przedstawiono na Rysunku 7. Najwyższą sprawność kocioł uzyskał podczas spalania mieszaniny biomasy zawierającej 25% proszku paliwowego ze śruty rzepakowej. Wynosiła ona wówczas 90,1%. Najniższą sprawność, równą 87,9% odnotowano przy spalaniu mieszaniny biomasy leśnej oraz zrębków wierzby energetycznej. Za pomiar bazowy uznano spalanie 100% biomasy leśnej i przy nim kocioł uzyskał sprawność 88,6%. Pozostałe pomiary różniły się od niego o 0,1 do 0,8 punktu procentowego [25].



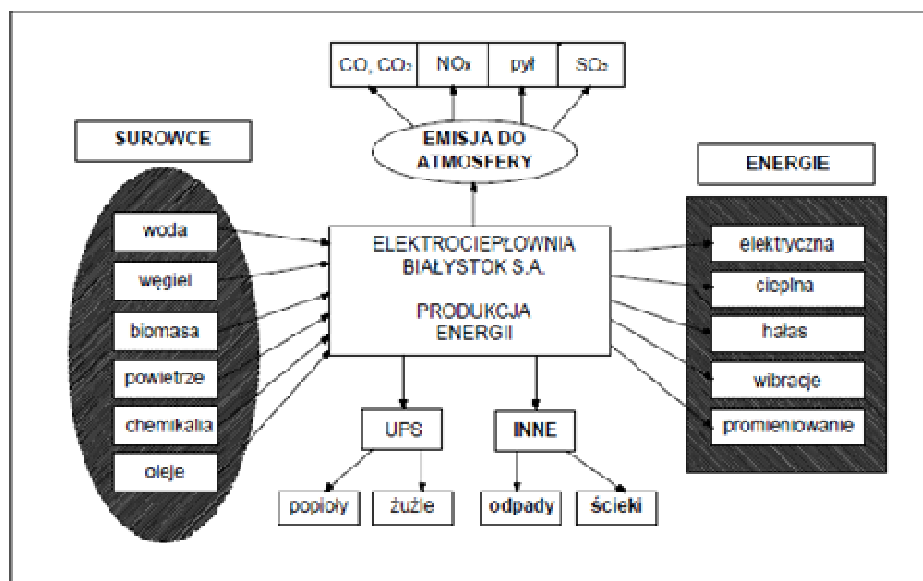
Rysunek 7. Sprawność kotła BFB w zależności od spalanej mieszanki biomasy

Źródło: [25]

Skład mieszanek paliwowych ma nie tylko wpływ na sprawność kotła w produkcji energii, ale również na zachowanie jego bezawaryjności. Należy zwrócić szczególną uwagę na wysoką zawartość metali alkalicznych fosforu i potasu oraz wysoką zawartość chloru w biomase typu agro. Wysoka zawartość metali alkalicznych takich jak potas i fosfor zmniejszają temperaturę topnienia popiołu i zwiększa jego lepkość. Powoduje to tworzenie się osadów na powierzchni ogrzewalnej kotła. Powstają też aglomeraty w złożu, co skutkuje to wyłączeniem awaryjnym kotła [19]. Biomasa leśna zawiera znacznie mniej tych metali. Najwięcej znajduje się w peliecie ze słomy i z łuski słonecznika. Wysoka zawartość chloru powoduje znaczne nasilenie korozji chlorowej przegrzewaczy pary, a to w konsekwencji prowadzi do uszkodzenia kotła. W latach 2009 i 2010 Elektrociepłownia wspólnie z dostawcą kotła firmą Metso Power Oy przeprowadziła badania spalania biomasy agro w kotle K5. Przeprowadzony eksperyment pokazał, iż aby nie występowała aglomeracja w złożu fluidalnym spowodowana obniżeniem temperatury mięknięcia popiołu należy obniżyć temperaturę spalania do 750°C. Jednakże przy tej temperaturze spalania następowało szlakowanie powierzchni ogrzewalnych kotła. Firma Metso zaleca stosowanie szczególnej metody oczyszczania powierzchni ogrzewalnych za pomocą armatek wodnych bez przerywania pracy kotła [23].

4.3. Zagadnienia ekologiczne związane z pozyskiwaniem energii z biomasy w EC Białystok S.A.

Elektrociepłownia Białystok S.A. jak każdy duży zakład energetyczny w sposób znaczący oddziałuje na środowisko naturalne. W sposób graficzny wpływ firmy na środowisko przedstawia Rysunek 8.



Rysunek 8. Wpływ EC Białystok S.A. na środowisko

Źródło: [27]

Produkując w sposób skojarzony energię ciepłą i elektryczną w znaczący sposób dochodzi do ograniczenia zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery w stosunku do produkcji oddzielnej prądu i ciepła poprzez zwiększenie efektywności wykorzystywania energii chemicznej paliw. Jednakże nie da się uniknąć emisji do środowiska ubocznych produktów spalania takich jak popioły i żużle, ścieków i innych odpadów. Przy okazji dochodzi do zanieczyszczenia hałasem, promieniowaniem oraz wibracjami.

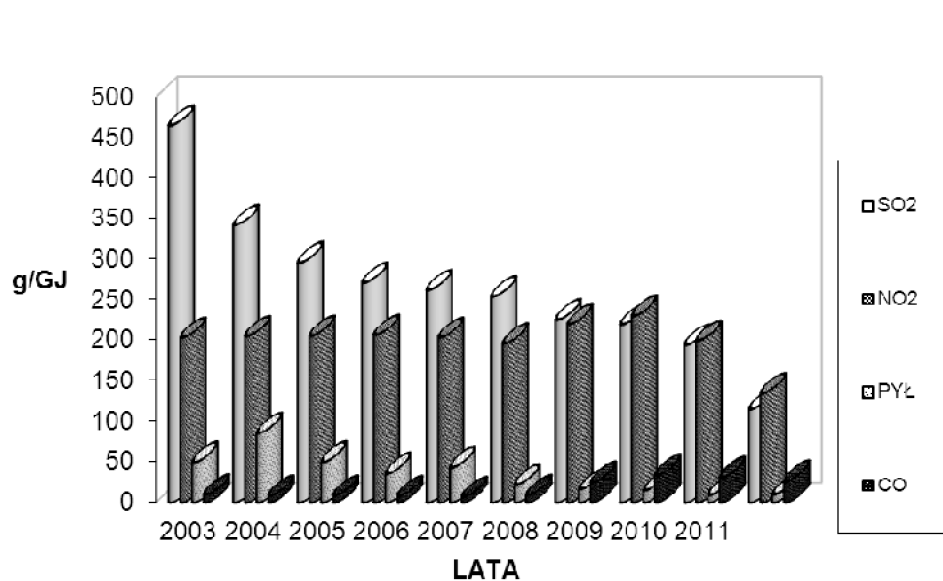
Jednym z ubocznych efektów spalania paliw jest także emisja zanieczyszczeń pyłowo-gazowych do atmosfery. EC Białystok S.A. przykładą bardzo dużą wagę do ograniczenia szkodliwości tej emisji. Prowadzony jest ciągły monitoring wielkości emisji pyłów i gazów, dzięki zamontowanym na dwóch kominach układom pomiarowym, współpracującym z komputerową aplikacją ASIX oraz okresowe pomiary wykonywane przez laboratoria zewnętrzne. Nadzór dotyczy zawartości CO, CO₂, SO₂, NO_x, O₂, pyłu, temperatury i ilości spalin. Wykonywane są raporty i zestawienia danych, także archiwizacja oraz naliczanie opłat lub ewentualnych kar za emisję [27].

Źródłem emisji są: kocioł wodny WP-70, kotły parowe: 2 x OFB-105 i 2 x OP-230. Miejscem emisji są: żelbetowy komin E2 jednoprzewodowy, do którego podłączony jest węglowy kocioł OP - 230 (K7) oraz żelbetowy komin E3, w którym znajdują się trzy przewody stalowe. Do komina tego podłączone są kotły K5 i K6 (biomasowe) oraz węglowy kocioł OP - 230 (K8). Oba mają wysokość 120 m.

Kotły wyposażone są w urządzenia ograniczające szkodliwy wpływ spalania paliw na atmosferę. Są to:

- elektrofiltry, czyli urządzenia odpylające o wysokiej skuteczności redukcji pyłu (ok. 98% dla kotła wodnego i powyżej 99% dla kotłów parowych),
- palniki niskoemisyjne rozpałkowe i pyłowe (na kotłach parowych), obniżające emisję tlenków azotu od 30% do 40%,
- paleniska fluidalne obniżające emisję tlenków azotu [27].

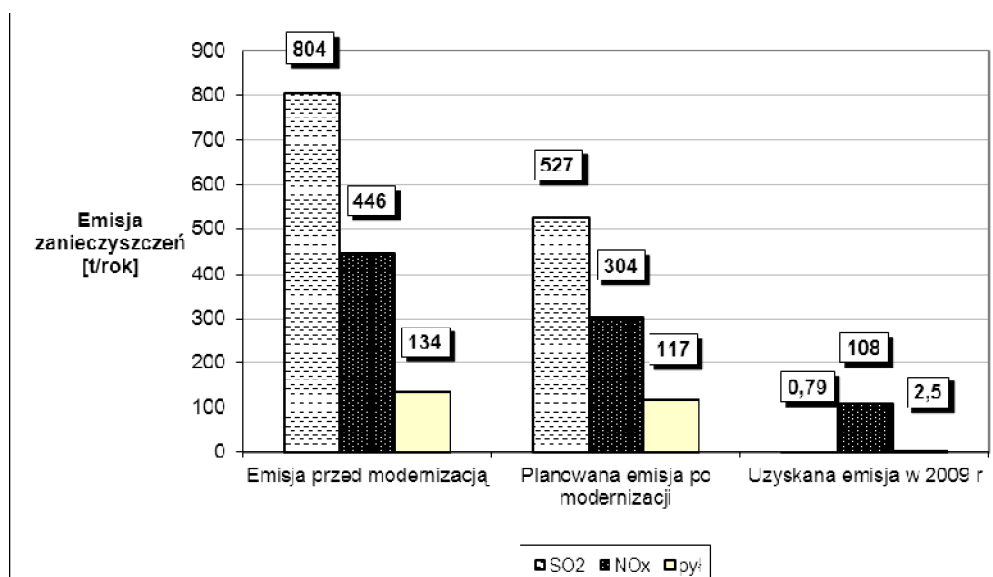
Skutkiem działań modernizacyjnych, uzupełniających elektrociepłownię w urządzenia ograniczające szkodliwy wpływ spalania paliw na atmosferę w przeciągu ostatniego dziesięciolecia obserwuje się zmniejszanie się emisji zanieczyszczeń (Rysunek 9.).



Rysunek 9. Emisja zanieczyszczeń na jednostkę produkcji z EC Białystok S.A. na przestrzeni ostatniego dziesięciolecia

Źródło: [27]

W roku 2008 EC Białystok zmodernizowała pierwszy kocioł węglowy K5 na kocioł fluidalny biomasowy. Już w rok po ukończeniu inwestycji okazało się, że zakończyła się ona sukcesem. Rysunek 10. przedstawia wielkość emisji zanieczyszczeń do atmosfery z kotła K5 przed i rok po modernizacji.



Rysunek 10. Emisja zanieczyszczeń z kotła K5

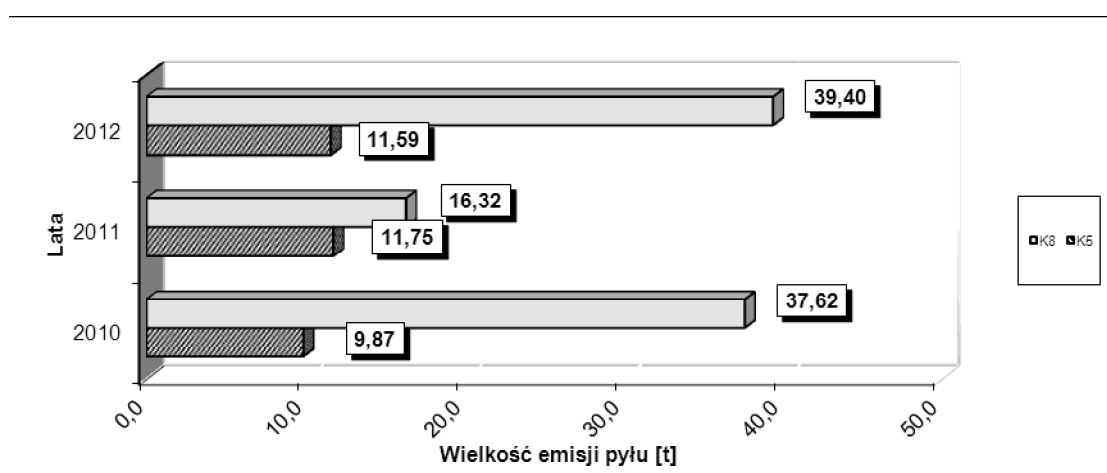
Źródło: [25]

Podczas planowania modernizacji oczekiwano, że emisja dwutlenku siarki zmniejszy się o około 35%, tlenków azotu o ok. 32%, natomiast pyłu o ok. 13%. Efekty przerosły oczekiwania i otrzymano zmniejszenie emisji dwutlenku siarki o ok. 99%, tlenków azotu o ok. 76%, a pyłu o ok. 98%. Emisja CO₂ przed modernizacją z kotła K5 wynosiła prawie 236 tys. ton rocznie. Po modernizacji zakłada się zgodnie z panującym przekonaniem, że jego emisja w ogólnym bilansie wynosi 0. W związku z tym podjęto decyzję o modernizacji drugiego kotła węglowego K6 na biomasowy, który funkcjonuje już od ponad roku.

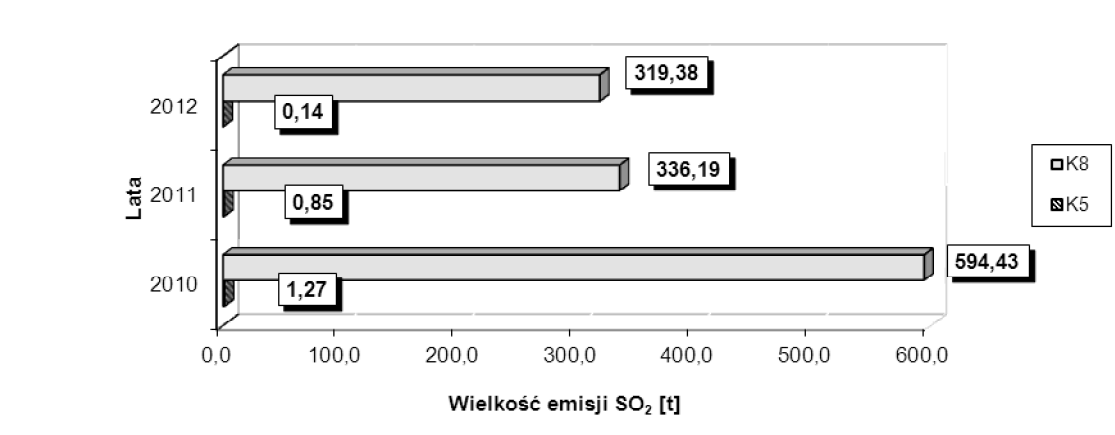
Obecnie dopuszczalną wielkość emisji EC Białystok S.A. określa aktualna decyzja Urzędu Marszałkowskiego Województwa Podlaskiego. W roku 2010 Parlament Europejski przyjął nową Dyrektywę w sprawie emisji przemysłowych (IED). Wprowadziła ona szereg bardzo istotnych zmian do dotychczasowej regulacji dotyczącej zintegrowanej ochrony środowiska, a wśród najistotniejszych zmian tej regulacji wskazuje się znaczne zaostrożenie standardów emisji dwutlenku siarki, tlenków azotu i pyłów z obiektów energetycznego spalania opisane w Załączniku V. Wszystkie instalacje energetycznego spalania, które już posiadają pozwolenia zintegrowane i nie będą objęte żadnymi mechanizmami derogacyjnymi będą musiały spełniać co najmniej standardy określone w Załączniku V od 1 stycznia 2016 r. Ze względu na wagę sektora energetycznego w gospodarce państw członkowskich UE udało się dla niego wynegocjować pewne mechanizmy derogacyjne, pozwalające rozłożyć w czasie wymagane zmiany. Jednym z nich jest Krajowy Plan Przejściowy (Transitional National Plan). Kraje członkowskie mogą wprowadzić mechanizm stopniowej redukcji emisji w latach

2016 – 2020, tak aby po 1 stycznia 2020 wszystkie instalacje spełniały co najmniej wymogi określone w Załączniku V Dyrektywy [28].

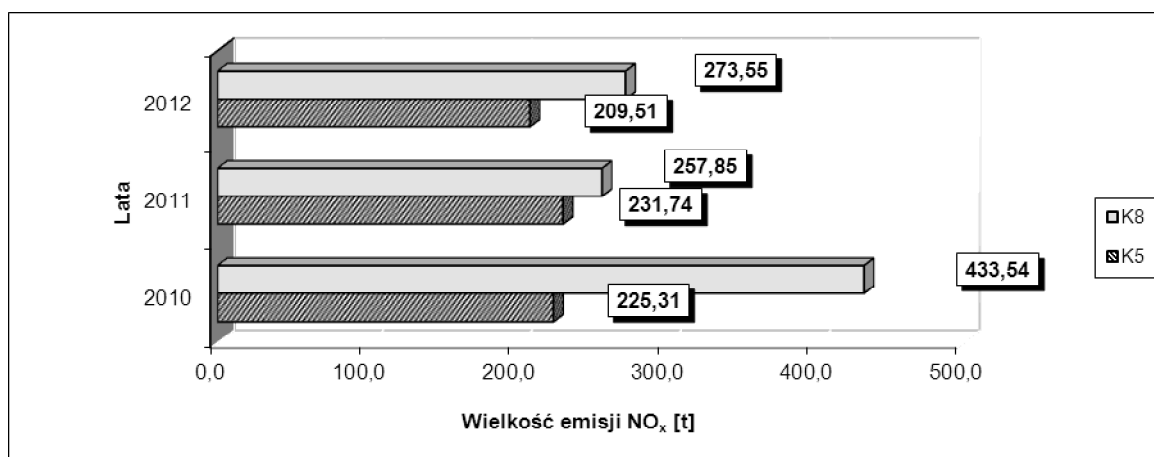
Emisję podstawowych zanieczyszczeń, pochodzących ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych K5 i K6 oraz ze spalania węgla w kotle węglowym K8, porównano na przestrzeni lat 2010 - 2012 (Rysunki 11-15). Wielkość emisji pyłu, SO_2 oraz NO_x była wyższa w przypadku instalacji węglowej. Należy tu podkreślić jak niską emisją dwutlenku siarki charakteryzuje się instalacja biomasowa. Ma ona jednak wyższą emisję CO oraz CO_2 . Przy czym emisję CO_2 traktuje się jako zerową, ze względu na zamknięty obieg dwutlenku węgla w przyrodzie w przypadku biomasy.



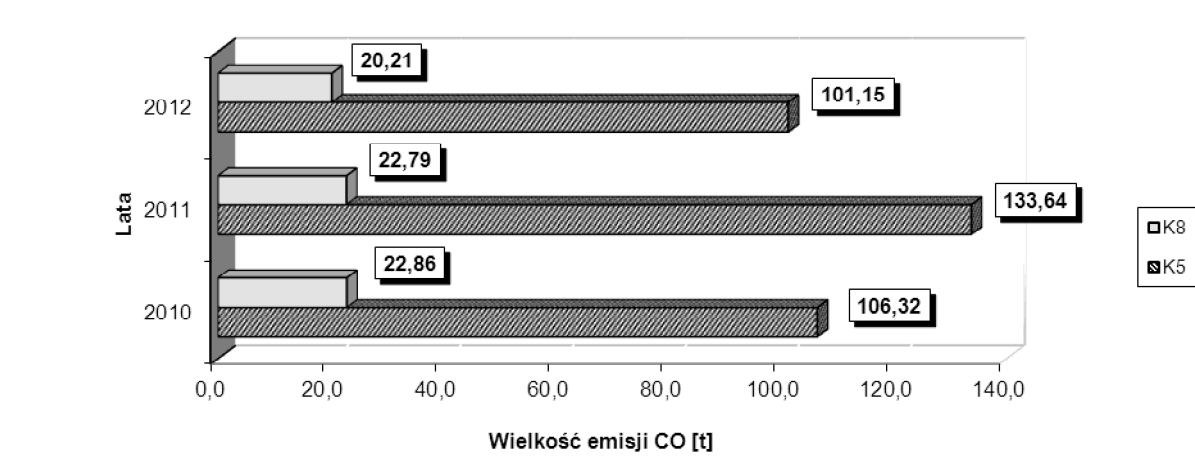
Rysunek 11. Wielkość emisji pyłu z EC Białystok S.A z kotłów K5 i K8 na przestrzeni ostatnich trzech lat Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z EC Białystok S.A.



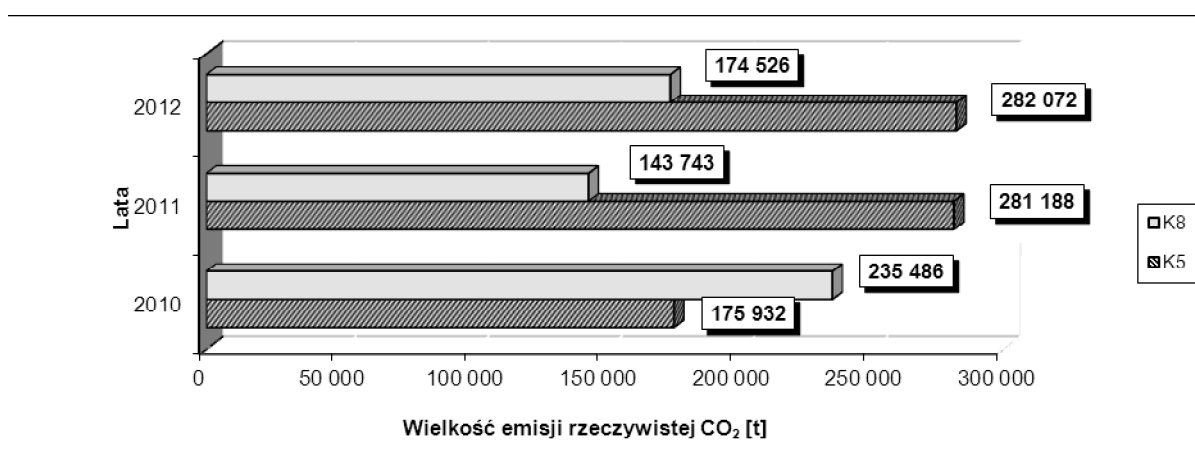
Rysunek 12. Wielkość emisji SO_2 z EC Białystok S.A z kotłów K5 i K8 na przestrzeni ostatnich trzech lat Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z EC Białystok S.A.



Rysunek 13. Wielkość emisji NO_x z EC Białystok S.A. z kotłów K5 i K8 na przestrzeni ostatnich trzech lat
 Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z EC Białystok S.A.



Rysunek 14. Wielkość emisji CO z EC Białystok S.A. z kotłów K5 i K8 na przestrzeni ostatnich trzech lat
 Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z EC Białystok S.A.



Rysunek 15. Wielkość emisji CO₂ z EC Białystok S.A. z kotłów K5 i K8 na przestrzeni ostatnich trzech lat
 Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z EC Białystok S.A.

Kolejnym aspektem oprócz emisji zanieczyszczeń do atmosfery, wyróżniającym rodzaj spalnego paliwa jest produkcja odpadów. Wytwarzanie odpadów w Elektrociepłowni Białystok S.A. reguluje aktualne pozwolenie zintegrowane wydane przez Urząd Marszałkowski Województwa Podlaskiego. Największą ilościowo i najbardziej istotną grupą odpadów są odpady paleniskowe. Gospodarkę tymi odpadami prowadzą firmy zewnętrzne na bazie podpisanej umowy oraz na dysponujących przez te firmy wymaganych zezwoleniach. Obecnie odpady paleniskowe są w 100% przekazywane odbiorcom do wykorzystania. Obecnie warunki odzysku odpadów paleniskowych z biomasy określane są jak dla popiołu lotnego z torfu i drewna niepodanego obróbce chemicznej (kod 10 01 03) oraz jak dla odpadów dennych ze złożów fluidalnych powstałych przy spalaniu węgla (kod 10 01 24)

Emisja odpadów z kotła K5 przed modernizacją wynosiła około 15 ton rocznie. Modernizacja zakładała zmniejszenie ilości odpadów o około 56%. Po roku od czasu konwersji kotła ilość odpadów była mniejsza o ok. 64%.

Jako że podczas spalania biomasy powstaje uboczny produkt spalania – popiół, a jego właściwości szczególnie w kontekście wykorzystania rolniczego są nie do końca poznane, istotnym problemem jest jego zagospodarowanie. Jak podano w artykule [4] Baskijski Instytut Badań Rolniczych i Rozwoju Neiker-Tecnalia bada UPSy (uboczne produkty spalania) wytwarzane przez spalanie biomasy drzewnej, które mogłyby posłużyć jako nawóz dla jednej z plantacji sosny. Popiół, który dotychczas zbadano nie pokazuje żadnych związków toksycznych oraz charakteryzuje się małą zawartością metali ciężkich. Pierwsze testy pokazują, iż mogłyby one poprawić właściwości fizyczne gleb takie jak porowatość i przepuszczalność dla wody. Również według postawy dr inż. Krzysztofa Sadowskiego, prezentowanej na konferencji IBL w 2012 roku, istnieją przesłanki o znacznych korzyściach wynikających z pozyskania składników nawozowych z produktów odpadowych pochodzących ze spalania biomasy. Twierdzi on także, że błędem środowiskowym jest kierowanie popiołów na składowiska odpadów w sytuacji, gdy cenne składniki mogą być wykorzystane do nawożenia roślin i poprawy właściwości glebowych. Przeszkodą dla takiego sposobu zagospodarowania popiołów są aktualne przepisy dotyczące procesu odzysku R10. Warunki odzysku zawarte w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 5 kwietnia 2011r. są bardzo rygorystyczne i stanowią konglomerat wymagań dla osadów ściekowych i dla nawozów wapniowych. W obu przypadkach rozpatrywane są stężenia ołowiu i kadmu [19].

5. Podsumowanie

W związku z wymaganiami UE, zakładającymi, że do 2020 roku udział energii odnawialnej w bilansie paliwowo-energetycznym w krajach członkowskich wynosić będzie 20%, a w Polsce 15%, w naszym kraju od kilku lat obserwuje się proces dostosowywania instalacji i infrastruktury elektrociepłowni do spalania biomasy. Przykładem jednej z nich jest omówiona w pracy Elektrociepłownia Białystok S.A., największa elektrociepłownia w północno – wschodniej części kraju.

Elektrociepłownia Białystok S.A. jako położona w regionie o szczególnych walorach przyrodniczych od lat prowadzi prace mające na celu zmniejszenie negatywnego wpływu na środowisko w zakresie emisji pyłów i szkodliwych gazów, emisji hałasu, odprowadzania ścieków i poboru wody oraz właściwego gospodarowania odpadami. Kotły wyposażone są w urządzenia ograniczające szkodliwy wpływ spalania paliw na atmosferę: elektrofiltry, palniki niskoemisyjne rozpałkowe i pyłowe, paleniska fluidalne obniżające emisję tlenków azotu [26]. Skutkiem działań modernizacyjnych, uzupełniających elektrociepłownię w urządzenia ograniczające szkodliwy wpływ spalania paliw na atmosferę w przeciągu ostatniego dziesięciolecia obserwuje się zmniejszanie się emisji zanieczyszczeń.

W 2008 roku, po ustaleniu możliwości pozyskania i dostaw biomasy oraz po analizie techniczno-ekonomicznej instalacji do produkcji energii elektrycznej w oparciu o odnawialne źródła energii, wybrano najkorzystniejszą technologię – konwersję kotła węglowego na kocioł przystosowany do spalania biomasy w złożu fluidalnym BFB. Modernizacja objęła dolną część komory paleniskowej, cyrkulację wody, podawanie paliwa, system usuwania popiołu, dodano palnik rozpałkowy, wentylator powietrza fluidyzacyjnego i kanały doprowadzające powietrze do złoża oraz zmodyfikowano system powietrza nadmiarowego. Utworzono nowy system magazynowania i gospodarowania biomasą. Łączny koszt projektu obejmującego modernizację kotła węglowego K5 wraz z całą infrastrukturą w EC Białystok wyniosła 88,4 mln złotych. Szacuje się, że koszt przygotowania biomasy i powiększenia komory paleniskowej (co było niezbędne z powodu niższej wartości opałowej biomasy w porównaniu z węglem i konieczności stosowania większych jej objętości) byłby równoważny z kosztami budowy instalacji do oczyszczania i odsiarczania spalin oraz redukcji tlenków azotu w elektrowniach węglowych [20].

W kilka lat po zakończeniu modernizacji kotła można określić efekty tej inwestycji oraz napotkane problemy w trakcie eksploatacji instalacji. Pierwszym faktem, na który zwraca się uwagę przy określeniu efektywności i celowości wprowadzenia biomasy jako

paliwa jest odpowiedź na pytanie czy przy założeniu niezmienności zapotrzebowania na energię użyteczną, dzięki wykorzystaniu paliwa alternatywnego zmniejszył się strumień masy spalane paliwa konwencjonalnego [28]. Po analizie danych, dotyczących ilości spalanych paliw i produkcji energii stwierdza się, że rokrocznie malał udział spalane węgiel, zaś rósł udział spalanej biomasy w EC Białystok S.A. w ostatnich latach. Zwiększający się udział biomasy jako paliwa przełożył się na zwiększenie udziału produkcji energii z OZE od 24,7% w 2010 roku do 40,9% w 2012 roku.

W związku z tym, że biomasę uważa się za paliwo „ekologicznie czyste” w porównaniu z paliwami konwencjonalnymi, oczekuje się, że tak wysoki wzrost udziału tego paliwa w produkcji energii powinien skutkować zmniejszeniem emisji szkodliwych zanieczyszczeń do atmosfery. I choć określenie rzeczywistego, dokładnego bilansu zanieczyszczeń emitowanych przy produkcji i spalaniu biomasy jest niemal niemożliwe ze względu na trudności w uwzględnieniu wszystkich warunków spalania (zmiennych dla każdego rodzaju biomasy) a także emisji związanej z eksploatacją maszyn rolniczych i transportu, dla określenia efektywności ekologicznej w uproszczeniu posłużono się danymi, pochodzącymi z urządzeń pomiarowych, zamontowanych na kominach elektrociepłowni. Podczas planowania modernizacji oczekiwano, że emisja dwutlenku siarki zmniejszy się o około 35%, tlenków azotu o ok. 32%, natomiast pyłu o ok. 13%. Efekt przerósł te oczekiwania i otrzymano zmniejszenie emisji dwutlenku siarki o ok. 99%, tlenków azotu o ok. 76%, a pyłu o ok. 98%. Emisja CO₂ przed modernizacją z kotła K5 wynosiła prawie 236 tys. ton rocznie. Zgodnie z panującym przekonaniem, zakłada się, że jego emisja w ogólnym bilansie wynosi 0. W związku z tym podjęto decyzję o modernizacji drugiego pyłowego kotła węglowego OP-140 K6 w kocioł biomasowy, w wyniku czego kocioł ten uzyskał takie same parametry pracy, jakimi charakteryzuje zmodernizowany kocioł K5 wraz z budową nowego układu rozładunku, magazynowania i podawania biomasy do kotła. Funkcjonuje on już od ponad roku.

W pracy porównano emisję z kotła biomasowego i węglowego w świetle obecnych i przyszłych wymogów. Instalacja biomasowa charakteryzuje się zdecydowanie niższą emisją SO₂, pyłu oraz tlenków azotu w porównaniu z instalacją węglową. Rzadziej lub wcale nie dochodzi do przekroczenia wartości dopuszczalnych emisji. Z danych wynika, że jest lepiej przystosowana do spełnienia wymogów Dyrektywy IED. Instalację węglową natomiast cechuje niższy poziom emisji tlenku węgla, jednak aby dostosować ją do wymogów Dyrektywy IED potrzebna będzie inwestycja w instalację odsiarczania, odazotowania oraz redukcji pyłów. Emisja CO₂ jest wyższa z kotłów biomasowych, jednakże

zanieczyszczenie to traktuje się jako zerowe. Przy spalaniu biomasy występuje także znaczne zmniejszenie ilości powstającego popiołu.

W pierwszych latach eksploatacji instalacji biomasowej wyszły na jaw swego rodzaju konsekwencje natury technologicznej przy spalaniu biomasy. Z badań przeprowadzonych przez firmę Metso wynikało, że zachowanie odpowiednich parametrów biomasy jest ważne z punktu widzenia prawidłowego działania kotła oraz efektywnego spalania biomasy. Sprawność kotła biomasowego w EC Białystok osiąga najwyższy wynik przy spalaniu mieszanki biomasy leśnej i proszku paliwowego ze śruty rzepakowej w proporcji 3:1. Skład mieszanek paliwowych ma również wpływ na zachowanie bezawaryjności kotła. Obecnie obowiązujące ustawodawstwo nakłada obowiązek spalania oprócz biomasy leśnej określony udział biomasy agro. Wysoka zawartość metali alkalicznych (szczególnie w peliecie ze słomy i z łusek słonecznika) takich jak potas i fosfor zmniejszają temperaturę topnienia popiołu i zwiększają jego lepkość, co powoduje tworzenie się osadów na powierzchni ogrzewalnej kotła. Powstają też aglomeraty w złożu, co skutkuje to wyłączeniem awaryjnym kotła. Wysoka zawartość chloru natomiast powoduje znaczne nasilenie korozji chlorowej przegrzewaczy pary, a to w konsekwencji prowadzi do uszkodzenia kotła.

Na zakończenie należy wspomnieć o strukturze przychodów z działalności podstawowej EC Białystok S.A. Dane dotyczące roku 2011 wskazują, że z zielonych certyfikatów i handlu nadwyżką CO₂ pochodzi 21,5% przychodu łącznie wynoszącego 296 mln złotych. Koncentracja na generacji energii zielonej umożliwiło osiągnięcie poziomu rentowności EBITDA rzędu 34% w 2010 roku oraz zanotowano wzrost EBITDA w porównaniu z rokiem 2007 o około 60% [19].

Podsumowując na podstawie zgromadzonych i opracowanych danych można stwierdzić, że wprowadzenie biomasy w zastępstwie części węgla kamiennego w EC Białystok S.A. przynosi pozytywne efekty. Firma zbliża się standardami do wymogów europejskich, przyczyniając się do ochrony środowiska. Jednakże nie można zapomnieć o tym, że stosowanie biomasy jako paliwa jest najbardziej efektywne i korzystne dla środowiska, jeśli odbywa się w małych zespołach kogeneracyjnych postawionych w pobliżu miejsc powstawania biomasy. Miejscowe jej zagospodarowanie wymagałoby jednak odejścia od tradycyjnego myślenia o energetyce i postawienia na energetykę rozproszoną.

6. Wnioski

- 1) Działania EC Białystok S.A. polegające na zmniejszeniu emisji zanieczyszczeń do atmosfery przynoszą pozytywne efekty na przestrzeni ostatniego dekad.
- 2) Modernizacja kotłów węglowych na kotły dedykowane do spalania biomasy przyczynia się każdego roku do wzrostu udziału energii produkowanej z OZE.
- 3) Instalacja do spalania biomasy pozwoliła zredukować udział węgla kamiennego w produkcji energii niemal dwukrotnie na przestrzeni ostatnich lat.
- 4) Instalacja biomasowa charakteryzuje się niższymi współczynnikami emisji SO₂, pyłu i tlenków azotu w porównaniu z instalacją węglową oraz jest lepiej przystosowana do spełnienia wymogów Dyrektywy IED.
- 5) Skład mieszanek paliwowych i różnorodność parametrów biomasy ma wpływ na sprawność i awaryjność eksploatowanych urządzeń w EC Białystok S.A.
- 6) Podkreśleniu powinno ulec jednak stwierdzenie, że najkorzystniejszym dla środowiska aspektem związanym ze spalaniem biomasy jest stopniowe przechodzenie na energetykę rozproszoną, gdzie biomasa spalana byłaby u źródeł powstawania.

Literatura:

1. Bućko J. [i in.]: *Biotechnologia i wykorzystanie dendromasy*, Wyd. SGGW, Warszawa, 2012,
2. Strona internetowa: <http://gramwzielone.pl/bioenergia/3704/ustawa-o-oze-wspolspalac-czy-nie> (dostęp: luty 2013),
3. Wiśniewski G., Michałowska-Knap K., Arcipowska A.: *O nie zrównoważonym wykorzystaniu odnawialnych zasobów energii w Polsce i patologii w systemie wsparcia OZE Propozycje zmian podejścia do promocji OZE i kierunków wykorzystania zasobów biomasy*, Instytut Energetyki Odnawialnej, Warszawa, 2012, (www.ieo.pl, dostęp: luty 2013),
4. www.biomasa.org,
5. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE,
6. Igliński B.: *Technologie bioenergetyczne: monografia*, Wyd. Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń, 2009,

7. Kotowicz J., Bartela Ł.: *Energetyczne wykorzystanie biomasy drzewnej – przegląd technologii*, Rynek Energii, nr 6, 2007,
8. Pawlik M., Stelczyk F.: *Elektrownie*. Wyd. WNT, Warszawa, 2009,
9. Drzybiecka N.: *Ekologiczne spalanie z użyciem biomasy*. W przyrodzie nic nie ginie, Nafta & Gaz Biznes, nr 9, 2004, (<http://cire.pl>, dostęp: marzec 2013),
10. Bocian P., Golec T., Rakowski J. (red.): *Nowoczesne technologie pozyskiwania i energetycznego wykorzystywania biomasy*: monografia, Instytut Energetyki, Warszawa, 2010,
11. www.energetyka.wnp.pl,
12. www.bci.pl,
13. Gierasimczuk A., Lewandowski W., Jordan A.: *Możliwości wykorzystania biomasy do celów energetycznych*, Energetyka i ekologia, nr 9, 2009,
14. Dobrowolska E., Dzurenda L., Jabłoński M., Kłosińska T.: *Wykorzystanie energetyczne dendromasy*, Wyd. SGGW, Warszawa, 2010,
15. Ściążko M., Zuwała J., Pronobis M., (red.): *Zalety i wady współspalania biomasy w kotłach energetycznych na tle doświadczeń eksploatacyjnych pierwszego roku współspalania biomasy na skalę przemysłową*, Energetyka i Ekologia, nr 3, 2006,
16. Pająk L.: *Wybrane zagadnienia dotyczące pozyskania ciepła z pierwotnych nośników biomasy*. Ciepłownictwo, Ogrzewnictwo, Wentylacja, nr 3, 2007,
17. Główny Urząd Statystyczny: *Zużycie paliw i nośników energii w 2011 roku*, Warszawa, 2012,
18. www.ec.bialystok.pl,
19. Sadowski K.: *Problematyka użytkowania biomasy leśnej na przykładzie rozwiązań w Elektrociepłowni Białystok S.A.*, Materiały z Konferencji IBL, Sękocin Stary, 2012,
20. Jaroszewicz J., Juszczuk T.: *Ekologiczny i ekonomiczny aspekt produkcji energii ze źródła odnawialnego na przykładzie Elektrociepłowni Białystok*, [w:] Bocian P. (red.): *Nowoczesne technologie pozyskiwania i energetycznego wykorzystywania biomasy*: monografia, Instytut Energetyki, Warszawa, 2010,
21. Schroeder A., Łach J., Poskrobko S.: *Charakterystyka techniczna i struktura układu przepływowo-ciepłnego Elektrociepłowni Białystok S.A.*, [w:] *Energia w nauce i technice: VI konferencja naukowo-praktyczna*, Wydaw. Politechniki Białostockiej, Białystok, 2007,
22. Pieńkowski C.: *Konwersja kotła parowego na kocioł fluidalny zasilany biomasą*, Ciepłownictwo, Ogrzewnictwo, Wentylacja, nr 7 – 8, 2007,

23. Szerszeń R.: *Konwersje kotłów opalanych biomasą na OZE*, Forum Technologii w Energetyce – Spalanie Biomasy, Bełchatów, 2011 (www.czystaenergia.pl, dostęp: luty 2013),
24. Sadowski K.: *Elektrociepłownia Białystok S.A.*, Materiały z III Konferencji Technicznej IGCP, Zegrze 2010 (www.igcp.org.pl, dostęp: luty 2013),
25. Wysoki A.: *Spalanie biomasy w Elektrociepłowni Białystok*, Materiały konferencyjne, Kielce, 2010 (www.igeos.pl, dostęp: luty 2013),
26. Postrzednik S.: *Analiza efektywności współspalania paliw – podstawowe parametry*, uwarunkowania procesu, Energetyka, nr 10, 2011,
27. Raport środowiskowy Elektrociepłownia Białystok 2013,
28. Jabłoński M.: *Przewidywane konsekwencje dla przedsiębiorców wynikające z Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych – EID* (www.ekoportal.gov.pl, dostęp: listopad 2013).

mgr inż. Katarzyna Rychlewska¹
prof. dr hab. inż. Krystyna Konieczny
mgr inż. Anna Kamińska
Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
44-100 Gliwice, ul. Konarskiego 18
¹katarzyna.rychlewska@polsl.pl

Obniżanie zawartości siarki w benzynie krakingowej metodą perwaporacji próżniowej

Słowa kluczowe: *odsiarczanie, perwaporacja próżniowa, benzyna krakingowa, membrany polimerowe*

Streszczenie: Zgodnie ze Światową Kartą Paliw [1] zawartość siarki w benzynie od 2009 nie może przekraczać 10 ppm. Produkty spalania związków siarkoorganicznych obecnych w paliwie stanowią tlenki siarki będące trującą konwerterów katalitycznych, które są częścią układu wydechowego pojazdów z silnikiem o zapłonie iskrowym. Zmniejszenie aktywności konwertera na skutek jego „zatrucia” SO_x skutkuje wzrostem emisji tlenków azotu NO_x , tlenku węgla oraz lotnych związków organicznych (LZO). Aktualnie zawartość siarki obniżana jest na drodze katalitycznego hydroodsiarczania (HDS). Proces ten wymaga stosowania wysokich temperatur oraz wysokiego ciśnienia wodoru. W przypadku frakcji do blendingu benzyn zaostrożenie parametrów procesowych HDS będzie nierozdzielnie związane z większymi stratami liczby oktanowej na skutek pogłębionego uwodorniania olefin. Niezbędne jest zatem opracowanie nowych technologii pozwalających na obniżenie zawartości siarki do wymaganego poziomu przy jednoczesnym minimalnym wpływie na liczbę oktanową paliwa. Jedną ze wzbudzających rosnące zainteresowanie technologii jest odsiarczanie realizowane na drodze perwaporacji próżniowej (PV). Technologia ta stosunkowo szybko została przeniesiona ze skali laboratoryjnej do skali pilotażowej za sprawą instalacji wybudowanej w 2003 roku na terenie rafinerii Bayway ConocoPhillips (Linden, N.Y., USA). W pracy omówiono skuteczność obniżania zawartości siarki techniką perwaporacji próżniowej z zastosowaniem różnych membran polimerowych. Przedstawiono wpływ stężenia organicznych związków siarki na selektywność oraz wydajność procesu.

1. Wstęp

Obecnie spora części energii rynkowej, zużywanej na całym świecie, pochodzi z ropy naftowej. Tworzone z niej frakcje paliwowe preferowane są w wielu sytuacjach, szczególnie w zastosowaniu do pojazdów mechanicznych. Benzyny komponowane są z frakcji benzynowych uzyskiwanych w trakcie atmosferycznej destylacji ropy naftowej, jak również z frakcji pochodzących z procesów rafineryjnych tj. fluidalny kraking katalityczny (FCC) czy też reforming.

Skład i parametry fizyko-chemiczne paliwa posiadają ogromny wpływ na wielkość i skład emisji substancji toksycznych. Wykorzystanie paliw motorowych, opartych na przeróbce ropy naftowej, stanowi główne źródło ditlenku siarki, która uczestniczy

w globalnym zanieczyszczeniu atmosfery. Problem spalania produktów naftowych w sektorze transportu, jest szczególnie istotny ze względu na ich udział w zanieczyszczeniu atmosfery miejskiej. To właśnie zawartość siarki w benzynie jest tym parametrem, któremu, w aspekcie emisji toksycznych składników ze spalin, poświęca się dziś najwięcej uwagi.

Toksyczność związków siarki, które wskutek spalania paliw motorowych dostają się do atmosfery, związane są przede wszystkim z powstawaniem kwaśnych opadów, które dalej przyczyniają się do zakwaszenia gleby oraz wody powierzchniowej, a także z tworzeniem się smogu fotochemicznego. Nie sposób nie wspomnieć o szkodliwym wpływie związków siarki w podwyższonym stężeniu na organizmy żywe. Negatywny wpływ związków siarki, dostających się podczas spalania paliw, widoczny jest również w postaci korozji metali i betonu, starzenia się papieru, czy też destrukcji tworzyw sztucznych [2,3,4].

Związki siarki stanowią również truciznę powodującą dezaktywację katalizatorów samochodowych, przyczyniając się tym samym do zwiększenia emisji lotnych związków organicznych oraz NO_x . Związki siarki powodują zmniejszenie efektywności działania i trwałość reaktora katalitycznego, który ponadto potrzebuje wtedy więcej czasu, aby osiągnąć nominalną temperaturę pracy [4].

Mając na względzie dobro środowiska naturalnego, zawartość siarki w benzynie jest normowana. Według Światowej Karty Paliw (World - Wide Fuel Charter) stanowiącej zbiór wymagań jakościowych dla paliw silnikowych, z podaniem ich miar i wag, opracowanych na podstawie badań uwzględniających wymagania współczesnych silników spalinowych i ochrony środowiska, w paliwie czwartej kategorii o najbardziej zaostrzonych wymaganiach jakościowych, szczególnie z zakresu emisji (benzyna bezsiarkowa) zawartość siarki może wynosić maksymalnie 10 mg/kg [1].

1.1. Formy występowania siarki w benzynie

Ropa naftowa jest mieszaniną wielu związków chemicznych. Zasadniczą masę ropy naftowej tworzą ciekłe i rozpuszczone w nich stałe węglowodory naftenowe, parafinowe oraz aromatyczne. W ropie naftowej bardzo często występują również gazowe parafiny $\text{C}_1\text{-C}_4$. Parafiny i nafteny, w stosunku do węglowodorów aromatycznych oraz mieszanych struktur naftenowo-aromatycznych, stanowią zdecydowanie większą zawartość ropy naftowej. Poza wspomnianymi węglowodorami, w skład ropy naftowej wchodzi również żywice i asfalteny, kwasy naftenowe, związki azotu, a także związki siarki. Około połowy związków siarki oraz

azotu, jakie zawarte są w ropie naftowej, tworzy substancje asfaltenowo-żywiczne [3].

1.2. Mechanizm procesu perwaporacji

Perwaporacja jest jednym z procesów membranowych, którego przebieg związany jest z przemianą fazową pierwszego rodzaju. W przypadku zastosowania procesu perwaporacji do separacji mieszanin ciekłych, wykorzystywana jest różnica w powinowactwie rozdzielanych składników względem materiału, z którego wykonana jest membrana. Siłą napędową procesu perwaporacji jest natomiast różnica potencjałów chemicznych separowanych składników. Nadawa, która dopływa do nieporowatej membrany polimerowej, rozdzielana jest na dwa strumienie - retentatu i permeatu. Permeat jest strumieniem wzbogaconym w preferencyjnie przenoszony przez membranę składnik. Ciśnienie po stronie permeatu jest obniżone, zatem odbierane składniki mają postać gazową. Retentat wzbogacony jest natomiast w składnik, który został zatrzymany przez przegrodę membranową [6,7,8,9,10].

Separacja składników w procesie perwaporacji oparta jest na modelu rozpuszczalnościowo-dyfuzyjnym. Zgodnie z tym modelem, transport w procesie perwaporacji opiera się na 3 zasadniczych etapach:

- sorpcji składników separowanej mieszaniny do warstwy aktywnej membrany,
- dyfuzji składników przez membranę,
- desorpcji składników do fazy gazowej [7,8,9].

Sorpcja do warstwy aktywnej membrany

W tym etapie następuje pęcznienie membrany, które jest wynikiem sorpcji przenoszonego preferencyjnie przez membranę składnika. Pęcznienie powoduje zmianę oddziaływań polimer-polimer, a tym samym ułatwia zajście kolejnego etapu transportu-dyfuzji. Zarówno stężenie i właściwości poszczególnych składników mieszaniny, jak i charakter samej membrany, są głównymi elementami, które determinują przebieg sorpcji [9,10,11].

Dyfuzja przez membranę

W tym etapie rozpuszczone składniki migrują wzdłuż membrany, zwiększając mobilność łańcuchów polimerowych, która powoduje powstawanie wolnych przestrzeni pozwalających na zajście dyfuzji. Szybkość tej fazy determinowana jest przede wszystkim przez wielkość oraz kształt penetranta. Dyfuzja przez membranę jest etapem, który w dużej mierze decyduje o szybkości przebiegu procesu perwaporacji [9,10,11].

Desorpcja do fazy gazowej

W wyniku niskiego ciśnienia, które panuje podczas procesu po stronie permeatu, desorpcja przenoszonego składnika mieszaniny zachodzi bardzo szybko. Szybkość desorpcji nie ma istotnego wpływu dla wielkość oporu podczas transportu masy, dlatego też jest ona najmniej znacząca w całym transporcie [9,10,11].

Istnieją 3 podstawowe parametry, na podstawie których dokonuje się oceny efektywności procesu perwaporacji, tj. strumień permeatu J_m , stopień usunięcia D_r , a także selektywność, którą wyraża się za pomocą współczynnika separacji α i współczynnika wzbogacenia β [7].

Współczynnik separacji α , zmierzając do nieskończoności, świadczy o lepszym powinowactwie membrany względem usuwanego składnika niż pozostałych komponentów separowanej mieszaniny. Współczynnik ten ma więc niezwykle istotne znaczenie z punktu widzenia fizyko-chemicznego. Współczynnik wzbogacenia β jest natomiast ważny dla określenia zdolności produkcyjnej, kosztów energetycznych bądź też wydajności danego modułu membranowego [6,9].

2. Membrany stosowane w procesie perwaporacyjnego odsiarczania benzyny

2.1. Kryteria doboru materiału membrany

Membrana jest kluczowym elementem każdego procesu membranowego. To, z jakiego materiału jest wykonana okazuje się więc być niezwykle ważne dla osiągnięcia pożądanej skuteczności procesu. Badania dotyczące wyboru najlepszych membran służących do odsiarczania paliw motorowych, obejmują wytypowanie nie tylko odpowiedniego materiału, ale również sposobu przygotowania i modyfikowania. Mając na uwadze, że paliwa motorowe są mieszkanką setki związków organicznych, jednym z ważniejszych zagadnień staje się dostateczna odporność membrany [10,11].

Przydatność membrany określana jest za pomocą pewnych kryteriów, wśród których znajdują się:

- pęcznienie membrany,
- parametr rozpuszczalności δ ,
- polarność.

2.1.1. Parametr rozpuszczalności

Parametr rozpuszczalności δ jest wskaźnikiem charakteryzującym interakcję między membraną, a separowanymi składnikami, których zdolność przenikania ściśle powiązana jest z właściwościami chemicznymi i fizycznymi. Polimer, z którego wykonana jest membrana powinien cechować się dużym powinowactwem do usuwanego związku. Parametry rozpuszczalności δ polimeru i składnika preferencyjnie transportowanego przez membraną, powinny być więc do siebie jak najbardziej zbliżone [12,13,15].

Teoria parametru rozpuszczalności Hansena, δ $((J/cm^3)^{1/2})$, jest najbardziej efektywną i wiarygodną metodą wstępnego doboru materiału membrany w procesie perwaporacji.

Parametr rozpuszczalności Hansena został zdefiniowany przez Hildebranda jako pierwiastek kwadratowy z iloczynu energii kohezji, $E_{coh}(J/mol)$, i objętości molowej, V (cm^3/mol):

$$\delta = \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Energia kohezji [12] łączy ze sobą trzy parametry:

- δ_h : składową odnoszącą się do interakcji poprzez wiązania wodorowe;
- δ_p : składową odnoszącą się oddziaływań polarnych;
- δ_d : składową odnoszącą się oddziaływań dyspersyjnych;

Zmiana energii wewnętrznej, ΔE (J/mol), dla oddziaływań pomiędzy rozpuszczalnikiem a polimerem definiowana jest jako [12,15]:

$$\Delta E = v_S v_P (\delta_S - \delta_P)^2 = v_S v_P |\Delta \delta|^2 \quad (2)$$

gdzie:

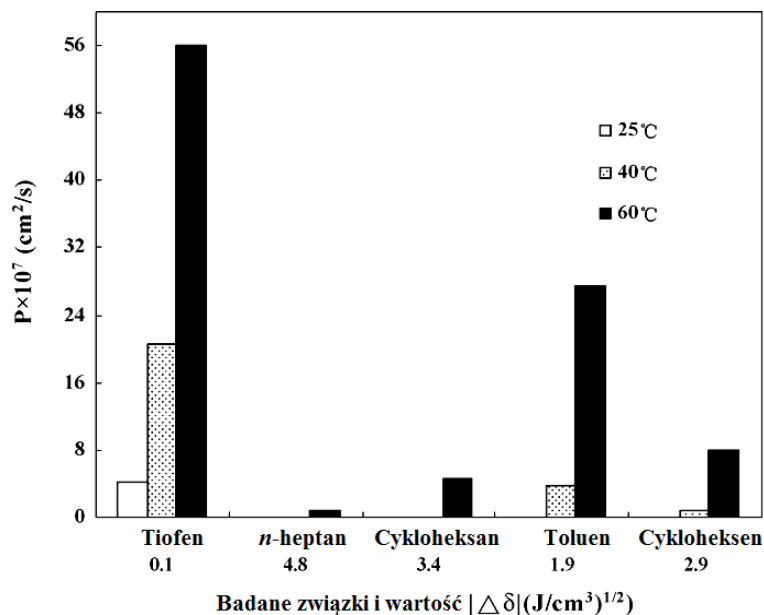
v – udział objętościowy;

S – rozpuszczalnik;

P – polimer.

Z równania (2) wynika, że im bardziej zbliżone są wartości parametrów rozpuszczalności Hansena rozpatrywanego polimeru i rozpuszczalnika (tzn. im niższe ΔE) tym większa jest rozpuszczalność danego węglowodoru w polimerze [12,13,15].

Lin i in. [14] badali rozpuszczalność i dyfuzję typowych komponentów benzyny przez membrany z warstwą aktywną z poli(glikolu etylenowego) (PEG). Zaobserwowali oni odwrotną zależność pomiędzy przenikalnością danego związku przez membranę i wartością bezwzględną różnicy $|\Delta\delta|$ między wartościami parametrów rozpuszczalności dla węglowodoru i polimeru – im mniejsza różnica $|\Delta\delta|$ tym wyższa wartość współczynnika przepuszczalności (Rys. 1).



Rysunek 1. Zależność pomiędzy współczynnikiem przepuszczalności a różnicą $|\Delta\delta|$; [14]

Wartości parametrów rozpuszczalności dla wybranych polimerów oraz składników benzyny przedstawia Tabeli 1. Na podstawie danych można stwierdzić, że parametry rozpuszczalności δ większości polimerów membranotwórczych, są bliższe wartościom δ organicznych związków siarki, niż węglowodorów, które zawarte są w benzynie [13,15].

Tabela 1. Parametry rozpuszczalności δ poszczególnych polimerów membrano twórczych i związków chemicznych, będących składnikami benzyny FCC [15]

Membrana	δ , (J/cm ³) ^{1/2}	Węglowodory	δ , (J/cm ³) ^{1/2}	Związki siarki	δ , (J/cm ³) ^{1/2}
PP	21,93	n-Pentan	14,4	tiofen	20,0
PEG	20,1	Izo-pentan	13,8	2-metylotiofen	19,6
PVC	26,49	n-Heksan	14,9	3-metylotiofen	19,5
PVP	20,56	n-Heptan	15,3	dimetylotiofen	19,3

PVB	23,12	<i>n</i> -Oktan	15,5	trimetylotiofen	19,2
PDMS	21,01	<i>izo</i> -oktan	14,2	dietylotiofen	19,2
PU	20,98	Cyklopentan	16,6	trietylotiofen	19,0
CA	25,06	Cykloheksan	16,7	tioeter	16,9
PS	18,5	Benzen	18,7	siarczek	16,9
PUU	20,98	Toluen	18,2	disulfid	17,4
PI	32,3	<i>m</i> -Ksylen	18,2	siarczek <i>n</i> -butylu	28,1
PVA	39,15	<i>p</i> -Ksylen	18,1	siarczek benzylu	21,1
EC	?	Propoylobenzen	17,7	siarczek C5	17,9

Źródło: Mortaheb H., Ghaemmaghami F., Mokhtarani B., *A review on removal of sulfur components from gasoline by pervaporation*, Chemical Engineering Research and Design 90 (2012), 409-432

2.1.2. Polarność

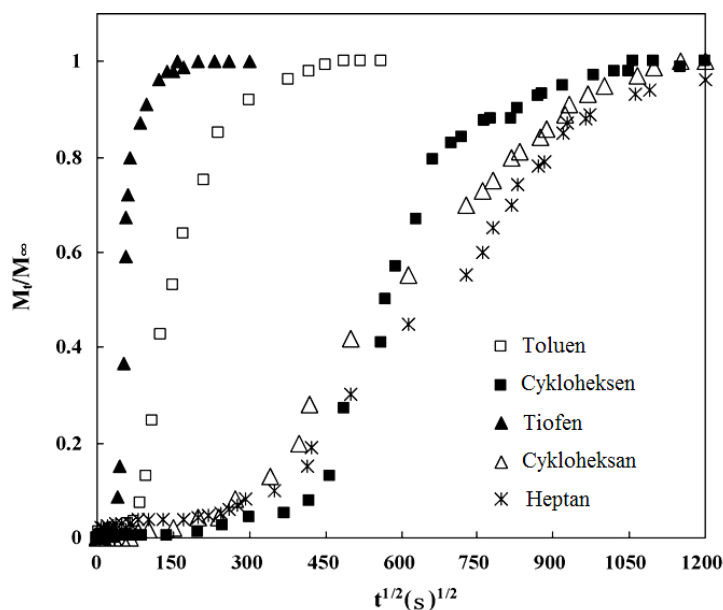
Kolejnym parametrem, który decyduje o przydatności polimeru membranotwórczego, jest polarność. W celu separacji określonego składnika mieszaniny zasilającej, jego polarność musi być zbliżona do polarności polimeru, z którego wykonana jest membrana. Dla przykładu polarność membrany PEG wynosi 40,6 (*kcal/mol*) podczas gdy polarność tiofenu i typowych węglowodorów zawartych w benzynie wynosi odpowiednio 35,4 (*kcal/mol*) i 30-34 (*kcal/mol*) [10,13,15].

2.1.3. Pęcznienie

Pęcznienie membrany jest zjawiskiem ściśle związanym z modelem dyfuzyjno-rozpuszczalnościowym, na którym bazuje transport składników w procesie perwaporacji. Wraz ze wzrostem pęcznienia membrany zmniejsza się różnica pomiędzy współczynnikami sorpcji i dyfuzji składników nadawy. Membrana, która może być brana pod uwagę do odsiarczania paliw motorowych w procesie perwaporacji, nie powinna więc zwiększać swojej masy na skutek absorpcji składników nadawy o więcej niż 3%. Pomiaru pęcznienia polimeru, z którego ma być wykonana membrana, dokonuje się poprzez moczenie go przez okres kilku dni w danej mieszaninie zasilającej [15,16,17,18,19].

2.1.4. Analiza krzywych sorpcji – współczynniki sorpcji, dyfuzji i przepuszczalności

Analiza współczynników sorpcji, dyfuzji i przepuszczalności dostarcza cennych informacji pozwalających na wstępny dobór materiału membrany. Studiując krzywe sorpcji typowych węglowodorów obecnych w benzynie można łatwo zauważyć, iż czas potrzebny na osiągnięcie stanu równowagi sorpcji jest różny dla poszczególnych związków (Rys. 2) [14].



Rysunek 2. Krzywe sorpcji typowych składników benzyny w membranie PEG w temperaturze 25°C [14]

Analiza procesu sorpcji składników benzyny w membranie odbywa się na drodze dokładnego wyznaczania krzywych sorpcji w oparciu o uzyskane na podstawie danych z testów zanurzeniowych zależności M_t/M_∞ vs $t^{1/2}$ [14]. Testy zanurzeniowe wykonuje się w celu uzyskania wartości M_t (g) oraz M_∞ (g), które odnoszą się zmiany masy membrany na skutek sorpcji [14]. Wysuszony kawałek membrany o określonej powierzchni waży się, a następnie umieszcza w szczelnie zamkniętym naczyniu. Membrana co określony interwał czasu jest wyjmowana i ważona. Czynności te powtarzane są aż do ustalenia się stanu równowagi. Zmiana masy membrany na skutek sorpcji obliczana jest w oparciu o równanie (3):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{m_t - m_0}{m_\infty - m_0} \quad (3)$$

gdzie:

m_t – masa membrany po czasie t , g;

m_0 – początkowa masa membrany, g;

m_∞ – masa membrany w stanie równowagi, g.

W oparciu o uzyskane dane wyznaczyć można współczynniki sorpcji, dyfuzji oraz przepuszczalności.

Współczynnik sorpcji, S (g/g; mol%) (4) zwany także stopniem spęcznienia membrany, stanowi miarę przyrostu masy membrany na skutek sorpcji badanych komponentów benzyny. Jest on definiowany jako liczba gram lub moli rozpuszczalnika sorbowanego przez próbkę membrany polimerowej o masie 100 g [14]:

$$S = \frac{m_\infty - m_0}{m_0} (4)$$

gdzie:

m_0 – początkowa masa membrany, g;

m_∞ – masa membrany w stanie równowagi, g.

Współczynnik dyfuzji, D (cm²/s), składników benzyny w membranie może być wyznaczony w oparciu o kąt nachylenia początkowego liniowego fragmentu krzywej sorpcji [20] w oparciu o równania (5) i (6):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \left(\frac{Dt}{\pi L^2} \right)^{1/2} \quad (5)$$

$$D = \pi \left(\frac{L\theta}{4} \right)^2 \quad (6)$$

gdzie:

t – czas, s;

L – grubość membrany, cm;

θ – kąt nachylenia początkowego fragmentu krzywej sorpcji.

Współczynnik przepuszczalności, P (cm²/s mol%), definiowany jest jako [14, 12]:

$$P = S \times D \quad (7)$$

gdzie:

S – współczynnik sorpcji, g/g; mol%

D – współczynnik dyfuzji, cm²/s.

Tabela 2. Wartości współczynników dyfuzji (D), sorpcji (S) oraz przepuszczalności (P) typowych składników benzyny w membranach PEG oraz HEC

Składnik benzyny	Temperatura, °C	$P \cdot 10^7, \text{cm}^2/\text{s}$		$S \cdot 10^2, \text{mol}\%$		$D \cdot 10^2, \text{mol}\%$	
		PEG	HEC	PEG	HEC	PEG	HEC
Tiofen	25	8,06	0,17	0,62	82,96	4,98	14,41
	40	33,2	-	0,74	-	24,48	-
	60	40,3	-	1,65	-	66,61	-
<i>n</i> -heptan	25	0,013	0,00023	0,013	12,075	0,00017	0,0028
	40	0,043	-	0,078	-	0,0034	-
	60	4,27	-	0,19	-	0,81	-
Cykloheksan	25	0,015	0,00095	0,019	16,279	0,00029	0,0155
	40	0,062	-	0,25	-	0,016	-
	60	5,47	-	0,99	-	5,39	-
Toluen	25	0,19	0,02	0,38	36,792	0,072	0,808
	40	8,84	-	0,46	-	4,03	-
	60	24,5	-	1,22	-	29,79	-
Cykloheksen	25	0,079	0,024	0,62	24,10	0,049	0,578
	40	1,61	-	0,66	-	1,06	-
	60	7,97	-	1,21	-	9,59	-

Źródło: Lin L., Kong Y., Zhang Y., *Sorption and transport behavior of gasoline components in polyethylene glycol membranes*, Journal of Membrane Science 325 (2008), 438–445; Qu H., Kong Y., Lv H., Zhang Y., Yang J., Shi D., *Effect of crosslinking on sorption, diffusion and pervaporation of gasoline components in hydroxyethyl cellulose membranes*, Chemical Engineering Journal 157 (2010), 60–66.

Zależność temperaturowa współczynników dyfuzji (D), sorpcji (S) oraz przepuszczalności (P) może być wyrażona zmodyfikowanym równaniem Arrheniusa [21].

W Tabeli 2 zebrano wartości współczynników dyfuzji (D), sorpcji (S) oraz przepuszczalności (P) typowych składników benzyny w membranach wykonanych z poli(glikolu etylenowego) (PEG) [14] oraz hydroksyetylocelulozy (HEC) [19]. Widać wyraźnie, że tiofen, który charakteryzuje się najwyższym współczynnikiem sorpcji i dyfuzji spośród podanych komponentów, będzie składnikiem preferencyjnie usuwanym.

W oparciu o dane z testów zanurzeniowych oraz równanie (8) określić można mechanizm transportu masy przez materiał membrany [20]:

$$\log \frac{M_t}{M_\infty} = K + n \log t \quad (8)$$

W równaniu (12) stała K zależy od struktury polimeru i dostarcza informacji na temat interakcji pomiędzy komponentem benzyny a polimerem, z którego wykonana jest warstwa aktywna. Z kolei na podstawie wielkości n można wnioskować o mechanizmie transportu masy. W przypadku $n \leq 0,6$, dyfuzja cząsteczek przez membranę będzie zachodziła zgodnie z prawem Ficka. Wartości n w zakresie od 0,6 do 1 będą świadczyły o odstępstwach od prawa Ficka [19,20]. Ponadto wysokie wartości stałej K będą świadczyły o silnym oddziaływaniu między membraną i odsiarczaną benzyną.

Wartości n dla komponentów modelowej benzyny dla membrany wykonanej z etylocelulozy (EC) i dla membrany z EC wypełnionej fullerenem C_{60} (EC- C_{60}) mieszczą się w zakresie od 0,4 do 0,7 (Tab.9). Dodatek fullereny do etylocelulozy nie wpływał znacząco na zmianę mechanizmu transportu masy przez membranę. Dyfuzja wszystkich komponentów przez badane membrany zachodziła zgodnie z prawem Ficka. Stała K dla tiofenu przyjmowała najwyższe wartości, co świadczy o silnym oddziaływaniu pomiędzy membraną EC- C_{60} a tiofenem. Wraz ze wzrostem zawartości fullereny C_{60} stała K wzrastała dla tiofenu, toluenu oraz cykloheksenu, malała natomiast dla cykloheksanu i n -heptanu (Tabela 3). Zjawisko to tłumaczy się większym powinowactwem membrany EC- C_{60} do nienasyconych komponentów tj. toluen, tiofen czy cykloheksen. [20,46].

Tabela 3. Wartości parametru n oraz stałej K typowych składników benzyny dla membran EC oraz EC-C60 wyznaczone w oparciu o krzywe sorpcji

Składnik benzyny	Membrana	n	$K, g/gsn$
n-heptan	0 ^a	0,42034	0,08268
	1 ^b	0,53345	0,00623
	2 ^c	0,69760	0,00047
cykloheksan	0	0,49779	0,003506
	1	0,60764	0,000671
	2	0,59532	0,000727
cykloheksen	0	0,5964	0,003414
	1	0,6127	0,004703
	2	0,5690	0,007636
toluen	0	0,64489	0,20471
	1	0,51444	0,32923
	2	0,48443	0,36728
tiofen	0	0,52137	0,247098
	1	0,49554	0,513984
	2	0,51400	0,588952
^a stosunek masowy EC:C ₆₀ 1:0,000; ^b stosunek masowy EC:C ₆₀ 1:0,005; ^c stosunek masowy EC:C ₆₀ 1:0,007.			

Zródło: Sha S., Kong Y., Yang J., *Effect of charge-transfer complex between gasoline components/C₆₀ on desulphurization properties of C₆₀-filled ethyl cellulose hybrid membranes*, Journal of Membrane Science 415–416 (2012), 835–841; str 26

2.2. Rodzaje stosowanych membran

Do odsiarczania benzyny metodą perwaporacji wykorzystywane są głównie organiczne membrany polimerowe. Wpływ ma na to kilka kluczowych zalet tych membran. Polimerowe membrany odznaczają się bowiem wysoką odpornością chemiczną, wysoką przepuszczalnością, a także niskimi kosztami wytwarzania. Membrany polimerowe można umieścić w dowolnej postaci modułowej – cylindrycznej, kapilarnej, płytowej i innych. Membrany perwaporacyjne, jakie wykorzystuje się do odsiarczania benzyny, mają zwykle charakter hydrofobowy, nie wyklucza się jednak zastosowania materiałów hydrofilowych (Tab. 4) [13,15].

Uzyskiwane wartości strumieni całkowitych oraz współczynników różnią się między sobą w zależności od zastosowanej membrany. Należy zauważyć, iż bezpośrednie porównanie uzyskanych rezultatów nawet w przypadku membran z warstwą aktywną wykonaną z tego samego polimeru nie jest możliwe ze względu na różnorodność parametrów procesowych, różną grubość membran, stosowanie wypełnień, przyjętą metodę ich preparatyki oraz niewielkie różnice w konstrukcji aparatury, w tym przede wszystkim różną powierzchnię aktywną membrany.

Tabela 4. Wartości strumienia całkowitego i współczynnika wzbogacenia β dla poszczególnych membran

Membrana	Nadawa	Zawartość siarki	Temperatura, °C	Strumień, $J, \text{kg/m}^2\text{h}$	Współczynnik wzbogacenia, β	Lit.
PERVAP1060	Benzyna	920 $\mu\text{g/g}$	74	5.0	0.56	[22]
PI (Matrimid 5218)	Mieszanina modelowa ¹	248 $\mu\text{g/g}$	71	6.2	2.18	[22]
PI (Lenzing P84)	Mieszanina modelowa	249 $\mu\text{g/g}$	67	5.8	1.68	[22]
Nafion RTM117(H+)	Benzyna	826 $\mu\text{g/g}$	78	0.90	1.72	[22]
Nafion RTM117(H+)	Benzyna	807 $\mu\text{g/g}$	77	3.25	1.44	[22]
Nafion RTM117(Na+)	Mieszanina modelowa ²	4239 $\mu\text{g/g}$	-	0.58	63.64	[23]
NF SR-90	Lekka benzyna krakingowa	950 $\mu\text{g/g}$	-	0.23	5.26	[23]
UF G-10	Mieszanina modelowa ²	4239 $\mu\text{g/g}$	-	0.45	53.61	[23]
PSU SEP-0013	Benzyna	1750 ppm	21	-	1.0	[24]
PI (6FDA-MDA)	Benzyna	1750 ppm	22	-	8.2	[24]
PDMS/PAN	Benzyna	1750 ppm	23	-	16.8	[24]
PDMS/PAN	Tiofen/ <i>n</i> -heptan	969	50	0.98	2.45	[25]
PDMS/PAN	Tiofen/ <i>n</i> -heptan	1028	77	1.68	3.12	[25]
PDMS-Ag ₂ O/PAN	Tiofen/ <i>n</i> -oktan	3640 ppm	30	1.65	3.9	[26]
PDMS-Ni ²⁺ /PS	Tiofen/ <i>n</i> -heptan	4200 ppm	30	1.5	4.9	[27]
PDMS-AgY/PAN	Tiofen/ <i>n</i> -oktan	3700 ppm	31	1.04	4.4	[28]
PDMS/ceramic	Tiofen/ <i>n</i> -oktan	1000 $\mu\text{g/g}$	50	3.31	3.35	[29]
PDMS/PEI	Tiofen/ <i>n</i> -oktane	500 ppm	30	3.26	4.48	[30]
PES/Pluronic F127	Tiofen/ <i>n</i> -oktan	-	50	8.15	3.45	[31]
PDMS/PEI	Tiofen/ <i>n</i> -oktan	400 $\mu\text{g/g}$	30	5.37	4.22	[32]

PDMS/PEI	Tiofen/ <i>n</i> -heptan	200 ppm	50	0.28	12	[33]
PDMS/PES	Tiofen/ <i>n</i> -oktan	500 mg/L	30	3.1	3.5	[34]
PEG/PES	Tiofen/ <i>n</i> -heptan	500 ppm	50	0.7	4.5	[35]
PEG/PES	Benzyna krakingowa	-		-	-	[36]
PEG/PES	Tiofen/ <i>n</i> -oktan	1300 ppm	33	6,95	3,15	[37]
PEG/PEI	Benzyna	900 µg/g	100	3.37	3.63	[38]
PEG/PU	Benzyna krakingowa	1227 µg/g	-	1.63	3.05	[39]
PEG/CuY	Benzyna krakingowa	1227.24 µg/g	-	2.33	2.10	[40]
PI/Polyester	Tioeter etylow/ <i>n</i> -heptan	300 ppm	-	1.8	6.7	[41]
PI-block-PEG	Benzyna krakingowa	1200 µg/g	110	2.5	4.03	[42]
HEC	-	1190 µg/g	-	3.19	2.95	[19]
PAN/cellulose	Benzyna	805 µg/g	-	-	1.44	[22]
PUU/PTFE	Tiofen/ <i>n</i> -heptan	1000 µg/g		-	1.7	[45]
EC	Mieszanina modelowa ³	-	85	1.5	8	[20]
EC-C₆₀	-	-	-	2.6	4	[45]
PBPP	Benzyna	-	78	0,038	7.53	[22]
PTFEP	Mieszanina modelowa ⁴	300 µg/g	80	0.70	3.75	[46]
PDMS/POSS	Mieszanina modelowa ⁴	300 µg/g	75	2.32	4.72	[46]

¹1-penten (12 wt.%) + 2,2,4-trimetylopentan (33 wt.%) + metylocykloheksan (13 wt.%) + toluen (42 wt.%) + tiofen;

²metanol (10 wt.%) + toluen (48 wt.%) + 1-okten (10 wt.%) + tiofen (1 wt.);

³*n*-heptan/cykloheksen/cykloheksan/toluen/tiofen;

⁴*n*-heptan (40.5 wt.%) + cykloheksen (28.3 wt.%) + cykloheksan (8.63 wt.%) + toluen (27.7 wt.%) + tiofen;

3. Wpływ typowych węglowodorów obecnych w benzynie na właściwości membrany

Jako że benzyna stanowi skomplikowaną mieszaninę składającą się z bardzo wielu związków, dokładne zbadanie oddziaływań pomiędzy poszczególnymi komponentami na materiale membrany jest bardzo ważne. Węglowodory obecne w benzynie można ogólnie podzielić na pięć grup tj. alkanen, alkeny, węglowodory aromatyczne, izoalkanen oraz cykloalkanen. Węglowodory należące do poszczególnych grup będą wykazywały różne powinowactwo do materiału membrany, co znaczącą będzie wpływało na jej właściwości transportowe i selektywność.

Zostało wykazane [11,48,50], że transport każdego pojedynczego komponentu benzyny przez materiał membrany w trakcie separacji mieszanin organicznych będzie uzależniony od składu nadawy. Oznacza to, że siłą napędową transportu składnika będzie nie tylko gradient jego potencjału chemicznego, ale również gradient potencjałów pozostałych komponentów obecnych w rozdzielanej mieszaninie. Dlatego też bardzo istotnym zagadnieniem będzie zbadanie zjawiska współoddziaływania wszystkich składników z materiałem membrany.

3.1. Węglowodory aromatyczne i olefiny

Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że zwiększenie zawartości alkenów oraz węglowodorów aromatycznych w nadawie skutkuje wzrostem strumienia przy jednoczesnym obniżeniu się współczynnika wzbogacenia permeatu w związki siirkoorganiczne. Kong i in. [16] oraz Qi i in. [27] badali wpływ typowych węglowodorów obecnych w benzynie krakingowej na selektywność i właściwości transportowe membran polimerowych z warstwą aktywną wykonaną z PDMS [27] oraz PEG [16] w procesie odsiarczania. Uzyskane rezultaty wykazały, że węglowodory aromatyczne oraz alkeny mają podobny wpływ na działanie membrany. Przeprowadzone przez nich badania dowodzą, iż dodatek toluenu i/lub heksenu do nadawy obniża współczynnik wzbogacenia i powoduje wzrost strumienia całkowitego. Dodanie heksenu do mieszaniny modelowej składającej się z tiofenu, *n*-heptanu i toluenu spowodował wzrost stopnia spęcznienia membrany z 0,1149 (g/g) do 0,1571 (g/g). Dodatek toluenu lub heksenu do dwuskładnikowej modelowej mieszaniny *n*-heptanu i tiofenu spotęgował zjawisko pęcznienia membrany wykonanej z PEG – *SD* wzrósł z 0,0338 (g/g) dla mieszaniny *n*-heptan/tiofen do 0,1148 (g/g) dla trójskładnikowej mieszaniny modelowej składającej się z tiofenu, *n*-heptanu i toluenu. Zjawisko to można wytłumaczyć w oparciu o

teorię parametru rozpuszczalności – powinowactwo chemiczne toluenu [$\delta=18.2 ((J/cm^3)^{1/2})$] do membran wykonanych z PEG [$\delta=20.1 ((J/cm^3)^{1/2})$] lub PDMS [$\delta=21.01 ((J/cm^3)^{1/2})$] jest większe niż powinowactwo pomiędzy *n*-alkanami [$\delta\sim 15 ((J/cm^3)^{1/2})$] i wspomnianymi membranami.

3.2. *n*-alkany

Badania nad wpływem *n*-parafin na efektywność procesu perwaporacyjnego odsiarczania na membranach wykonanych z PDMS przeprowadzone przez Qi i in. [26] wykazały, że strumienie cząstkowe liniowych alkanów są ściśle powiązane z liczbą atomów węgla w cząsteczce – im dłuży łańcuch alkanu tym niższy jest jego strumień z uwagi na obniżenie się szybkości jego dyfuzji. Jednocześnie wraz z wydłużaniem się łańcucha alkanu dla mieszanin dwuskładnikowych wzrastał stopień wzbogacenia permeatu w tiofen. Wykazano również, że w przypadku dwuskładnikowych mieszanin alkan/tiofen duże rolę odgrywa zjawisko sprzęgania się strumieni permeujących składników – strumienie cząstkowe oraz wartości energii aktywacji dla tiofenu i poszczególnych alkanów w przypadku różnych układów różniły się pomimo stałej temperatury. Dane uzyskane w trakcie odsiarczania mieszanin czteroskładnikowych dowodzą, że obecność w nadawie lżejszych alkanów powoduje wzrost całkowitego strumienia permeatu. Jednocześnie obserwowano także spadek współczynnika wzbogacenia w związki siarkoorganiczne. Kong i in. [16] wykazali, iż *n*-heksan praktycznie nie powodował pęcznienia membrany z PEG. Alkeny o większej liczbie atomów węgla w cząsteczce rozpuszczone w materiale membrany ułatwiają rozpuszczalność pozostałych składników na skutek zwiększenia się plastyczności polimeru [51]. Co więcej, im krótszy łańcuch alkanu, tym szybciej cząsteczki dyfundowały przez gęste membrany polimerowe co zmniejszało różnice pomiędzy wartościami energii aktywacji uzyskiwanymi dla tiofenu i alkeny [40].

3.3. Cykloalkany

Obecność cykloalkanów w nadawie powoduje niewielki spadek strumienia permeate przy jednoczesnym wzroście współczynnika wzbogacenia. Kong i in. [16] wykazali, że dodanie cykloheksanu do modelowej nadawy skutkowało obniżeniem się całkowitego strumienia na skutek zmniejszenia się wolnych przestrzeni, które stanowią drogę dyfuzji dla permeujących cząstek. Jednoczesny wzrost współczynnika wzbogacenia tłumaczony jest dużą

różnicą pomiędzy wartościami parametru rozpuszczalności dla cykloheksanu i badanego polimeru. Ponadto cykloheksan nie potęgował zjawiska pęcznienia membrany.

4. Parametry procesu odsiarczania techniką perwaporacji

Ocena skuteczności perwaporacji przez samą obserwację strumienia oraz współczynnika wzbogacenia, nie biorąc pod uwagę chociażby takich parametrów procesu jak na przykład temperatura czy ciśnienie, jest bardzo trudna. Poznanie wpływu parametrów operacyjnych okazuje się być kluczem do sterowania przebiegiem, a więc i skutecznością całego procesu. Dobranie odpowiednich warunków procesowych musi uwzględniać takie elementy, jak temperatura po stronie nadawy oraz stężenie występujących w niej składników, ciśnienie po stronie permeatu, grubość membrany, czy też natężenie przepływu [10,13,15].

4.1. Temperatura

Temperatura to jeden z najważniejszych parametrów procesu perwaporacji, który wpływa na wszystkie etapy mechanizmu rozpuszczania-dyfuzji, tzn. na etap rozpuszczania składników selektywnie usuwanych w materiał membrany oraz na szybkość, jak i mechanizm transportu masy przez polimer, z którego wykonana jest membrana [10].

Analiza literatury przedmiotu pokazuje, iż wraz ze wzrostem temperatury nadawy obserwuje się wzrost strumienia permeatu oraz, niestety, jednoczesny spadek jego współczynnika wzbogacenia. W trakcie perwaporacji, składniki selektywnie rozpuszczone w materiale membrany dyfundują przez wolne przestrzenie pomiędzy łańcuchami polimeru. Wraz ze wzrostem temperatury częstotliwość i amplituda drgań termicznych wzrasta skutkując zwiększeniem się wolnych przestrzeni, które stanowią drogę dyfuzji premeujących cząsteczek. W konsekwencji wraz z podwyższeniem temperatury wzrasta szybkość dyfuzji poszczególnych składników co z kolei prowadzi do wzrostu strumieni. Zwiększenie się strumieni cząstkowych wszystkich składników wraz ze wzrostem temperatury nadawy spowodowane jest również wzrostem ciśnienia cząstkowego każdego z komponentów. Zatem temperatura procesu wpływa zarówno na oddziaływanie pomiędzy nadawą a materiałem membrany, jak i na siłę napędową całego procesu [10,13,15].

Ogólnie zależność pomiędzy temperaturą a strumieniami zarówno całkowitym, jak i cząstkowymi, w procesie perwaporacji wykazują liniową zależność $\ln J$ vs $1/T$. Zależność ta, stanowiąca modyfikację równania Arrheniusa (9) pozwala na wyznaczenie energii aktywacji

permeacji (10). Im niższa wartość energii aktywacji tym niższa jest siła oporu transportu masy przez membranę [13,15,21].

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

gdzie:

J – strumień permeatu, g .

J_0 – czynnik przedwykładniczy;

E_a – energia aktywacji permeacji, kJ/mol ;

R – stała gazowa;

T – temperatura, K .

$$E_a = \Delta H_{i,sorpcji} + E_{i,dyfuzji} \quad (10)$$

gdzie:

$\Delta H_{i,sorpcji}$ – entalpia rozpuszczania składników nadawy

$E_{i,dyfuzji}$ – energia umożliwiająca przedyfundowanie cząsteczek przez membranę.

4.2. Ciśnienie

Innym ważnym parametrem, za pomocą którego można sterować przebiegiem procesu perwaporacji, jest ciśnienie permeatu. Zmiana ciśnienia jest równoznaczna ze zmianą siły napędowej, która jest decydująca dla przebiegu procesu [10,13].

Podniesienie ciśnienia (powyżej jego pewnej wartości granicznej) po stronie permeatu to jednocześnie spowolnienie etapu desorpcji, która decyduje wówczas o szybkości procesu. W przypadku niskiego ciśnienia po stronie permeatu, etap desorpcji zachodzi szybko, a więc etapem decydującym o szybkości przebiegającego procesu staje się dyfuzja. Zgodnie z powyższym selektywność transportu przez membranę ulega zmianom [15].

4.3. Natężenie przepływu

Natężenie przepływu nadawy nad powierzchnią membrany to kolejny parametr, który decyduje o przebiegu i wydajności procesu perwaporacji. Zrozumienie hydrodynamiki przepływu nadawy nad membraną w procesie perwaporacji ma szczególnie istotne znaczenie [10,15]. Natężenie przepływu nadawy nad membraną jest szczególnie istotnym parametrem, ponieważ, zależna od niego, graniczna warstwa cieczy stanowi ograniczenie dla transportu masy w procesie perwaporacji [13,15].

Wzrastająca szybkość przepływu nadawy nad powierzchnią membrany powoduje wzrost zarówno strumienia permeatu, jak i współczynnika wzbogacenia. Wzrost szybkości przepływu nadawy nad powierzchnią membrany jest zjawiskiem szczególnie korzystnym dla zmniejszenia warstwy polaryzacyjnej, która powoduje wolniejszy transport separowanych składników [10,13]. Ostatecznie, przyspieszony transport masy usuwanego z głębi roztworu do powierzchni membrany składnika, polepsza wydajność oraz selektywność procesu [15].

4.4. Grubość membrany

Na przebieg procesu perwaporacji znaczący wpływ ma również grubość membrany. W przypadku membran kompozytowych o przebiegu procesu perwaporacji decyduje grubość warstwy naskórkowej. Jako, że opór transportu masy w procesie perwaporacji jest wprost proporcjonalny do grubości filmu polimeru, zastosowanie jak najcieńszej membrany powinno być związane z uzyskaniem wyższych strumieni [13,15]. W praktyce jednak, poza ograniczeniami, które wynikają z problemów natury technicznej podczas wytwarzania takich membran, a także ich wątpliwej wytrzymałości mechanicznej, istnieją również inne utrudnienia. Pierwszym z nich jest utrudniony transport składników, spowodowany oporami w warstwie przygranicznej, drugim natomiast jest zbyt duży strumień, a właściwie jego negatywny wpływ na zachowanie dostatecznie niskiego ciśnienia permeatu [10,65,66]. Im grubość membrany jest większa, tym dyfundujące przez materiał cząsteczki mają do pokonania dłuższą drogę, co powoduje zmniejszenie strumienia permeatu. Wraz ze wzrostem grubości membrany, rośnie natomiast współczynnik wzbogacenia [26,36].

4.5. Zmiany składu benzyny – analiza liczby oktanowej oraz składu grupowego

Liczba oktanowa to umowny wskaźnik charakteryzujący przeciwstukowe (przeciwdetonacyjne) własności paliwa używanego do napędu silników spalinowych z zapłonem iskrowym, określający odporność paliwa na spalanie stukowe (detonacyjne) w cylindrze silnika. Oznaczenie liczby oktanowej polega na porównaniu odporności na spalanie stukowe badanego paliwa w silniku wzorcowym z odpornością na spalanie stukowe mieszanin wzorcowych o zawartości określonej zawartości *n*-heptanu (liczba oktanowa równa 0) oraz izooktanu (liczba oktanowa równa 100).

Analiza GC składu grupowego próbek nadawy (benzyna krakingowa) i permeatu została przeprowadzona przez Lina i in. [14,42] oraz Konga i in. [16]. Porównanie wyników uzyskanych dla nadawy i permeatu dowodzi, że w trakcie perwaporacyjnego odsiarczania benzyny krakingowej na membranach z PEG permeat wzbogacał się w węglowodory aromatyczne. Różnice w zawartości węglowodorów należących do grupy alkanów, olefin i izoalkanów są niewielkie. Wzrost zawartości aromatów w permeacie wynika częściowo ze zbliżonych wartości parametrów rozpuszczalności dla tiofenu i związków aromatycznych [42]. Oznacza to, że część związków aromatycznych może być usuwana w trakcie odsiarczania metodą perwaporacji próżniowej co jest bardzo korzystne z punktu widzenia coraz ostrzejszych limitów zawartości benzenu w benzynie [16].

Wyniki analizy składu grupowego oraz liczby oktanowej próbek nadawy i permeatu uzyskanych w trakcie odsiarczania benzyny na membranach z PEG przedstawiają Tabele 5 i 6.

Tabela 5. Analiza GC składu grupowego próbek nadawy i permeatu uzyskanych w trakcie odsiarczania benzyny na membranach z PEG

Grupy węglowodorów	Zawartość, % mas.	
	Nadawa	Permeat
Olefiny	39.76	37.65
Izoalkany	29.02	22.80
Aromaty	15.45	19.56
<i>n</i>-alkany	9.11	9.09
Cykloalkany	4.06	4.35
Inne	2.59	4.53

Źródło: Kong Y., Lin L., Yang J., Shi D., Qu H., Xie K., Li L., FCC gasoline desulfurization by pervaporation: Effects of gasoline components. Journal of Membrane Science 293 (2007), 36–43;

Tabela 6. Analiza liczby oktanowej próbek nadawy i permeatu uzyskanych w trakcie odsiarczania benzyny na membranach z PEG

Benzyna	Typ liczba oktanowej	Liczba oktanowa	
		Nadawa	Permeat
O wysokiej zawartości siarki	RON	91.54	91.52
	MON	83.21	83.19
O niskiej zawartości siarki	RON	93.25	93.22
	MON	84.71	84.68

Źródło: Kong Y., Lin L., Yang J., Shi D., Qu H., Xie K., Li L., FCC gasoline desulfurization by pervaporation: Effects of gasoline components. Journal of Membrane Science 293 (2007), 36–43;

5. Metodyka badań

5.1. Aparatura, materiały, odczynniki

W badaniach do skomponowania mieszaniny modelowej wykorzystano tiofen (99,5%, extra pure, benzene free) firmy Acros Organics oraz *n*-heptan (99%) firmy J.T. Baker. Ponadto, jako rozpuszczalnik do chromatografii, wykorzystano metanol (czda) firmy POCH. Proces separacji prowadzony był na kompozytowych membranach komercyjnych z warstwą aktywną wykonaną z poli(dimetylosiloksanu) (PDMS) dostarczonych przez firmę PERVATECH (Holandia).

5.2. Proces perwaporacji

Proces perwaporacji przeprowadzony został z wykorzystaniem aparatury do perwaporacji próżniowej firmy Sulzer Chemtech (Rys. 3). Aparatura zaopatrzona była w moduł na membrany płaskie o efektywnej powierzchni równej 178 cm² oraz w zbiornik nadawy o pojemności 2,5 dm³. Nadawę stanowiła mieszanina *n*-heptanu i tiofenu o objętości 2 dm³ i stężeniu kolejno 0,8% mas., 1,0% mas., 1,2% mas., 1,4% mas. oraz 1,6% mas. Próżnia po stronie odbioru permeatu wytwarzana była przy użyciu olejowej pompy firmy Alcatel (model Pascal 2015 SD). Wartość ciśnienia kontrolowano za pomocą analizatora elektronicznego (Greisinger Electornics GTH 1100/2 DIF). Temperatura recyrkulowanej nadawy utrzymywana była na stałym, zadanym poziomie 40°C za pomocą termostatu firmy Thermo Electron Co. (model Haake DC 30). Odebrany w formie par permeat kondensowany był w odbieralniku zanurzonym w ciekłym azocie, a następnie ważony po rozmrożeniu na wadze analitycznej RadWag PS 210/C/2.

Analiza składu próbek permeatu i nadawy prowadzona była techniką chromatografii gazowej przy użyciu chromatografu SRI Instrumanets 8610C wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) i kolumnę kapilarną RTX-5 firmy Restek.

Efektywność usuwania tiofenu oceniona została w oparciu o wskaźniki charakteryzujące proces perwaporacji, takie jak strumień permeatu J [kg/(m²h)] (całkowity oraz strumienie cząstkowe poszczególnych składników mieszaniny), współczynnik wzbogacenia permeatu w usuwany tiofen β charakteryzujący selektywność procesu.

$$J_m = \frac{m_p}{S_m \cdot t} \quad (11)$$

gdzie:

m_p – masa permeatu, g;

S_m – efektywna powierzchnia membrany, m²;

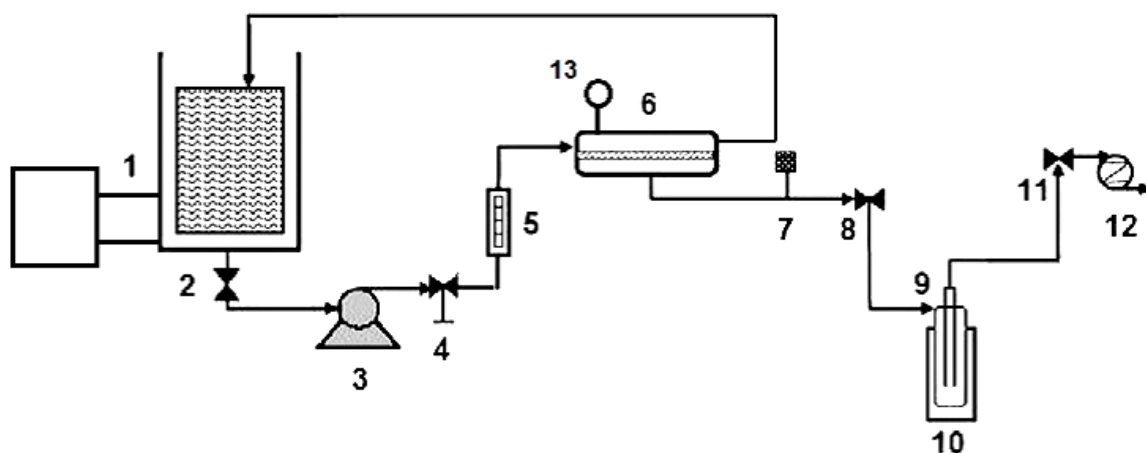
t – czas, h.

$$\beta = \frac{c'}{c} \quad (12)$$

gdzie:

c – stężenie składnika w nadawie, %;

c' – stężenie składnika w permeacie, %;



Rysunek 3. Schemat aparatury do perwaporacji próżniowej: 1- termostat; 2 – zbiornik nadawy; 3 – pompa recyrkulacyjna; 4 – zawór; 6 – moduł membranowy; 7 – próżniomierz; 8 – zawór; 9 – odbieralnik permeatu; 10 – zbiornik z ciekłym azotem; 11 – zawór; 12 – pompa próżniowa; 13 – termopara.

6. Wyniki badań i dyskusja

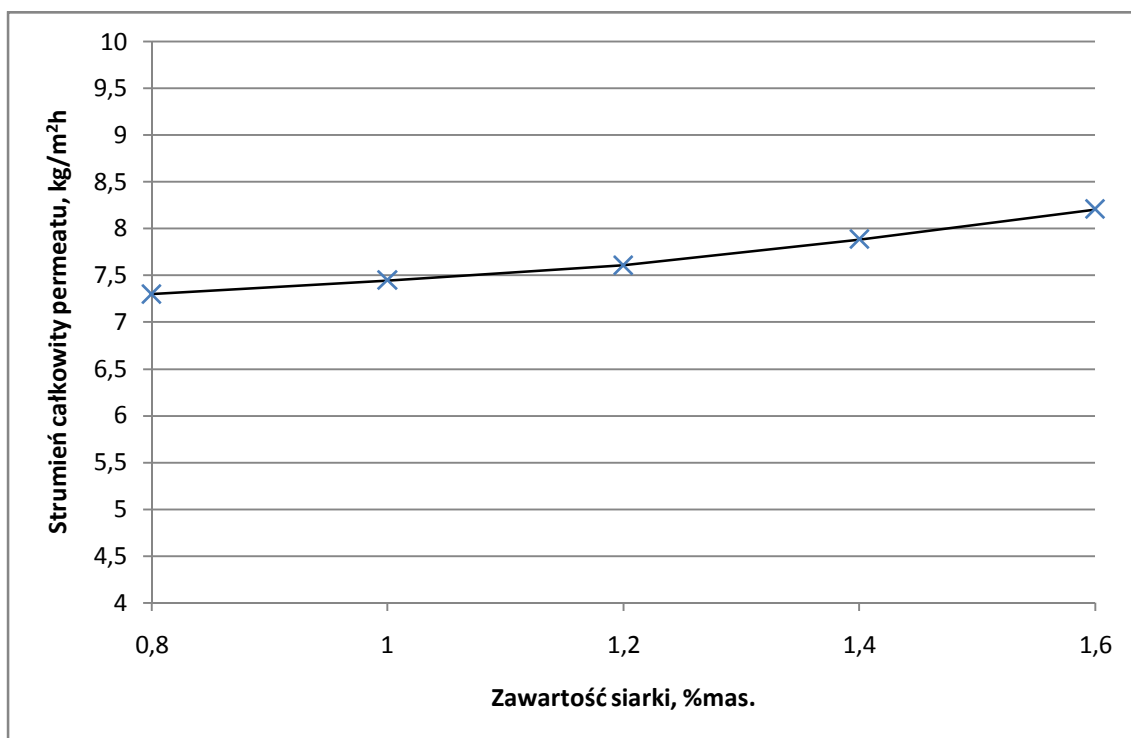
Biorąc pod uwagę różną zawartość siarki w ropie naftowej wydobywanej z różnych źródeł, bardzo ważne jest, aby określić wpływ stężenia tego pierwiastka w odsiarczanej benzynie na selektywność membrany i efektywność procesu.

Seria pomiarowa przeprowadzonych badań miała na celu sprawdzenie właściwości separacyjnych komercyjnych membran kompozytowych z warstwą aktywną wykonaną z poli(dimetylosilokasnu) określenie oraz efektywności usuwania związków siarkoorazgicznych (tiofenu) w zależności od ich stężenia.

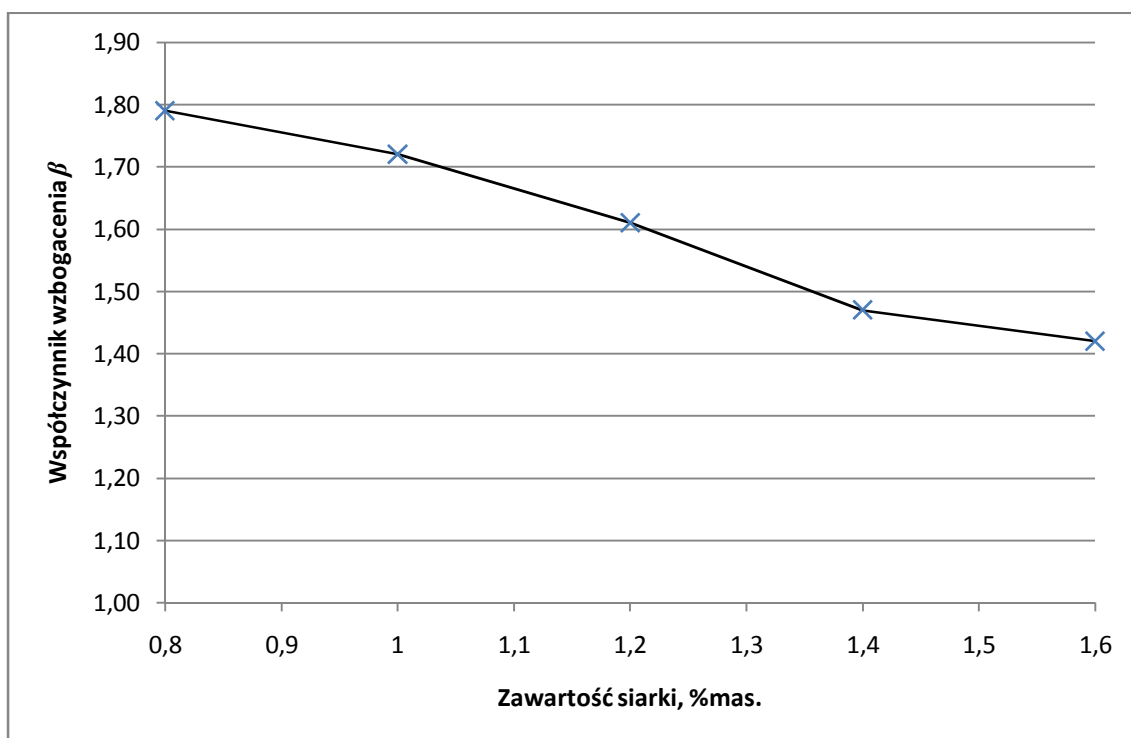
Jak wykazały badania, wzrost zawartości siarki w separowanej mieszaninie modelowej *n*-heptan/tiofen symulującej benzynę spowodował niewielki wzrost całkowitego strumienia permeatu (Rysunek 4) przy jednoczesnym obniżeniu się współczynnika wzbogacenia permeatu w usuwany tiofen (Rysunek 5).

Zależność taka może być wytłumaczona faktem, iż wraz ze wzrostem stężenia tiofenu wzrastała jego aktywność co z kolei ułatwiało proces jego rozpuszczania w warstwie aktywnej membrany. W związku z powyższym, wraz ze wzrostem koncentracji tiofenu w górnej części modułu, obserwowany był wzrost całkowitego strumienia permeatu.

Ponadto, ze względu na duże powinowactwo chemiczne tiofenu do poli(dimetylosilokasnu), z którego wykonana została warstwa aktywna badanej membrany (współczynnik rozpuszczalności dla tiofenu wynosi $\delta = 20,0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ a dla PDMS $\delta = 21,1 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$), wzrost zawartości tiofenu w separowanej nadawie intensyfikował zjawisko pęcznienia membrany. W konsekwencji strumień całkowity wzrastał na skutek zwiększonej mobilności łańcuchów polimeru. Z drugiej strony, pomimo iż *n*-heptan ma stosunkowo niskie powinowactwo do PDMS ($\delta = 15,3 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$) i trudniej niż tiofen rozpuszcza się w niespęczniałej membranie, to po jej spęcznieniu jego dyfuzja była znacznie ułatwiona co także nie pozostawało bez wpływu na wielkość masowego strumienia permeatu J_m .



Rysunek 4. Wpływ zawartości siarki w nadawie na wielkość strumienia całkowitego permeatu



Rysunek 5. Wpływ zawartości siarki w nadawie na wartość współczynnika wzbogacenia

Omówione powyżej zjawiska tłumaczą także spadek współczynnika wzbogacenia permeatu β w usuwany tiofen wraz ze wzrostem jego stężenia. Na skutek spęczenia membrany i ułatwionego rozpuszczania się *n*-heptanu w materiale warstwy aktywnej, następował spadek selektywności procesu sorpcji względem tiofenu.

Uzyskane rezultaty korespondują z danymi literaturowymi dotyczącymi perwaporacyjnego obniżania zawartości siarki w benzynie na membranach z warstwą selektywną wykonaną z poli(dimetylosiloksanu).

Xu i in. [29] zaobserwowali podobne zależności badając wpływ zawartości siarki (200-1000 ppm) na proces separacji mieszaniny *n*-oktan/tiofen na membranach z ceramicznym nośnikiem $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Maksymalna uzyskana przez nich wartość współczynnika wzbogacenia dla nadawy o stężeniu 400 ppm wynosiła 4.22 przy strumieniu permeatu równym $5,37 \text{ kg/m}^2\text{h}$ (temperatura nadawy - 30°C , ciśnienie po stronie permeatu – 210 Pa).

Analogiczne rezultaty uzyskali Li i in. [30]. Badali oni wpływ zawartości siarki (500-900 ppm) na efektywność rozdziału mieszaniny *n*-oktan/tiofen z wykorzystaniem membran z wypełnieniem z zeolitu Ni^{2+}Y . Także w tym przypadku wraz ze wzrostem stężenia tiofenu w nadawie obserwowano wzrost całkowitego strumienia permeatu przy jednoczesnym obniżeniu się współczynnika wzbogacenia. Jednakże zaobserwowali oni, iż dla stężenia powyżej 800 ppm wpływ wzrastającej zawartości siarki traci na znaczeniu.

Z kolei Wu i in. [37] prowadząc badania nad perwaporacyjną separacją mieszaniny *n*-oktan/tiofen na membranach PDMS/PES zaobserwowali niewielki wzrost współczynnika wzbogacenia przy jednoczesnym nieznacznym zmniejszeniu się strumienia całkowitego permeatu w miarę wzrostu zawartości siarki w nadawie (1000-2000 ppm). Tą nietypową zależność można tłumaczyć wysokim stopniem usieciowania materiału warstwy aktywnej co znacznie zredukowało jej stopień spęczenia na skutek kontaktu ze składnikami nadawy.

Badania nad odsiarczaniem rzeczywistej benzyny krakingowej (zawartość siarki w zakresie 140-1200 ppm) na membranie PDMS/PEI przeprowadzone przez Zhao i in. [36] oraz badania nad separacją modelowej mieszaniny *n*-oktan/tiofen (0,2-0,8% mas.) z wykorzystaniem membrany PDMS/PAN wykonane przez Qi i in. [27] wykazały z kolei, że zmiana zawartości siarki w nadawie miała praktycznie niezauważalny wpływ na selektywność (współczynnik wzbogacenia β) oraz wydajność (strumień całkowity permeatu J_m) procesu perwaporacyjnego odsiarczania. W pierwszym przypadku może to wynikać z faktu prowadzenia eksperymentów na benzynie rzeczywistej, która stanowi skomplikowaną mieszaninę alkanów, olefin, cykloalkanów i związków aromatycznych. W związku z tym

pęcznienie membrany może być w mniejszym stopniu związane z zawartością siarki. W przypadku membran PDMS/PAN uzyskane rezultaty mogą wynikać z faktu, iż badane stężenia leżały poza zakresem, w którym stężenie siarki ma znaczący wpływ na pęcznienie membrany.

7. Wnioski

- 1) Przeprowadzone badania nad obniżaniem zawartości siarki potwierdziły, iż perwaporacja próżniowa może stanowić alternatywę ale konwencjonalnego procesu hydroodsiarczania benzyn.
- 2) Eksperymenty wykazały, iż zawartość siarki w benzynie ma istotny wpływ na selektywność membrany, a co za tym idzie – na efektywność procesu perwaporacyjnego odsiarczania.
- 3) Wraz ze wzrostem zawartości siarki w nadawie obserwowano wzrost całkowitego strumienia permeatu. Związane jest to wzrostem stopnia spęcznienia membrany na skutek rozpuszczania się większych ilości tiofenu w materiale warstwy selektywnej.
- 4) Jednocześnie wraz ze wzrostem J_m następował spadek współczynnika wzbogacenia permeatu w usuwany z mieszaniny modelowej tiofen co spowodowane było zwiększeniem się mobilności łańcuchów polimerowych i obniżeniem się selektywności warstwy aktywnej.

Literatura:

1. World-Wide Fuel Charter, Fourth Edition, September 2006;
2. Brunet S., Mey D., Perot G., Bouchy C., Diehl F., On the hydrodesulphurization of FCC gasoline: a review. *Applied Catalysis A: General* 278 (2005), 143-172;
3. Leflaive P., Lemberon J.L., Perot G., Mirgain C., Carriat J.Y., Colin J.M., On the origin of sulfur impurities in fluid catalytic cracking gasoline – reactivity of thiophene derivatives and of their possible precursors under FCC conditions. *Applied Catalysis A: General* 227 (2002), 201-215;
4. Song C., An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today* 86 (2003), 211-263;
5. Ito E., Veen R., On novel processes for removing sulphur from refinery streams. *Catalysis Today* 116 (2006), 446-460;

6. *White L. S.*, Development of large-scale applications in organic solvent nanofiltration and pervaporation for chemical and refining processes. *Journal of Membrane Science* 286 (2006), 26-35;
7. *Kujawski W.*, Perwaporacja i separacja par. *Membrany Teoria i Praktyka Zeszyt III*, Toruń 2009;
8. *Wijmans J.G., Baker R.W.*, The solution-diffusion model: a review. *Journal of membrane Science* 107 (1995), 1-21;
9. *Huang J., Li J., Zhan X., Chen C.*, A modified solution-diffusion model ant its application in the pervaporation separation of alkane/thiophenes mixtures with PDMS membrane. *Journal of Applied Polymer Science* 110 (2008), 3140-3148;
10. *Smitha B., Suhanya D., Sridhar S., Ramakrishna M.*, Separation of organic–organic mixtures by pervaporation—a review. *Journal of Membrane Science* 241 (2004), 1–21;
11. *Shao P., Huang R.Y.M.*, Polymeric membrane pervaporation. *Journal of Membrane Science* 287 (2007), 162–179;
12. *Hansen C.M.*, Hansen Solubility Paramteres: A User’s Handbook: Chapter 1. CRC Press LLC, Hoersholm, Denmark 1999, ISBN 9780849315251;
13. *Lin L., Zhang Y., Kong Y.*, Recent advances in sulfur removal from gasoline by pervaporation. *Fuel* 88 (2009), 1799–1809;
14. *Lin L., Kong Y., Zhang Y.*, Sorption and transport behavior of gasoline components in polyethylene glycol membranes. *Journal of Membrane Science* 325 (2008), 438–445;
15. *Mortaheb H.R., Ghaemmaghami F., Mokhtarani B.*, A review on removal of sulfur components from gasoline by pervaporation. *Chemical Engineering Research and Design* 90 (2012), 409–432;
16. *Kong Y., Lin L., Yang J., Shi D., Qu H., Xie K., Li L.*, FCC gasoline desulfurization by pervaporation: Effects of gasoline components. *Journal of Membrane Science* 293 (2007), 36–43;
17. *Yang Z., Wang Z., Li J., Chen J.*, Polyphosphazene membranes with phenoxyls for enhanced desulfurization. *RSC Advances* 2 (2012), 11432–11437;
18. *Yang Z., Zhang W., Li J., Chen J.*, Polyphosphazene membrane for desulfurization: Selecting poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene] for pervaporative removal of thiophene. *Separation and Purification Technology* 93 (2012), 15–24;

19. *Qu H., Kong Y., Lv H., Zhang Y., Yang J., Shi D.*, Effect of crosslinking on sorption, diffusion and pervaporation of gasoline components in hydroxyethyl cellulose membranes. *Chemical Engineering Journal* 157 (2010), 60–66;
20. *Sha S., Kong Y., Yang J.*, Effect of charge-transfer complex between gasoline components/C60 on desulphurization properties of C60-filled ethyl cellulose hybrid membranes. *Journal of Membrane Science* 415–416 (2012), 835–841;
21. *Feng X., Huang R.Y.M.*, Estimation of activation energy for permeation in pervaporation processes. *Journal of Membrane Science* 118 (1996), 127–131;
22. *White L.S. Wormsbecher R.F., Lesemann M.*, Membrane separation for sulfur reduction. Patent US 0211706 A1, 2004;
23. *Saxton R.J., Minhas B.S.*, Ionic membranes for organic sulfur separation from liquid hydrocarbons solutions. Patent WO 053682, 2002;
24. *Plummer M.A., Bonelli R.F.*, Removal of sulfur from a hydrocarbon through a selective membrane. Patent US 0139713 A1, 2002;
25. *Wang L., Zhao Z., Li J., Chen C.*, Synthesis and characterization of fluorinated polyimides for pervaporation of *n*-heptane/thiophene mixtures. *European Polymer Journal* 42 (2006), 1266–1272;
26. *Qi R., Wang Y., Li J., Zhao C., Zhu S.*, Pervaporation separation of alkane/thiophene mixtures with PDMS membrane. *Journal of Membrane Science* 280 (2006), 545–552;
27. *Qi R., Zhao C., Li J., Wang Y., Zhu S.*, Removal of thiophenes from *n*-octane/thiophene mixtures by pervaporation. *Journal of Membrane Science* 269 (2006), 94–100;
28. *Qi R., Wang Y., Li J., Zhu S.*, Sulfur removal from gasoline by pervaporation: The effect of hydrocarbon species. *Separation and Purification Technology* 51 (2006), 258–264;
29. *Qi R., Wang Y., Chen J., Li J., Zhu S.*, Pervaporative desulfurization of model gasoline with Ag₂O-filled PDMS membranes. *Separation and Purification Technology* 57 (2007), 170–175;
30. *Li B., Xu D., Jiang Z., Zhang X., Liu W., Dong X.*, Pervaporation performance of PDMS-Ni²⁺/Y zeolite hybrid membranes in the desulfurization of gasoline. *Journal of Membrane Science* 322 (2008), 293–301;

31. *Qi R., Wang Y., Chen J., Li J., Zhu S.*, Removing thiophenes from *n*-octane using PDMS–AgY zeolite mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science* 295 (2007), 114–120;
32. *Xu R., Liu G., Dong X., Jin W.*, Pervaporation separation of *n*-octane/thiophene mixtures using polydimethylsiloxane/ceramic composite membranes. *Desalination* 258 (2010), 106–111;
33. *Chen J., Li J., Qi R., Ye H., Chen C.*, Pervaporation performance of crosslinked polydimethylsiloxane membranes for deep desulfurization of FCC gasoline I. Effect of different sulfur species. *Journal of membrane Science* 322 (2008), 113-121;
34. *Li B., Zhao W., Su Y., Jiang Z., Dong X., Liu W.*, Enhanced desulfurization performance and swelling resistance of asymmetric hydrophilic pervaporation membrane prepared through surface segregation technique. *Journal of Membrane Science* 326 (2009), 556–563;
35. *Zhao C., Li J., Qi R., Chen j., Luan Z.*, Pervaporation separation of *n*-heptane/sulfur species mixtures with polydimethylsiloxane membranes. *Separation and Purification Technology* 63 (2008), 220-225;
36. *Zhao C., Li J., Chen J., Qi R., Luan Z.*, Separation of Sulfur/Gasoline Mixture with Polydimethylsiloxane/Polyetherimide Composite Membranes by Pervaporation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17 (2009), 707-710;
37. *Wu H., Zhang X., Xu D., Li B., Jiang Z.*, Enhancing the interfacial stability and solvent-resistant property of PDMS/PES composite membranes by introducing a bifunctional aminosilane. *Journal of Membrane Science* 337 (2009), 61-69;
38. *Kong Y., Lin L., Zhang Y., Lu F., Xie K., Liu R., Guo L., Shao S., Yang J., Shi D.*, Studies on polyethylene glycol/polyethersulfone composite membranes for FCC gasoline desulphurization by pervaporation. *European Polymer Journal* 44 (2008), 3335–3343;
39. *Lin L., Kong Y., Wang G., Qu H., Yang J., Shi D.*, Selection and crosslinking modification of membrane material for FCC gasoline desulfurization. *Journal of Membrane Science* 285 (2006), 144–151;
40. *Lin L., Wang G., Qu H., Yang J., Wang Y., Shi D., Kong Y.*, Pervaporation performance of crosslinked polyethylene glycol membranes for deep gasoline desulfurization. *Journal of Membrane Science* 280 (2006), 651-658;

41. *Chen J., Li J., Chen J., Lin Y., Wang X.*, Pervaporation separation of ethyl thioether/heptane mixtures by polyethylene glycol membranes. *Separation and Purification Technology* 66 (2009), 606–612;
42. *Lin L., Kong Y., Xie K., Lua F., Liu R., Guoa L., Shao S., Yang J., Shi D., Zhang Y.*, Polyethylene glycol/polyurethane blend membranes for gasoline desulphurization by pervaporation technique. *Separation and Purification Technology* 61 (2008), 293–300;
43. *Lin L., Zhang Y., Li H.*, Pervaporation and sorption behavior of zeolite-filled polyethylene glycol hybrid membranes for the removal of thiophene species. *Journal of Colloid and Interface Science* 350 (2010), 355–360;
44. *Lu F., Kong Y., Lv H., Ding J., Yang J.*, The pervaporation performance of polyimide-block-polyethylene glycol membranes for gasoline desulfurization: effect of PEG groups. *Advanced Material Research* 150 (2011), 317-320;
45. *Kong Y., Lu F., Yang J.*, Process for preparing polyacrylonitrile-grafted modified cellulose membranes for gasoline desulfurization. Patent CN 101721924 A, 2010;
46. *Sha S., Kong Y., Yang J.*, The Pervaporation Performance of C60-Filled Ethyl Cellulose Hybrid Membrane for Gasoline Desulfurization: Effect of Operating Temperature. *Energy&Fuels* 26 (2012), 6925–6929;
47. *Zhanga Q.G., Fanb B.C., Liua Q.L., Zhua A.M., Shia F.F.*, A novel poly(dimethyl siloxane)/poly(oligosilsesquioxanes) composite membrane for pervaporation desulfurization. *Journal of Membrane Science* 366 (2011), 335–341;
48. *Minhas B.S., Chuba M.R., Saxton R.J.*, Membrane process for separation sulfur compounds from FCC light naphtha. Patent US 0026321 A1, 2004;
49. *Ghoreyshi A.A., Farhadpour F.A., Soltanieh M., Abdelghani M.*, Transport of small polar molecules across nonporous polymeric membranes II. Shortcomings of phenomenological models of membrane transport. *Journal of Membrane Science* 211 (2003), 215–234;
50. *Schaetzel P., Vauclair C., Luo G., Nguyen Q.T.*, The solution–diffusion model Order of magnitude calculation of coupling between the fluxes in pervaporation. *Journal of Membrane Science* 191 (2001), 103–108;
51. *George, S.C., Thomas, S.*, *Transport through polymeric systems*, *Progress in Polymer Science* 26 (2001), 985–1017;