

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA



POLSKIE ZRZESZENIE INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW SANITARNYCH



MONOGRAFIE

„INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – MŁODYM OKIEM”

TOM 13

EKOINŻYNIERIA

pod redakcją
Iwony Skoczko
Janiny Piekutin
Eweliny Olszańskiej
Edyty Markiewicz



Białystok 2015

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA



POLSKIE ZRZESZENIE INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW SANITARNYCH



MONOGRAFIE

TOM 13

EKOINŻYNIERIA

MONOGRAFIE

TOM 13



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



*Wydział Budownictwa
i Inżynierii Środowiska
Politechniki Białostockiej*



*Honorowy Patronat
Prezydenta
Miasta Białegostoku*

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

Sponsorzy:



Nadleśnictwo
Czarna Białostocka

Patronaty medialne:



INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – MŁODYM OKIEM

TOM 13

EKOINŻYNIERIA

**pod redakcją
Iwony Skoczko
Janiny Piekutin
Eweliny Olszańskiej
Edyty Markiewicz**

Redaktor tomu:

Iwona Skoczko
Janina Piekutin
Ewelina Olszańska
Edyta Markiewicz

Zespół redakcyjny:

Iwona Skoczko – Redaktor Naczelny
Janina Piekutin – Redaktor Naczelny
Ewelina Olszańska – skład monografii
Edyta Markiewicz – skład monografii

Recenzenci monografii:

dr hab. Bożena Łozowicka, prof. nadzw. IOR
dr n. tech. Janina Piekutin

Zespół naukowy:

dr hab. inż. Iwona Skoczko – Politechnika Białostocka
dr n. tech. Janina Piekutin – Politechnika Białostocka
prof. dr hab. inż. Józefa Wiater – Politechnika Białostocka
prof. dr hab. inż. Rafał Miłaszewski – Politechnika Białostocka
prof. Aleksey Ternovtsev – Kijowski Narodowy Uniwersytet Budownictwa i Architektury
prof. Dmitry Spitsov – Moskiewski Państwowy Uniwersytet Budownictwa
prof. Javier Bayo – Uniwersytet Techniczny Cartagena
dr hab. inż. Mariusz Dudziak – Politechnika Śląska
dr hab. Aneta Dorota Petelska – Uniwersytet w Białymstoku
prof. nzw. dr hab. Bożena Łozowicka – Instytut Ochrony Roślin
dr hab. inż. Jacek Piekarski, prof. PK - Politechnika Koszalińska
dr hab. inż. Katarzyna Ignatowicz – Politechnika Białostocka
dr hab. inż. Mirosław Żukowski, prof. PB - Politechnika Białostocka
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
dr inż. Jacek Leszczyński – Politechnika Białostocka

Wszystkie zamieszczone w monografii prace są recenzowane

Copyright by Politechnika Białostocka, Białystok 2015

ISBN – 978-83-62582-68-6

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

Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej

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

Wpływ nawożenia organicznego na właściwości gleby w gospodarstwach usytuowanych na obszarach chronionych.....	9
Adam Widz, Paulina Kubecka, Ola Pańczyk, Szczepan Jakubaszek, Justyna Poniewozik, Piotr Stanek, Aneta Brodziak	
Mikrobiologiczne zanieczyszczenie powietrza wokół remontowanych obiektów	19
inż. Eliza Borodziuk, dr inż. Irena Kaszkowiak	
Współczesne kierunki rekultywacji odkrywkowych terenów wydobywczych	50
Agnieszka Łagocka, mgr inż. Michał Kamiński	
Wpływ mikroplastików na zrównoważony rozwój ekosystemów wodnych.....	68
mgr Aleksandra Bogusz, mgr Marzena Cejner, mgr Agnieszka Mróz	
Problem antropogenicznej emisji rtęci w skali Polski i świata	92
mgr inż. Maciej Cholewiński	
Zawartość kadmu, niklu i ołowiu w wybranych gatunkach roślin drzewiastych w terenach miejskich oraz wykorzystanie technik fitoremediacji do ich usuwania	116
mgr inż. Luiza Dawidowicz, dr inż. Bartosz Markiewicz	
Gospodarka wodno – ściekowa w zamkniętym układzie obiegu wody chłodzącej kondensatory bloku energetycznego – chłodnie kominowe	142
mgr inż. Barbara Engler	
„Oddychający beton” jako realna szansa na poprawę jakości powietrza w miastach?	159
mgr Patrycja Grzyś	
Systemy Informacji Geograficznej w ocenie potencjału solarne go	184
mgr inż. Łukasz Kolendo	
Wpływ dodatku syntetycznego oleju napędowego do paliwa na emisję zanieczyszczeń z silnika o zapłonie samoczynnym z układem zasilania typu Common Rail	212
mgr inż. Kamil Łodygowski, dr inż. Tomasz Skrzek	
Zastosowanie nanorurek węglowych w analityce środowiskowej.....	237
mgr Agnieszka Mróz, mgr Marzena Cejner, mgr Aleksandra Bogusz	

Możliwość wykorzystania osadu ściekowego jako nawozu organicznego na przykładzie nawozu GRANBIAL	262
mgr inż. Iwona Kinga Piszczatowska	
Wpływ osadów ściekowych na rozpuszczalność metali w glebie miejskiej oraz ich dostępność dla roślin	288
mgr inż. Urszula Wydro, dr inż. Elżbieta Wolejko, inż. Kinga Tokarzewska	
Rekultywacja terenów zdegradowanych i zdewastowanych	306
mgr inż. Jarosław Świdyński	
Możliwości wykorzystania pola magnetycznego w inżynierii środowiska	331
mgr inż. Ewa Szatyłowicz, dr hab. inż. Iwona Skoczko	

Adam Widz, Paulina Kubecka¹, Ola Pańczyk, Szczepan Jakubaszek, Justyna Poniewozik, Piotr Stanek, Aneta Brodziak

Koło Naukowe Biologów i Hodowców Zwierząt,

Sekcja Ekologicznej Produkcji Żywności,

Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

ul. Akademicka 13, Lublin

Pracownia Ekologicznej Produkcji Żywności Pochodzenia Zwierzęcego,

Katedra Hodowli i Ochrony Zasobów Genetycznych Bydła,

Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, Wydział Biologii i Hodowli Zwierząt

email: ¹paulina.kubecka@gmail.com

Wpływ nawożenia organicznego na właściwości gleby w gospodarstwach usytuowanych na obszarach chronionych

Słowa kluczowe: *obornik, obszary chronione, nawóz organiczny, makroelementy, degradacja gleby*

Streszczenie: Naturalne środowisko, tak powszechnie wykorzystywane przez człowieka, coraz częściej jest zanieczyszczone poprzez nieodpowiednie stosowanie nawozów organicznych czy też zwiększenie ich dawki, które ma na celu poprawy plonowania. Często w wyniku nieodpowiedniego, zbyt intensywnego nawożenia można doprowadzić do degradacji gleby.

Zgodnie z Dyrektywą Azotanową na terenach chronionych (Natura 2000, parki narodowe), jak i poza nimi, roczna produkcja obornika nie może przekroczyć 170 kg N na 1 ha użytków rolnych.

Informacje do badań zebrano w 17 gospodarstwach utrzymujących bydło. Pośród tych gospodarstw wyróżniono 2 grupy ze względu na położenie:

- grupa I – usytuowane na obszarach chronionych (Natura 2000, parki narodowe),
- grupa II – położone poza terenami chronionymi.

W obu analizowanych grupach gospodarstw obornik stosowano w odpowiednich dawkach i częstotliwościach dla środowiska naturalnego, nie przekraczających obowiązujących norm i zaleceń. Wykazano, że wszystkie uwzględnione parametry w gospodarstwach z grupy II były wyższe w porównaniu do gospodarstw z grupy I. Wynikało to z wyższej obsady zwierząt, a tym samym z większej produkcji obornika. W obu grupach stwierdzono degradację gleby, co świadczy o nieprawidłowym zmianowaniu lub nieprawidłowym doborze roślin w zmianowaniu. Bilans substancji organicznej na 1 ha nieznacznie przewyższał obowiązujące zalecenia.

1. Wstęp

Polska jest krajem typowo rolniczym. Powierzchnia Polski wynosi 312 679 km² z czego ponad połowę stanowią użytki rolne. Ze względu na tak dużą powierzchnię Polska odgrywa ważną rolę w ochronie gatunków i siedlisk krajobrazu naturalnego. Podstawą

rolnictwa jest gleba i dla tego ochrona jej i zwracanie uwagi na problemy związane z kształtowaniem jej są tak ważne. Wysoka aktywność biologiczna gleby decyduje o jej żyzności i stwarza warunki do bogatego życia mikrobiologicznego, co decyduje o uzyskaniu bardzo dobrych plonów [1]. Naturalne środowisko, tak powszechnie wykorzystywane przez człowieka, coraz częściej jest zanieczyszczone poprzez nieodpowiednie stosowanie nawozów organicznych czy też zwiększenie ich dawki, które ma na celu poprawę plonowania. Często w wyniku nieodpowiedniego, zbyt intensywnego nawożenia można doprowadzić do degradacji gleby [2].

2. Obszary chronione w Polsce

Celem wprowadzenia obszarów chronionych jest ochrona walorów przyrody i krajobrazu.

W Polsce występują następujące rodzaje obszarów chronionych:

- parki narodowe,
- rezerваты przyrody,
- parki krajobrazowe,
- obszary chronionego krajobrazu [3].

Dla zahamowania negatywnych zjawisk postanowiono w Europie opracować koncepcję sieci ekologicznej Natura 2000. W nowej koncepcji zmieniono podejście do ochrony przyrody, opracowując kompleksowe systemy ochrony z precyzyjnymi kryteriami oceny oraz wyznaczania obszarów do ochrony. Ocena ma być dokonywana w skali całych obszarów/regionów, a ochrona oraz gospodarowanie na tych obszarach ma się odbywać na podstawie jednolitych kryteriów.

Idea sieci Natura 2000 jest wprowadzana w Unii Europejskiej od roku 1992. Jej głównym celem jest powstrzymanie wymierania gatunków zwierząt i roślin oraz zaniku ważnych siedlisk przyrodniczych oraz ochrona różnorodności biologicznej.

Wiodącym jej założeniem jest stałe monitorowanie stanu różnorodności biologicznej oraz zachodzących w niej zmian.

System Natura 2000 oparty jest na dwóch kluczowych dyrektywach unijnych, które są podstawą do tworzenia tych obszarów:

- tzw. Dyrektywie Ptasiej z 1979 r. (Dyrektywa o ochronie dziko żyjących ptaków – 79/409/EWG) oraz
- Dyrektywie Siedliskowej z roku 1992 (Dyrektywa o ochronie siedlisk przyrodniczych

oraz dziko żyjącej fauny i flory – 92/43/EWG) [4].

Największą liczbę gospodarstw o zachowanych walorach przyrodniczych mamy we wschodniej i południowowschodniej części Polski. Rolnicy gospodarujący na tych obszarach są zobowiązani spełniać podstawowe wymagania związane z ochroną środowiska [5].

2.1. Dyrektywa azotanowa

Dyrektywa Rady 91/676/EWG z dnia 12 grudnia 1991 r. dotycząca ochrony wód przed zanieczyszczeniami powodowanymi przez azotany pochodzenia rolniczego - potocznie zwana Dyrektywą "azotanową", obliguje Państwa Członkowskie Unii Europejskiej do podejmowania szeregu działań ochronnych. Polska, zostając członkiem UE w 2004 r. zobowiązana jest do wdrażania postanowień Dyrektywy Azotanowej [6].

Etap realizacji Dyrektywy Azotanowej w Polsce:

- I etap miał miejsce w latach 2004 – 2008
- II etap – w latach 2008 - 2012
- Obecnie rozpoczął się w Polsce III etap realizacji dyrektywy azotanowej, który będzie trwał do 2016.

Materiał wyjściowy do określenia OSN na lata 2012-2016 stanowiła ekspertyza pt. „Ocena presji rolniczej na stan wód powierzchniowych i podziemnych oraz wskazanie obszarów szczególnie narażonych na zanieczyszczenia azotanami pochodzenia rolniczego” opracowana przez IUNG w 2011 r [7].

Dyrektywa Azotanowa stawia dla krajów członkowskich Unii Europejskiej następujące wymagania:

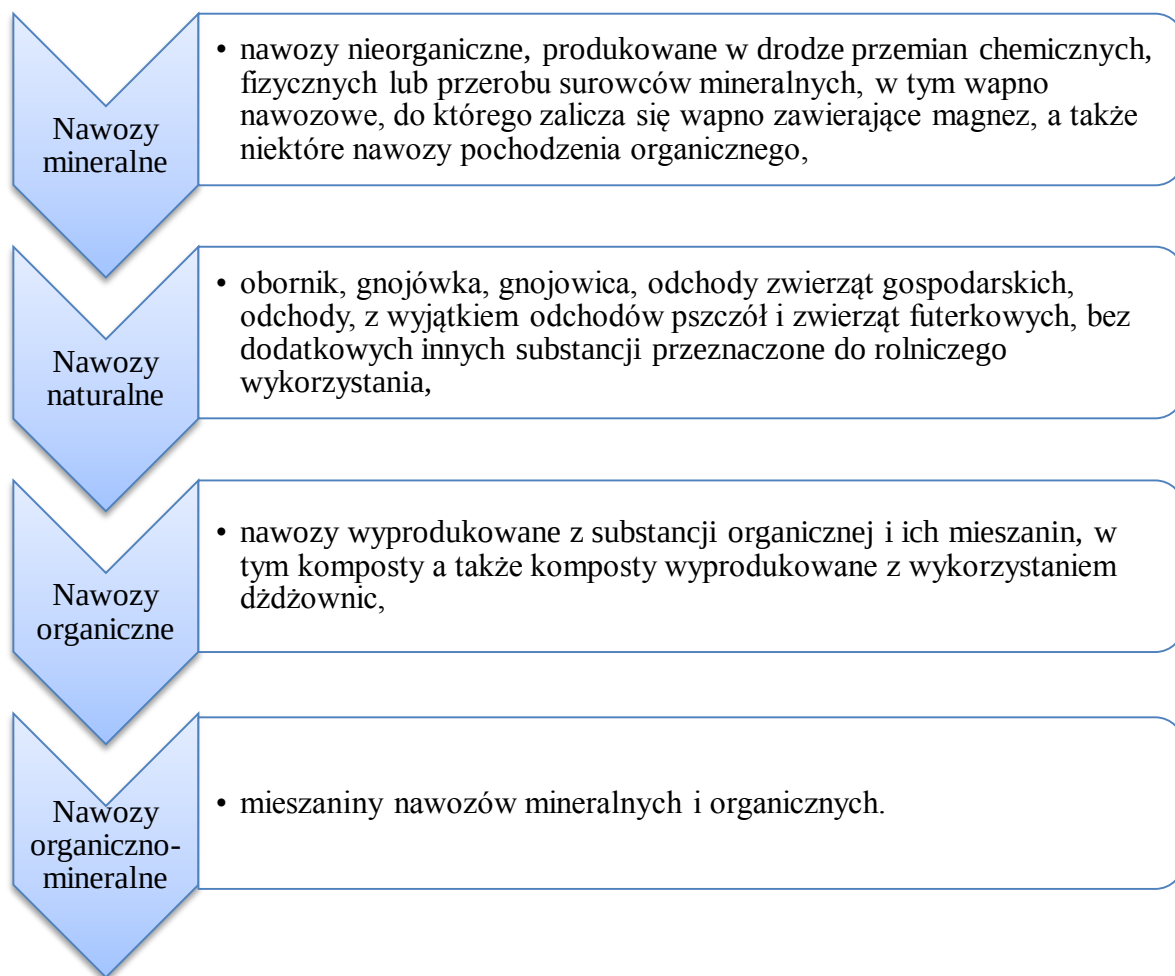
- sprecyzowanie obligatoryjnych zabiegów agrotechnicznych w strefach szczególnej wrażliwości,
- monitorowanie zawartości azotanów w wodach gruntowych i otwartych,
- ustanowienie dobrowolnych kodeksów dobrej praktyki rolniczej,
- kontrola spływów do wód, które są eutroficzne lub mogą stać się takimi,
- wyznaczenie stref szczególnej wrażliwości na skażenie wód azotanami [8].

Wdrażanie Dyrektywy Azotanowej wiąże się ze specjalnymi wymaganiami i obowiązkami w stosunku do rolników gospodarujących na tzw. obszarach szczególnie narażonych.

3. Nawozy organiczne

Nawozy to produkty przeznaczone do dostarczania roślinom składników pokarmowych i zwiększania żyzności gleb albo zwiększania żyzności stawów rybnych, którymi są nawozy mineralne, nawozy naturalne, nawozy organiczne i nawozy organiczno-mineralne [9].

Nawozy można podzielić na 4 grupy:



Rysunek 1. Podział nawozów wykorzystywanych w rolnictwie

Źródło: Opracowanie własne

W skład nawozów organicznych wchodzi przede wszystkim: kompost, obornik, gnojówka, gnojowica, nawozy zielone, słoma, nawóz gołębi oraz kora, a także torf i nawóz kurzy.

W przypadku stosowania nawozów organicznych można mówić prawie o samych zaletach. Głównie dotyczy to ulepszania właściwości ziemi, poprawy jej struktury czyli przede wszystkim stworzenia korzystniejszych warunków dla życia mikroorganizmów

zamieszkujących glebę co przyczyni się do lepszego funkcjonowania ziemi a co się z tym wiąże, także rosnących w niej roślin. Nawozy organiczne przyczyniają się, także do zmniejszenia zakwaszenia gleb oraz zapobiegają utracie próchnicy z ziemi i pomagają zachować jej stały, odpowiedni stan. Poza tym nawozy organiczne naprawiają większość negatywnych skutków stosowania nawozów mineralnych [10].

Dopuszczalna dawka azotu wnoszona na hektar użytków rolnych w nawozach naturalnych ograniczona jest do 170 kg N (czystego składnika) rocznie [11].

Nawozy naturalne są źródłem azotu, mogą więc niewłaściwie przechowywane punktowo zanieczyszczać zbiorniki wodne, jak również wody podziemne azotanami. Z tego względu zwraca się szczególną uwagę na przechowywanie nawozów naturalnych. Przepisy prawne obligują więc posiadacza zwierząt do zagospodarowania nawozów w sposób, który nie zagraża środowisku naturalnemu [12].

3.1. Wpływ nawozów na glebę- Rosahumus

Zawartość próchnicy w glebie jest wskaźnikiem żyzności gleb mineralnych i określa ich przydatność rolniczą. Próchnica decyduje o strukturze i właściwościach sorpcyjno-buforowych. Ważną cechą jest bowiem bezpośredni, stymulujący wpływ na rozwój roślin.

Głównym składnikiem próchnicy są kwasy humusowe. Powstanie i rozkład próchnicy w glebie są procesami zależnymi od systemu uprawy gleby oraz nawożenia organicznego.

Bogatym źródłem kwasów humusowych jest nawóz organiczno-mineralny Rosahumus.

Kwasy humusowe wprowadzane do gleby w postaci nawozu Rosahumus wpływają na jej żyzność oraz na wzrost roślin, ze względu na wysoką sorpcję wymienną kationów, zawartości tlenu i dużą pojemność wodną, a także bezpośrednie oddziaływanie na rośliny, stymulujące ich wzrost [13].

Nawóz ten ma wiele korzyści, i pozytywnie wpływa na glebę pod względem fizycznym, fizykochemicznym, chemicznym i biologicznym oraz na rozwój roślin:

- rozluźniają gleby zwarte i poprawiają ich przewietrzanie,
- zwiększają pojemność wodną gleby, a przez to zmniejszają zagrożenie suszą,
- poprawiają strukturę, zapobiegają utracie wody i składników pokarmowych w lekkich glebach piaszczystych
- zmieniają właściwości chemiczne gleby,
- wzbogacają glebę w substancję organiczną i mineralną,

- zwiększają pobieranie azotu przez rośliny
- zmniejszają reakcję fosforu z wapniem, żelazem, magnezem i glinem przez co zwiększają ich dostępność dla roślin,
- stymulują wzrost i namnażanie pożytecznych mikroorganizmów glebowych (Azotobacter, Nitrifikatoras) [14].

Podsumowując Rosahumus nawet w dawkach wyższych nie stwarza ryzyka gromadzenia azotanów w roślinach spożywanych przez ludzi.

3.2. Nawozy organiczne- źródło zanieczyszczenia środowiska azotem

Azot rozprowadzany na polach w postaci nawozów nie jest w całości wykorzystywany przez rośliny. Niewykorzystana część ulega wymywaniu do wód gruntowych lub utlenieniu do atmosfery. Wymyty azot stwarza zagrożenie dla studni gospodarczych i ujęć komunalnych. Szczegółe zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt stwarzają nitrozo aminy, które mają silne działanie toksyczne, mutagenne i rakotwórcze. Zagrożenie to może powstawać w wyniku złego składowania lub stosowania w zbyt dużej ilości nawozów organicznych [15].

4. Cel i metodyka badań

Celem pracy była ocena wielkości produkcji i nawożenia obornikiem użytków rolnych położonych na obszarach chronionych i poza nimi z uwzględnieniem ewentualnego zagrożenia dla środowiska.

Informacje do badań zebrano w 17 gospodarstwach utrzymujących bydło. Wśród tych gospodarstw wyróżniono 2 grupy ze względu na położenie:

- grupa I – usytuowane na obszarach chronionych (Natura 2000, parki narodowe),
- grupa II – położone poza terenami chronionymi.

W wykonanych badaniach uwzględniono następujące parametry:

- ✓ -DJP, szt.- duża jednostka przeliczeniowa inwentarza
- ✓ -DJP/ha UR- obsada /ha użytków rolnych
- ✓ -DJP/ha TUZ- obsada/ha trwałych użytków zielonych
- ✓ -obornik na 1 ha UR w [t]
- ✓ -UR/ha- użytki rolne/ha
- ✓ -produkcja makroelementów w oborniku: N, K, P, Ca, Mg w [kg]
- ✓ -ilość makroelementów dostarczana w oborniku na UR

- ✓ -degradacja gleb
- ✓ -substancja organiczna z obornika/ha
- ✓ -substancja organiczna z obornika
- ✓ -bilans substancji organicznej
- ✓ -bilans substancji organicznej na 1 ha
- ✓ -poziom intensywności organizacji gospodarstwa
- ✓ -współczynnik intensyfikacji produkcji zwierzęcej

Wyniki opracowano za pomocą pakietu statystycznego Statistica 9,0 podając w tabelach wartości średnie (x) i odchylenie standardowe (SD).

5. Wyniki i dyskusja badań

Tabela 1. Obsada zwierząt i produkcja obornika

Grupa	N	DJP, szt.		DJP/ha UR		DJP/ ha TUZ		Razem obornik, ton		UR, ha		Obornik na 1 ha UR [t]	
		X	SD	X	SD	X	SD	X	SD	X	SD	X	SD
1	7	26,6	6,3	0,73	0,29	1,1	0,7	276,2	76	42,7	21,6	7,53	2,95
2	10	63,3	32,2	1,23	0,43	3,1	1,2	569,2	282	56,2	30,8	10,98	3,66

Źródło: Opracowanie własne

Na podstawie zgromadzonych danych w tabeli 1 zauważono iż obsada zwierząt w gospodarstwach z grupy I jest niższa o prawie 40 DJP (137,96 %) w porównaniu do gospodarstw poza nią. W gospodarstwach z grupy II obsada wyniosła 63,3 natomiast w grupie I tylko 26,6. Zaobserwowano również, że w gospodarstwach na obszarach chronionych obsada DJP/ha UR wyniosła 0,73 a poza obszarami chronionymi w grupie II 1,23. Stwierdzono także wysoką różnicę pomiędzy analizowanymi grupami dotyczącą obsady DJP/ha TUZ, która w grupie I wynosiła 1,1 natomiast w II nieco ponad 3. Stwierdzono również różnicę pomiędzy grupami w ilości produkowanego obornika, ale również w ilości tego nawozu stosowanego na 1 ha UR.

Efekt skali sprawia, że wyższą opłacalność otrzymuje się za pomocą intensyfikacji oraz koncentracji zwierząt podczas chowu. Oczywiście taki sposób prowadzenia gospodarstwa rolnego może nieść za sobą niebezpieczeństwo dla środowiska przyrodniczego poprzez generowanie dużej liczby odchodów. Intensywny chów może się przyczynić do pogorszenia parametrów poszczególnych elementów środowiska a poprzez to wpływać negatywnie na zdrowie człowieka i zwierząt [16].

Tabela 2. Produkcja makroelementów w wyprodukowanym oborniku

Grupa	N	N (kg)		K (kg)		P (kg)		Ca (kg)		Mg (kg)	
		X	SD	X	SD	X	SD	X	SD	X	SD
1	7	1104,9	302,8	826,6	378,5	552,4	151,4	1243,0	340,6	276,2	75,7
2	10	2276,9	1127,1	2846,1	1408,9	1138,4	563,6	2561,5	1268,0	569,2	281,8

Źródło: Opracowanie własne

Poprzez analizę danych zawartych w tabeli 2 można stwierdzić, iż ilość wyprodukowanego azotu w oborniku w grupie II kształtowała się na poziomie 2276,9 kg, a w grupie gospodarstw na obszarach chronionych wynosiła 1104,9. W analizowanych parametrach stwierdzono wyraźne różnice w ilościach wyprodukowanych makroelementów tj. fosfor, potas wapń czy też magnez. W gospodarstwach z grupy II produkcja makroelementów była dwukrotnie wyższa niż w gospodarstwach z grupy I. Większa ilość tych makroelementów w grupie II wiąże się z ilością obsady DJP w tych gospodarstwach która znacznie przewyższa obsadę DJP w grupie I. Racjonalne nawożenie czyli nawożenie dostosowane do potrzeb zbiorowisk roślinnych daje dobre efekty produkcyjne oraz nie naraża środowiska. Szacuje się iż przeważająca część pierwiastków pochodzi z terenów użytkowanych rolniczo jako rezultat dużej koncentracji produkcji zwierzęcej w stosunku do powierzchni użytków rolnych, niewłaściwego magazynowania i stosowania nawozów naturalnych [17].

Tabela 3. Ilość makroskładników dostarczanych w oborniku na 1 ha UR

Grupa	N	N (kg)		K (kg)		P (kg)		Ca (kg)		Mg (kg)	
		X	SD	X	SD	X	SD	X	SD	X	SD
1	7	30,1	11,8	37,7	14,8	15,1	5,9	33,9	13,3	7,5	3,0
2	10	43,9	14,6	54,9	18,3	22,0	7,3	49,4	16,5	11,0	3,7

Źródło: Opracowanie własne

W tabeli nr 3 przedstawiono wyniki dotyczące makroskładników dostarczanych w oborniku na 1ha UR. Po przeanalizowaniu podanych parametrów zaobserwowano, że ilość azotu dostarczonego w oborniku w grupie II wyniósł 43,9 kg i był wyższy prawie o 14 kg w porównaniu do gospodarstw grupy I. Azot jest jednym z trzech podstawowych makroskładników decydujących o wielkości i jakości plonów rolnych [18,19]. Ilość dostarczanych makroskładników w oborniku w grupie I była niższa niż w grupie II od kilku do kilkunastu kilogramów w przypadku pozostałych makroelementów.

Tabela 4. Degradacja gleby oraz bilans substancji organicznej

Grupa	N	Degradacja gleb w gosp.		Substancja organiczna z obornika/ha [t]		Bilans substancji organicznej gospodarstwie		Poziom intensywności organizacji gospodarstwa		Współczynnik intensywności produkcji zwierzęcej	
		X	SD	X	SD	X	SD	X	SD	X	SD
1	7	-8,94	8,80	0,53	0,21	10,4	5,7	190,5	74,5	69,2	16,4
2	10	-18,3	12,29	0,77	0,26	21,5	19,1	318,6	110,8	164,5	83,7

Źródło: Opracowanie własne

W tabeli numer 4 zestawiono wyniki dotyczące degradacji gleby oraz bilansu substancji organicznej w ocenianych gospodarstwach. Po przeanalizowaniu wyników stwierdzono, że degradacja gleby w grupie I była na poziomie -8,94 natomiast w grupie II -18,36. Prawdopodobnie ubytek suchej masy na badanych glebach świadczy o nieprawidłowym płodozmianie. Odnosząc się do parametrów w tabeli 1 można stwierdzić, że ilość stosowanego obornika jest zbyt mała, aby wpływała na podwyższenie współczynnika reprodukcji suchej masy organicznej. Z analizy wynika, że z obornikiem do gleby zostało wniesione 0,77 t suchej masy organicznej w grupie II, natomiast w grupie I 0,53 t. Na podstawie danych można stwierdzić, że poziom intensywności organicznej jak współczynnik intensywności przewyższa dwukrotnie II grupa gospodarstw w stosunku do I grupy położonej na obszarach chronionych.

6. Wnioski

W podjętych badaniach nie stwierdzono zagrożenia związanego z przekroczeniem normy azotanowej. W analizowanych grupach nawozy organiczne- obornik stosowano w ilościach bezpiecznych dla środowiska naturalnego, nie wychodząc poza normy obowiązujących zaleceń i przepisów prawnych. Wszystkie badane parametry są wyższe w gospodarstwach położonych poza obszarami chronionymi niż w gospodarstwach z grupy I. Wynika to w głównej mierze z wyższej obsady zwierząt a tym samym większej produkcji obornika. Azot, fosfor i inne makroelementy w gospodarstwach w obu grupach pochodziły w głównej mierze z nawożenia obornikiem. W obydwu grupach gospodarstw stwierdzono minimalną degradację gleby. Degradacja mogła wynikać z nieprawidłowego doboru roślin w zmianowaniu. Współczynnik intensywności produkcji zwierzęcej w I grupie wynosi niecałe 70 a w II grupie 164,5 (o 135 % więcej) wskazuje to na ogromne możliwości

i potencjał w produkcji zwierzęcej oraz informuje o tym, że w zależności od potrzeb można nim manipulować według określonych potrzeb.

Literatura

1. Wójcicki Z.: *Systemy produkcji rolniczej w Polsce. Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich*. Polska Akademia Nauk, Kraków 2008.
2. Kaługa I.: *Korzyści dla rolnictwa wynikające z gospodarowania na obszarach Natura 2000*, Warszawa 2009.
3. Ustawa z dnia 16 kwietnia 2004 r. o ochronie przyrody (Dz. U. Nr 92 poz. 880).
4. Kaługa I.: *Korzyści dla rolnictwa wynikające z gospodarowania na obszarach Natura 2000*. Wyd. Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2009.
5. Niewęglowska G.: *Szanse i ograniczenia gospodarstw położonych w strefie ograniczeń środowiskowych na podstawie danych polskiego FADN*, Poznań 2009.
6. www.kzgw.gov.pl/ [dostęp 2014.18.01]
7. www.odr.pl [dostęp 2014.15.01]
8. www.wsiz.rzeszow.pl [dostęp 2014.11.01]
9. Ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu (Dz. U. Nr 147 poz. 1033, z późniejszymi zmianami).
10. www.swiatkwiatow.pl [dostęp 2014.23.01]
11. Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi, Ministerstwo Środowiska: *Kodeks dobrej praktyki rolniczej*, Warszawa 2004.
12. Kocoń A.: *Nawozy naturalne i organiczne – współczesne zasady stosowania*. Instytut uprawy, nawożenia i gleboznawstwa, Warszawa 2012.
13. Babik I., Panasiuk E.: *Rosahumus- proste nawożenie organiczne*, Hasło ogrodnicze 3/2008.
14. www.agrosimex.pl [dostęp 2014.21.01]
15. www.podszarotka.pl [dostęp 2014.21.01]
16. Mroczek J., Kostecka J.: *Zagrożenia zrównoważonego rozwoju środowiska obszarów wiejskich spowodowane intensyfikacją produkcji zwierzęcej*, Rzeszów 2008.
17. Pietrzak S.: *Metoda bilansowania azotu, fosforu i potasu w skali gospodarstwa rolnego*. Zagadnienia doradztwa rolniczego. Falenty 2001.
18. Krzywy E.: *Nawożenia gleb i roślin*. Akademia Rolnicza w Szczecinie, Szczecin 2000.
19. Zawadzki S.: *Gleboznawstwo* PWRiL, Warszawa 2009.

inż. Eliza Borodziuk¹, dr inż. Irena Kaszkowiak
Politechnika Białostocka,
Zakład Biologii Sanitarnej i Biotechnologii
ul. Wiejska 45 E, Białystok
email: ¹eliza-borodziuk@wp.pl

Mikrobiologiczne zanieczyszczenie powietrza wokół remontowanych obiektów

Słowa klucze: *Aerozole biologiczne, mikrobiologia powietrza, stan sanitarny powietrza*

Streszczenie: Celem niniejszego artykułu jest ocena wpływu remontu, jako czynnika limitującego ilość drobnoustrojów w powietrzu atmosferycznym otaczającym modernizowany obiekt. Praca zawiera przedstawienie oraz interpretację wyników badań mikrobiologicznych powietrza (bakterii psychrofilnych, mezofilnych, grzybów oraz gronkowców) wykonanych wokół obiektów remontowanych oraz budynków pełniących funkcję tła badawczego. Artykuł ukazuje również najważniejsze zagadnienia dotyczące mikroflory powietrza atmosferycznego. Omawia rodzaje bioaerozoli występujących w powietrzu oraz ich wpływ na zdrowie ludzkie, a także sposoby badań powietrza pod kątem zanieczyszczeń mikrobiologicznych.

1. Wstęp

Powietrze jako fizyczno-chemiczna mieszanina gazów składa się głównie z azotu (ok. 78%) i tlenu (ok. 21%). W pozostałym 1% zawiera się szereg gazów takich jak: argon, dwutlenek węgla, neon, hel, metan, krypton, podtlenek azotu, wodór czy ksenon. Należy pamiętać, iż są to stałe części powietrza atmosferycznego, a oprócz nich znajdują się tam jeszcze substancje zmienne w czasie i wysokości atmosfery, emitowane w przebiegu naturalnie zachodzących procesów przyrodniczych oraz będące wynikiem ludzkiej działalności. Zaliczyć do nich można: wodę, parę wodną, pyły, zarodniki roślinne, bakterie, sole, a także gazy – SO₂, SO₃, HF, H₂S, O₃, NH₃ i inne. Stanowią one zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego [1].

2. Mikroorganizmy w powietrzu atmosferycznym

Atmosfera z pewnością nie jest środowiskiem korzystnym do rozwoju mikroorganizmów. Stanowi jedynie miejsce, za pośrednictwem którego drobnoustroje się rozprzestrzeniają, przedostając się z gleby, wody, organizmów ludzkich, zwierzęcych czy ich wydaliny [2]. Mikroorganizmy nie rozmnażają się w powietrzu, są jedynie przenoszone przez prądy w nim występujące z jednego miejsca w drugie. Dzieje się tak dlatego,

iz w powietrzu brakuje wody oraz substancji odżywczych (posiadających przyswajalne formy węgla organicznego oraz azotu) warunkujących ich istnienie. Część drobnoustrojów po przedostaniu się do powietrza ginie od razu nie radząc sobie z naporem czynników niesprzyjających. Przeżywalność innych zależy przede wszystkim od indywidualnych cech danego organizmu, warunków środowiskowych, zanieczyszczeń powietrza i czasu przebywania w nowym otoczeniu [3].

Do warunków środowiskowych mających największy wpływ na przeżywalność organizmów powietrznych zalicza się:

- **promieniowanie słoneczne** - wykazujące oddziaływanie w trzech zakresach: widzialnym, ultrafioletowym oraz podczerwonym; światło widzialne działa bakteriobójczo, jest ono jednak słabe; promieniowanie ultrafioletowe działa zdecydowanie silniej niż światło widzialne, powodując mutacje i uszkodzenia DNA w komórkach bakteryjnych; promieniowanie podczerwone podwyższa zaś temperaturę powietrza prowadząc tym samym do denaturacji białek i wysuszenia organizmów bakteryjnych [4],

- **wilgotność względna powietrza** - korzystniejsze warunki przetrwania stwarza wysoki stopień zawartości wody; przy wilgotności mniejszej niż 30% zahamowany zostaje rozwój bakterii, zaś przy spadku poniżej 15% możliwość rozwoju tracą bardziej odporne gatunki grzybów; niektóre z mikroorganizmów szczególnie wrażliwe na deficyt wody giną zaraz po przedostaniu się do powietrza [3,4],

- **temperaturę** - oddziałując bezpośrednio może wysuszyć komórki i spowodować denaturację białek (wysokie temperatury - powyżej 40°C) lub przyczynić się do krystalizacji wody obecnej w komórkach (temperatury niskie – poniżej 0°C) [3,4],

- **opady atmosferyczne** - powodują oczyszczanie atmosfery z cząsteczek pyłu i kurzu, które się w nim unoszą, tym samym wpływając na usuwanie mikroorganizmów w niej bytujących [5],

- **wyladowania atmosferyczne** - towarzyszące burzom, powodują powstawanie dużej ilości silnie bakteriobójczego ozonu [3].

Decydujące znaczenie dla żywotności mikroorganizmów w powietrzu ma ich odporność na niekorzystnie oddziałujące czynniki, która wynika z indywidualnych cech morfologicznych i fizjologicznych danego gatunku. Mimo iż wszystkie drobnoustroje występujące w powietrzu mają charakter allochtoniczny, istnieją grupy organizmów reprezentatywne dla tego środowiska i należą do nich bakterie, wirusy oraz grzyby. Budowa niektórych z nich pozwala na przystosowanie się do przetrwania w otoczeniu mimo negatywnie oddziałujących czynników. Najdłużej przeżywają formy odporne na wysychanie

oraz działanie promieni słonecznych. Żywotność bakterii warunkowana jest przez wytworzenie form przetrwalnikowych bądź wegetatywnych. Grzyby odporność swoją zawdzięczają wytwarzaniu zarodników (inaczej spor). Pełnią one rolę bezpłciowych komórek rozrodczych. Wirusy natomiast charakteryzują się zwykle większą odpornością na niekorzystnie oddziałujące czynniki niż bakterie. Najwyższą odporność wykazują organizmy posiadające osłonkę otaczającą nukleokapsyd (płaszcz białkowy osłaniający kwasy nukleinowe, w których zakodowana jest informacja genetyczna) [3,6,7].

2.1. Skład mikroflory powietrza atmosferycznego

Ilość i skład mikroflory powietrza jest zmienny. Ogólna liczba drobnoustrojów waha się w bardzo szerokich granicach od kilku komórek w m^3 nad pełnym morzem nawet do kilku tysięcy komórek bakteryjnych w 1 m^3 powietrza pomieszczeń zamkniętych. Do czynników wywierających największą presję na liczbę drobnoustrojów w powietrzu należą:

- odległość od powierzchni ziemi (wraz z oddalaniem się od powierzchni ziemi liczba mikroorganizmów maleje),
 - ukształtowanie terenu, rodzaj gleby i szaty roślinnej na danym terenie,
 - ilość opadów (oczyszczają one powietrze z mikrozanieczyszczeń),
 - uprzemysłowienie, gęstość zaludnienia (w powietrzu nad lasami oraz polami drobnoustroje występują znacznie rzadziej w porównaniu z powietrzem aglomeracji miejskich, osiedli czy terenów przemysłowych; mikrobiologiczne zanieczyszczenie powietrza w pobliżu miast przekracza kilkaset tysięcy komórek w 1 m^3),
 - nasłonecznienie,
 - pora roku (najmniejsza liczba organizmów zimą – grudzień, styczeń; największa latem – czerwiec, lipiec, sierpień),
 - temperatura i wilgotność względna powietrza,
 - siła, częstość, kierunek wiatru [8].

Analizując ilościowe występowanie bakterii w powietrzu stwierdzić można, iż większość pochodzi z roślin, mniejsza natomiast ilość z powierzchni gleb, czy wody. Bardziej istotnym źródłem biozanieczyszczeń są duże miejskie aglomeracje niż obszary wiejskie. Liczebność bakterii podlega zmianom sezonowym oraz dobowym. W ciągu doby maksymalną liczbę bakterii obserwuje się w okolicach godzin: 8:00, 15:00 oraz 18:00, zaś minima przypadają na godziny 10:00-12:00, 16:00-17:00 oraz porę nocną. Wahania obejmują przedział od kilkudziesięciu do ponad tysiąca komórek przypadających

na 1 m³ powietrza. Jeżeli chodzi natomiast o cykl roczny minima przypadają na okres zimowy obejmując luty i marzec, natomiast maksima na miesiące letnie: sierpień i wrzesień. W okresie zimowym średnia liczba bakterii waha się w przedziale 200-1000 komórek w 1 m³ powietrza, natomiast w okresie letnim jest nawet 10-krotnie wyższa. Wysoki poziom zarodników grzybowych utrzymuje się od kwietnia do listopada - kilkaset komórek w 1 m³ powietrza [9].

Mikroflora powietrza atmosferycznego jest bardzo bogata. Na chwilę obecną wyizolowanych zostało ok. 1 200 gatunków bakterii oraz ponad 40 000 gatunków grzybów. Zdecydowanym dominantem, jeżeli chodzi o mikroflorę powietrzną są grzyby strzępkowe - stanowiące około 70% wszystkich organizmów. Wśród nich najczęściej spotyka się organizmy z rodzajów: *Cladosporium*, *Alternaria*, *Penicillium*, *Aspergillus*, *Mucor*, *Rhizopus*. Bakterie stanowią od 18 do 26% ogólnej liczby mikroorganizmów w powietrzu. Najliczniejsze są saprofity z rodzaju *Micrococcus* (od 30 do 70% wszystkich bakterii w powietrzu), *Bacillus* (od 20 do 60%) oraz *Achromobacter*. Drożdże z rodzajów *Candida*, *Torulopsis*, *Rhodotorula*, stanowią jedynie 5% organizmów obecnych w atmosferze [10,11]. Ponadto wszechobecnie spotykane w powietrzu atmosferycznym są wirusy. Określenie ich liczby jest jednak niemalże niemożliwe.

2.2. Aerosol biologiczny

Zanieczyszczenie biologiczne występuje w powietrzu w postaci aerozolu biologicznego. Bioaerosol jest układem dwu- lub trójfazowym, w skład którego wchodzi faza rozpraszająca (powietrze) i rozproszona (ciecz lub ciało stałe) zawierająca mikroorganizmy. Częściami składowymi fazy rozproszonej mogą być drobne cząstki wody, substancje organiczne, nasiona, pyłki roślin, kurzu, komórki bakterii, grzybów, wirusów. Aerozole biologiczne występować mogą w postaci 4 faz odróżniających się wielkością kropeł oraz szybkością ich opadania:

- faza gruboziarnista – charakteryzująca się średnicą kropeł $> 100 \mu\text{m}$, o szybkości opadania 760 cm/s,
- faza drobnoziarnista – o średnicy kropeł w zakresie $100 - 50 \mu\text{m}$, o szybkości opadania $30 - 7,6 \text{ cm/s}$,
- faza kropelkowo – jądrowa – o wielkości cząstek od 50 do $1 \mu\text{m}$ i szybkości opadania $7,6 - 0,003 \text{ cm/s}$,
- faza pyłu bakteryjnego – o cząsteczkach wielkości $50 - 0,02 \mu\text{m}$ (lub $10 - 0,2 \mu\text{m}$ [8], o szybkości opadania $7,6 - 0,003 \text{ cm/s}$ [12].

Faza gruboziarnista to głównie komórki bakteryjne i grzybicze połączone cząstkami kurzu bądź kroplami wody. Ze względu na swoją masę jest układem nietrwałym o małym zasięgu rozprzestrzeniania się. Na frakcję drobnoziarnistą składają się wirusy, endospory bakteryjne oraz fragmenty komórek połączone parą wodną. Może ona utrzymywać się w stanie zawieszonym w powietrzu przez długi czas. Frakcja kropelkowo-jądrowa jest najbardziej trwałym układem koloidalnym, w skład którego wchodzi wegetatywne drobnoustroje i małej średnicy kropelki wody. Tworzące ją drobnoustroje łatwo rozprzestrzeniają się drogą aerogenną, stwarzając duże zagrożenie epidemiologiczne. Faza pyłu bakteryjnego, zwana inaczej frakcją respirabilną, oprócz organizmów bakteryjnych obejmuje także pyły, dymy czy aerozol nieorganiczny mający zdolność przenikania do dróg oddechowych.

Ze względu na skład jakościowy i znaczenie dla ludzi i zwierząt bioaerozole dzieli się na aerozole saprofityczne, zakaźne, a także mieszane.

Bioaerozole saprofityczne tworzą się dzięki ruchom powietrza unoszącym drobnoustroje z powierzchni gleby i wody do górnych warstw atmosfery. Odpowiadają one za pogorszenie się stanu sanitarnego powietrza, psucie się produktów spożywczych, materiałów budowlanych, a także wywołują alergie u ludzi.

Bioaerozole patogenne (inaczej zakaźne) stanowią drobnoustroje chorobotwórcze. Ich źródłem jest człowiek (chory, nosiciel) lub zwierzę. Następstwem ich działania jest rozwój wielu chorób zakaźnych u ludzi (błonica, gruźlica, grypa, krztusiec, różyczka, odra, ospa wietrzna i inne), roślin (choroby wirusowe, bakteryjne oraz grzybicze) i zwierząt (gruźlica, pryszczycza, wąglik).

Bioaerozole mieszane powstają poprzez zmieszanie aerozoli saprofitycznych i zakaźnych.

Rozprzestrzenianie aerozolu biologicznego w środowisku powietrznym odbywa się drogą inhalacyjną, dzięki działaniu prądów konwekcyjnych powietrza oraz poprzez funkcjonowanie systemów wentylacyjno-klimatyzacyjnych.

2.3. Aerozol zakaźny oraz zagrożenia z nim związane

Z epidemiologicznego punktu widzenia biologiczne zanieczyszczenie powietrza posiada duże znaczenie. Aerozole biologiczne (zakaźne bądź saprofityczne) w zależności od fazy dyspersji mogą przez dłuższy, bądź krótszy czas unosić się w powietrzu, być przenoszone z miejsca na miejsce i stawać się przyczyną masowych zakażeń ludności.

Każda z czterech, umownie rozgraniczanych faz bioaerozolu, posiada odmienną, swoistą charakterystykę epidemiologiczną.

Faza gruboziarnista rozpylana jest w powietrzu najczęściej w bliskim sąsiedztwie chorego (ze względu na szybkie opadanie cząstek tej średnicy), powodując wszelakie rodzaje zakażeń dróg oddechowych. Zarazki wydostają się z jamy nosowo-gardłowej wraz z kropelkami śluzu bądź śliny podczas kaszlu, kichania, rozmowy. Ich rozpryskiwanie może następować na odległość od 0,5 do 2 m. Zakażenie następuje na skutek bezpośredniego przenoszenia drobnoustrojów do jamy nosowo – gardłowej osoby towarzyszącej zarażającemu i jest nazywane zakażeniem jądrowo – kropelkowym lub pyłowym. Faza drobnoziarnista, z racji tego że zawiera drobniutkie cząsteczki, może przez dłuższy czas utrzymać się w powietrzu w stanie zawieszonym i być przenoszona przez prądy powietrzne na znaczne odległości. Cząstki fazy kropelkowo-jądrowej, pozostające w ścisłym związku elektrochemicznym ze środowiskiem, mają szczególne znaczenie w rozsiewaniu drogą powietrzną wirusów wywołujących gripę, odrę czy bakterii powodujących np. gruźlicę, ponieważ w krótkim czasie powodują masowe zachorowania. Pył bakteryjny natomiast powstaje na skutek wysychania obecnych w powietrzu zarażonych kropel śluzu lub śliny. Cząstki te roznoszone z prądami powietrznymi nie tracą swojej żywotności utrzymując zdolność do zarażenia. Epidemiologiczna ważność każdej z czterech faz aerozolu biologicznego uzmysławia nam, iż przy przenoszeniu drogą aerogenną czynników zakaźnych niebezpieczeństwo stanowi każdy element bioareozolu patogennego [13].

Mikroorganizmy patogenne pochodzące z powietrza powodują głównie infekcje układu oddechowego, rzadziej choroby skóry. Wśród zakażeń bakteryjnych szerzących się tą drogą należy wymienić przede wszystkim: błonicę (wywoływaną przez maczugowce z gatunku *Corynebacterium diptheriae*), gruźlicę (powodowaną przez prątki z gatunku *Mycobacterium tuberculosis*), krztusiec (gdzie czynnikiem etiologicznym są bakterie z gatunku *Bordetella pertussis*) i płonicę (wywoływaną jest przez paciorkowce ropotwórcze z gatunku *Streptococcus pyogenes*). Szeroko spotykane są także różnorakie nieżyty nosa czy gardła oraz zapalenia płuc i oskrzeli. Mogą być one wywołane przez rozmaite mikroorganizmy, paciorkowce, gronkowce, bakterie gram-ujemne należące do rodzajów: *Legionella*, *Klebsiella*, *Mycoplasma*, *Haemophilus* [8,9,12].

Drugą grupę zakażeń przenoszonych przez powietrze stanowią choroby wirusowe. Cząstki wirusowe, po wnikięciu wraz z wdychanym powietrzem, namnażają się w komórkach nabłonkowych dróg oddechowych. Część z nich pozostaje w miejscu pierwotnego bytowania wywołując różne zmiany chorobowe (katar, przeziębienia, zapalenia

oskrzeli i płuc), natomiast kolejne opuszczają układ oddechowy atakując inne organy. Objawy chorobowe towarzyszące infekcjom wirusowym dzielą się na trzy grupy: związane bezpośrednio z namnażaniem się wirusów w zainfekowanej komórce oraz z ich niszczeniem, związane z uszkodzeniem komórki przez system odpornościowy gospodarza, a także objawy będące wynikiem zablokowania układu obronnego i transformacją komórek wywołaną przez oddziałujący wirus. Do najbardziej rozpowszechnionych wirusowych chorób aerogennych należą: grypa, odra, ospa, różyczka, świnka [3,8,12].

Poza bakteriami i wirusami w powietrzu znajdują się również ogromne ilości zarodników grzybów oraz pierwotniaków. Spory odsetek z nich stanowią organizmy patogenne, geofilne – a więc żyjące w glebie grzyby, saprofity. Posiadają one zdolność do rozkładania keratyny – trudno rozkładalnego białka budującego zrogowaciałe warstwy naskórka tj. włosów, piór czy pazur. Część grzybów keratynolitycznych, zwanych dermatofitami, po zainfekowaniu powierzchni skóry powoduje grzybice powierzchniowe (dermatozy), gdyż rozkład białka umożliwia im penetrację naskórka. Grzybice głębokie (narządowe) natomiast wywoływane są po wnikięciu drobnoustrojów w głąb układu oddechowego. Grzybicze zakażenia powierzchniowe powodowane są przez dermatofity zaliczane do trzech rodzajów: *Epidermophyton*, *Microsporum*, *Trichophyton*. Rzadko upośledzają one ogólny stan chorego. Grzybice głębokie mogą być przyczyną zmian układowych i kończyć się śmiercią. Wywoływane są przez organizmy należące do rodzajów: *Candida*, *Cryptococcus*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Geotrichum*, *Fusarium*, *Mucor*, *Rhizopus*. Wiele z nich powoduje zakażenia oportunistyczne tj. występujące w przypadku zaburzeń mechanizmów odpornościowych organizmu. Przykładem jest *Candida albicans* – naturalny składnik flory błony śluzowej przewodu pokarmowego, dróg oddechowych czy żeńskich narządów rodnych. W miejscach naturalnego bytowania może on stać się dominantem i wywołać choroby np. pleśniawki, zakażenia płuc, skóry i inne [3,12,14].

Dzięki obecności w powietrzu atmosferycznym mikroflory patogennej dochodzi również do wielu zatruć. Zatrucia aerogenne powodowane są przez toksyny – głównie endotoksyny i mikotoksyny. Endotoksyny są składnikiem wchodzącym w skład błony zewnętrznej ściany komórkowej bakterii gram-ujemnych (lipid A – lipopolisacharyd LPS) i wykazują działanie uczulające oraz toksyczne w stosunku do ssaków. Z racji swojej termostabilności zachowują aktywność biologiczną nawet w komórkach martwych, przyczyniając się do aktywacji układu odpornościowego poprzez odpowiedź hormonalną i komórkową. Wnikając do organizmu drogą wziewną wywołują odczyny zapalne w płucach, bóle głowy i gorączkę, a także znaczne podrażnienie oczu. Długotrwała ekspozycja

na endotoksyny może przyczyniać się do schorzeń układu oddechowego i zmniejszenia wydolności płuc. Stanowi ona zatem poważny czynnik ryzyka zawodowego u osób narażonych na długotrwałe wnikanie pyłów organicznych. Mikotoksyny natomiast są nielotnymi metabolitami grzybów produkowanymi przez różnorodne grzyby pleśniowe. Związki te wykazują silne działanie mutagenne, kancerogenne i toksyczne. Najczęściej są przyczyną zatruc pokarmowych, jednak mogą powodować nawet nowotwory układu oddechowego czy wątroby. Najbardziej rozpowszechnione są aflatoksyny wytwarzane przez kropidlaka żółtego (*Aspergillus flavus*). Oprócz endotoksyn oraz mikotoksyn immunotoksyczne działanie wykazują także inne związki obecne w powietrzu: peptydoglikan (mureina) obecny w ścianie komórkowej bakterii gram-ujemnych i gram-dodatnich, powodujący procesy zapalne w płucach; lotne związki organiczne (VOCs) wytwarzane przez grzyby pleśniowe, wykazujące działanie toksyczne, drażniące i rakotwórcze oraz glukany wchodzące w skład ściany komórkowej grzybów, a także niektórych bakterii przyczyniające się do powstawania chorób przewlekłych u ludzi [3,10,12].

3. Badanie mikrobiologicznych zanieczyszczeń powietrza

Wykrywanie bakteryjnych zanieczyszczeń powietrza, zarówno atmosferycznego, jak i tego wewnątrz pomieszczeń, odgrywa bardzo ważną rolę. Ze względu na zachowanie bezpieczeństwa zdrowotnego ludzi priorytetem powinno być zmniejszanie ryzyka zakażeń, których ośrodkiem przenoszenia jest powietrze. Ponadto badania te niezbędne są do określenia wskaźników pozwalających na prawidłowe utrzymanie instalacji wentylacyjno-klimatyzacyjnych w stanie, który na „roznoszenie” zakażeń nie pozwala oraz do ustalenia norm jakości mikrobiologicznej powietrza. Historia metodyki pomiarów zanieczyszczeń mikrobiologicznych powietrza rozpoczyna się na początku XX w. w obliczu wzrostu zagrożenia związanego z bronią mikrobiologiczną. Rok 1930 jest momentem pojawienia się pierwszych urządzeń do wykrywania zarazków przenoszących się aerogennie. W roku 1941 w Anglii opracowano metodę szczelinowo - zderzeniową stosowaną do dziś. Na przestrzeni lat powietrze zaczęto jednak badać wieloma metodami [15].

W chwili obecnej wykrywanie i oznaczanie ilości drobnoustrojów w powietrzu przebiegać może na wiele sposobów. Stosowane są trzy rodzaje metod: mikroskopowe, hodowlane oraz wiązane będące kombinacją dwóch poprzednich.

3.1. Metody mikroskopowe

Metody mikroskopowe wymagają przepuszczenia powietrza przez filtr membranowy, na którym osadzają się drobnoustroje lub zastosowania szkiełka powleczonego lepłą substancją np. wazeliną. Wyłapane w ten sposób organizmy barwi się, często z użyciem oranżu akrydyny i obserwuje w mikroskopie fluorescencyjnym. Badanie mikroskopowe polega głównie na zliczaniu komórek, zaś wynik ostateczny podawany jest jako liczba drobnoustrojów w 1 m³ powietrza. Znając końcowy wynik nie można dokonać jednak identyfikacji gatunkowej mikroorganizmów (bakterii, wirusów i grzybów), co uważane jest za największą wadę tej metody. Do zalet należą:

- możliwość wykrycia zarówno żywych jak i obumarłych organizmów,
- zdolność do wykrycia drobnoustrojów niechętnie wzrastających na pożywkach hodowlanych (oznaczenia zyskują dzięki temu na dokładności w porównaniu z metodami hodowlanymi),
- oprócz drobnoustrojów wykrywane są także inne obiekty biologiczne – pyłki roślin, pył organiczny, roztocza [3].

3.2. Metody hodowlane

Istotą metod hodowlanych jest przeniesienie mikroorganizmów z powietrza na powierzchnię odpowiedniej pożywki. Organizmy zebrane w ten sposób poddaje się inkubacji (w optymalnej dla danego gatunku temperaturze) zliczając następnie wyrosłe kolonie. Ostateczny wynik podawany jest jako cfu/m³, inaczej jtk/m³ (jednostki tworzące kolonie w m³ powietrza). Z racji tego, iż kolonia może być utworzona z kilku blisko siebie położonych komórek, jtk/m³ jest wielkością, która może zaniżać rzeczywistą ilość organizmów obecną w powietrzu. Znaczącą wadą metod hodowlanych jest także fakt, iż wykrywają one jedynie organizmy żywe, zdolne do wzrostu. W związku z tym zalecane jest ożywienie mikroorganizmów za pomocą dodatków do pożywek hodowlanych w postaci składników takich jak katalaza i betaina. Betaina jest metylową pochodną aminokwasu glicyny, który mikroorganizmy wykorzystują do utrzymania równowagi osmotycznej, katalaza zaś ma za zadanie rozłożenie szkodliwych nadtlenków wytworzonych w powietrzu pod wpływem promieniowania UV [3,15].

Do najbardziej znanych i powszechnie stosowanych metod hodowlanych zaliczyć można metody sedymentacyjne, filtracyjne oraz zderzeniowe (impakcyjne).

Metoda sedymentacji (osadzania) jest najstarszą, a zarazem najprostszą metodą wykorzystującą siłę grawitacji. Istota sposobu leży w mechanicznym osiadaniu pyłu wraz z mikroorganizmami na pożywkach stałych. Kilka otwartych płytek Petriego z pożywką agarową, żelatynową lub inną stałą umieszcza się w różnych punktach pomieszczenia lub w powietrzu atmosferycznym na statywach o wysokości 1,5 m (wg innych źródeł wysokość ta powinna wynosić 1 m [8] i pozostawia otwarte przez określony czas (5 – 10 lub nawet 30 minut). Po upływie czasu ekspozycji płytki zakrywa się, wstawia do ciepłarek o odpowiednich temperaturach w zakresie 26 – 37°C i inkubuje przez okres od 24 do 72 godzin, po czym zlicza wyrosłe kolonie. Wyznaczenie ilości drobnoustrojów obecnych w powietrzu możliwe jest dzięki podstawieniu liczby policzonych kolonii do wzoru, opierającego się na założeniu, wg którego na 100 cm² powierzchni pożywki stałej osiada w ciągu 5 minut tyle komórek organizmów ile zawartych jest w 10 litrach powietrza. Wzór Omeliańskiego, uzupełniony przez Gogoberidze i Jakubowską stosowany do wyliczenia liczby drobnoustrojów w powietrzu przedstawia się następująco (wzór 1.).

$$A = \frac{a \cdot 10^4}{\pi r^2 \cdot \frac{1}{5} t} \quad (1)$$

gdzie:

A – liczba mikroorganizmów w 1 m³ powietrza,

a – średnia liczba kolonii na płytkach Petriego,

πr² – powierzchnia płytki Petriego [cm²],

t – czas ekspozycji [min],

1/5 – współczynnik przeliczeniowy czasu ekspozycji płytek [16].

Do zalet metody sedymentacyjnej z pewnością należy zaliczyć prostotę oraz możliwość szybkiego wykonania analizy mikrobiologicznej powietrza przy niewielkich nakładach finansowych. Opisywany sposób oznaczenia zanieczyszczeń mikrobiologicznych powietrza posiada jednak niestety wiele wad. Podczas pomiaru na szalce Petriego osiadają drobnoustroje nie tylko ze słupa powietrza znajdującego się bezpośrednio nad płytką, ale również inne przenoszone przez prądy powietrzne, przez co równoległe oznaczenia nie zawsze dają jednakowe rezultaty. Oprócz tego na płytkach osiada zaledwie 1/10 lub niekiedy 1/100 wysokodispersyjnej fazy aerozolu, opadającej bardzo powoli lub wcale nie ulegającej sedymentacji. Metoda sedymentacyjna nie daje także pojęcia o objętości powietrza, z której mikroorganizmy opadły na płytkę wykorzystaną podczas badania [13].

Metody filtracyjne są proste, tanie i odznaczają się dwiema podstawowymi zaletami w porównaniu z metodą sedymentacyjną: znajomością objętości badanego powietrza oraz możliwością wykrycia drobnych aerozoli tworzących frakcję respirabilną. Zasada działania tej metody opiera się na mechanizmie zassania przez pompę (aspirator) znanej objętości powietrza, przepuszczeniu go przez sterylną substancję pochłaniającą (stałą lub płynną) oraz przeniesieniu odfiltrowanych drobnoustrojów na odpowiednio przygotowaną pożywkę. Po określonym czasie inkubacji (48-120 godzin) w temperaturze 20-25 °C lub 30-37 °C zlicza się wyrosłe kolonie. Wynik przeliczony zostaje na jednostkę objętości badanego powietrza, tj. 1 m³ [3,11]. W zależności od rodzaju zastosowanego filtra metody te dzieli się na: metody z użyciem filtrów ze stałym oraz płynnym podłożem filtracyjnym. Wśród stałych „filtratorów” wyróżnić można: wyjałowiony piasek, sproszkowany siarczan sodu umieszczony w specjalnej, szklanej rurce, mielone szkło, węgiel, wata. Najszersze zastosowanie znajduje jednak filtr membranowy. Jeśli chodzi o płynne podłoża rolę filtra najczęściej pełni 0,85% roztwór NaCl (płyn fizjologiczny), rzadziej bulion, rozpuszczona żelatyna lub zwykła wyjałowiona woda.

Metody zderzeniowe polegają na przepuszczeniu znanej objętości powietrza z wysoką prędkością przez otwory lub szczeliny aparatu. Na drodze strumienia powietrza umieszcza się płytkę z podłożem stałym. Mikroorganizmy obecne w powietrzu przyklejają się do podłoża i po odpowiednim czasie inkubacji wytwarzają kolonie.

Do wad metody należy niewątpliwie możliwość zarastania pożywek w przypadku silnego zanieczyszczenia powietrza oraz spadek żywotności drobnoustrojów spowodowany stresem środowiskowym w wyniku nagłego uderzenia mikroorganizmu o pożywkę. Zbyt długi czas ekspozycji natomiast doprowadzić może do wyschnięcia podłoża utrudniającego osadzanie się bakterii oraz ograniczającego ich wzrost. Poza tym wszystkim metoda ta pociąga za sobą niemałe koszty. Mimo wad cieszy się jednak obecnie dużym powodzeniem. Jest szybka i prosta, pozwalając tym samym na przeprowadzenie dużej ilości badań w ciągu jednego dnia. Największą zaletą metody zderzeniowej jest niewątpliwie możliwość ustalenia rozkładu wielkości cząstek tworzących bioaerozol. Oprócz tego nadaje się także do badania wirusów (po ówczesnym unieszkodliwieniu chloroformem innych drobnoustrojów) [3].

4. Ocena mikrobiologicznego stopnia zanieczyszczenia powietrza

Warunkiem zachowania prawidłowego stanu środowiska życia człowieka oraz pełnego komfortu zdrowotnego jest właściwa kontrola narażenia ludzi na biologiczne czynniki szkodliwe. Określenie stopnia mikrobiologicznego zanieczyszczenia powietrza jest

istotne ze względu na wzrastające zagrożenie ze strony patogennych aerozoli biologicznych, widoczne zarówno w powietrzu atmosferycznym, jak i powietrzu budynków użyteczności publicznej czy też budynków mieszkalnych. Ocena stanu sanitarnego powietrza pod omawianym kątem obejmować musi zarówno aspekt ilościowy jak i jakościowy, zależny od rodzaju badanego powietrza. Środkiem osiągnięcia postawionych celów są powszechnie akceptowalne normy i standardy, które pozwalają na odpowiednią interpretację wyników pomiarów. W skali światowej wciąż jednak brakuje kryteriów oceny narażenia na czynniki biologiczne, jak również ogólnie uznanych wartości referencyjnych i zaleceń metodycznych. Obecny stan rzeczy dotyczy zarówno powietrza atmosferycznego jak i wszelakich rodzajów powietrza wewnętrznego. Istniejące w literaturze liczbowe wartości standardów lub propozycji kryteriów dopuszczalnych mają najczęściej charakter arbitralny lub względny. Wartości arbitralne określają poziom stężeń czynników biologicznych uważany za akceptowalny bądź nieakceptowalny i wyznaczane są zazwyczaj przez indywidualnych badaczy (niekiedy grupy ekspertów) na podstawie wyników badań przekrojowych przeprowadzonych w środowisku. Stwierdzenie przekroczenia wyznaczonej w ten sposób wartości wskazuje na możliwość występowania dodatkowego źródła zanieczyszczenia. Względne wartości norm wykorzystują zaś relację między stężeniem czynnika biologicznego mierzonego jednocześnie w środowisku zewnętrznym oraz wewnętrznym. Przyjmuje się tu zasadę, że rodzaj i liczba drobnoustrojów w powietrzu atmosferycznym stanowi „tło” dla powietrza wewnętrznego budynków. Jeżeli liczba mikroorganizmów w pomieszczeniu zamkniętym jest mniejsza od ich liczby w powietrzu atmosferycznym, wówczas stan środowiska wewnętrznego jest oceniany jako dobry i (lub) akceptowany. Podwyższone ilości mikroorganizmów w środowisku wewnętrznym świadczą o ewentualnym istnieniu dodatkowych źródeł emisji [17].

Pierwsze próby sprecyzowania norm dotyczących badań mikrobiologicznej czystości powietrza, podjęte zostały ponad 100 lat temu, pod koniec XIX w. przez polskiego lekarza, bakteriologa i immunologa Bujwida, który zaznaczył, iż w powietrzu mieszkalnym nie powinno znajdować się więcej niż 50 bakterii w 1 litrze [18]. Kolejnej próby podjął się prof. B. Krzysztofik, określając normy dla powietrza atmosferycznego oraz pomieszczeń użytkowych. Tabela 1. zawiera propozycje dopuszczalnego stopnia zanieczyszczenia mikrobiologicznego powietrza pomieszczeń użytkowych oraz powietrza atmosferycznego wg B. Krzysztofika.

Tabela 1. Dopuszczalny stopień mikrobiologicznego zanieczyszczenia powietrza pomieszczeń użytkowych

Rodzaj pomieszczenia użytkowego	Dopuszczalna liczba mikroorganizmów w 1 m ³ powietrza		
	Ogólna liczba mikroorganizmów na podłożu MPA	Liczba mikroorganizmów hemolizujących na agarze z krwią	Ogólna liczba grzybów na podłożu Sabouranda
Powietrze zewnętrzne (atmosferyczne)	$3,0 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^3$
Pomieszczenia służby zdrowia			
- sala operacyjna	$1,0 \cdot 10^2$	0	0
- sala opatrunkowa	$1,5 \cdot 10^2$	0	$5,0 \cdot 10^1$
- sala chorych	$1,0 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^1$	$2,0 \cdot 10^2$
Pomieszczenia domów mieszkalnych:			
- kuchnia i jadalnia	$2,0 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^2$	$3,0 \cdot 10^2$
- salon	$1,5 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^1$	$2,0 \cdot 10^2$
- sypialnia	$1,0 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^1$	$1,0 \cdot 10^2$
Pomieszczenia szkolne:			
- sale wykładowe	$1,5 \cdot 10^2$	$5,0 \cdot 10^1$	$2,0 \cdot 10^2$
- sale do ćwiczeń	$2,0 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^2$
- sale gimnastyczne	$3,0 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^2$	$3,0 \cdot 10^2$
Pomieszczenia produkcyjne:			
- przemysł spożywczy	$6,0 \cdot 10^2$	0	0
- przemysł mięsny	$5,0 \cdot 10^2$	0	$5,0 \cdot 10^1$
- przemysł fermentacyjny	$6,0 \cdot 10^2$	$5,0 \cdot 10^1$	0
- przemysł farmaceutyczny:			
- boksy dowozu	$1,0 \cdot 10^2$	0	0
- hale produkcyjne	$3,0 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^1$	$1,0 \cdot 10^2$
Pomieszczenia inwentarskie:			
- obory	$1,5 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^3$
- pomieszczenia dla cieląt	$5,0 \cdot 10^4$	$5,0 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^3$
- stajnie	$5,0 \cdot 10^4$	$5,0 \cdot 10^2$	$5,0 \cdot 10^3$
- chlewnie	$2,0 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^4$
- pomieszczenia dla prosiąt	$5,0 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^3$
- kurniki	$1,0 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^3$

Źródło: [13]

Zestaw polskich norm dotyczących badań mikrobiologicznych pod kątem czystości powietrza powstał dopiero w 1989 roku. Obejmował on pięć aktów prawnych określających: wytyczne i postanowienia ogólne dotyczące pobierania próbek powietrza atmosferycznego (PN-84/Z-04008/02 i PN-89/Z-04008/08); metody badań mikrobiologicznych powietrza (PN-89/Z-04111/01), w tym oznaczanie liczby bakterii i grzybów mikroskopowych w powietrzu atmosferycznym przy pobieraniu próbek metodą aspiracyjną i sedymentacyjną (PN-89/Z-04111/02 i PN-89/Z-04111/03). Ocena stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego bakteriami i grzybami wg wymienionych norm zawarta została w tabelach 2. oraz 3.

Tabela 2. Ocena stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego bakteriami

Ogólna liczba bakterii	Liczba				Stopień zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego
	Promieniowców	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Gronkowców hemolizujących		
			Hemoliza typu		
			α	β	
< 1000	< 10	Brak	Brak	Brak	Niezanieczyszczone
1000 - 3000	10 - 100	≤ 50	≤ 25	≤ 50	Średnio zanieczyszczone
> 3000	> 100	> 50	> 25	< 50	Silnie zanieczyszczone

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

Tabela 3. Ocena stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego grzybami

Ogólna liczba grzybów w 1 m ³ powietrza atmosferycznego	Stopień zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego
< 3000	Powietrze niezanieczyszczone
3000 - 5000	Przeciętnie czyste powietrze atmosferyczne, zwłaszcza w okresie wczesnojesiennym i późnojesiennym
5001 – 10 000	Zanieczyszczenie mogące negatywnie oddziaływać na środowiska naturalne człowieka
>10 000	Zanieczyszczenia zagrażające środowisku naturalnemu człowieka

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

Przywołane akty prawne odnoszą się wyłącznie do powietrza atmosferycznego, a od czasu ich wprowadzenia w życie nie sporządzono żadnych aktualizacji [17].

5. Miejsca oraz metodyka badań

Badaniami pod kątem mikrobiologicznego zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego objęto przestrzeń wokół czterech budynków znajdujących się na terenie Białegostoku i będących w trakcie prac remontowych różnego rodzaju. Dla każdego obiektu badawczego przyjęto także punkt stanowiący swoiste mikrobiologiczne tło badań, tj. budynek zlokalizowany w pobliżu obiektu badawczego i usytuowany przestrzennie w sposób identyczny do niego. Miejsca badań dobrane zostały tak, aby każde z nich znajdowało się w innej części Białegostoku oraz odznaczało się odmienną charakterystyką terenów przyległych.

Pierwszą przestrzenią badawczą był teren wokół bloku mieszkalnego przy ulicy Piastowskiej 7. Podczas mikrobiologicznych badań powietrza wykonywano termomodernizację tego budynku. Za tło badawcze przyjęto blok mieszkalny zlokalizowany przy ulicy Chrobrego 12 A, wokół którego nie przeprowadzano żadnych prac remontowych. Rysunek 1. przedstawia blok mieszkalny przy ulicy Piastowskiej 7 po zakończeniu termomodernizacyjnych prac remontowych.



Rysunek 1. Blok mieszkalny przy ulicy Piastowskiej 7 w Białymstoku

Źródło: Wykonanie własne

Na drugi obiekt objęty badaniami mikrobiologicznymi wybrano budynek Podlaskiego Oddziału „Solidarności” znajdujący się przy ulicy Suraskiej 1. Prace modernizacyjne wykonywane w trakcie analiz obejmowały przebudowę (docieplenie oraz odnowienie elewacji), a także nadbudowę jednej kondygnacji istniejącego już obiektu. Za tło badań przyjęto znajdujący się nieopodal (przy ulicy M. Skłodowskiej – Curie 2/1) budynek pasażu handlowego „Central”. Rysunek 2 przedstawia budynek „Solidarności” po zakończeniu prac modernizacyjnych.



Rysunek 2. Budynek Podlaskiego Oddziału „Solidarności” przy ulicy Suraskiej 1

Źródło: Wykonanie własne

Na trzecią z kolei przestrzeń badawczą składał się teren wokół remontowanego budynku Szkoły Muzycznej im. Ignacego Paderewskiego przy ulicy Podleśnej 1 w Białymstoku oraz tło analiz tj. blok mieszkalny umiejscowiony nieopodal miejsca badań przy ul. Podleśnej 13. Charakter wykonywanych tam prac remontowych opierał się na rozbudowie i przebudowie „starej części obiektu” powstałej w latach 70. Rysunek 3. przedstawia Szkołę Muzyczną im. Ignacego Paderewskiego w Białymstoku.



Rysunek 3. Szkoła Muzyczna im. Ignacego Paderewskiego w Białymstoku

Źródło: Wykonanie własne

Ostatnią przestrzenią, objętą badaniami mikrobiologicznymi, był teren wokół bloku mieszkalnego przy ulicy Kopernika 3, w którym dokonywano prac remontowych o charakterze termomodernizacyjnym. Za tło badawcze przyjęto obiekt mieszkalny przy ulicy Kopernika 5A, wokół którego nie przeprowadzano żadnych prac remontowych. Na rysunku 4. widnieje blok mieszkalny przy ul. Kopernika 3 po zakończeniu prac modernizacyjnych.

Analizę powietrza atmosferycznego pod kątem zanieczyszczeń mikrobiologicznych przeprowadzono przy użyciu metody zderzeniowej, przepuszczając określoną objętość powietrza, za pomocą aparatu MERCK MAS-100 Eco. Profil wykonanych badań ukierunkowany został na wykrywanie i obliczanie jednostek tworzących kolonię w 1 m³ powietrza atmosferycznego wybranych grup drobnoustrojów: bakterii psychrofilnych oraz mezofilnych, grzybów (w tym pleśni), a także gronkowców. Wykorzystane podłoża: agarowe i selektywne - podłoże Sabouraud oraz podłoże Chapmana umożliwiły oznaczenie liczebności wymienionych wyżej grup mikroorganizmów poprzez zapewnienie im

optymalnych warunków do rozwoju. Przygotowywane pożywki poddawano procesowi sterylizacji.



Rysunek 4. Blok mieszkalny przy ulicy Kopernika 3 w Białymstoku

Źródło: Wykonanie własne

W tym celu kolby z przygotowanym wcześniej podłożem wstawiano na ok. 20 minut do szybkowaru, w którym przy wysokim ciśnieniu gorąca para wodna powodowała ich wyjałowienie. Następny krok stanowiło rozlanie po ok. 20 dm³ podłoża na wysterylizowane wcześniej szalki Petriego. Płytki z zastygniętym podłożem suszono przez ok. 15-20 min. w cieplarni, w temperaturze ok. 55°C. Każdą z szalek opisywano umieszczając na niej informację o miejscu badań oraz objętości przepuszczanego przez aparat powietrza.

Po zakończeniu badań płytki umieszczano w cieplarkach o różnych temperaturach i pozostawiano w nich przez 24 godziny lub dłużej (Tabela 4.) Proces inkubacji wpływał na wytworzenie kolonii widocznych gołym okiem i dających się bez trudu policzyć.

Analizę mikrobiologicznego zanieczyszczenia powietrza wokół każdego obiektu badawczego (oraz jego mikrobiologicznego tła) przeprowadzono trzy razy: pierwszy raz podczas fazy początkowej przeprowadzanych remontów w kwietniu, po raz drugi w fazie środkowej trwających prac - miesiąc maj, po raz trzeci po zakończeniu remontów i termomodernizacji w miesiącu lipcu. Badania wykonywano w laboratorium Zakładu Biologii Sanitarnej i Biotechnologii Politechniki Białostockiej.

Tabela 4. Warunki inkubacji płytek z podłożem stałym

Oznaczenie	Rodzaj podłoża	Warunki panujące podczas inkubacji	
		Temperatura [°C]	Czas inkubacji [godz.]
Bakterie psychrofilne	Podłoże agarowe	20°C	24 - 48 godz.
Bakterie mezofilne	Podłoże agarowe	37°C	24 – 48 godz.
Grzyby (w tym pleśnie)	Podłoże Sabourauda	22°C	48 – 72 godz.
Gronkowce	Podłoże Chapmana	37°C	48 – 72 godz.

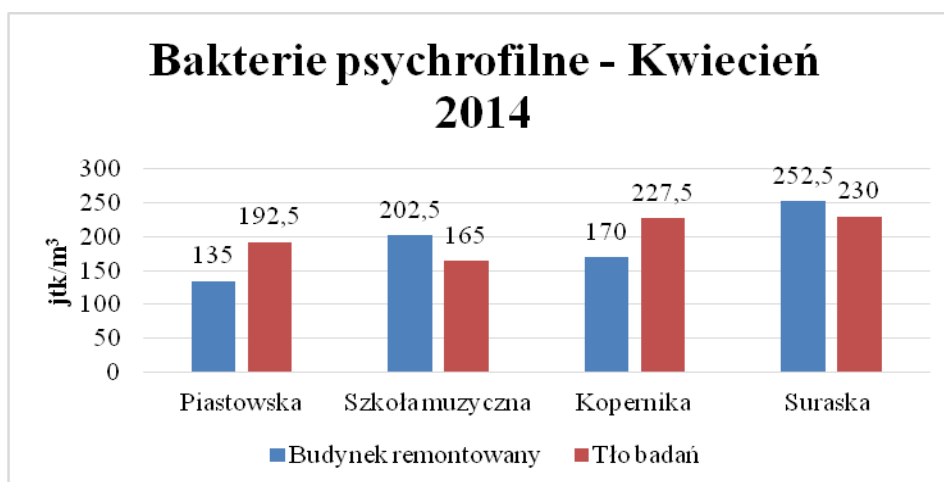
Źródło: Opracowanie własne

6. Wyniki badań i dyskusja

Analiza czystości powietrza przeprowadzona w każdej z trzech kolejnych tur badań objęła przestrzeń wokół czterech budynków remontowanych oraz obiektów spełniających rolę tła mikrobiologicznego do wykonywanych badań. Pobór materiału biologicznego przeprowadzono w czterech punktach znajdujących się naokoło każdego obiektu, usytuowanych przestrzenie w różnych stronach świata. Punkty poboru wokół budynków spełniających rolę tła mikrobiologicznego rozmieszczano adekwatnie do obiektu pierwotnego z zachowaniem zasady spójności przestrzennej. Wyniki uzyskane z czterech miejsc okalających budynek uśredniano w celu otrzymania jednej wartości charakteryzującej każdy obiekt. W większości badanych miejsc do analizy pobierano dwie objętości powietrza: 10 dm³ oraz 100 dm³. Po przeliczeniu wyrosłych kolonii do zestawień wybrano te wyniki, w których możliwe było wyliczenie jtk/m³ z najmniejszej pobranej objętości powietrza.

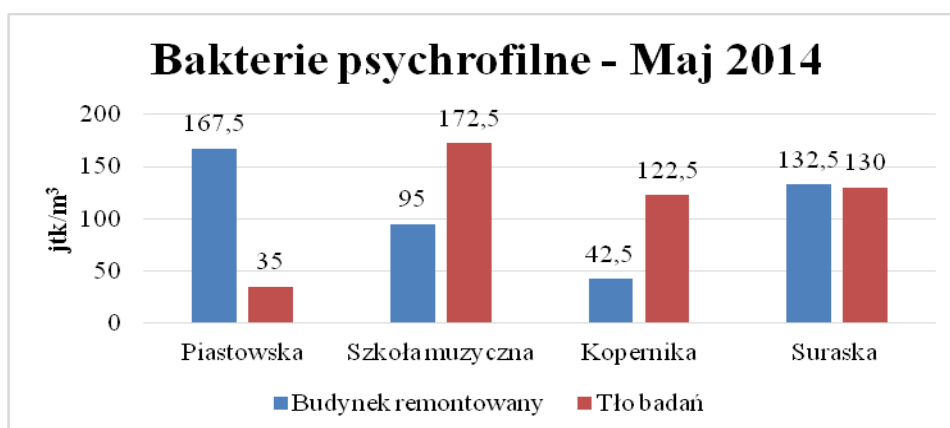
Główny cel pracy zakładał ocenę wpływu wykonywanego remontu na ilość drobnoustrojów obecnych w powietrzu, toteż interpretacja skupia się przede wszystkim na zestawieniu wyników badań uzyskanych z materiału pobranego wokół obiektów modernizowanych z rezultatami otrzymanymi w miejscach wybranych na mikrobiologiczne tło badań.

Pierwszą grupą mikroorganizmów wykrywanych w powietrzu były **bakterie psychrofilne**. Rysunki 5, 6, 7. ilustrują wyniki oznaczeń wszystkich bakterii psychrofilnych w powietrzu badanych miejsc w kolejnych turach badań, tj. w kwietniu, maju oraz lipcu.



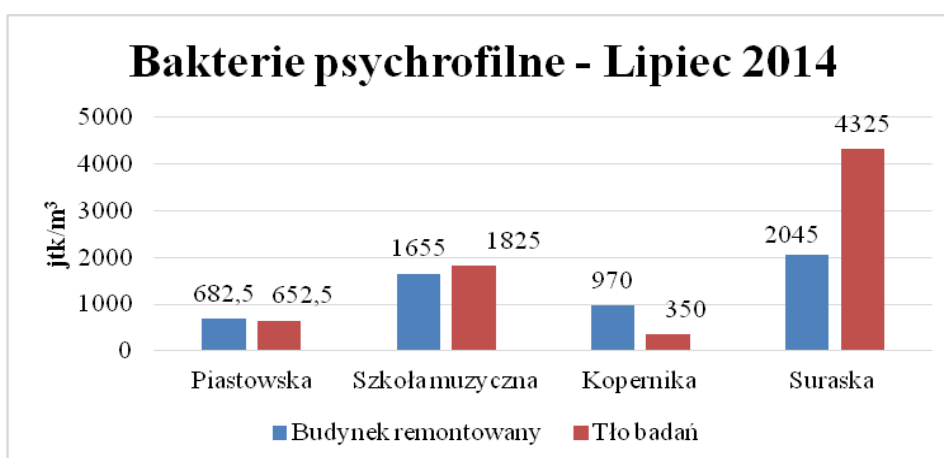
Rysunek 5. Liczba bakterii psychrofilnych zawartych w powietrzu wszystkich przestrzeni badawczych – I tura badań, kwiecień 2014 r.

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 6. Liczba bakterii psychrofilnych zawartych w powietrzu wszystkich przestrzeni badawczych – II tura badań, maj 2014 r.

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 7. Liczba bakterii psychrofilnych zawartych w powietrzu wszystkich przestrzeni badawczych – III tura badań, lipiec 2014 r.

Źródło: Opracowanie własne

Średnia liczebność bakterii psychrofilnych oznaczanych w powietrzu pobieranym w kwietniu 2014 r. wahała się w zakresie od 135 do 252,5 jtk w 1 m³ powietrza. Panujące wówczas temperatury zawierały się w zakresie 5 – 10 °C, mieszcząc się tym samym w zakresie temperatur odpowiednich dla wzrostu bakterii zimnolubnych. Różnice w wynikach otrzymanych z materiału pobranego w miejscach remontowanych, w porównaniu z próbkami pochodzącymi z tła mikrobiologicznego nie były znaczne – wynosząc maksymalnie 57,5 jtk w 1 m³ powietrza. Stwierdzić można zatem, iż początkowa faza remontu nie wpływa znacząco na zwiększenie bądź zmniejszenie liczby bakterii psychrofilnych w powietrzu – przy tak nieznacznej różnicy wpływ na otrzymany wynik mógł mieć więcej w momencie poboru prób wiatr, o różnej sile i kierunku. Wyższa liczebność wykrywanych drobnoustrojów wykazana została wokół obiektów remontowanych, o charakterze remontu obejmującym modernizację szerszą, niż tylko „docieplenie” budynków. Wykazana zależność może być zatem przesłanką, do wysunięcia wniosku, iż na zawartość bakterii psychrofilnych w powietrzu wpływ ma charakter wykonywanych prac modernizacyjnych.

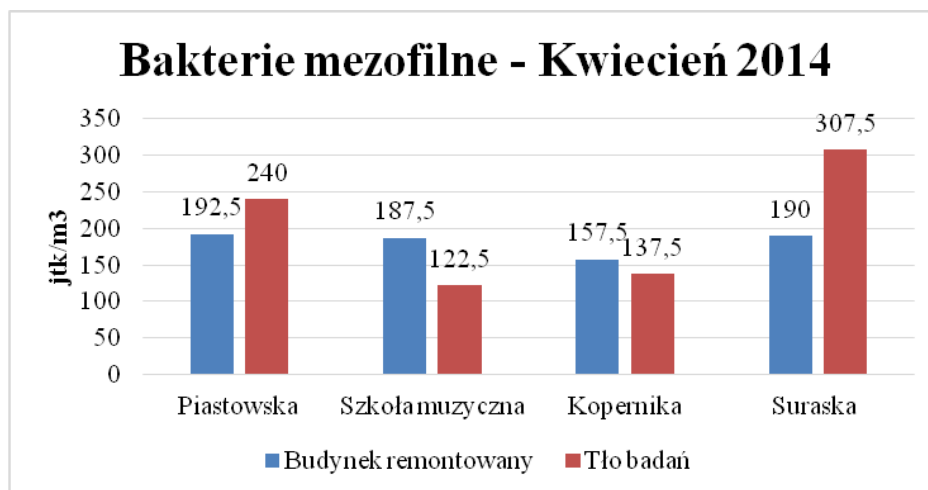
II tura badań powietrza wykonana w maju, podczas najbardziej intensywnej fazy prac remontowych dała średnie wyniki w zakresie 35 – 172,5 jtk w 1 m³ powietrza. Panujące wówczas temperatury oscylowały w granicach 15 – 20°C, co dało wyraz w mniejszej liczbie wyhodowanych drobnoustrojów, w porównaniu do wyników otrzymanych w kwietniu 2014 r. Różnice w otrzymanych wynikach utrzymywały się na zbliżonym poziomie, wobec powyższego, stwierdzić można zatem, iż wpływ wykonywanych prac remontowych jest czynnikiem drugorzędym, w decydowaniu o liczbie psychrofilów w powietrzu - otrzymane wyniki nie pozwalają na wyznaczenie jednoznacznego trendu określającego wpływ badanego czynnika. Ważne jest z pewnością oddziaływanie warunków pogodowych – głównie wiatru, temperatury oraz wilgotności powietrza.

Ostatnia tura badań, przeprowadzona w lipcu 2014 r. po zakończeniu prac remontowych, wbrew oczekiwaniom (wraz ze wzrostem temperatur, które w lipcu utrzymywały się na poziomie ok. 30°C, liczba bakterii zimnolubnych powinna maleć) dała najwyższe ze wszystkich wyniki, utrzymane w zakresie 350 – 4325 jtk w 1 m³ powietrza. Otrzymane wyniki w dalszym ciągu nie pozwalają na wyznaczenie jednoznacznego trendu, co do oddziaływania prac remontowych na liczbę bakterii psychrofilnych w powietrzu – zawartość tych drobnoustrojów w przestrzeni wokół obiektów modernizowanych jest wyższa w 50% zbadanych przypadków. Po raz kolejny, podobnie jak w kwietniu, uwidoczniła się różnica pomiędzy liczbą bakterii zimnolubnych w powietrzu wokół „docieplanych”

bloków mieszkalnych oraz obszarów stanowiących tło badań dla tych budynków, w porównaniu z obiektami o większym zakresie modernizacji.

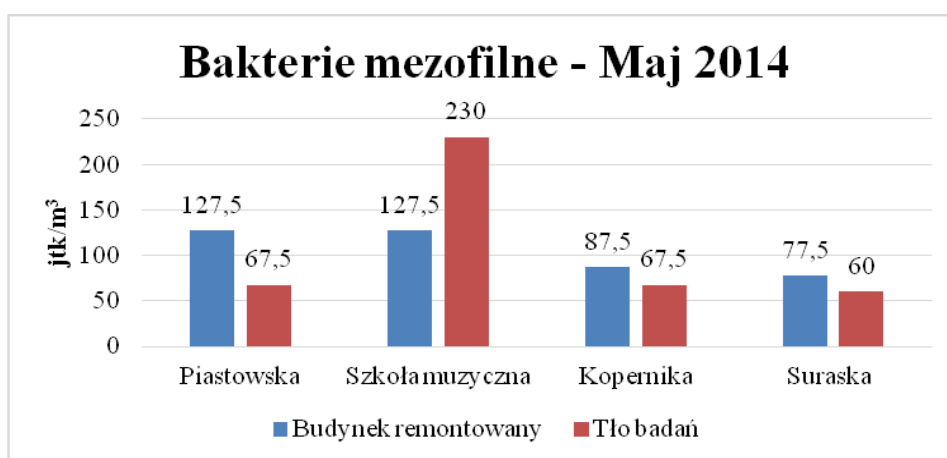
Decydujący wpływ na zawartość bakterii psychrofilnych w powietrzu mają zatem panujące warunki atmosferyczne oraz środowisko otaczające. Mimo, iż oddziaływanie prowadzonych prac remontowych jest czynnikiem drugorzędym, z całą pewnością można wnioskować, że duże znaczenie ma charakter działań - im większy jest zakres przeprowadzanych modernizacji, tym większa jest ilość psychrofilów w powietrzu.

Kolejną analizowaną grupą drobnoustrojów były **bakterie mezofilne**. Rysunki 8, 9, 10. ilustrują wyniki oznaczeń wszystkich bakterii mezofilnych w powietrzu badanych miejsc w kolejnych turach badań, tj. w kwietniu, maju oraz lipcu.



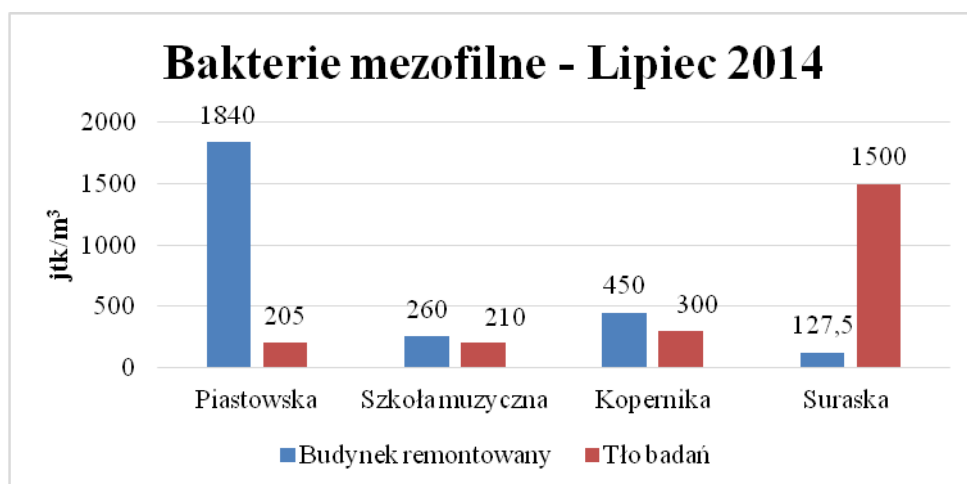
Rysunek 8. Liczba bakterii mezofilnych zawartych w powietrzu wszystkich przestrzeni badawczych – I tura badań, kwiecień 2014 r.

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 9. Liczba bakterii mezofilnych zawartych w powietrzu wszystkich przestrzeni badawczych – II tura badań, maj 2014 r.

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 10. Liczba bakterii mezofilnych zawartych w powietrzu wszystkich przestrzeni badawczych – III tura badań, lipiec 2014 r.

Źródło: Opracowanie własne

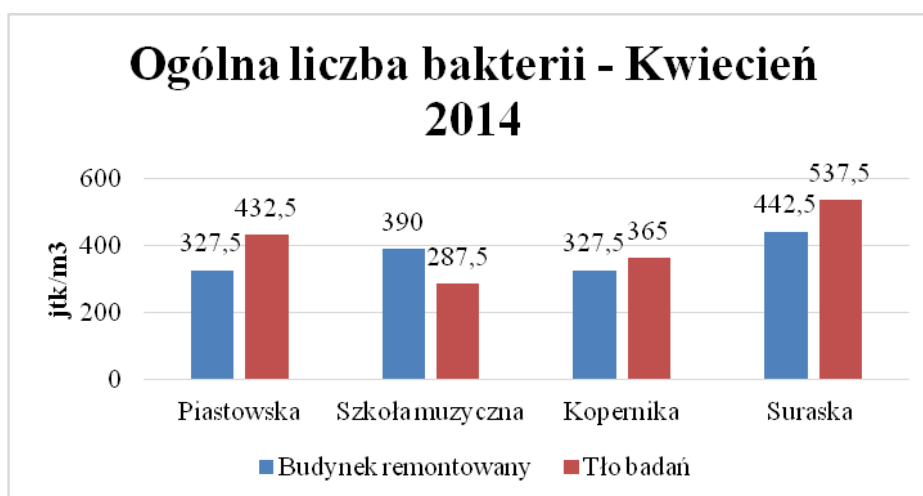
Oznaczenia wykonane w początkowej fazie przeprowadzanych remontów w kwietniu 2014 r., zmierzające do wykazania ilości bakterii mezofilnych w badanym powietrzu, dały średnie wyniki w zakresie 122,5 – 307,5 jtk w 1 m³ powietrza. Kwietniowe temperatury oscylujące w granicach 5 – 10 °C nie mieściły się w optimum termicznym wzrostu bakterii mezofilnych wynoszącym 30 – 40 °C, nie wpływając tym samym pierwszorzędnie na ilość drobnoustrojów obecnych w powietrzu. Różnice w wynikach otrzymanych z materiału badawczego pobranego w miejscu remontu, w porównaniu z tłem mikrobiologicznym nie były znaczne – wahając się w przedziale 20 – 65 jtk w 1 m³ powietrza. Zaledwie w 50% przypadków ilość bakterii mezofilnych w powietrzu wokół remontowanego obiektu jest wyższa od ilości tych samych drobnoustrojów oznaczonych w tle badawczym. W przypadku oznaczeń wykonanych pod kątem mezofili, w I turze badań, główne znaczenie dla ich ilości miał wpływ czynników środowiskowych obecnych w otaczającym miejsce badań terenie oraz prawdopodobnie zmienny kierunek i siła wiatru oddziałujące bezpośrednio w momencie poboru prób do badań mikrobiologicznych.

Oznaczenia majowe, wykonane w momencie najbardziej intensywnych prac remontowych dały wyniki w zakresie 60 – 230 jtk w 1 m³ powietrza, osiągając średnio wartości niższe niż ilości bakterii mezofilnych wyizolowane w kwietniu 2014 r. Tłumaczyć to można w ten sposób, że mikroorganizmy tworząc agregaty wraz z cząstkami pyłu lub kurzu zwiększają swój ciężar właściwy, przez co szybciej opadają na powierzchnię ziemi. Dodatkowo zauważono iż 75% spośród przebadanych przestrzeni wykazało się wyższą zawartością wykrywanego drobnoustroju w powietrzu pochodzącym bezpośrednio z terenu sąsiadującego z obiektem remontowanym – można tym samym domniemywać, iż większa

intensywność wykonywanych prac wpływa na wyższą ilość bakterii mezofilnych obecnych w powietrzu.

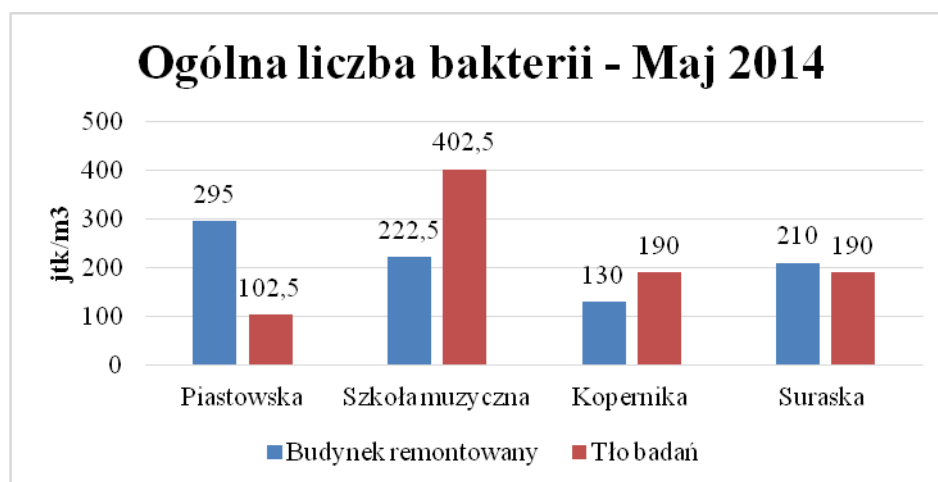
Ostatnia tura badań, przeprowadzona w lipcu 2014 r, tuż po zakończeniu prac modernizacyjnych, przyniosła najwyższe spośród wszystkich wyniki oznaczeń bakterii mezofilnych (wahające się w przedziale 127,5 – 1840 jtk w 1 m³ powietrza), dając tym samym wyraz temu, jak ważną rolę w przypadku ilości tych drobnoustrojów w powietrzu odgrywa temperatura. Tak jak w przypadku oznaczeń wykonanych w najbardziej intensywniej fazie modernizacji, w trzech spośród czterech przestrzeni badawczych większą liczbę mezofili wykryto w powietrzu wokół budynków pozostających pod wpływem remontu. Oznacza to, iż modernizacja wpływa w sposób widoczny na ilość bakterii mezofilnych obecnych w powietrzu. Mimo, iż w momencie poboru materiału do badań żadne prace remontowe nie były już przeprowadzane, to jednak wokół „świeżo zmodernizowanego” obiektu mogą utrzymywać się drobnoustroje będące „pozostałością” po ekipie remontowej i pozostawać w dalszym ciągu w powietrzu w postaci agregatów, które stworzyły wraz z cząstkami pyłu bądź kurzu.

Przyjmując założenie, iż **ogólną liczbę bakterii** w przebadanym powietrzu stanowi suma wyizolowanych bakterii psychrofilnych oraz mezofilnych możliwe jest porównanie otrzymanych wartości z propozycjami norm odnalezionymi w literaturze, a także z normą PN-89/Z-04111/02. Rysunki 11, 12, 13. zawierają ogólną liczbę bakterii zawartą w powietrzu wszystkich przestrzeni badawczych w trzech kolejnych turach badań tj. kwietniu, maju oraz lipcu 2014 r. Normy, do których odwołano się podczas interpretacji cytowane są w rozdziale 4. niniejszego opracowania.



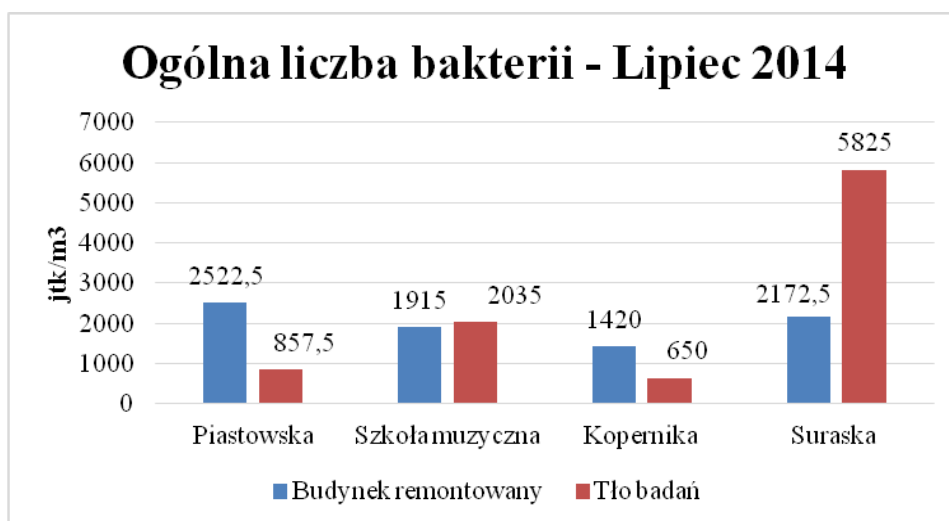
Rysunek 11. Ogólna liczba bakterii zawarta w powietrzu wszystkich przestrzeni badawczych – I tura badań, kwiecień 2014 r.

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 12. Ogólna liczba bakterii zawarta w powietrzu wszystkich przestrzeni badawczych – II tura badań, maj 2014 r.

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 13. Ogólna liczba bakterii zawarta w powietrzu wszystkich przestrzeni badawczych – III tura badań, lipiec 2014 r.

Źródło: Opracowanie własne

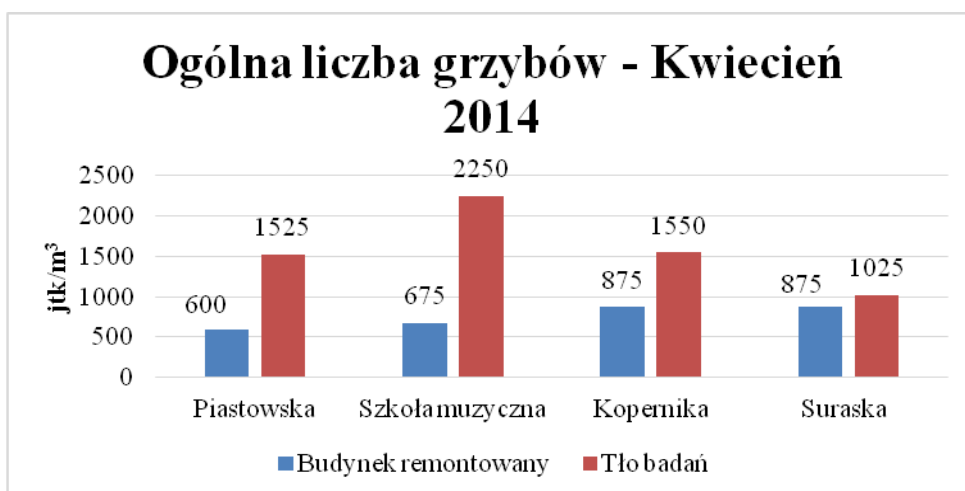
Ogólna liczba bakterii oznaczona w próbach pochodzących z kwietnia 2014 r. zawierała się w przedziale 287,5 – 537,5 jtk w 1 m³ powietrza. Porównując otrzymaną ilość drobnoustrojów z wartościami dopuszczalnymi, żadna z prób badawczych nie przekroczyła norm, które wynoszą odpowiednio: wg Krzysztofika 3000 jtk w 1 m³ powietrza, zaś wg normy PN-89/Z-04111/02 1000 jtk w 1 m³ powietrza. Oznacza to, iż powietrze w badanych miejscach jest czyste, niezanieczyszczone mikrobiologicznie, w związku z czym występujące tam bakterie są naturalnym komponentem środowiska. Potwierdza to wcześniej wyciągnięte wnioski, iż prace przeprowadzane w początkowej fazie remontu nie wpływają na

zwiększenie liczby drobnoustrojów w powietrzu oraz niemożliwe jest wyznaczenie jednoznacznego trendu co do wpływu ocenianego czynnika.

Wyniki oznaczeń otrzymane z materiału pobranego podczas badań wykonanych w maju 2014 r. zawierały się w granicach 102,5 – 402,5 jtk w 1 m³ powietrza. Oznacza to, iż podobnie jak w I turze badań, żaden z wyników nie przekroczył wartości dopuszczalnych zawartych w normach oraz literaturze przedmiotowej. Ogólna liczba bakterii, pomimo różnic w ilości bakterii psychrofilnych oraz mezofilnych, nie wskazuje zatem na mikrobiologiczne zanieczyszczenie powietrza.

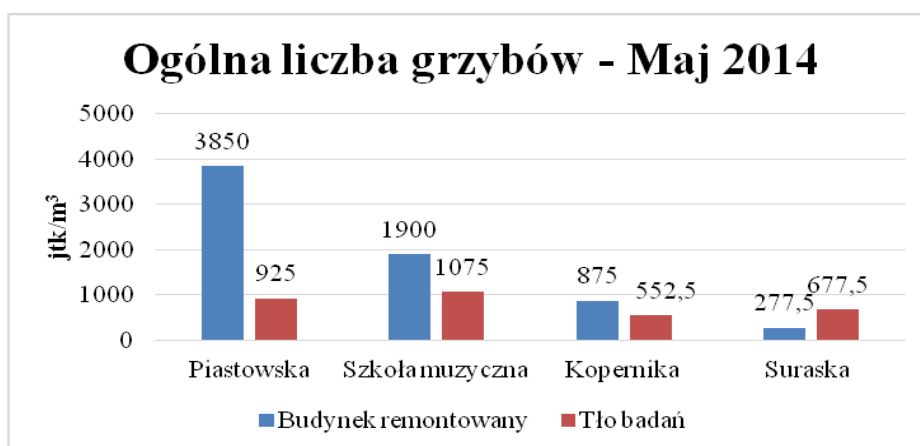
Próby pochodzące z III tury badań wykonywanych w lipcu 2014 r., tuż po zakończeniu prac remontowych, dały wyniki oscylujące w granicach 650 – 5825 jtk w 1 m³ powietrza. Wartości te są znacznie wyższe od tych, otrzymanych w poprzednich seriach badawczych. Wyniki sześciu z ośmiu oznaczeń przekraczają dopuszczalną ilość bakterii wg normy PN-89/Z-04111/02 (1000 jtk w 1 m³ powietrza), zaś jedynie jeden wynik przewyższa wartość dopuszczalną wg Krzysztofika (3000 jtk w 1 m³ powietrza). Można zatem stwierdzić, iż powietrze przebadane w lipcu 2014 r. jest zanieczyszczone mikrobiologicznie. Norma z 1989 r. w większości przypadków wskazuje na średnie zanieczyszczenie powietrza bakteriami, zaś jeden wynik - 5825 jtk w 1 m³ powietrza akcentuje silne zanieczyszczenie powietrza pochodzenia mikrobiologicznego. Wyraźnie widoczny jest trend wzrostu zawartości bakterii w powietrzu wobec badań poprzednich. Niemożliwe jest jednak wyznaczenie trendu charakteryzującego jednoznacznie, czy bardziej zanieczyszczone jest powietrze wokół budynków pozostających pod wpływem remontu, czy też wyższą zawartością drobnoustrojów cechuje się przestrzeń mikrobiologicznego tła badań.

Następną analizowaną grupą drobnoustrojów były **grzyby**. Rysunki 14, 15, 16. ilustrują wyniki oznaczeń grzybów w powietrzu badanych miejsc w kolejnych turach badań, tj. w kwietniu, maju oraz lipcu. Przyjęto tutaj założenie, iż na ogólną liczbę grzybów składa się suma wyizolowanych pleśni oraz grzybów drożdżopodobnych. W celu oceny stopnia mikrobiologicznego zanieczyszczenia powietrza otrzymane wyniki porównano z dopuszczalnymi wartościami określonymi w normach. Normy, do których odwołano się podczas interpretacji zacytowane zostały w rozdziale 4. niniejszego opracowania.



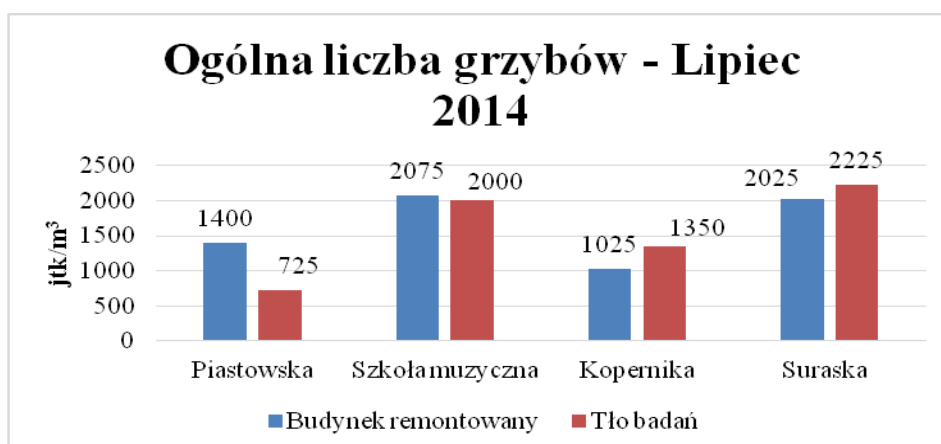
Rysunek 14. Ogólna liczba grzybów zawarta w powietrzu wszystkich przestrzeni badawczych – I tura badań, kwiecień 2014 r.

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 15. Ogólna liczba grzybów zawarta w powietrzu wszystkich przestrzeni badawczych – II tura badań, maj 2014 r.

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 16. Ogólna liczba grzybów zawarta w powietrzu wszystkich przestrzeni badawczych – III tura badań, lipiec 2014 r.

Źródło: Opracowanie własne

Liczebność grzybów oznaczona w powietrzu pobranym w kwietniu 2014 r. wahała się na poziomie 600 – 2250 jtk w 1 m³ powietrza. W każdym przypadku liczba mikroorganizmów w powietrzu wokół obiektu remontowanego była średnio około dwukrotnie mniejsza od ilości drobnoustrojów oznaczonej w tle badawczym. Wedle normy PN-89/Z-04111/03 żaden z wyników nie przekroczył wartości dopuszczalnej wynoszącej 3000 jtk w 1 m³ powietrza, zaś w porównaniu do normy zaproponowanej przez Krzysztofika, równej 1000 jtk w 1 m³, wszystkie wyniki oznaczeń pobrane z przestrzeni tła badań wykroczyły poza wartość dopuszczalną. Wskazywać to może na mikrobiologiczne zanieczyszczenie powietrza grzybami, jednak ze względu na brak precyzyjności co do interpretacji normy nie istnieje możliwość określenia stopnia tego zanieczyszczenia. Stwierdzić można natomiast z pewnością, że początkowa faza remontu ma jednoznaczny wpływ na ilość grzybów obecną w powietrzu - tam gdzie prowadzone są prace wstępne liczba drobnoustrojów się zmniejsza.

Oznaczenia ilości grzybów w powietrzu wykonane w maju 2014 r. dały wyniki oscylujące w granicach 277,5 – 3850 jtk w 1 m³ powietrza. W trzech z czterech przestrzeni badawczych liczba mikroorganizmów w powietrzu wokół budynku remontowanego była większa od ilości grzybów w tle badawczym. W porównaniu do wartości dopuszczalnych przedstawionych w normie PN-89/Z-04111/03 oraz literaturze, trzy wyniki wykroczyły poza dozwolone maksimum (wg Krzysztofika), zaś w nawiązaniu do normy PN-89/Z-04111/03 przekroczenie wystąpiło tylko w jednym przypadku (3850 jtk w 1 m³ powietrza). Mówić tu jednak można o „przeciętnie czystym powietrzu atmosferycznym”, a nie o jego silnym zanieczyszczeniu. Wyniki uzyskane w tej turze badań wskazują na trend zupełnie odmienny niż wnioski wyciągnięte podczas badań kwietniowych, a mianowicie wraz ze wzrostem zaawansowania prac remontowych wzrasta także liczba grzybów obecnych w powietrzu. Z pewnością na obecność grzybów w powietrzu atmosferycznym wpływ mają także warunki środowiskowe, tj. temperatura oraz wilgotność, jednak w tym wypadku mają one znaczenie drugorzędne.

Wyniki oznaczeń uzyskane w ostatniej turze badań wahały się w granicach 725 – 2225 jtk w 1 m³ powietrza. W przypadku badań lipcowych, w odróżnieniu od poprzednich serii badawczych, nie jest możliwe wyznaczenie jednoznacznego trendu co do wpływu remontu na ilość grzybów obecną w powietrzu – w połowie przypadków ich liczba jest większa wokół obiektu modernizowanego, zaś w drugiej połowie to w mikrobiologicznym tle badań stwierdzono ich wyższą ilość. Różnice pomiędzy wynikami utrzymują się na podobnym poziomie. Porównując otrzymane wartości do wartości

dopuszczalnych stwierdzić można, iż w odniesieniu do norm zaproponowanych przez Krzysztofika tylko jedno oznaczenie nie wykroczyło poza podane maksimum, zaś w przypadku normy PN-89/Z-04111/03 żadna z uzyskanych wartości nie przekroczyła progu 3000 jtk w 1 m³ powietrza. Trudno zatem stwierdzić, czy badane powietrze można uznać za zanieczyszczone, czy też obecność grzybów na wykazanym poziomie jest wynikiem naturalnych emisji. Z pewnością jednak wyższe w porównaniu do poprzednich serii wyniki badań są konsekwencją temperatur utrzymujących się w lipcu na poziomie około 30 °C. Oznacza to, iż po zaprzestaniu prac remontowych czynnikiem decydującym o liczebności grzybów w powietrzu były oddziałujące warunki środowiskowe – głównie temperatura, odsuwając wpływ modernizacji na drugi plan.

Ostatnią analizowaną grupę drobnoustrojów stanowiły **gronkowce**. Ze względu na to, iż badania powietrza pod kątem ilości gronkowców dały wynik pozytywny tylko w dwóch próbach wykonanych w lipcu 2014 r. nie istnieje konieczność przeprowadzania szerszej interpretacji. Z pewnością można stwierdzić, że powietrze wszystkich przestrzeni badawczych jest czyste mikrobiologicznie jeśli chodzi o obecność bakterii z rodzaju *Staphylococcus*. Pojedyncze próby, dające wynik pozytywny na poziomie 10 i 20 jtk w 1 m³ powietrza, w żaden sposób nie wskazują na jakikolwiek wpływ remontu na ilość drobnoustrojów tego rodzaju w powietrzu. Obecność gronkowców najprawdopodobniej spowodowana była wpływem czynników środowiska otaczającego, możliwa jest emisja od ludzi stale bytujących w poddawanych badaniom obiektach i ich mikrobiologicznych tłach badań.

7. Wnioski

1. Mikrobiologiczna analiza czystości powietrza wykonana metodą zderzeniową wykazała wpływ prac remontowych na liczebność drobnoustrojów obecnych w powietrzu.
2. Stopień w jakim remont wpływa na ilość mikroorganizmów wykrytych w powietrzu zależy od rodzaju organizmu pozostającego pod wpływem działania prac modernizacyjnych.
3. W odniesieniu do norm zawartych w literaturze oraz normy polskiej zanieczyszczenie powietrza bakteriami stwierdzono jedynie w przypadku analiz przeprowadzonych w lipcu 2014 r., tuż po zakończeniu prac remontowych.
4. W przypadku bakterii psychrofilnych prace remontowe są czynnikiem drugorzędym wpływającym na liczebność tych drobnoustrojów w powietrzu, jednak większy zakres przeprowadzanych modernizacji powoduje zwiększenie liczby psychrofili w powietrzu.

5. Prace remontowe są głównym czynnikiem determinującym ilość bakterii mezofilnych obecnych w powietrzu, nasilenie intensywności robót wpływa na zwiększenie ilości tych drobnoustrojów w powietrzu.
6. Przekroczenia wartości dopuszczalnych limitujących obecność grzybów w powietrzu stwierdzono w próbach pochodzących z kwietnia, maja oraz lipca 2014 r.
7. Wstępne prace remontowe wpływają na zmniejszenie ilości grzybów obecnych w powietrzu, zaś zaawansowanie robót modernizacyjnych powoduje zwiększenie liczby grzybów w powietrzu atmosferycznym.
8. Analizując liczebność wszystkich drobnoustrojów obecnych w powietrzu widoczny jest wyraźny wpływ bodźców pogodowych – głównie temperatury, wilgotności powietrza oraz siły i kierunku wiatru, a także oddziaływanie złożonych czynników terenu otaczającego przestrzeń badawczą.
9. Konieczne jest opracowanie aktualnych i precyzyjnych norm pozwalających na ocenę stopnia mikrobiologicznego zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego.
10. W celu ochrony zdrowia ludzi pracujących przy modernizacjach budynków należałoby wyposażyć ich w maseczki ochronne minimalizujące ilość wdychanych drobin kurzu oraz pyłu, na których osadzają się drobnoustroje.
11. Pożądane byłoby kontrolowanie zanieczyszczeń mikrobiologicznych powietrza atmosferycznego wokół budynków remontowanych, o różnych typach modernizacji, zwłaszcza tych przeprowadzanych na szeroką skalę.

Literatura:

1. Juda J., Chróściel S.: *Ochrona powietrza atmosferycznego*. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1974.
2. Greczek – Stachura M., Bator T.: *Ćwiczenia z mikrobiologii ogólnej. Podręcznik dla studentów kierunków przyrodniczych*. Wyd. Naukowe Uniwersytetu Pedagogicznego, Kraków 2012.
3. Kołwzan B., Adamiak W., Grabas K., Pawełczyk A.: *Podstawy mikrobiologii w ochronie środowiska*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005.
4. Walczak M., Burkowska A., Swiontek - Brzezinska M., Kalwasińska A.: *Podstawy mikrobiologii w teorii i praktyce*. Wyd. Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2013.
5. Szember A.: *Zarys mikrobiologii rolniczej*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1985.

6. Szwejkowska J., Szwejkowski J.: *Botanika. Tom I. Morfologia*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2003.
7. Gumińska B., Wojewoda W.: *Grzyby i ich oznaczanie*. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1985.
8. Bobrowski M.: *Podstawy biologii sanitarnej*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 2002.
9. Błaszczyk M.: *Mikrobiologia środowisk*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2010.
10. Libudzisz Z., Kowal K., Żakowska Z.: *Mikrobiologia Techniczna. Tom I. Mikroorganizmy i środowiska ich występowania*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2009.
11. Stryjakowska – Sekulska M.: *Materiały do ćwiczeń z mikrobiologii*. Wyd. Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań 2004.
12. Grabińska-Łoniewska A., Słomczyńska B., Rutkowska-Narożniak A., Łebkowska M., Słomczyński T., Zborowska E.: *Biologia Środowiska*. Wyd. Seidel-Przywecki Sp. z o.o., Warszawa 2011.
13. Krzysztofik B.: *Mikrobiologia powietrza*. Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1992.
14. Papciak D., Zamorska J.: *Podstawy biologii i biotechnologii środowiskowej*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów, 2005.
15. Kaiser K., Wolski A.: *Kontrola czystości mikrobiologicznej powietrza. Technika chłodnicza i klimatyzacyjna*, 04/2007, 158-162, 2007.
16. Krzysztofik B., Ossowska – Cypryk K.: *Ćwiczenia laboratoryjne z mikrobiologii powietrza*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997.
17. Górny R.: *Biologiczne czynniki szkodliwe: normy, zalecenia i propozycje wartości dopuszczalnych. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy*, nr 3(41), 17–39, 2004.
18. Bujwid O.F.K.: *Bakteryje w powietrzu: sposoby badania, znaczenie i opis pospolicie znajdowanych bakterii*. Towarzystwo Lekarskie Warszawskie, Warszawa 1894.
19. Polska Norma PN-89/Z-04008/08: *Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Pobieranie próbek powietrza atmosferycznego (imisja) do badań mikrobiologicznych metodą aspiracyjną i sedymentacyjną*. Polski Komitet Normalizacji Miar i Jakości, Warszawa 1989.
20. Polska Norma PN-89/Z-04111/01: *Ochrona czystości powietrza. Badania mikrobiologiczne. Postanowienia ogólne i zakres normy*. Polski Komitet Normalizacji Miar i Jakości, Warszawa 1989.

21. Polska Norma PN-89/Z-04111/02: *Ochrona czystości powietrza. Badania mikrobiologiczne. Oznaczanie liczby bakterii w powietrzu atmosferycznym (imisja) przy pobieraniu próbek metodą aspiracyjną i sedymentacyjną.* Polski Komitet Normalizacji Miar i Jakości, Warszawa 1989.
22. Polska Norma PN-89/Z-04111/03: *Ochrona czystości powietrza. Badania mikrobiologiczne. Oznaczanie liczby grzybów mikroskopowych w powietrzu atmosferycznym (imisja) przy pobieraniu próbek metodą aspiracyjną i sedymentacyjną.* Polski Komitet Normalizacji Miar i Jakości, Warszawa 1989.

Agnieszka Łagocka¹, mgr inż. Michał Kamiński²

Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu,

Katedra Kształtowania Agroekosystemów i Terenów Zieleni

ul. Norwida 25, 50-375 Wrocław

e-mail: ¹ag.lagocka@gmail.com

Politechnika Wrocławska,

Katedra Termodynamiki, Teorii Maszyn i Urządzeń Ciepłych

ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

e-mail: ²michal.kaminski@pwr.edu.pl

Współczesne kierunki rekultywacji odkrywkowych terenów wydobywczych

Słowa kluczowe: *rekultywacja, górnictwo odkrywkowe, przemysł wydobywczy, tereny pogórnice, krajobraz zdegradowany*

Streszczenie: Prowadzenie odkrywkowej działalności wydobywczej pozytywnie wpływa na sytuację gospodarczą w regionie, a także powoduje znaczny wzrost zatrudnienia w kopalni oraz w spółkach ściśle współpracujących z jednostkami wydobywczymi. Wiąże się to jednak z degradacją terenów na których prowadzone jest wydobywanie. W celu przywrócenia zniszczonym terenom funkcji użytkowych, na tych terenach prowadzi się działania naprawcze nazywane rekultywacją terenu.

W artykule dokonano przeglądu aktualnie najpopularniejszych kierunków rekultywacji terenów pogórnich w Europie. Przedstawiono także przykłady na których z sukcesem przeprowadzono proces naprawy terenów zdegradowanych.

1. Wstęp

Ciągły postęp technologiczny związany jest z rozwojem poszczególnych gałęzi przemysłu, w tym przemysłu wydobywczego. Jedną z metod pozyskiwania surowców naturalnych jest tzw. górnictwo odkrywkowe, które charakteryzuje się m.in. większym bezpieczeństwem, lepszymi warunkami pracy oraz znacznie większą efektywnością pozyskania kopalin użytkowych w porównaniu do górnictwa głębinowego. Mimo niezaprzeczalnych zalet takiego sposobu wydobywania, niesie jednak ono za sobą główną wadę jaką jest wysoki stopień transformacji pola wydobywczego.

Górnictwo odkrywkowe po za negatywnymi cechami środowiskowymi destrukcyjnie wpływa także na elementy społeczno-gospodarcze, takie jak: osiedla, obiekty przemysłowe, infrastrukturę techniczną, obszary związane z gospodarką rolniczą, leśną, wodną oraz obiekty rekreacyjne.

Rozwiązaniem tego problemu jest prowadzenie zrównoważonej rekultywacji,

czyli procesu naprawczego terenów zdegradowanych przez działalność górnictw. Wybór odpowiedniego kierunku rekultywacji powinien być zgodny ze strategią rozwoju określonej jednostki terytorialnej na której występuje wydobywanie kopalin. Projekt oparty być powinien nie tylko na analizie możliwości zastosowania konkretnego kierunku rekultywacji oraz na analizach ekonomicznych, ale także powinien utożsamiać się z potrzebami społecznymi oraz gospodarczymi odpowiednimi dla danego regionu. Realizacja tego typu przedsięwzięcia możliwa jest dzięki współpracy przedsiębiorstw prowadzących wydobywanie oraz jednostek samorządowych na tym terenie.

Grunty wydobywcze i powydobywcze zajmują około 39,2 tys. ha czyli 12,5 % Polski, z czego jedynie około 3% z tych terenów zostało dotychczas zrehabilitowanych lub przekazanych do użytkowania [1]. Szczegółowy wykaz dotyczący rekultywacji i zagospodarowania gruntów przekształconych działalnością górnictw zaprezentowano w tabeli 1.

Tabela 1. Rekultywacja gruntów i zagospodarowanie gruntów objętych przekształconych działalnością górnictw (stan na 31.XII.2013 r.)

Rodzaje kopalin	Grunty pod działalność górnictw	Grunty w ciągu roku		Grunty zrehabilitowane i zagospodarowane przekazane innym użytkownikom
		Zrehabilitowane	Zagospodarowane	
	w hektarach			
Węgiel kamienny	6024	79	117	9
Węgiel brunatny	17158	28	125	144
Rudy miedzi	293	3	0	0
Rudy cynku i ołowiu	68	0	0	1
Siarka	825	15	0	669
Sól	218	0	6	0
Ropa i gaz ziemny	1044	10	20	25
Surowce skalne	13578	720	242	342
Ogółem	39208	855	510	1190

Źródło: Raport GUS 2013

Z powyższych danych wynika, iż największą powierzchnię kraju pod względem gruntów przeznaczonych pod działalność górnictw stanowią tereny, na których prowadzi się wydobywanie odpowiednio węgla brunatnego, surowców skalnych oraz węgla kamiennego. Jednakże wielkość tych terenów w stosunku do stopnia ich rekultywacji stanowi niespełna

42% wszystkich terenów zrehabilitowanych. Taki stan rzeczy świadczyć może o nadal trwającym procesie wydobywania kopalin. Odmienne sytuacja wygląda w przypadku wydobywania siarki, gdzie wydobywanie jej w sposób naturalny odbywa się w jedynej kopalni w Polsce zlokalizowanej w pobliżu Staszowa w województwie świętokrzyskim, a wykorzystane składowiska siarki, zostały zrehabilitowane lub przekazane do dalszego użytkowania, stanowiąc ponad połowę udziału tego typu gruntów w kraju.

W celu przywrócenia zdegradowanym gruntom funkcjonalności środowiskowej i społecznej proponuje się prowadzenie działalności naprawczej, nazywanej także rekultywacją, prowadzonej w ściśle określonych kierunkach. Pomimo iż zagadnienie kierunku rekultywacji nie zostało ściśle określone w aktach prawnych, to art. 22 pkt. 1 ust 3 ustawy z dnia 3.02.1995 r. o ochronie gruntów rolnych i leśnych (DzU 95.16.78 ze zm.) stanowi, że „decyzje w sprawach rekultywacji i zagospodarowania określają kierunek i termin wykonania rekultywacji gruntów”. W związku z tym nie jest konieczne definiowanie tego pojęcia mimo, że występujące w decyzjach administracyjnych określenia typowych kierunków rekultywacji, np.: „kierunku gospodarczego” czy też „kierunku leśnego” powodując szereg kontrowersji, szczególnie w odniesieniu do zakresu działań jakie należy wykonać aby spełnić wymagania ściśle określonego kierunku naprawczego.

2. Kierunki rekultywacji terenów pogórnich

Ze względu na zróżnicowany charakter prowadzenia działalności górniczej, na którą wpływ ma kilka zależnych od siebie czynników, m.in. metody prowadzenia wydobywania, wykorzystywane technologie czy też potencjalne zagrożenia dla środowiska naturalnego wynikające z wydobywania, kwestie dotyczące ponownego zagospodarowania terenu poprzez jego rewitalizację cechować się mogą zróżnicowaniem realizacyjnym.

Rozpatrując rozpoczęcie realizacji procesu rewitalizacji terenu wydobywczego należy uwzględnić strukturę przestrzenną, a także charakterystykę elementów składowych danego zakładu przemysłowego. W przypadku obszarów po eksploatacji odkrywkowej w strukturze wyróżnić można:

- wielkość i rodzaj terenów na których zlokalizowane były obiekty kopalni,
- wielkość wyrobisk poeksploatacyjnych, włącznie ze zwałowiskami nadkładu i odpadów górniczych,
- występowanie obiektów infrastruktury technicznej,
- okoliczne tereny wokół kopalni, które zostały narażone prowadzonym procesem wydobywania.

W tabeli 2 zaprezentowano kierunki ogólne, a także kierunki szczegółowe – uwzględniające konkretne formy wykorzystania obiektów po eksploatacji górniczej [2].

Tabela 2. Ogólne i szczegółowe kierunki wykorzystania terenów po eksploatacji górniczej

Kierunek ogólny	Kierunek szczegółowe
Gospodarczy	budownictwo mieszkaniowe, bazy turystyczno-hotelowe, schroniska, campingi
	parki przemysłowe, usługi, magazyny, sklepy, hurtownie
Składowiska odpadów	składowiska odpadów komunalnych
Wypoczynkowo-sportowy	obiekty sportowe, tory saneczkowe, trasy turystyczne, parki, ścieżki pieszo-rowerowe, ścieżki zdrowotne, place zabaw, parki rozrywki, ośrodki sportów ekstremalnych
Rolniczy	hodowla bydła i trzody
	grunty orne, sady, łąki, pastwiska, ogrody działkowe
Leśny	zadrzewienia, lasy gospodarcze
	lasa ochronne
Ochrona przyrody i edukacja	kontemplacyjny – parki pamięci, miejsca pamięci
	artystyczny – ekspozycje, sale wystawowe i koncertowe, galerie, teatry, kina
	ścieżki tematyczne – formy ochrony (pomnik historii, park kulturowy), sale konferencyjne, muzea (muzea przemysłu: klasyczne, skanseny), laboratoria przyrodnicze,
	formy ochrony w zależności od wartości przyrodniczych (parki narodowe, rezerваты przyrody, parki krajobrazowe, obszary chronionego krajobrazu, obszary Natura 2000, pomniki przyrody, stanowiska dokumentacyjne, użytki ekologiczne, zespoły przyrodniczo-krajobrazowe, ochrona gatunkowa roślin i zwierząt, zazielenienie

Źródło: Ostręga A.

We wszystkich przypadkach terenów poprzemysłowych podstawową czynnością w procesie rewitalizacji będzie rekultywacja terenów, rozumiana zgodnie z definicją przyjętą w ustawie o ochronie gruntów rolnych i leśnych oraz ocena sposobu i zakresu ewentualnego wykorzystania obiektów infrastruktury. Ustalenia te składają się na ostateczne określenie kierunku rekultywacji i zagospodarowania zgodnie z przepisami prawa geologicznego i górniczego [3].

W tabeli 3 przedstawiono niezbędne wymagania i konieczne prace adaptacyjne dla określonych kierunków wykorzystania obiektów po eksploatacji górniczej [4].

Tabela 3. Konieczne wymagania i zakres prac adaptacyjnych dla określonych kierunków rekultywacji.

Kierunek	Wymagania	Prace adaptacyjne
Gospodarczy	– Stabilność stoków i kontrola erozji – Badania geotechniczne dla posadowienia – Prognoza rozwoju niecek osiadania nad kopalniami głębinowymi – Grunty nasypowe wykluczone z ciężkiej zabudowy – Lokalizacja blisko miast i osiedli	– Zmiana nachylenia skarp – Drenaż – Ewentualne konstrukcje wzmacniające
Składowiska odpadów	– Badania przepuszczalności podłoża – Znana charakterystyka odpadów – Lokalizacja blisko miast i osiedli w miejscach mało widocznych	– Uszczelnienie w razie konieczności – Poprawa drenażu na powierzchni zwału
Wypoczynkowo-sportowy	– Stabilność stoków – Usunięcie elementów górniczych, które mogłyby powodować wypadki – Lokalizacja blisko miast i osiedli	– Zmiana ukształtowania terenu, złagodzenie stoków – Ewentualne konstrukcje wzmacniające – Wprowadzenie roślinności
Rolniczy	– Duże i płytkie odkrywki, duże płaskie wierzchowiny zwałów, łagodne nachylenie terenów ornych i pastwisk – Grunty glebotwórcze o niskim stopniu kamienistości – Łatwe doprowadzenie wody – Umiarkowane pH, nietoksyczność	– Łagodzenie nachylenia stoków – Dodatki humusu, mułu, wapienia – Nawożenie – Regulacja stosunków wodnych – Wprowadzenie traw i innych roślin
Leśny	– Grunty mało żyzne – Grubość gleby i podglebia stosowna do gatunków możliwych do wprowadzenia w tej strefie	– Dodatki humusu i mułu – Dobry drenaż – Ewentualne dodatki składników odżywczych – Wprowadzenie roślin pionierskich – Ewentualne złagodzenie nachylenia stoków
Ochrona przyrody i edukacja	– Minimalne wymagania, chociaż konieczna jest pokrywa glebowa do ułatwienia wzrostu roślin	– Wprowadzenie szaty roślinnej

Źródło: Paulo A.

2.1. Kierunek gospodarczy

Rekultywacja terenów i obiektów poprzemysłowych w kierunku gospodarczym polega na przystosowaniu ich do pełnienia funkcji o charakterze przemysłowym, usługowym czy też komunalnym. Obiekty tego typu powstają zazwyczaj w dobrze skomunikowanych miejscach z ośrodkami miejskimi, co więcej wskazanym jest lokowanie ich na terenach

już przekształconych, unikając zajmowania terenów zielonych. Ponadto wyrobiska poeksploatacyjne charakteryzują się ubytkiem mas nadkładu i kopaliny, co wobec potrzeby składowania ogromnej ilości wytwarzanych odpadów można uznać za zjawisko korzystne [5].

Jednakże prowadzenie procesu rekultywacji w sposób nieprzemyślany prowadzić może do narażenia społeczeństwa na utratę życia lub zdrowia, przykładem takiego lekceważenia bezpieczeństwa jest osiedle domków jednorodzinnych postawionych na terenach ogrodów działkowych, które wcześniej były wyrobiskiem po eksploatacji kruszywa, a także wykorzystywanym jako nielegalne składowisko odpadów komunalnych. W wyniku prowadzenia prac rekultywacyjnych wysypisko zostało zasypane warstwą ziemi, a następnie jego powierzchnię poddano procesowi zagęszczenia. Aczkolwiek odory wydobywające się z podłoża, wzrost stężenia metanu, a także odcieki ze składowiska zanieczyszczające lokalne wody podziemne ograniczyły niemal całkowicie możliwość swobodnego korzystania z tych terenów mieszkalnych [6].

Lokalizacja terenów pokopalnianych zlokalizowanych nieopodal zbiorników wodnych jest niezwykle atrakcyjna dla budownictwa letniskowego. Osiedla mieszkaniowe, schroniska turystyczne oraz bazy campingowe tworzy się najczęściej na zwałowiskach nakładu po upływie czasu przeznaczonego na stabilizację zwałowiska. Przykładem takiego rozwiązania może być realizowana baza turystyczno-sportowa przy sztucznym jeziorze Berzdorfer See w Niemczech, powstałym w wyniku zalania części odkrywki przy kopalni węgla brunatnego (fot. 1).



Rysunek 1. Akwen wodny Berzdorfer See utworzony w nieczynnym wyrobisku kopalni węgla brunatnego

Źródło: P. Radke

2.2. Składowiska odpadów

Zakłady prowadzące wydobywanie odkrywkowe, z reguły umieszczane są w niewielkiej odległości od obszarów zurbanizowanych. Rozwiązanie takie daje możliwość zaadoptowania wyeksploatowanych terenów wydobywczych do składowania odpadów komunalnych, urobku górniczego lub w przypadku elektrowni – odpadów stałych powstałych w wyniku prowadzenia procesów energetycznych [7], [8]. Tereny składowania odpadów tego typu muszą być w pełni monitorowane pod względem właściwości fizykochemicznych wód podziemnych i powierzchniowych, właściwości mikrobiologicznych powietrza atmosferycznego i odorów, natężenia hałasu czy też poziomu osiadania składowiska. Przykładem składowiska odpadów powstałym w wyniku adaptacji zwałowiska wewnętrznego może być zaprezentowane na fot. 2 składowisko popiołów dla Elektrowni „Bełchatów” zlokalizowane na polu „Bełchatów”.



Rysunek 2. Składowisko popiołów dla Elektrowni „Bełchatów” na zwałowisku wewnętrznym Pola „Bełchatów”

Źródło: Fot. Z. Kasztelewicz

Podczas wykonywania projektu zagospodarowania terenu powydobywczego na składowisko odpadów, należy wykonać szereg analiz uwzględniających warunki geograficzne oraz klimatyczne panujące na rozpatrywanym terenie. Niezwykle ważnym aspektem projektu jest ocena stopnia drenażu wody deszczowej, monitoringu odcieków,

a także w przypadku składowisk odpadów komunalnych – metod wychwytywania i gospodarowania metanem [9].

Składowisko Barycz (fot. 3) stanowi przykład składowiska odpadów komunalnych, które powstało w wyniku porozumienia pomiędzy Kopalnią Soli w Wieliczce, na której spoczywał obowiązek zrekultywowania terenów zdegradowanych podczas eksploatacji kopalni, a Miejskim Przedsiębiorstwem Oczyszczania w Krakowie poszukującym miejsca na składowanie odpadów komunalnych. Uzgodniono, że powstałe podczas eksploatacji kopalni soli zapadliska zostaną wypełnione odpadami komunalnymi. Początkowo eksploatacja składowiska polegała wyłącznie na deponowaniu odpadów w zgłębieniach terenowych, co w przypadku składowiska Barycz stwarzało ogromną uciążliwość dla mieszkańców tego rejonu. W wyniku działań rewitalizacyjnych obejmujących 3 etapy prac tereny składowiska zostały poddane procesowi rekultywacji poprzez nawiezenie około 80 cm warstwy gliny i ziemi oraz obsianie nasionami traw, a wokół składowiska decyzją Wydziału Ochrony Środowiska Urzędu Wojewódzkiego ustanowiona została 500 m strefa ochronna. Zmieniła się technologia deponowania odpadów na składowisku. Od tego momentu czynione są starania w kierunku takiego sterowania eksploatacją i rozwojem składowiska, aby jego uciążliwość była jak najmniejsza [10].



Rysunek 3. Składowisko odpadów komunalnych Barycz

Źródło: www.mpo.krakow.pl

Powierzchnie przeznaczone na składowiska odpadów dzielone są zazwyczaj na kilka do kilkunastu kwater o małej powierzchni, które sukcesywnie są wypełnianie aby zmniejszyć odkrytą powierzchnię, przy jednoczesnej rekultywacji starych parceli [9].

Prowadzenie wydobywania surowców z kopalni odkrywkowych wiąże się z ponoszeniem znacznych kosztów związanych z transportem urobku. W celu ograniczenia kosztów tego typu powszechną praktyką jest zwałowanie nakładu w wyrobisku po przejściu na front robót. Działanie takie w sposób znaczny przyczynia się także do zmniejszenia przestrzeni zajętej przez składowisko [11]. W głębokich kopalniach odkrywkowych przeznaczonych do zagospodarowania wodnego konieczne jest zmniejszenie głębokości docelowego zbiornika przez zwałowanie skał nadkładu lub odpadów [12].

2.3. Kierunek wypoczynkowo-sportowy

Niewielka odległość terenów wydobywczych od osiedli i miast daje szansę na zaadaptowanie ich na tereny umożliwiające na realizację funkcji rekreacyjnych o zróżnicowanym poziomie aktywności sportowej czy turystycznej. Suche i płaskie tereny mogą zostać przekształcone na boiska piłkarskie, tereny motocrossowe, ścieżki rowerowe. Na terenie hałd funkcjonować może tor saneczkarski oraz trasa narciarska. W przypadku zbiorników wodnych można je wykorzystać jako tereny wypoczynkowe, kąpieliska pływackie lub łowiska wędkarskie. Przykładów udanej rewitalizacji terenów pogórnich jest wiele, np. trasa narciarska i tor saneczkowy na zwałowisku zewnętrznym KWB Bełchatów (fot. 4) czy też tereny zrewitalizowanej żwirowni we wsi Gorzuchów, gdzie powstała cała infrastruktura sportowa i wypoczynkowa (fot. 5).



Rysunek 4. Widok trasy narciarskiej na zwałowisku KWB Bełchatów

Źródło: www.ppwb.org.pl



Rysunek 5. Strefa sportowo-rekreacyjna zrehabilitowanej żwirowni Gorzuchów

Źródło: www.sksm.com.pl

We wszystkich użytkach pogórnich należy w odpowiedni sposób ukształtować powierzchnię poprzez stabilizację stoków i podłoża, a także usunięcie sprzętu górniczego oraz innych niebezpiecznych przedmiotów, które mogłyby sprzyjać wypadkom. Planowanie kierunku rewitalizacji terenów wydobywczych na cele sportowe oraz określenie przeznaczenia obiektu musi być wykonane jeszcze w trakcie prowadzenia procesu wydobywania surowców, gdyż wymagać może przeprowadzenia dodatkowych prac podziemnych.

Prowadzenie rewitalizacji w kierunku wypoczynkowo-sportowym występuje głównie równoległe do kierunku leśnego, zwiększając dzięki temu walory środowiskowe oraz atrakcyjność turystyczną terenu.

2.4. Kierunek rolniczy

Rehabilitację w kierunku rolnym powinno wykonywać się głównie tam, gdzie wyrobiska charakteryzują się niewielkim stopniem nachylenia stoku. Przyjmuje się, że dla pastwisk nachylenie nie może przekraczać 15° , a dla gruntów ornych nie powinno wynosić więcej niż 5° [13]. Ponadto istotnymi czynnikami środowiskowymi jest stopień kamienistości gleby, poziom aktywności glebotwórczej gruntów, dostępność wody

i składników odżywczych dla flory, odczyn kwasowości lub zasadowości gleby czy też stopień skażenia metalami ciężkimi [14],[15]. Prowadzenie na takich terenach procesu rekultywacji bez odpowiedniego przygotowania podłoża nie przyniesie spodziewanych korzyści.

Zwałowiska charakteryzujące się bezodpływowymi nieckami, w których gromadzą się znaczne ilości ilów charakteryzowały się będą niską zwięzłością gleby, w efekcie czego opady deszczu powodować będą rozmywanie górnych części rekultywowanego terenu. Natomiast zwałowiska charakteryzujące się małą zawartością ilów w okresie o podwyższonej temperaturze w znacznym stopniu narażone są na występowanie erozji wietrznej, która prowadzi do mechanicznego niszczenia roślin i odsłaniania ich systemu korzeniowego przez zwiewanie wierzchniej warstwy gleby.

Planując proces rekultywacji terenu odkrywkowego w kierunku rolniczym, należy dopasować rodzaj wydobywanego surowca do warunków glebowych i możliwości prowadzenia określonego typu upraw. Aby zainicjować w podłożu proces sukcesji gleby sugeruje się wprowadzać tzw. rośliny pionierskie, które na glebach ubogich w wodę i substancje odżywcze w początkowej fazie rekultywacji zasiedlą zdegradowany obszar. Roślinami pionierskimi znajdującymi zastosowanie głównie na terenach wydobywczych węgla mogą być m.in. trawy wydmowe, zioła, nostrzyk czy też łubin żółty. Rekultywację prowadzić można także poprzez zalesianie wyrobisk i hałd węglowych. Do tego celu najlepiej nadają się: olsza czarna i szara, robinia, osika oraz topole [16]. W przypadku prowadzenia rekultywacji po wydobyciu siarki, proponuje się około 4 letnie prowadzenie uprawy lucerny jako rośliny pionierskiej. W tym przypadku lucerna wpływać będzie na poprawę właściwości fizycznych gleby oraz wzrost jej aktywności mikrobiologicznej. W chwili gdy właściwości glebowe ulegną poprawie dzięki stosowaniu roślin pionierskich sugerowana jest zmiana planu na typowo uprawny – np. rośliny okopowe, jęczmień czy też życicę wielokwiatową [17]. Na fotografii 6 zaprezentowano zbiór lucerny prowadzony na zrehabilitowanym zwałowisku zewnętrznym odkrywki Lubartów, należącej do Kopalni Węgla Brunatnego w Koninie.



Rysunek 6. Zbiór lucerny na zwałowisku zewnętrznym odkrywki Lubartów KWB Konin

Źródło: Fot. Z. Kasztelewicz

Rolny kierunek rekultywacji znajduje powszechne zastosowanie głównie w Europie, gdzie jest to uzasadnione ekonomicznie. Wprowadzenie roślin uprawnych na zdegradowane tereny jest jedną z najtańszych możliwości rekultywacji, jednak jest to proces długoczasowy.

2.5. Kierunek leśny

Na obszarach pogórnich zdegradowanych krajobrazowo i nieprzydatnych do innych funkcji gospodarczych las zasłania skutecznie zaistniałą dewastację powierzchni. Zagospodarowanie terenów odkrywkowych poprzez prowadzenie nasadzeń roślin typowo leśnych obejmuje 60% powierzchni wszystkich gruntów pogórnich [18]. Główną kwestią zagospodarowania wyrobisk w kierunku leśnym jest odpowiednie ukształtowanie warstwy gruntu, który zagwarantuje prawidłową vegetację roślin w trudnych warunkach panujących na tego typu terenach oraz zdolność retencji wody gruntowej i dostępność składników odżywczych. Kluczową rolę odgrywa także właściwy dobór gatunków drzew i krzewów, różniących się pod względem zapotrzebowaniem na poszczególne składniki pokarmowe i mających decydujący wpływ na powodzenie rekultywacji biologicznej w pierwszych latach jej prowadzenia [19]. Podczas powodzenia procesu rekultywacji znaczenie mają również

zabiegi pielęgnacyjne, polegające na zabezpieczeniu sadzonek przed zgryzaniem przez zwierzyńę, stosowaniu nawożenia mineralnego i organicznego oraz wykonywaniu cięć pielęgnacyjnych. Stymulują one wzrost drzew i kształtują odpowiednią strukturę gatunkową zalesień, przeciwdziałając niepożądanym procesom, jakie mogą zajść w nieustabilizowanych zbiorowiskach.

Z tego typu kierunkiem rekultywacji wiązą się największe nakłady finansowe. Jest to związane z szeregiem prac, jakie należy wykonać w fazie technicznej (ukształtowanie skarp i pólek wyrobiska oraz zwałowiska), a także prac w fazie biologicznej określającej metody poprawy właściwości powietrzno-glebowych gruntu, otrzymanie odpowiedniego odczynu gleby i ostatecznie wprowadzenie roślinności [20].



Rysunek 7. Panorama zwałowiska zewnętrznego w Kopalni Węgla Brunatnego „Turów”

Źródło: Fot. KWB Turów SA

Prowadzenie nasadzeń leśnych jako kierunku rekultywacji terenów wydobywczych obejmuje przede wszystkim zwałowiska wewnętrzne oraz zewnętrzne odkrywek. Nasadzenia tego typu stanowią szansę tworzenia wartościowych i zróżnicowanych ekosystemów leśnych oraz krzewiastych, dzięki którym sukcesywnie zmieniają się niekorzystne właściwości przetworzonych gruntów.

2.6. Ochrona przyrody i edukacja

Zakres działań możliwych do podjęcia w tym kierunku rekultywacyjnym terenów pogórnich jest bardzo szeroki i określa się go uwzględniając wiele składowych, m.in. położenie geograficzne obiektu, jego rysy historyczne, znaczenie kulturowe oraz artystyczne, a także występowanie rzadkich siedlisk zwierzyny oraz stanowisk roślinnych na omawianym terenie.

Kierunek kontemplacyjny polega na upamiętnieniu miejsc, które zwłaszcza w okresie II wojny światowej pełniły funkcję obozów pracy w rejonie obszarów eksploatacji złóż kopalnianych. Przykładami takich miejsc mogą być: Karny Obóz Pracy „Treblinka I” i Obóz Zagłady „Treblinka II” przy zwirowni, obóz Pracy przekształcony w obóz koncentracyjny „Płaszów” przy kamieniołomach wapienia na Krzemionkach Podgórskich w Krakowie, Obóz Karny Służby Budowlanej w Kamieniołomie Libana oraz Obóz Koncentracyjny przy kamieniołomach granitu: „Gross-Rosen” w Rogoźnicy (fot. 8) [5].



Rysunek 8. Tablica upamiętniająca istnienie obozu koncentracyjnego przy kamieniołomach granitu w Rogoźnicy

Źródło: K. Zięba

Zakres prac przy rekultywacji w tym kierunku jest ograniczony i polega głównie na uporządkowaniu terenu, zabezpieczeniu wyrobisk i pozostałości po infrastrukturze, a także odpowiedniemu oznakowaniu terenu [5].

Przy wyborze sposobu rekultywacji powinno się uwzględnić uwarunkowania społeczne. Pod tym pojęciem należy rozumieć nie tyle oczekiwania społeczne, co raczej dostosowanie obiektu i jego funkcji do możliwości wykorzystania przez społeczność miejscową i przyjezdnych. Realizacja kierunku rekreacyjnego w pobliżu dużej aglomeracji miejskiej ma zawsze sens ze względu na zapotrzebowanie i dużą liczbę potencjalnych użytkowników. W opozycji do tego realizacja kompleksu rekreacyjnego z dala od większych miast nie rokuje powodzenia, ze względu na brak potencjału społecznego do jego wykorzystania. Przykładem, który pozornie przeczy powyższej tezie jest amfiteatr Dalhalla wybudowany w wyrobisku wglębnym po eksploatacji wapienia w Rättvik w Szwecji (fot.9). Obiekt położony jest w terenie leśnym z dala od większych miast, ponad 300 km od Sztokholmu. Mimo dużej odległości mieszkańcy Sztokholmu podejmują się kilkugodzinnej podróży, aby wziąć udział w przedstawieniu w scenerii kamieniołomu. Zagospodarowanie obiektu w takim kierunku jest możliwe w warunkach szwedzkich, gdzie mieszkańcy są przyzwyczajeni do pokonywania dużych odległości i gdzie panują również odpowiednie warunki do podróżowania [21].



Rysunek 9. Amfiteatr Dalhalla wybudowany w wyrobisku po eksploatacji wapienia w Rättvik w Szwecji

Źródło: Wikimedia

Przy wyborze tego sposobu rekultywacji, należy rozważyć potencjalne korzyści dla lokalnej społeczności, jednocześnie mając na uwadze rzeczywiste możliwości wykorzystania tego typu terenów zarówno przez mieszkańców, jak i przyjezdnych. Bezkrytyczna realizacja oczekiwań społecznych ze względu na niewystarczający potencjał demograficzny może prowadzić do fiaska przedsięwzięcia, przede wszystkim pod względem ekonomicznym jak i wizerunkowym, stanowiąc złą reklamę branży górniczej [21].

Obszary po eksploatacji górniczej są zwykle kojarzone z dewastacją środowiska i zdegradowanym krajobrazem, jednak często po zakończeniu działalności wydobywczej obejmowane są różnymi formami ochrony przyrody. Powodem tego jest naturalna sukcesja lub odsłanianie podczas eksploatacji nietypowych zjawisk geologicznych, np. odsłoneń skalnych [5]. Znaczny wpływ na podejmowanie kroków rekultywacji w kierunku ochrony przyrody ma presja lokalnej społeczności. Dotyczy ona głównie niewielkich terenów odkrywkowych zlokalizowanych w niedużej odległości od miast i wsi, takich jak np. kamieniołomy.

Prace rekultywacyjne w tym kierunku rozpoczyna się od opracowania studium identyfikacyjnego gatunków roślin i zwierząt, zwłaszcza ptaków, płazów, gadów i owadów występujących na tym terenie. Obecność rzadkich gatunków świadczyć może o dużej wartości ekologicznej obszaru. W takich przypadkach wyrobiska przystosowuje się na kryjówki dla zwierząt oraz pozwala się na prowadzenie prac naukowych nad ekosystemem obszaru. Przykładem takiego rozwiązania może być rezerwat przyrody nieożywionej Bonarka, utworzony w nieczynnym kamieniołomie (fot. 10).



Rysunek 10. Rezerwat przyrody nieożywionej Bonarka

Źródło: www.geokontur.pl

Implementacja ekosystemów na tereny pogórnice jest znacznie ułatwiona, jeśli występuje zróżnicowane ukształtowanie terenu, które umożliwia wprowadzenie zróżnicowanych gatunkowo zespołów traw, ziół, krzewów oraz drzewostanów [22].

3. Podsumowanie

Racjonalna gospodarka surowcami mineralnymi wymaga prowadzenia procesu rewitalizacji. Zaprezentowane w artykule przykłady pokazują, że podejmowanie działań zmierzających do rewitalizacji terenów pogórnich stanowi złożony proces organizacyjno-

prawny, umożliwiający zrównoważony rozwój społeczno-gospodarczy regionu. Pomimo braku ustawowych regulacji prawnych obejmujących swoim zakresem problematykę naprawy terenów zdegradowanych działalnością górnictwem nie opracowano do tej pory jednolitego schematu przywrócenia właściwości użytkowych zniszczonym terenom powydobywczym.

W związku z tym prowadzenie procesu rewitalizacji najczęściej odbywa się w porozumieniu władz samorządowych, przedsiębiorstw wydobywczych, a także społeczności lokalnej w taki sposób aby rozkład korzyści był równomierny wobec wszystkich stron. Uzgodnienie kierunku rekultywacji przed lub w trakcie wydobywania surowców mineralnych umożliwia przedsiębiorstwu górnictwem dobór odpowiednich sposobów i technologii wydobywczych celem optymalizacji procesu eksploatacji. Działania na linii społeczność lokalna – władze samorządowe ma głównie na celu określenie potrzeb społeczeństwa względem wyboru formy zagospodarowania przekształconych terenów.

Literatura

1. Opracowanie: *Ochrona Środowiska 2014*. Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2014.
2. Ostrenga A.: *Sposoby zagospodarowania wyrobisk i terenów po eksploatacji złóż surowców węglanowych na przykładzie Krzemionek Podgórskich w Krakowie*. Kraków 2004.
3. Ustawa z dnia 4 lutego 1994 r. *Prawo geologiczne i górnicze*. Tekst jedn. z 2005 r. Dz.U. Nr 228, poz. 1947.
4. Paulo A.: *Przyrodnicze ograniczenia wyboru kierunku zagospodarowania terenów pogórnictwa*. Gospodarka surowcami mineralnymi, 2008.
5. Ostrenga A., Uberman R.: *Kierunki rekultywacji i zagospodarowania – sposoby wyboru, klasyfikacja i przykłady*. Górnictwo i Geoinżynieria, 2010.
6. Irmiński W.: *Identyfikacja i badania starych składowisk zlokalizowanych w różnych warunkach geologicznych na obszarze środkowej części zlewni rzeki Pilicy – implikacje geosozologiczne*. Manuskrypt rozprawy doktorskiej. Archiwum PIG Warszawa 1998.
7. Uberman R.: *Możliwości i przykłady wykorzystania odkrywkowych wyrobisk do składowania odpadów*. Węgiel Brunatny, 1999.
8. Uberman R., Ostrenga A.: *Sposoby rekultywacji i zagospodarowania zwałowisk nadkładu i składowisk odpadów górniczych*. Górnictwo Odkrywkowe, 2004.
9. Jamróz A.: *Prawidłowa budowa, eksploatacja i rekultywacja składowisk odpadów komunalnych zgodnie z przepisami prawa polskiego*. Czasopismo Techniczne Środowisko, wyd. PK, 2012.

10. Flak K., Kultys H.: *Składowisko odpadów komunalnych Barycz w Krakowie, Doświadczenia wynikające z eksploatacji*. Katowice 2004.
11. Naworyta W.: *Klasyfikacja sposobów rekultywacji oraz czynników determinujących ich wybór na przykładzie rekultywacji terenów poeksploatacyjnych KWB „Konin”*. Kraków 2007.
12. Limanówka J., Sośniak E.: *Rekultywacja w BOT KWB Bełchatów S.A.* Górnictwo Odkrywkowe, 2006.
13. Coppin N.J., Bradshaw A.D.: *Quarry reclamation*. Mining Journal Books, 1982.
14. Raport Instytutu Nawożenia I Gleboznawstwa Państwowego Instytutu Badawczego w Puławach: *Monitoring chemizmu gleb ornych w Polsce w latach 2010-2012*. Puławy 2012.
15. Ociepa-Kubicka A., Ociepa E.: *Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi*. Inżynieria i Ochrona Środowiska Wyd. Politechnika Częstochowska, Częstochowa 2012.
16. Ugla H.: *Gleboznawstwo rolnicze*, PWN, Warszawa 1979.
17. Kowalik J.: *Plonowanie na zwałowiskach górnictwa siarki*. Archiwum Ochrony Środowiska, 1989.
18. Kasprzyk P.: *Kierunki rekultywacji w górnictwie odkrywkowym*, Problemy Ekologii Krajobrazu 2009.
19. Strzyszczyński Z.: *Application of mineral fertilizers for forest reclamation of mine spoils in Poland*. Archives of Environmental Protection 2003.
20. Karczewska A.: *Ochrona gleb i rekultywacja terenów zdegradowanych*. Wyd. UP, Wrocław 2008.
21. Naworyta W.: *Jeszcze raz krytycznie o kierunkach rekultywacji i ich wyborze*. Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2013.
22. Gołda T.: *Rekultywacja*. Skrypty uczelniane Akademii Górniczo Hutniczej, Kraków 2005.

mgr Aleksandra Bogusz¹, mgr Marzena Cejner, mgr Agnieszka Mróz
Uniwersytet Marii Curie- Skłodowskiej, Wydział Chemii
Zakład Chemii Środowiskowej
Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej
Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin
e-mail: ¹aleksandra0989@gmail.com

Wpływ mikroplastików na zrównoważony rozwój ekosystemów wodnych

Słowa kluczowe: *mikroplastiki, środowisko wodne, zanieczyszczenia*

Streszczenie: Plastikami są syntetycznymi polimerami wytwarzanymi w procesie polimeryzacji monomerów pozyskanych z ropy lub gazu. Od momentu wytworzenia pierwszego polimeru w 1907, bakelitu, opracowana została niezliczona ilość technik otrzymywania tworzyw sztucznych charakteryzujących się wytrzymałością, biernością oraz odpornością na korozję. Cechy te umożliwiły wszechstronne wykorzystanie w przemyśle i życiu codziennym. Podczas gdy część odpadowych polimerów poddana jest procesowi recyklingu, reszta jest składowana na wysypiskach śmieci, gdzie ulega powolnym procesom degradacji. Jednakże pomimo prób zagospodarowania poużytkowych plastików znaczna ich część trafia do środowiska naturalnego, w szczególności do mórz i oceanów.

Badania wskazują, iż 10% wyprodukowanej ilości plastików trafia do oceanów, gdzie ulega akumulacji. Zagadnienie to jest szczególnie istotne z tego względu, iż plastikami unoszące się w toni wodnej mogą stać się pożywieniem dla zwierząt powodując ich zranienie, a także śmierć. W tym przypadku największe niebezpieczeństwo związane jest z obecnością mikroplastików w wodach. Materiały te powstają z rozpadu makroplastików najczęściej pod wpływem promieniowania UV. Ich skład oraz duża powierzchnia właściwa umożliwiają sorpcję zanieczyszczeń zarówno organicznych oraz nieorganicznych na ich powierzchni czyniąc je jeszcze bardziej niebezpiecznymi dla fauny wodnej.

W pracy przedstawiono właściwości oraz źródła mikroplastików w ekosystemach wodnych. Ponadto, omówiono zdolności tychże materiałów do powierzchniowej akumulacji zanieczyszczeń oraz określono wpływ mikroplastików na organizmy wodne.

1. Wstęp

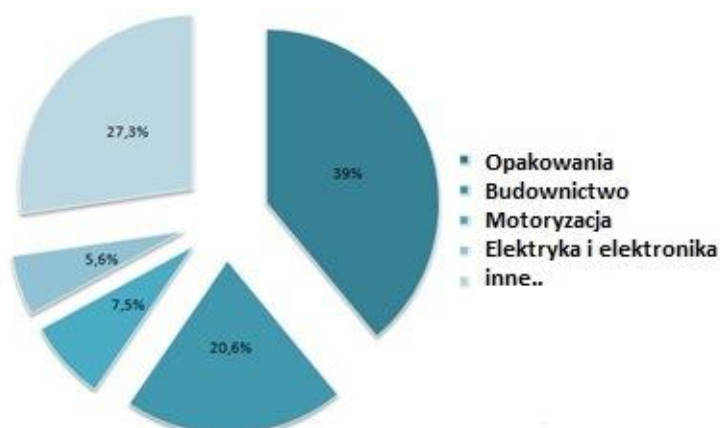
Obecnie globalna produkcja tworzyw sztucznych przekroczyła 299 mln ton rocznie, co daje średni roczny wzrost o 9% [1]. Materiały te są klasyfikowane jako syntetyczne polimery organiczne, wytwarzane w procesie polimeryzacji monomerów, które zostały wyodrębnione z oleju lub gazu [2]. Ze względu na niską gęstość, dużą wytrzymałość, trwałość i niskie ceny tworzywa sztuczne wykorzystywane są w różnych gałęziach przemysłu jak i życiu codziennym. Rysunek 1 przedstawia dane dotyczące rocznej światowej

oraz europejskiej produkcji tworzyw sztucznych (a), głównych gałęzi przemysłu, w obrębie których te materiały są wykorzystywane (b) oraz procentowy udział poszczególnych rodzajów polimerów w produkcji światowej (c). Niski współczynnik recyklingu tego rodzaju materiałów powoduje nadmierne gromadzenie odpadów polimerów w środowisku naturalnym [3]. Tworzywa sztuczne mogą ponadto być transportowane na większe odległości przez wiatr, rzeki, pływy, kanały burzowe, wodę deszczową, powodzie i systemy odprowadzania ścieków do środowiska morskiego [4]. Co więcej, odpadowe plastikowe odłamki mogą utrzymywać się przez dłuższy czas w wodach mórz lub oceanów wody akumulując się w strefach pelagicznych i siedliskach osadowych.

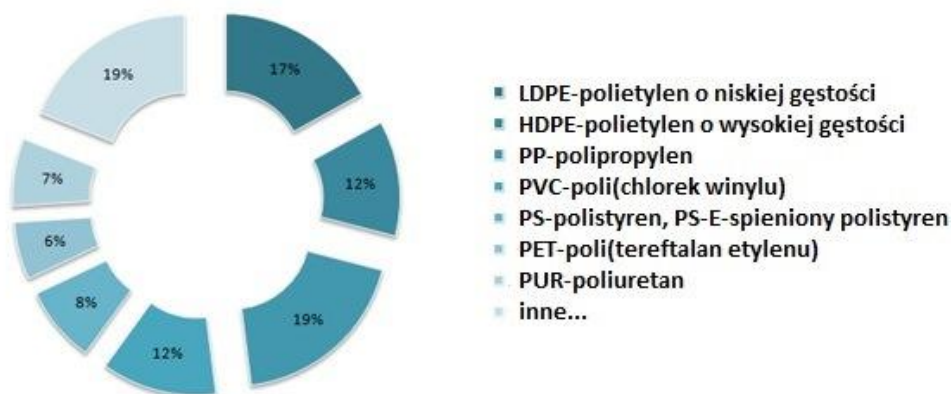
a.



b.



C.



Rysunek 1. Roczna światowa oraz europejska produkcja tworzyw sztucznych (a), główne gałęzie przemysłu, w obrębie których polimery są wykorzystywane (b), procentowy udział poszczególnych rodzajów polimerów w produkcji światowej (c)

Źródło: plasticseurope.com

Materiały polimerowe są uznawane za materiały obojętne biochemicznie i ze względu na ich duży rozmiar cząsteczkowy nie oddziałują z układem wewnątrzwydzielniczym. Z tego powodu penetracja komórek żywego organizmu zostaje skutecznie zahamowana. Niemniej jednak, plastikowe odpady użytkowe obecne w środowisku morskim składają się z cząsteczek o mniejszych rozmiarach i z tego powodu jest możliwe łatwe przenikanie przez błonę komórkową. Tak więc, praca układu wydzielania wewnętrznego może zostać zakłócona przez niewielkie drobinki plastików mających zdolność do interakcji chemicznych z biologicznie istotnymi komórkami organizmu [5-7]. Rozdrobnienie na mniejsze cząsteczki może następować na skutek oddziaływań mechanicznych, biologicznych i fotochemicznych [8,9]. W ekosystemach morskich są obecne różne rodzaje odpadów polimerowych, takie jak syntetyczne środki służące do "piaskowania" [8], nieprzetworzony granulit [10], włókna syntetyczne pochodzące z przemysłu odzieżowego [11] i mikroperły pochodzące z kosmetyków [12]. Umowy międzynarodowe definiują mikroplastiki jako kawałki plastiku o rozmiarze mniejszym niż podane zakresy średnic <10 mm [13], <5 mm [14,15], 2-6 mm [16], <2 mm [17] i <1 mm [18-20]. Brak konsekwencji w klasyfikacji mikroplastików pod względem rozmiarów nastręcza wiele problemów podczas porównywania danych literaturowych. Biorąc to pod uwagę powyższe niedogodności został wprowadzony do nomenklatury termin "mezoplastiki" celem ułatwienia rozróżnienia drobinek tworzyw sztucznych widocznych dla ludzkiego oka i tych identyfikowanych wyłącznie przy pomocy mikroskopii [21].

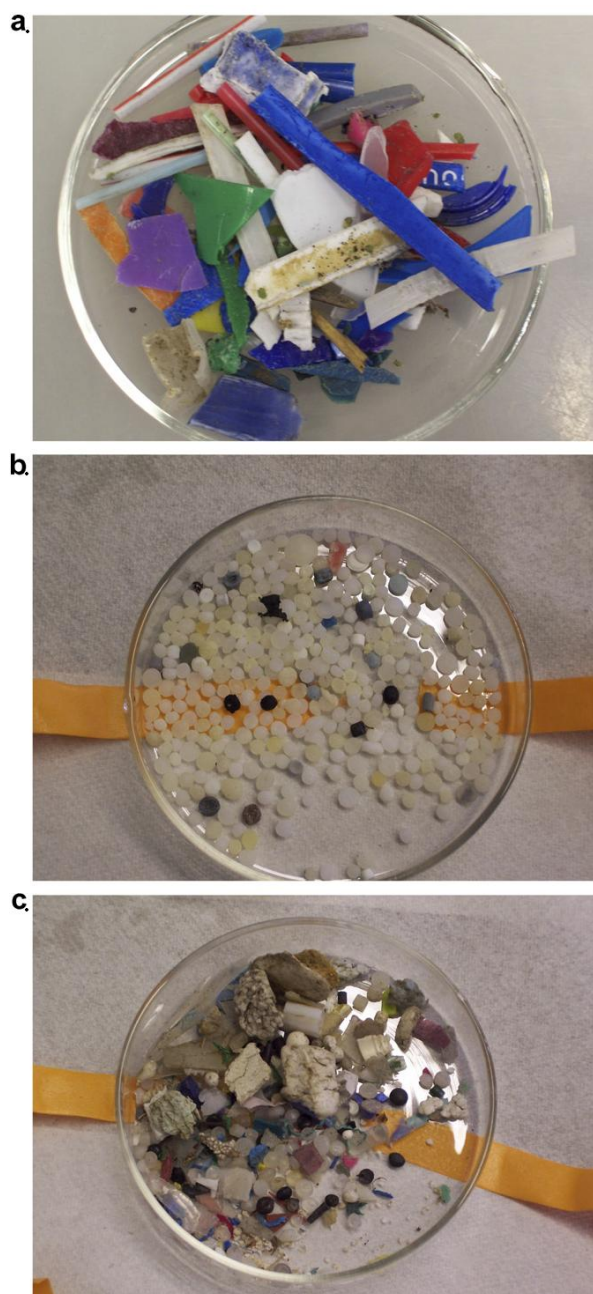
Wśród mikroplastików wyodrębnione zostały dwie grupy materiałów, czyli pierwszorzędowe i drugorzędowe. Drugorzędowe mikroplastiki są plastikowymi granulami otrzymanymi przez rozdrobnienie większych fragmentów polimerowych. Proces może zachodzić zarówno w morzu, jak i na lądzie [22]. Integralność strukturalna materiału może być zaburzona w wyniku równoczesnego zajścia różnych procesów, w tym fizycznych, biologicznych i chemicznych interakcji, które powodują rozdrobnienie materiału [23]. Proces ten może przebiegać w różnych warunkach. Fotodegradacja materiału jest wynikiem ekspozycji na światło słoneczne. Rozszczepienie wiązania jest możliwe poprzez utlenianie matrycy polimeru, wskutek wystawienia materiału na działanie promieniowania UV [24, 25]. Utrata spójności strukturalnej czyni mikroplastiki bardziej podatne na rozpad przez ścieranie oraz turbulencje [26]. W wyniku wyżej wymienionych procesów cząstki odpadów plastikowych stają się coraz mniejsze, aż do osiągnięcia mikroskopijnych rozmiarów [27, 28]. Dane literaturowe wskazują, że kontynuacja procesu fragmentacji jest możliwa, a w efekcie otrzymuje się cząstki o rozmiarach nanometrycznych. Jednakże, najmniejsze cząstki tworzyw sztucznych zidentyfikowane w środowisku morskim miały średnicę rzędu 1,6 μm [29]. Obserwuje się znaczny wzrost ilości nanoplastków w środowisku morskim. Fakt ten powoduje rosnące zaniepokojenie z punktu widzenia morskiej sieci pokarmowej.

Pierwszorzędowe mikroplastiki są wytwarzane w postaci mikroskopijnych rozmiarów granulek. Materiały te są najczęściej stosowane jako środki do oczyszczania twarzy (przemysł kosmetyczny) [30], a ponadto w systemach kontrolowanego podawania leków [31, 32]. Tradycyjne naturalne składniki stosowane zazwyczaj w preparatach złuszczeniowych naskórek rąk i scruby do twarzy zostały zastąpione mikroplastikami [12]. W przypadku mikroplastików używanych w lotnictwie potencjalna toksyczność zostaje zwiększona z powodu skażenia tych materiałów metalami ciężkimi, takimi jak kadm, chrom i ołów [31].

2. Źródła mikroplastików w środowisku wodnym

Poużytkowe odpady polimerowe mogą być dostarczane do środowiska wodnego na sposób bezpośredni jak i pośredni [33]. Zauważono, że prawie 80% plastikowych drobin znalezionych w wodzie morskiej ma pochodzenie lądowe [21]. Wśród tych śmieci pierwszorzędowe mikroplastiki są najbardziej rozpowszechnione, np. materiały stosowane w kosmetyce i lotnictwie. Ponadto, ważnym źródłem tworzyw sztucznych w wodzie morskiej lub oceanu są odcieki z wysypisk śmieci. Na rysunku 2 przedstawiono podstawowe poużytkowe polimery odpadowe znajdujące w wodach morskich i oceanicznych.

Warto podkreślić fakt, że niemalże połowa ludności świata żyje na terenach oddalonych od wybrzeża o nie więcej niż 50 mil, co sprawia, że transport mikroplastików z obszarów miejskich do środowiska morskiego jest znacznie ułatwiony. Transport może zachodzić za pośrednictwem systemów ściekowych, rzek, a także przy pomocy wiatru [34]. Ponadto, systemy odwadniające przemysłowe oraz przydomowe są uważane za media przenoszące odpady plastikowe, najczęściej chodzi o odpady pochodzące z przemysłu kosmetycznego [2]. Ponadto duże ilości poużytkowych tworzyw sztucznych zatrzymanych wewnątrz osadów ze ścieków kanalizacyjnych lub stawów utleniających mając odpowiednio niewielkie rozmiary przechodzi przez membrany stosowane w systemach filtracji i są transportowane do środowiska morskiego [23]. Ekstremalne warunki pogodowe, np. huragany czy powodzie, mogą zwiększyć transfer mikroplastików z terenów zurbanizowanych do ekosystemów wodnych [35]. Badania przeprowadzone w wodach kalifornijskich wskazują, że ilość odpadów plastikowych o średnicy $< 4,75$ mm drastycznie wzrosła z 10 drobin z tworzyw sztucznych/ m^3 do 60 drobin z tworzyw sztucznych/ m^3 po burzy [36]. Kolejne badanie przeprowadzone również w rejonie wód kalifornijskich wskazuje na fakt, że stężenie mikroplastików w odległości 0,8 km od południowego wybrzeża kalifornijskiego zmieniło się od średniej < 1 drobinę plastikowej / m^3 do 18 plastikowych drobin / m^3 po burzy [37] .



Rysunek 2. Podstawowe użytkowe polimery odpadowe znajdujące w wodach morskich i oceanicznych

Źródło: [28]

Bezpośredni wpływ na zwiększenie ilości odpadowych tworzyw sztucznych w środowisku morskim lub oceanicznym ma nadmierna eksploatacja rejonu przybrzeżnego, w tym turystyka, rybołówstwo komercyjne, przemysł morski, a także transport drogą morską. Makroplastiki i mikroplastiki drugorzędowe wprowadzane do ekosystemów wodnych stwarzają zagrożenie dla żywych organizmów wodnych, ze względu na czasochłonność procesu degradacji tychże materiałów. Najczęściej identyfikowaną formą użytkowych odpadów plastikowych znajdujących w toni morskiej lub oceanicznej są akcesoria służące do połowu [21]. Przybory takie jak siatki nylonowe i pojedyncze włókna

z tworzywa sztucznego, złomowane lub utracone podczas połowów mogą dryfować w toni morskiej na różnej głębokości. Jest to szczególnie niebezpieczne dla morskiej fauny i flory powodując zjawisko zwane w języku angielskim pod hasłem „ghost fishing”, gdzie organizmy wodne zostają uwięzione w dryfujących fragmentach sieci (Rys. 3.) [33].



Rysunek 3. Przykłady zjawiska „ghost fishing” na podstawie organizmów wodnych

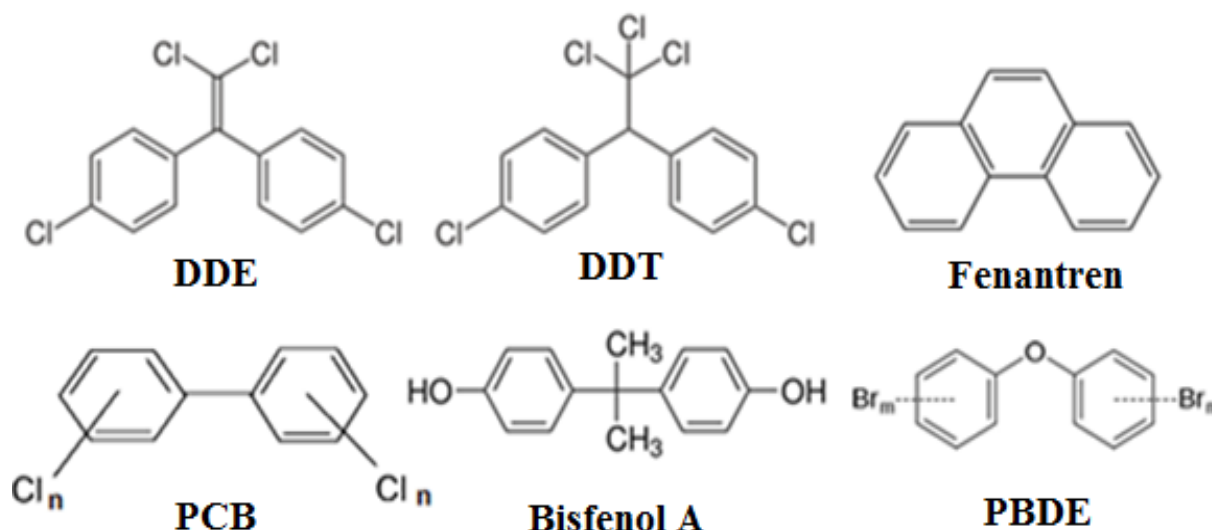
Źródło: ghostfishing.org

3. Akumulacja zanieczyszczeń przez mikroplastiki

Poużytkowe odpady polimerowe znajdujące się w środowisku wodnym, zwłaszcza mikroplastiki ze względu na ich duży stosunek powierzchni do objętości mają zdolność do akumulacji szeregu zanieczyszczeń, między innymi jonów metali [38], substancji zaburzających działanie systemu wewnątrzwydzielniczego [39], hydrofobowych organicznych zanieczyszczeń (HOC) i omawianych również trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO, angielski akronim POP) [28]. Mikroplastiki o niskiej gęstości w środowisku wodnym występują w powierzchniowej mikrowarstwie. Ponadto, zanieczyszczenia organiczne jak i nieorganiczne wymienione powyżej, występują w najwyższym stężeniu [40]. Stabilne, lipofilowe związki chemiczne, takie jak POP (w tym polichlorowane bifenyle PCB, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA i pestycydy chloroorganiczne takie jak DDT, DDE) posiadają odpowiednie właściwości, aby koncentrować się na hydrofobowej powierzchni tworzyw sztucznych [40]. Dla fenantrenu współczynniki adsorpcji (K_d) oznaczano stosując modelowanie w stanie równowagi dla wielu polimerów w naturalnych osadach i wodzie morskiej [41]. Fenantren ma wyższe powinowactwo do sorpcji na powierzchni małych cząstek tworzywa sztucznego, zwłaszcza akumulując się na polietylenie (PE), charakteryzującym się rozległymi otworami.

Gdy warunki środowiskowe są odpowiednie fenantren chętniej akumuluje się na powierzchni tworzyw sztucznych niż osadów. Jednakże, jeśli zanieczyszczone drobiny mikroplastików wejdą w bezpośredni kontakt z niezanieczyszczonym osadem, wówczas ma miejsce desorpcja fenantrenu z powierzchni tworzywa sztucznego do materii organicznej zawartej w osadzie. Proces odbywa się na zasadzie gradientu stężeń.

Po raz pierwszy obecność PCB w strukturze granulek polistyrenowych wykryto w próbkach pochodzących z Zatoki Niantic (USA). Jednakże, nie podano dodatkowych informacji. Późniejsze dane literaturowe podają, że granulki żywicy polipropylenowej znalezione w wodach japońskich zawierały kilka różnych rodzajów zanieczyszczeń na swojej powierzchni, takich jak PCB, DDE i nonylofenol, nawet przy wyższych stężeniach niż w osadach [10]. Kolejny eksperyment dowodził, że nieprzetworzony granulak polimerowy był zdolny do akumulacji zanieczyszczeń z wody morskiej w ciągu sześciu dni od momentu rozpoczęcia ekspozycji. Biorąc pod uwagę osiągnięte wartości adsorpcji i stały charakter procesu adsorpcji, maksymalne stężenia zanieczyszczeń na powierzchni badanych odpadów plastikowych nie zostały uzyskane w trakcie badań. Można to wyjaśnić tym, że adsorpcja jest procesem powolnym, a stan równowagi nie został jeszcze osiągnięty w tym układzie. Do wykrywania rodzaju oraz stężenia zanieczyszczeń zaadsorbowanych na powierzchni drobinek plastiku w wodach Japonii został zastosowany chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrią mas (GC - MS). W próbkach stwierdzono obecność różnych substancji na określonym poziomie stężeń, tj. 4,4 - DDE i PCB w zakresach stężeń odpowiednio: nawet do 5600 ng/g i 39 - 1200 ng/g [28]. Warto podkreślić, że stężenie PCB na cząstkach polistyrenowych pobranych w okolicznych wodach określono na 10^6 wyższe w stosunku do poprzednich wyników [10]. Badaniom zostały także poddane obszary dwóch portugalskich plaż, w odniesieniu do obecności poużytkowych odpadów plastikowych. W pobranych próbkach wykryto PAH i PCB o stężeniach w zakresie odpowiednio od 0,2 - 319,2 ng/g i 0,02 - 15,56 ng/g [42]. Analiza próbek pobranych ze stref nerytycznej i pelagicznej zawierających fragmenty z tworzywa sztucznego (< 10 mm) wskazuje na obecność szerokiej gamy substancji chemicznych, takich jak PCB, WWA, DDTs i produkty jego metabolizmu, PBDE i bisfenol A. Wszystkie substancje zostały zasorbowane na powierzchni mikroplastików w stężeniach mieszczących się w zakresie od 1 do 10000 ng/g [43]. Struktury najczęściej identyfikowanych związków organicznych obecnych na powierzchni mikroplastików są przedstawione na rysunku 4.



Rysunek 4. Wzory strukturalne głównych zanieczyszczeń organicznych zidentyfikowanych na powierzchni mikroplastików

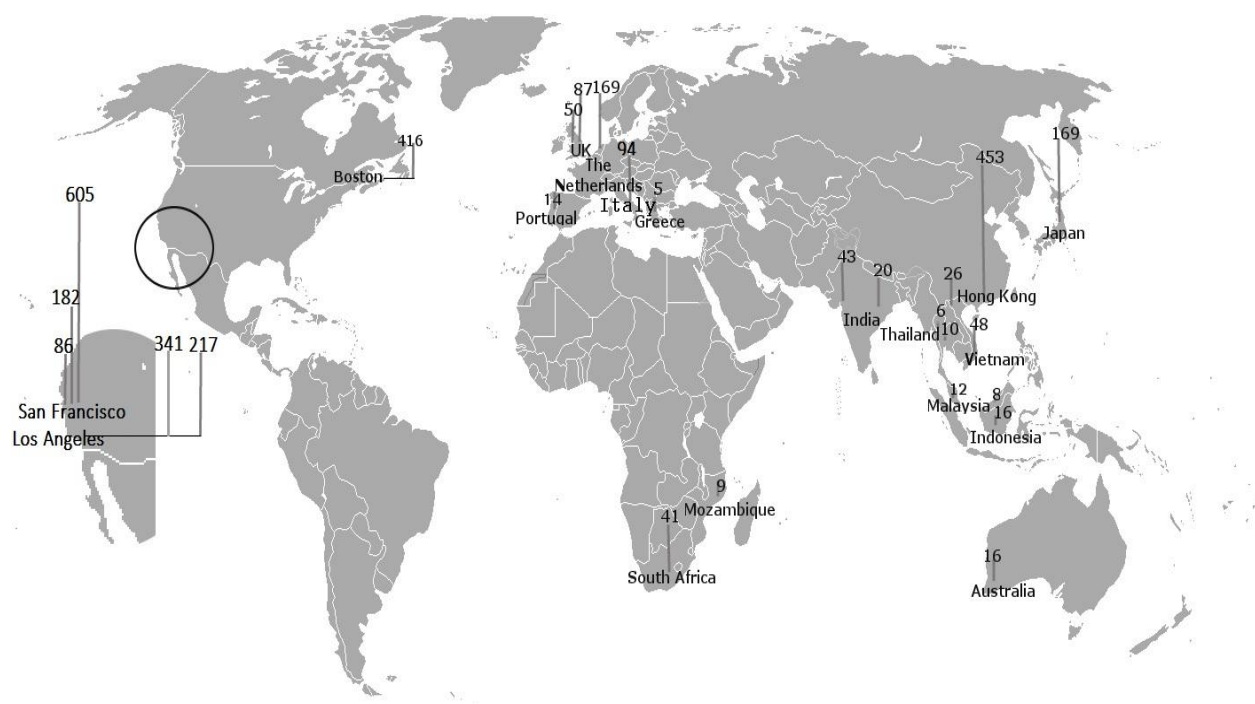
Źródło: Opracowanie własne

Grupa badaczy skoncentrowała się na badaniu stężeń PCB w mikroplastikach zebranych na plażach. W każdej próbce określony został poziom zanieczyszczeń, zarówno organicznych jak i nieorganicznych. Zaobserwowano znaczne wahania stężeń PCB pomiędzy badanymi rodzajami tworzyw sztucznych. Prawdopodobnie wpływ na otrzymane wyniki miały różne czynniki, takich jak różne struktury badanych materiałów, czas przebywania w środowisku morskim, czas kontaktu z zanieczyszczeniami lub zróżnicowane warunki atmosferyczne.

Kolejny wniosek związany jest z faktem, iż pożółknięte drobinki zawierają większe stężenia PCB. Żółknięcie jest procesem następującym w wyniku utlenienia dodatków fenolowych do produktów degradacji chinonów. Ponadto, stanowi wskaźnik czasu przebywania odpadów plastikowych w środowisku. Na podstawie wyżej wymienionych wniosków zaproponowano metodę monitoringu środowiska pod kątem obecności użytkowych odpadów polimerowych. System zwany z języka angielskiego „*Pellet Watch*” bazował na procesie żółknięcia polietylenowych odpadów jako wskaźnika zanieczyszczenia wybrzeża przez hydrofobowe związki [44].

Metoda ta została rozpowszechniona na światową skalę pod nazwą „*International Pellet Watch*”, a lokalnie działający wolontariusze zbierają z plaż próbki plastikowych odpadów. Następnie zebrane próbki są przesyłane do Uniwersytetu w Tokio, gdzie poddawane są analizie na zawartość HOC. Podczas trwania projektu przebadanych

zostało 27 próbek zebranych przez wolontariuszy w 16 krajach. Otrzymane wyniki prezentuje rysunek 5.



Rysunek 5. Stężenie polichlorowanych bifenyli w próbkach mikroplastików pobranych ze światowych plaż [ng/g mikroplastików], stężenie jako suma CB o wartościach 66, 101, 149, 118, 105, 153, 138, 128, 187, 180, 170, 206.

Źródło: Opracowanie własne

Na podstawie uzyskanych danych stwierdzono, iż najwyższe stężenie PCB zostało wykryte w próbkach odpadów plastikowych pobranych na wybrzeżach USA, konkretnie w San Francisco, Los Angeles oraz Bostonie. Następnie, wysoki poziom stężeń zanieczyszczeń charakteryzował próbki pochodzące z wybrzeży Japonii oraz Europy, w tym Holandii, Wielkiej Brytanii oraz Włoch. Znacznie mniejsze zawartości PCB wykryto w próbkach pobranych z Australii, tropikalnej części Azji oraz Południowej Afryki. Otrzymane wyniki są ściśle skorelowane z przemysłowym wykorzystaniem polichlorowanych bifenyli. Największe ich ilości są użytkowane w Stanach Zjednoczonych, Japonii oraz Europie Wschodniej, co znalazło potwierdzenie w wynikach pomiarów stężenia tychże związków dokonanych przez Uniwersytet w Tokio. Zatem, najmniejszym przemysłowym zastosowaniem PCB charakteryzuje się Australia, Południowa Afryka oraz tropikalne rejony Azji. Wartym podkreślenia jest fakt, iż więcej niż połowa światowej produkcji PCB ma miejsce w Stanach Zjednoczonych [45]. W przypadku analiz wód morskich i oceanicznych

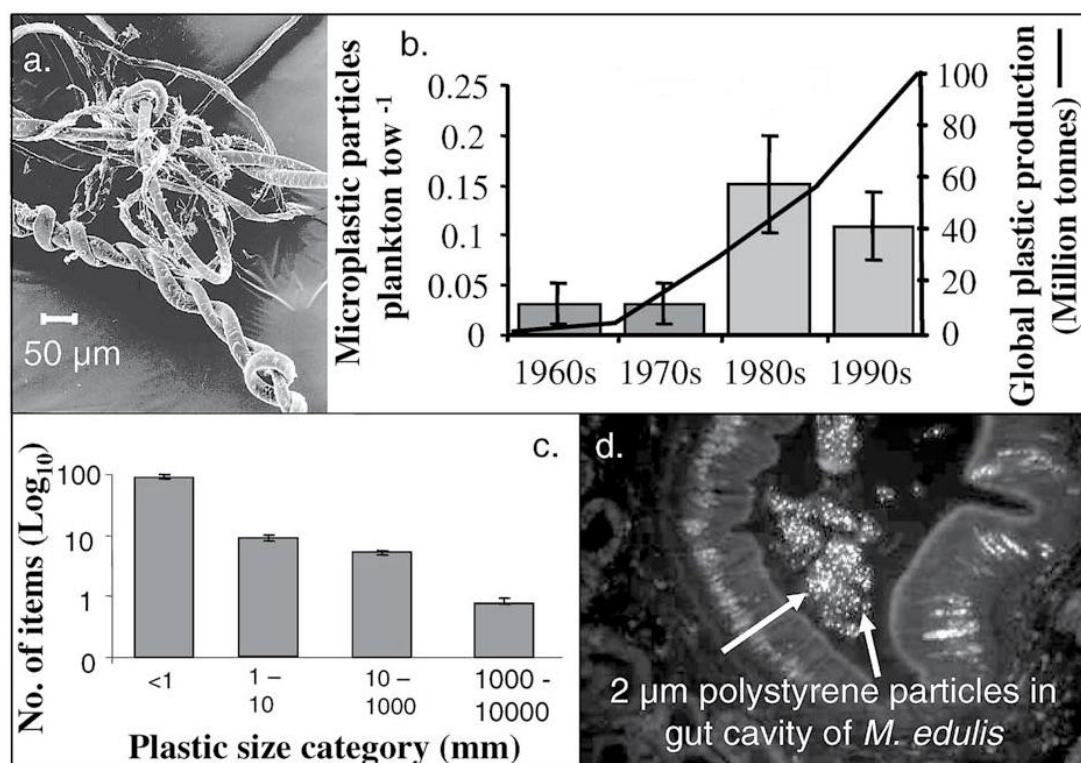
wyniki są analogiczne, wysokie stężenia polichlorowanych bifenyli są wykrywane w USA, Japonii oraz Wschodniej Europie.

Poza zanieczyszczeniami organicznymi plastikowe odpady są także zdolne do akumulacji metali. Grupa naukowców przeprowadziła doświadczenie, które miało na celu ocenę zdolności polimerów do sorpcji zanieczyszczeń nieorganicznych. Niezanieczyszczone, nieużywane plastiki zostały umieszczone w trzech lokalizacjach na terenie Zatoki San Diego (USA) na różny okres czasu 1, 3, 6, 9 oraz 12 miesięcy. Następnie po wyznaczonym czasie pobrano próbki materiałów oraz określono stężenie Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd i Pb za pomocą ICP MS dla poli(tereftalanu etylenu) (PET), polietylenu o dużej (HDPE) oraz niskiej gęstości (LDPE), polipropylenu (PP), a także poli(chlorku winylu) (PVC). Zakres stężeń badanych metali mieścił się w granicach 10^{-1} do 10^5 ng/g [53]. W odróżnieniu od zanieczyszczeń organicznych, akumulacja metali na mikroplastikach nie jest ściśle związana z rodzajem polimeru. Jako prawdopodobną przyczynę podano wpływ biofilmu na proces sorpcji metali. Dla środowiska wodnego cechą charakterystyczną biofilmu jest posiadanie zdolności sorpcyjnych w stosunku do jonów metali oraz innych zanieczyszczeń [46]. Z badań wynikało, iż HDPE wykazywał znacznie mniejsze zdolności sorpcyjne niż reszta materiałów, dotyczyło to chromu, niklu, cynku, kadmu oraz ołowiu. Jednakże, ten sam materiał charakteryzuje się największą pojemnością adsorpcyjną w stosunku do PCB, w porównaniu z pozostałymi polimerami. W Stanach Zjednoczonych takie metale ciężkie jak Ni, Cd, Zn, Pb są klasyfikowane do pierwszej grupy zanieczyszczeń. W przypadku Unii Europejskiej ta lista ogranicza się do Ni, Cd oraz Pb. Obserwowane zmiany poziomu stężeń wyżej wymienionych zanieczyszczeń w materiałach pobranych z Zatoki San Diego mogą być efektem gwałtownych zjawisk pogodowych (np. sztorm), nadmiernej aktywności turystycznej oraz eksploatacji terenów przybrzeżnych co ma nieodzowny wpływ na migrację jonów metali w wodach [47]. Ponadto, na stężenie zanieczyszczeń ma także wpływ czas przebywania plastików w środowisku wodnych, a tym samym czas kontaktu z zanieczyszczeniami. Powyższy wniosek jest uniwersalny zarówno w przypadku zanieczyszczeń organicznych jak i nieorganicznych, im dłużej materiał przebywa w zanieczyszczonych wodach tym stopień akumulacji szkodliwych substancji rośnie [48]. W przypadku badań modelowych stan równowagi adsorpcyjnej jest osiągany wolniej niż w warunkach naturalnych w wodzie morskiej [49]. Efekt ten można wytłumaczyć w prosty sposób, plastikowe odpady znajdujące się w środowisku wodnym wytwarzają grupy tlenowe (rośnie polarność) oraz zanieczyszczenia (rośnie chropowatość, porowatość oraz ładunek powierzchniowy), a w konsekwencji rośnie powierzchnia właściwa czyniąc powierzchnię materiału bardziej

reaktywną [10, 50-52]. Wzrost reaktywności umożliwia akumulację większej ilości zanieczyszczeń [53]. Podsumowując, mikroplastiki przebywające w środowisku wodnym przez dłuższy czas są zdolne do akumulować wyższe stężenia zanieczyszczeń [50].

4. Wpływ mikroplastików na środowisko wodne

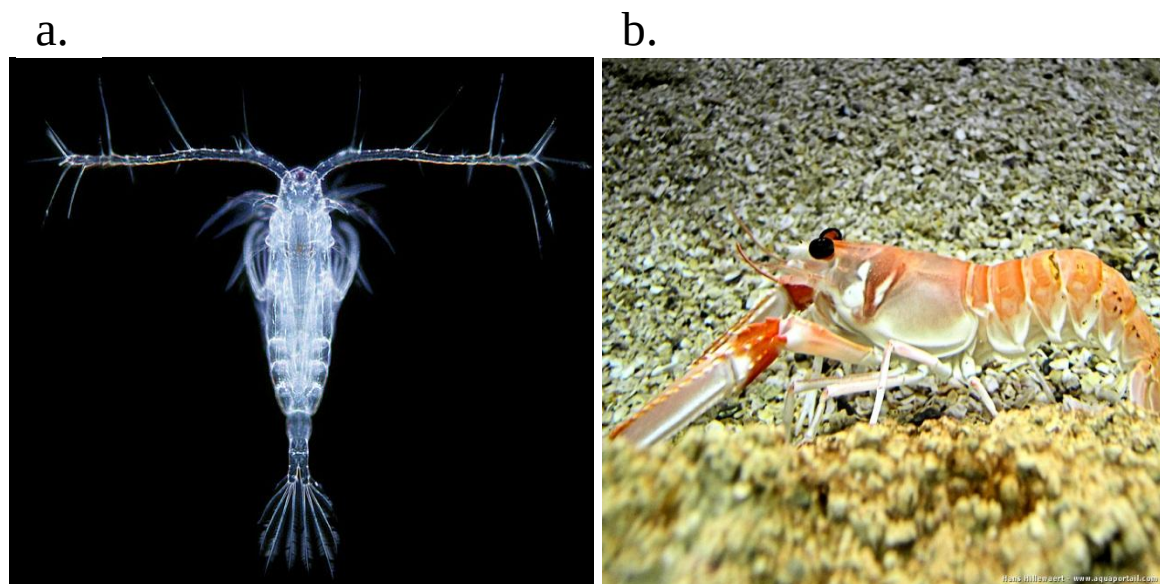
Biorąc pod uwagę małe rozmiary cząstek mikroplastików ich oraz obecność w strefie bentonicznej oraz pelagicznej prawdopodobieństwo ich skonsumowania przez organizmy wodne jest wysoce prawdopodobne [54]. Przeprowadzono wiele doświadczeń laboratoryjnych, które udowodniły, że morskie organizmy takie jak bezkręgowce, zooplankton oraz larwy szkarłupni są zdolne do połknięcia mikroplastików [55-57]. Rysunek 6 przedstawia zestawienie danych dotyczących produkcji mikroplastików oraz ich akumulacji w środowisku wodnym, rozkład wielkości mikroplastików pobranych w ujściu rzeki Tamar (Wielka Brytania), ponadto zdjęcia mikroskopowe włókien polimerowych oraz organizmu *Mytilus edulis* z cząsteczkami mikroplastików polistyrenowych w żołądku (Rys. 6.).



Rysunek 6. Zdjęcie mikroskopowe włókien mikroplastików zebranych na terenach przybrzeżnych (a), światowa produkcja plastików a ich akumulacja w Północnym Atlantyku (b), rozkład mikroplastików pobranych w ujściu rzeki Tamar pod względem rozmiarów (c), *M. edulis* z cząstkami polistyrenu w żołądku (d)

Źródło: [23]

Jako pierwsze organizmy doświadczalne wykorzystano *Acartia tonsa* z rodziny widłonogów (Rys. 7.).



Rysunek 7. Widłonóg *Acartia tonsa* (a) oraz homar *Nephrops* sp (b)

Źródło: microscopy-uk.org.uk, aquaportal.com

Badania przeprowadzono stosując mikroplastiki o rozmiarach rzędu 7 – 70 μm . Celem potwierdzenia akumulacji mikroplastików przez organizmy testowane przeprowadzone zostały badania mikroskopowe [58]. Potwierdzono, że *Acartia tonsa* jest podatny na przyswajanie mikroplastików ze środowiska, a ponadto nie wykazuje zdolności do odróżnienia pokarmu od zawieszonych w wodzie drobin plastików [25]. Kolejne badanie przeprowadzone w wodach północnego Pacyfiku wskazało na zjawisko, iż mikroplastiki o jasnym zabarwieniu są często mylone z pożywieniem przez plankton [59]. Niektóre rodzaje plastików, jak polistyren lub polietylen, charakteryzują się niską gęstością więc unoszą się blisko powierzchni wodny. Z tego powodu stają się dostępne dla organizmów żyjących w strefie eufotycznej, takich jak różne stadia larwalne zwierząt [12].

Mikroplastiki mogą stać pożywieniem także dla wyższych zwierząt, włączając ptaki, ryby oraz skorupiaki [60]. W latach 60-tych XX wieku po raz pierwszy znaleziono cząstki plastików w żołądkach ptaków morskich. Obecnie roczna produkcja plastików na skalę światową wynosi około 260 milionów ton, więc należy się spodziewać, iż ich negatywny wpływ na środowisko i organizmy żywe również się pogłębił z czasem [61]. Boerger ze współpracownikami odkryli, że niemal 35% ryb złapanych w centralnej części Wiru Północnopacyficznego zawierało w swoich żołądkach fragmenty mikroplastików. Kolejne badanie przeprowadzone w tym samym rejonie wskazało, że 13 na 141 ryb zamieszkujących

strefę mezopelagiczną miało włókna plastikowe w układzie pokarmowym [63]. Inni badacze informują, iż wyłowione w tym rejonie *Nephrops sp.* z gatunku homarów (Rys. 7.) w 83% zawierały w przełyku fragmenty mikroplastików, plastikowych toreb bądź sieci rybackich [64]. Organizmy planktowe również nie mają trudności z akumulacją mikroplastików, ponieważ najmniejsze cząstki jakie znaleziono, włókna, charakteryzowały się podanymi wymiarami 15 μm długości i 1 μm średnicy. Tak niewielkie rozmiary czynią te fragmenty dostępnymi nawet dla najmniejszych stworzeń wodnych [65].

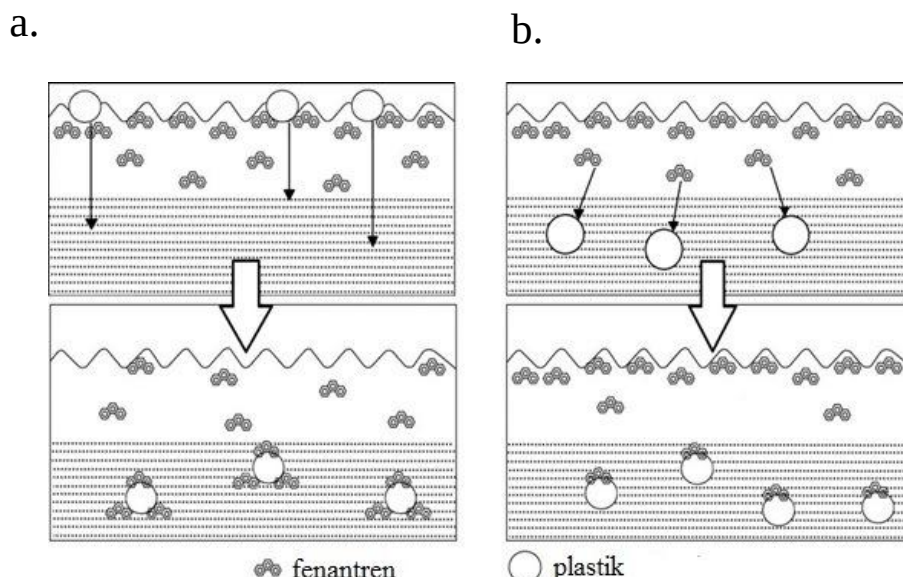
Spożycie mikroplastików przez małe organizmy wodne jest uważane za tak samo szkodliwe, jak w przypadku połknięcia makroplastików przez większe zwierzęta [12]. Możliwe działania niepożądane mogą być związane z zablokowaniem przewodu pokarmowego lub ,w bardziej niebezpiecznym wariantcie, z zaburzeniem pracy układu oddechowego danego organizmu [66]. Ponadto, spożywanie mikroplastików, których proces degradacji jest stosunkowo wolny, może wywołać złudne poczucie sytości w żołądku redukując przyjmowanie wartościowych pokarmów [2]. Ryan przeprowadził eksperyment wykorzystując jako organizm testowy *Gallus domesticus* w celu identyfikacji wpływu spożywanych mikroplastików na stan zdrowia ptaków morskich [67]. Wyniki wskazują, że spożywanie tworzyw sztucznych spowodowało u *Gallus domesticus* zmniejszenie objętości żołądka oraz zmniejszenie wielkości przyjmowanych posiłków [67]. Kolejne szkodliwe efekty są skorelowane ze zmniejszeniem bodźca łaknienia, poziomu hormonów steroidowych, blokowaniem enzymów sekrecyjnych żołądka, zmniejszeniem reprodukcyjności, a także opóźnionym cyklem owulacyjnym [68].

Mikroplastiki są uważane jako medium służące do przenoszenia zanieczyszczeń w kierunku organizmów żywych. Połknięcie małych kawałków tworzyw sztucznych z zanieczyszczeniami nagromadzonymi na ich powierzchni przez organizmy morskie, niesie ze sobą ryzyko desorpcji chemikaliów z powierzchni plastiku do wnętrza organizmu. Thompson przeprowadził eksperyment, aby ocenić prawdopodobieństwo przeniknięcia zanieczyszczeń z mikroplastików podczas kontaktu z żywymi tkankami morskiej fauny. Jako organizm testowy zastosowano *Arenicola marina*. Cztery rodzaje substancji zostały zastosowane jako zanieczyszczenia tworzyw sztucznych, były to fenantren, PBDE, triklosan i nonylofenol naniesione na powierzchnię mikroplastików polimeru PVC. Czas ekspozycji dla badanego organizmu z osadami zawierającymi 5 % dawkę zanieczyszczonych tworzyw sztucznych wynosił do 10 dni. Po zadanym czasie stężenie badanych substancji organicznych w tkankach *Arenicola marina* było znacznie wyższe niż w osadach. Stanowiło to potwierdzenie, że mikroplastiki mogą działać jako nośniki dla zanieczyszczeń organicznych

[22]. Późniejsze badania Teutens'a na tym samym organizmie, *Arenicola marina*, potwierdziły że fenantren obecny na powierzchni mikroplastików po ich spożyciu może być uwalniany z ich powierzchni i nagromadzany w tkankach organizmu żywego [41]. Konsekwencją osiągnięcia stanu równowagi przez organizmy z otaczającym je środowiskiem jest akumulacja zanieczyszczeń przenoszonych przez mikroplastiki w tkankach. Doskonałym sposobem na oszacowanie obciążenia zanieczyszczeniami organizmów żywych jest oznaczanie stężenia zanieczyszczeń między lipidami zwierzęcymi a otaczającym je środowiskiem w stanie równowagi [69]. Powyżej wspomniana metoda jest szeroko stosowana w celu wyjaśnienia zjawiska akumulacji zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych w tkankach organizmów glebowych oraz osadowych [70]. Biorąc pod uwagę fakt osiągnięcia stanu równowagi przez organizmy, Teuten wykazał w kontynuacji swojego badania, które wskazywało, iż po dodaniu do osadu czystego, niezanieczyszczonego polietylenu stężenie fenantrenu w tkankach *Arenicola marina* zmniejszyło się o 13 procent (w porównaniu do poprzedniego badania bez stosowania dodatku czystych tworzyw sztucznych do piaszczystych osadów) [41].

Wiele tworzyw sztucznych o niskiej gęstości unosi się w morzach lub oceanach, w tak zwanej mikrowarstwie powierzchniowej (SML), gdzie stężenie zanieczyszczeń jest znacznie wyższe niż na większych głębokościach [71]. Rysunek 8 przedstawia mechanizm przenoszenia zanieczyszczeń (jako przykład został użyty fenantren) do osadu (Rys. 8.). Należy rozważyć dwa wymienione poniżej przypadki:

- a) akumulacja zanieczyszczeń przez mikroplastiki mikrowarstwy powierzchniowej (SML), a następnie transport do osadu (Rys. 8a.),
- b) akumulacja zanieczyszczeń przez mikroplastiki obecne w osadzie (Rys. 8b).



Rysunek 8. Dwie możliwości przenoszenia zanieczyszczeń przez mikroplastiki: niezanieczyszczone mikroplastiki obecne są w mikrowarstwie SML (a) oraz niezanieczyszczone mikroplastiki znajdują się w osadzie (b)

Źródło: Opracowanie własne

Dane uzyskane na podstawie przeprowadzonych obliczeń sugerują, że do adsorpcji wysokich stężeń fenantrenu z mikrowarstwy SML była potrzebna niewielka ilość mikroplastików. Mniejsza ilość fenantrenu ulegała akumulacji na powierzchni odpadowych plastików, gdy przebywały one w osadzie. Efekt adsorpcji większego stężenia zanieczyszczeń z mikrowarstwy jest odpowiedzialny za transportowanie większej ilości szkodliwych substancji chemicznych do osadów, co wiąże się bezpośrednio z większym stężeniem zanieczyszczeń w tkankach organizmów morskich lub oceanicznych [41].

5. Indetyfikacja mikroplastików

Jednym z najważniejszych etapów w analizie mikroplastików zebranych w środowisku wodnym jest ich identyfikacja i oznaczenie ilościowe. Największe problemy w tej dziedzinie są związane z niejednorodnością tworzywa sztucznego pod kątem koloru, składu chemicznego, gęstości, kształtu, wielkości oraz innych właściwości. Tak więc, wybór odpowiedniej metody oznaczania mikroplastików jest kluczowy [4].

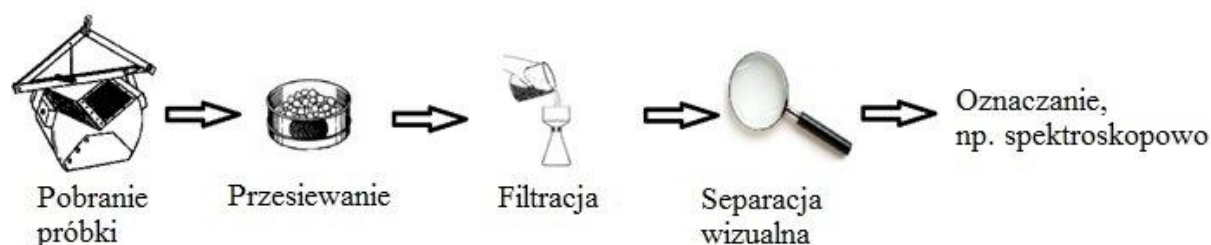
W pierwszym etapie powinna zostać odpowiednio dobrana strategia pobierania próbek. Wyróżnia się trzy strategie:

- pobieranie dużej objętości próbki (*bulk sampling*),
- selektywne pobieranie próbki (*selective sampling*),
- pobieranie próbki z redukcją objętości (*volume – reduced sampling*).

Strategia pobierania próbek o dużej objętości jest przeznaczona do cząstek mikroplastików, których nie można odróżnić wizualnie, gdyż są pokryte osadem, ich stężenie w próbce lub rozmiar są zbyt małe. Selektywne pobieranie próbek może zostać stosowane dla cząstek mikroplastików, które są możliwe do zidentyfikowania przy pomocy nieuzbrojonego oka. Ostatnią metodę pobierania próbek stosuje się do tych próbek, których objętość ulega zmniejszeniu w trakcie pobierania [72] .

Po procesie próbkowania następują cztery ważne etapy, w tym separacja cząstek mikroplastików pod względem gęstości, filtracja, przesiewanie, a także sortowanie wizualne. Cząsteczki tworzywa sztucznego mogą być charakteryzowane przez wartość gęstości specyficznej, która jest różna w zależności od sposobu wytwarzania i rodzaju polimeru. Wartości gęstości dla nieprzetworzonych, surowych tworzyw polimerowych znajdują się w przedziale wartości od 0,8 - 1,4 g/cm³. Wymienione wartości gęstości zostały podane bez uwzględniania wpływu dodatków uszlachetniających dodawanych podczas procesu produkcji. W przypadku osadów i piasku gęstość wynosi 2,65g /cm³. Biorąc pod uwagę dużą różnicę w gęstości tworzyw sztucznych oraz osadów i piasku, możliwe jest oddzielenie cząsteczek mikroplastików, które są lekkie od ciężkich osadów. Jest to realizowane podczas mieszania osadu z roztworem nasyconym, a następnie wstrząsając układ przez pewien okres czasu. Po zadanim czasie, cząstki osadu szybko osadzają się na dnie naczynia natomiast drobinki mikroplastików pozostają zawieszone w objętości roztworu lub pojawiają się na jego powierzchni. W końcowym etapie separacji pod względem gęstości supernatant zawierający mikroplastiki jest ekstrahowany i przenoszony do kolejnych etapów procesu. Podczas filtracji roztwór przechodzi przez filtr o rozmiarze porów 1 - 2 μm w celu oddzielania cząstek tworzyw sztucznych od supernatantu [73]. Przesiewanie można stosować do oddzielania mikroplastików od pozostałych składników próbki za pomocą sit o różnej wielkości oczek 0,038 - 4,75 mm, co pozwoli dokonać selekcji mikroplastików pod kątem rozmiaru. Ponadto, wizualne sortowanie jest potrzebne do oddzielenia cząstek mikroplastików od innych materiałów, w tym szczątków organicznych, takich jak fragmenty skorup lub części zwierząt i innych przedmiotów, np. szkła, smoły. Etap ten jest realizowany za pomocą nieuzbrojonego oka lub mikroskopu [74]. Aby usunąć inne substancje, w tym te przylegające do powierzchni, pojedyncze cząstki mikroplastików mogą zostać poddane procesowi mycia, np. oczyszczanie za pomocą ultradźwięków w wodzie dejonizowanej lub ciekłym nośniku [75]. Wysuszone, oddzielone cząstki mikroplastików powinny być przechowywane w ciemności, w kontrolowanych warunkach temperatury w celu zmniejszenia prawdopodobieństwa wystąpienia degradacji materiału podczas przechowywania [72] .

Aby dokonać identyfikacji typu polimeru, z którego wywodzi dana frakcja mikroplastików kilka metod może być zastosowanych. Wykorzystywane są w tym celu różne rodzaje metod spektroskopowych, obejmujące spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera, spektrofotometrię w podczerwieni, spektrometrię w bliskiej podczerwieni. Struktura krystaliczna mikroplastików może zostać zidentyfikowana za pomocą spektroskopii Ramana. Ponadto, również zastosowanie skaningowego kalorymetru różnicowego umożliwia określenie tejże struktury. Specyficzne właściwości tworzywa sztucznego mogą posłużyć w uzyskaniu niezbędnych informacji na temat rodzaju polimeru, takie jak obecność dymu podczas spalania, wartość gęstości lub kolor [72]. Na rysunku 9 przedstawiony jest przykładowy schemat procesu identyfikacji materiału polimerowego (Rys. 9.)



Rysunek 9. Schemat identyfikacji mikroplastików w próbce w postaci osadu

Źródło: Opracowanie własne

6. Wnioski

Niniejsza praca skupia się na stale rosnącej ilości mikroplastików w środowisku wodnym oraz ich negatywnym oddziaływaniu na organizmy wodne. Zanieczyszczenie cząstkami tworzyw sztucznych stało się poważnym problemem środowiskowym, który osiągnął już skalę globalną. Intensywna produkcja tworzyw sztucznych jednorazowego użytku jest główną przyczyną tej sytuacji. Udowodniono, że tworzywa sztuczne pobrane z wód, osadów lub piasku zawierają zarówno organiczne jak i nieorganiczne zanieczyszczenia nagromadzone na powierzchni. To nagromadzenie wiąże się z rolą mikroplastików jako nośników tychże szkodliwych zanieczyszczeń.

Biorąc pod uwagę fakt, iż oczyszczenie wód morskich i oceanicznych z mikroplastików jest praktycznie niemożliwe, eksperymenty prowadzone w przyszłości powinny dostarczać szczegółowych informacji jak czynniki biotyczne (np. prądy, fale, działanie promieniowania UV) i czynniki biologiczne (np. ptaki morskich) wpływają na przenoszenie, akumulację i degradację mikroplastików. Ponadto, istotną kwestię stanowi dokładne określenie oraz ograniczenie lub nawet wyeliminowanie źródeł cząstek tworzyw

sztucznych w ekosystemach wodnych. Luki w wiedzy dotyczące tego zagadnienia powinny być uzupełnione jak najszybciej, aby zatrzymać ekspansję mikroplastików w środowisku wodnym i cofnąć negatywne skutki ich oddziaływania.

Literatura

1. Plastic-Europe, APME, Analysis of Plastics Production, Demand and Recovery in Europe; Association of Plastic Manufacturers: Brussels, 1-20 2006.
2. Derraik J.G.B.: *The pollution of the marine environment by plastic debris: a review*, Marine Pollution Bulletin 44, 842 – 852, 2002.
3. MCS, Beachwatch 2005- *The 13th Annual Beach Litter Survey*, Marine Conservation Society: Ross-on-way, UK, Herefordshire, 150 2006.
4. Ryan P.G., Moore C.J., van Franeker J.A., Moloney C.L.: *Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment*. Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences 364, 1999–2012 2009.
5. Sivan A.: *New perspectives in plastic biodegradation*, Current Opinion in Biotechnology 22, 422 – 426 2011.
6. Barnes D.K.A., Galgani F., Thompson R.C., Barlaz M.: *Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments*, Philosophical Transactions of the Royal Society B- Biological Sciences, 364, 1985 – 1998 2009.
7. Gregory M.R.: *Environmental implications of plastic debris in marine settings—entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitch-hiking and alien invasions*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences 364, 2013 – 2025 2009.
8. Andrady A.L.: *Microplastics in the marine environment*. Marine Pollution Bulletin 62, 1596 – 1605 2011.
9. Davidson T.M.: *Boring crustaceans damage polystyrene floats under docks polluting marine waters with microplastic*. Marine Pollution Bulletin 64, 1821 – 1828 2012.
10. Mato Y., Isobe T., Takada H., Kanchiro H., Ohtake C. et al.: *Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment*. Environmental Science & Technology 35, 318 – 324 2001.
11. Browne M.A., Crump P., Niven S.J., Teuten E., Tonkin A. et al.: *Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks*, Environmental Science Technology 45, 9175 – 9179 2011.

12. Fendall L.S., Sewell M.A.: *Contributing to marine pollution by washing your face: microplastics in facial cleansers*, Marine Pollution Bulletin 58, 1225 – 1228 2009.
13. Arthur C., Baker J., Bamford H.: *Proceedings of the International research workshop on the Occurrence, effects and fate of micro – plastic marine debris*, sept. 9 – 11, NOAA Technical Memorandum NOS – OR&R – 30 2009.
14. Barnes D.K.A., Walters A., Goncalves L.: *Macroplastics at sea around Antarctica*, Marine Environmental Research 70, 250 – 252 2010.
15. Betts K.: *Does a key PBDE break down in the environment?* Environmental Science Technology 42, 8995 2008.
16. Doyle M.J., Watson W., Bowlin N.M., Sheavly S.B.: *Plastic particles in coastal pelagic ecosystems of the Northeast Pacific ocean*, Marine Environmental Research 71, 41 – 52 2011.
17. Andrady A.L., Neal M.A.: *Applications and societal benefits of plastics*, Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences 364, 1977 – 1984 2009.
18. Ryan P.G., Moore C., Franeker J.A., Moloney C.L.: *Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment*. Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences 364, 1999 – 2012 2009.
19. Browne M.A., Galloway T., Thompson R.: *Microplastic—An Emerging Contaminant of Potential Concern?*, Integrated Environmental Assessment and Management 3, 559 – 561 2007.
20. Classens M., Meester S.D., Landuyt L.V., Clerck K.D., Janssen C.R.: *Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast*. Marine Pollution Bulletin 62, 2199 – 2204 2011.
21. Costa M., Ivar do Sul J., Silva – Cavalcanti J., Araújo M., Spengler Â., Tourinho P.: *On the importance of size of plastic fragments and pellets on the strandline: a snapshot of a Brazilian beach*, Environmental Monitoring Assessment 168, 299 – 304 2010.
22. Thompson R.C., Olsen Y., Mitchell R.P., Davis A., Rowland S.J., John A.W.G., McGonigle D., Russell A. E.: *Lost at Sea: Where Is All the Plastic?* Science 304, 838–838 2004.
23. Browne M.A., Galloway T., Thompson R.: *An ecological experimental framework for investigating and managing discharges from buildings using seawater as a coolant*, Integrated Environmental Assessment and Management 3, 457 – 465 2007.
24. Barnes D.K.A.: *Invasion by marine life on plastic debris*, Nature 416, 808 – 809 2002.

25. Moore C.J.: *Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, longterm threat*. Environmental Research 108, 131 – 139 2008.
26. Barnes D.K.A., Galgani F., Thompson R.C., Barlaz M.: *Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments*, Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences 364, 1985–1998 2009.
27. Cole M., Lindeque P., Halsband C., Galloway T.S.: *Microplastics as contaminants in the marine environment: A review*. Marine Pollution Bulletin 62, 2588–2597 2011.
28. Rios L.M., Moore C., Jones P.R.: *Persistent organic pollutants carried by Synthetic polymers in the ocean environment*. Marine Pollution Bulletin 54, 1230–1237 2007.
29. Galgani F., Fleet D., Franeker J.V., Katsanevakis S., Maes T., Mouat J., Oosterbaan L., Poitou I., Hanke G., Thompson R., Amato E., Birkun A., Janssen C.: *Task group 10 report: marine litter*, N. Zampoukas (Ed.), Marine Strategy Framework Directive, JRC, IFREMER & ICES 2010.
30. Zitko V., Hanlon M.: *Another source of pollution by plastics: Skin cleaners with plastic scrubbers*. Marine Pollution Bulletin 22, 41–42 1991.
31. Gregory M.R.: *Plastic ‘scrubbers’ in hand cleansers: a further (and minor) source for marine pollution identified*. Marine Pollution Bulletin 32, 867–871 1996.
32. Patel M.M., Goyal B.R., Bhadada S.V., Bhatt J.S., Amin A.F.: *Getting into the brain: approaches to enhance brain drug delivery*, CNS Drugs 23, 35–58 2009.
33. Lozano R.L., Mouat J.: *Marine Litter in the North-East Atlantic Region: Assessment and Priorities for Response*, KIMO International 2009.
34. Thompson R.C.: *Plastic debris in the marine environment: consequences and solutions*, J.C. Krause, H. Nordheim, S. Bräger (Eds.), Marine Nature Conservation in Europe, Federal Agency for Nature Conservation, Stralsund, Germany, 107–115 2006.
35. Thompson R., Moore C., Andrady A., Gregory M., Takada H., Weisberg S.: *New directions in plastic debris*, Science, 1117b, 2005.
36. Moore C.J., Moore S.L., Weisberg S.B., Lattin G.L., Zellers A.F.: *A comparison of neustonic plastic and zooplankton abundance in southern California’s coastal waters*, Marine Pollution Bulletin 44, 1035–1038 2002.
37. Lattin G.L., Moore C.J., Zellers A.F., Moore S.L., Weisberg S.B.: *A comparison of neustonic plastic and zooplankton at different depths near the southern California shore*. Marine Pollution Bulletin, 49, 291–294 2004.
38. Betts K.: *Why small plastic particles may pose a big problem in the oceans*, Environmental Science Technology 42, 8995 2008.

39. Ng K.L., Obbard J.P.: *Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment*, Marine Pollution Bulletin 52, 761–767 2006.
40. Teuten E.L., Saquing J.M., Knappe D.R.U., Barlaz M.A., Jonsson S., Björn A., Rowland S.J., Thompson R.C., Galloway T.S., Yamashita R., Ochi D., Watanuki Y., Moore C., Viet P.H., Tana T.S., Prudente M., Boonyatumanond R., Zakaria M.P., Akkhavong K., Ogata Y., Hirai H., Iwasa S., Mizukawa K., Hagino Y., Imamura A., Saha M., Takada H.: *Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife*. Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences 364, 2027–2045, 2009.
41. Teuten E.L., Rowland S.J., Galloway T.S., Thompson R.C.: *Potential for plastics to transport hydrophobic contaminants*, Environmental Science Technology 41, 7759–7764, 2007.
42. Frias J.P.G.L., Sobral P., Ferreira A.M.: *Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast*. Marine Pollution Bulletin 60, 1988–1992 2010.
43. Hirai H., Takada H., Ogata Y., Yamashita R., Mizukawa K., Saha M., Kwan C., Moore C., Gray H., Laursen D., Zettler E.R., Farrington J.W., Reddy C.M., Peacock E.E., Ward M.W.: *Organic micropollutants in marine plastics debris from the open ocean and remote and urban beaches*. Marine Pollution Bulletin 62, 1683–1692 2011.
44. Endo S., Takizawa R., Okuda K., Takada H., Chiba K., Kanehiro H., Ogi H., Yamashita R., Date T.: *Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: variability among individual particles and regional differences*, Marine Pollution Bulletin 50, 1103–1114 2005.
45. Erickson M.D.: *Analytical Chemistry of PCBs*. Boca Raton, CA: Lewis Publisher 1997.
46. Decho A.W.: *Microbial biofilms in intertidal systems: an overview*, Continental Shelf Research 20, 1257–1273 2000.
47. Hirai H., Takada H., Ogata Y., Yamashita R., Mizukawa K.: *Organic micropollutants in marine plastics debris from the open ocean and remote and urban beaches*. Marine Pollution Bulletin 62, 1683–1692 2011.
48. Rochman C.M., Hoh E., Hentschel B.T., Kaye S.: *Long-Term Field Measurement of Sorption of Organic Contaminants to Five Types of Plastic Pellets: Implications for Plastic Marine Debris*. Environmental Science & Technology 47, 1646–1654 2013.
49. Fischer A.C., Kroon J.J., Verburg T. G., Teunissen T., Wolterbeek H.T.: *On the relevance of iron adsorption to container materials in small-volume experiments on iron marine*

- chemistry: 55Fe-aided assessment of capacity, affinity and kinetics*, Marine Chemistry 107, 533–546 2007.
50. Fotopoulou K.N., Karapanagioti H.K.: *Surface properties of beached plastic pellets*, Marine Environmental Research 81, 70–77 2012.
 51. Artham T., Sudhakar M., Venkatesan R., Madhavan Nair C., Murty K. V. G. K.: *Biofouling and stability of synthetic polymers in sea water*. International Biodeterioration & Biodegradation 63, 884–890 2009.
 52. Holmes L.A., Turner A., Thompson R.C.: *Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment*. Environmental Pollution 160, 42–48 2012.
 53. Tien C., Chen C.S.: *Patterns of Metal Accumulation by Natural River Biofilms During Their Growth and Seasonal Succession*, Arch. Environmental Contamination and Toxicology 64, 605–616 2013.
 54. Thompson R., Moore C., vom Saal F.S., Swan S.H.: *Our plastic age*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences 364, 2153–2166, 2009a.
 55. Bolton T.F., Havenhand J.N.: *Physiological versus viscosity-induced effects of an acute reduction in water temperature on microsphere ingestion by trochophore larvae of the serpulid polychaete Galeolaria caespitosa*, Journal of Plankton Research 20, 2153 – 2164 1998.
 56. Brillant M., MacDonald B.: *Postingestive selection in the sea scallop, Placopecten magellanicus (Gmelin): the role of particle size and density*, Marine Biology 141, 457 – 465 2002.
 57. Hart M.W.: *Particle captures and the method of suspension feeding by echinoderm larvae*, Biological Bulletin 180, 12 – 27 1991.
 58. Wilson D.S.: *Food Size Selection Among Copepods*, Ecology 54, 909 – 914 1973.
 59. Shaw D.G., Day R.H.: *Colour and form-dependent loss of plastic micro-debris from the North Pacific Ocean*, Marine Pollution Bulletin 28, 39 – 43 1994.
 60. Blight L.K., Burger A.E.: *Occurrence of plastics particles in seabirds from the eastern North Pacific*, Marine Pollution Bulletin 34, 323 – 325 1997.
 61. Thompson R., Swan S.H., Moore C., vom Saal F.S.: *Our plastic age*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences 364, 1973–1976, 2009b.

62. Boerger C.M., Lattin G.L., Moore S.L., Moore C.: *Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North Pacific Central Gyre*, Marine Pollution Bulletin 60, 2275 – 2278, 2010.
63. Davison P., Asch R.G.: *Plastic ingestion by mesopelagic fishes in the North Pacific Subtropical Gyre*, Marine Ecology Progress Series 432, 173 – 180 2011.
64. Murray F., Cowie P.R.: *Plastic contamination in the decapod crustacean Nephrops norvegicus (Linnaeus, 1758)*, Marine Pollution Bulletin 62, 1207 – 1217 2011.
65. Frias J.P.G.L., Sobral P., Ferreira A.M.: *Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast*. Marine Pollution Bulletin 60, 1988 – 1992 2010.
66. Tourinho P.S., Ivar do Sul J.A., Fillmann G.: *Is marine debris ingestion still a problem for the coastal marine biota of southern Brazil?* Marine Pollution Bulletin 60, 396 – 401, 2010.
67. Ryan P.G.: *Effects of ingested plastics on seabirds: correlation plastics load and body condition*, Marine Pollution Bulletin 19, 125 – 128 1988.
68. Azzarello M.Y., Van – Vleet E.S.: *Marine birds and plastic pollution*, Marine Ecology-Progress Series 37, 295 – 303 1987.
69. Di Toro D.M., Zarba C.S., Hansen D.J., Berry W.J., Swartz R.C., Cowan C.E., Pavlou S.P., Allen H.E., Thomas N.A., Paquin P.R.: *Technical basis of establishing sediment quality criteria for nonionic chemicals using equilibrium partitioning*, Environmental Toxicology and Chemistry 10, 1541 – 1583 1991.
70. European Chemicals Bureau: *Technical guide document on risk assessment*, Institute for Health and Consumer Protection 2003.
71. Wurl O., Obbard J.P.: *Chlorinated pesticides and PCBs in the sea-surface microlayer and seawater samples of Singapore*, Marine Pollution Bulletin 48, 1016 – 1030 2004.
72. Hidalgo – Ruz V., Gutow L., Thompson R.C., Thiel M.: *Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification*, Environmental Science and Technology 46, 3060 – 3075 2012.
73. Noren F.: *Small plastics particles in Coastal Swedish waters*, KIMO report 2007.
74. Doyle M.J., Watson W., Bowlin N.M., Sheavly S.B.: *Plastic particles in coastal pelagic ecosystems of the Northeast Pacific ocean*. Marine Environmental Research 71, 41 – 52, 2011.
75. Cooper D.A., Corcoran P.L.: *Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii*, Marine Pollution Bulletin 60, 650 – 654, 2010.

mgr inż. Maciej Cholewiński¹

Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczno-Energetyczny

Katedra Technologii Energetycznych, Turbin i Modelowania Procesów Ciepłno-Przepływowych

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

e-mail: ¹maciej.cholewinski@pwr.edu.pl

Problem antropogenicznej emisji rtęci w skali Polski i świata

Słowa kluczowe: *rtęć, emisja zanieczyszczeń, sektor energetyczny, metale ciężkie*

Streszczenie: W pracy zamieszczono opis zagadnienia antropogenicznej emisji rtęci do środowiska naturalnego oraz skutków zdrowotnych związanych z kontaktem organizmów żywych z jej związkami. Przedstawiono obecną strukturę emisji rtęci w skali świata i Polski, wskazując na te obszary działalności człowieka, które w najbliższych latach podlegać będą kontroli ze strony tworzonych narzędzi proekologicznych. Opisano perspektywy zmian w sektorze energetycznym – głównym przemysłowym emitencie rtęci – oraz stosowane technologie wychwyty tego metalu ciężkiego w jego obrębie. W pracy przedstawiono także wyniki badań traktujących o ograniczaniu emisji rtęci z procesów spalania paliw stałych, którego efekt ma być osiągany poprzez odpowiedni dobór paliwa i parametrów procesów spalania. Wskazano na parametry użytkowe nośników energii przyczyniające się do kształtowania specjacji rtęci w spalinach kotłowych i umożliwiające realizację zagadnienia ograniczania emisji rtęci przy możliwie najniższych kosztach.

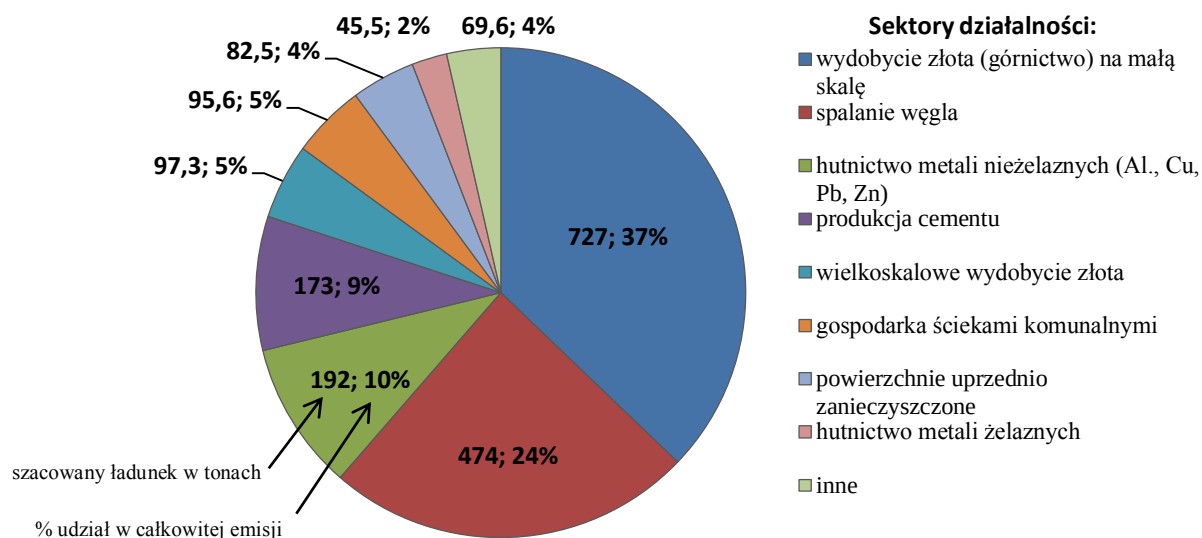
1. Wstęp

Intensywny rozwój technologiczny społeczeństw świata oraz towarzysząca mu wzmożona eksploatacja najważniejszych ekosystemów wydatnie przyczyniają się do postępującej degradacji środowiska naturalnego. Funkcjonowanie przemysłu, przynajmniej w teorii, winno opierać się na osiągnięciu celów gospodarczych przy jednoczesnym poszanowaniu otaczającej nas natury. Wyrażne ustępstwa od tej idei skutkują potrzebą wdrażania licznych narzędzi i instrumentów ochrony środowiska, pozwalających na ograniczanie ilości zanieczyszczeń wprowadzanych do otoczenia. Obowiązujące obecnie standardy emisyjne [1][2][3] stanowią ważny element ekonomicznej strony danego przedsięwzięcia, będąc swego rodzaju opłatą za korzystanie ze środowiska. Skierowane są one przede wszystkim do tych związków, których nadmierna bądź niekontrolowana obecność w różnych ekosystemach stanowi bezpośrednie zagrożenie dla życia i zdrowia różnych organizmów żywych. Grono substancji objętych odpowiednimi obostrzeniami handlowymi i przemysłowymi, ze względu na procesy poznawcze dotyczące inwazyjności i mobilności zanieczyszczeń, z roku na rok powiększa się.

W ostatnich latach coraz większą uwagę przywiązuje się emisjom metali ciężkich, wśród których szczególną toksycznością cechuje się rtęć. Już Konwencja Genewska [4] w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości uznała ją (wraz z kadmem i ołowiem) za metal ciężki o najwyższym priorytecie w przypadku ograniczania kontaktu z jej związkami. Ludzki organizm nie przejawia na nią jakiegokolwiek zapotrzebowania (w przeciwieństwie np. do cynku, niklu czy też wanadu, również należących do grona metali ciężkich), jest natomiast narażony na jej pochłanianie ze względu na zachodzące w środowiskach wodnych i glebowych procesy bioakumulacji pierwiastka. Związki rtęci mogą łatwo przenikać do układu pokarmowego człowieka, a odkładając się w łożysku oraz mózgu tworzą trwałe połączenia z białkami i uszkadzają łańcuchy kwasów nukleinowych. Przyczyniają się tym samym do nieodwracalnych zmian w organizmie [5]. Fakt ten, udokumentowany dopiero w XX wieku, przyczynił się do podjęcia radykalnych kroków ku ograniczeniu jej niekontrolowanego występowania w otoczeniu organizmów żywych. W przypadku Europy, a więc regionu świata dynamicznie realizującego ideę zrównoważonego rozwoju, na przełomie 2-3 lat przewiduje się wejścia w życie standardów emisyjnych obejmujących właśnie metale ciężkie [6]. Przyjęte dyrektywy unijne (m.in. Dyrektywa IED) oraz trwające prace nad tzw. Konwencją Rtęciową wskazują, iż szczególny nacisk położony zostanie właśnie na rtęć – pierwiastek o tyle problematyczny, iż realizacja zagadnienia jego wychwytu wymagać będzie znacznych nakładów finansowych [7][8]. Skutkować ona może m.in. wzrostem cen za energię elektryczną oraz ciepło sieciowe – usługi oferowane przez największego emitenta rtęci w Polsce i na świecie, a więc wytwórczy sektor energetyczny [9][10].

1.1. Emisja rtęci w skali świata

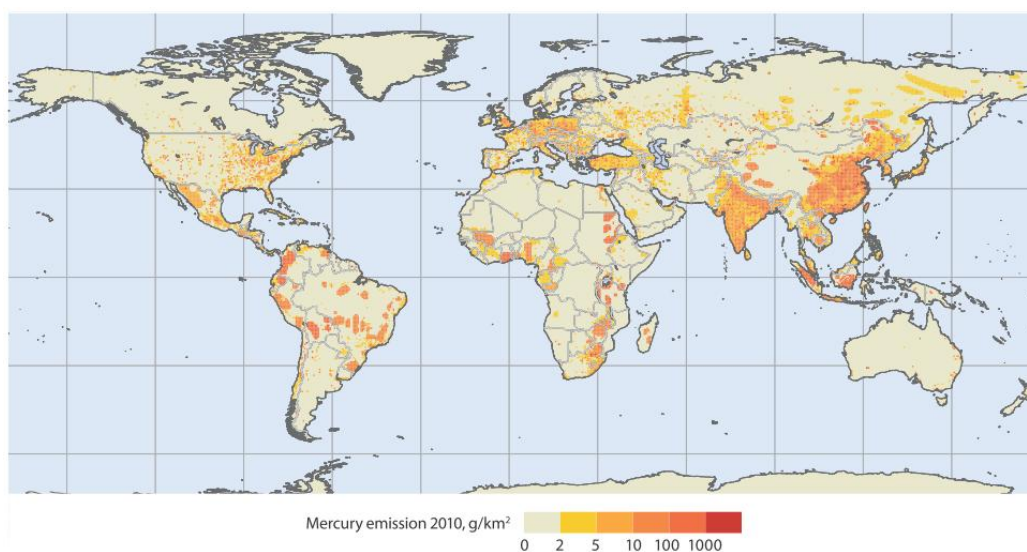
Źródła emisji rtęci do środowiska dzieli się na antropogeniczne - związane z działalnością człowieka - oraz naturalne (m.in. procesy wietrzenia i erozji minerałów oraz działalność wulkaniczną). Do wprowadzania metalu ciężkiego do środowiska przyczynia się także reemisja uprzednio zgromadzonych mas pierwiastka np. w środowiskach glebowych.



Rysunek 1. Struktura antropogenicznej emisji rtęci w skali świata

Źródło: Opracowanie własne na podstawie: UNEP, 2013. Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland

Na rys. 1. przedstawiono aktualną strukturę emisji rtęci w skali świata, związaną z działalnością człowieka. Na schemacie do grona źródeł innych zaliczono: przemysł chloroalkaliczny (28,4 t rtęci w skali roku), przetwórstwo ropy naftowej (16 t), górnictwo rtęci (11,7 t), spalanie ropy i gazu ziemnego (9,9 t) oraz działalność krematoriów (m.in. rtęć w wypełnieniach dentystycznych - 3,6 t). Szacunkowa łączna roczna emisja rtęci na świecie wg UNEP to ok. 1960 ton. W przypadku rozkładu terytorialnego opisanych uwolnień, na świecie występują obszary o wzmożonej emisji - naniesiono je na mapę świata na rys. 2.



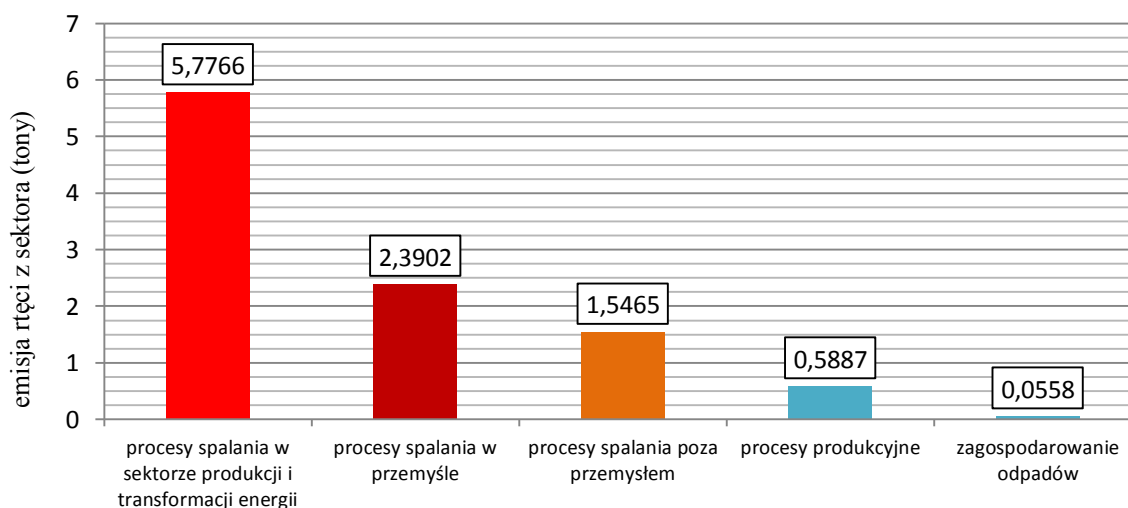
Rysunek 2. Rozkład terytorialny emisji rtęci na świecie

Źródło: UNEP, 2013. Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland

Jak wskazują przytoczone badania [10], blisko 40% światowej emisji analizowanego metalu ciężkiego zlokalizowane jest na terenie wschodniej i południowo-wschodniej Azji (Chiny, Indie). Kolejne miejsca w strukturze terytorialnej zajmują Afryka Subsaharyjska (ok. 16%) oraz Ameryka Południowa (12,51%). 27 państw członkowskich Unii Europejskiej odpowiada za emisję blisko 87,5 tony pierwiastka w skali roku (co stanowi niecałe 4,5% światowego ładunku) [5][10][11]. Do krajów wspólnoty, które przyczyniają się do wprowadzania największych ilości rtęci, zalicza się Niemcy, Polskę oraz Hiszpanię, a więc państwa bazujące w znacznym stopniu na energetyce węglowej.

1.2. Emisja rtęci w skali Polski

Prowadzona od początku XXI wieku inwentaryzacja krajowej emisji rtęci wskazuje na systematyczny spadek rocznych ładunków pierwiastka wprowadzanych do środowiska naturalnego. W 2005 roku krajowa gospodarka wprowadziła do atmosfery ponad 20 ton rtęci [11][12]. Kolejne raporty – w latach 2008, 2009, 2011 i 2012 – wykazały systematyczny spadek tej wartości aż do 10 325 kg [9]. Głównych emitentów rtęci do powietrza w Polsce w 2013 roku oraz szacunkowe ładunki wprowadzane do środowiska w ramach ich działalności wskazano na rys. 3.



Rysunek 3. Struktura emisji rtęci do atmosfery w Polsce w 2012 roku

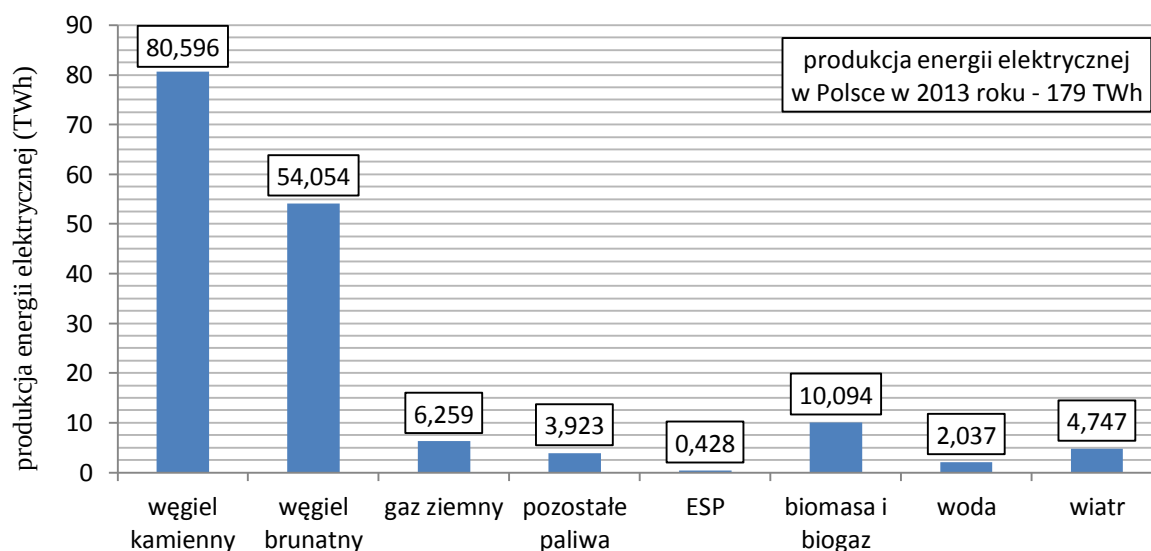
Źródło: Opracowanie własne na podstawie: Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami: Krajowy bilans emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2011-2012 w układzie klasyfikacji SNAP

Jak wykazują szacunki KOBiZE, spalanie paliw w zawodowych i przemysłowych siłowniach ciepłych oraz w paleniskach domowych uznać można za główne źródło emisji rtęci z terytorium Polski. Atmosfera nie jest jedynym ekosystemem, do którego kierowane są

ładunki rtęci. Publikacja [13] wskazała na łączną emisję rtęci do środowiska naturalnego w 2008 roku na poziomie ponad 25 ton. Blisko 16 ton (64% całości) przypadło na emisję przemysłową do powietrza atmosferycznego, 5 ton – uwalnianie rtęci ze składowisk odpadów komunalnych. Pozostałe stanowiły uwolnienia pierwiastka do wód i gleb z procesów przemysłowych, oczyszczalni ścieków i praktyki dentystycznej.

1.3. Struktura paliwowa polskiego sektora energetycznego

Wysoki udział sektora elektroenergetycznego i ciepłowniczego (56%) w procederze emisji rtęci do atmosfery związany jest z powszechnym stosowaniem na cele produkcyjne stałych paliw kopalnych – węgla brunatnych i kamiennych (rys. 4.). Podobnie rzecz ma się w przypadku procesów spalania w przemyśle (23%), gdzie największy wpływ na wprowadzanie do otoczenia mas pierwiastka mają cementownie (piece obrotowe zasilane są głównie przez pył węglowy oraz paliwa alternatywne [11]). Emisja związana z energetyką komunalną (15%) ulega systematycznej redukcji wraz z odstępowaniem od paliw węglowych w przypadku domowych systemów grzewczych i zastępowaniem ich biomasą, gazem ziemnym lub ciepłem sieciowym. Może być ona jednak niedoszacowana ze względu na brak zewnętrznej kontroli warunków pracy oraz jakości paliw stosowanych w tego typu jednostkach energetycznych.



Rysunek 4. Produkcja energii elektrycznej w Polsce w 2013 roku w zależności od nośników energii

Źródło: Agencja Rynku Energii SA, rocznik „Statystyka elektroenergetyki polskiej 2013”

Analiza prognoz dotyczących przemian polskiego sektora elektroenergetycznego pozwala na stwierdzenie, iż w perspektywie 2030 roku, pomimo szeregu zmian skierowanych

na rozwój jednostek produkcji energii elektrycznej i ciepłej (odnawialne źródła energii, energetyka jądrowa, bloki gazowo-parowe) oraz poprawę energochłonności gospodarki, przewiduje się utrzymania dominującej roli węgla jako nośnika energii pierwotnej w produkcji elektryczności w Polsce. Z tego względu wszystkie działania nastawione na ograniczanie negatywnego wpływu ich działalności na środowisko, także w perspektywie rtęci, winny opierać się na długoterminowej polityce proekologicznej. Jej implementacja może dotyczyć się zarówno technologii produkcji, jak i metod ograniczania emisji normowanych związków.

Tabela 1. Prognozy zapotrzebowania polskiego sektora elektroenergetycznego na poszczególne paliwa

Paliwo	Zapotrzebowanie na energię chemiczną, PJ					
	2005	2010	2015	2020	2025	2030
węgiel kamienny	983,9	958,8	996,5	1105,3	1084,4	971,3
węgiel brunatny	531,7	485,7	519,2	502,4	535,9	535,9
pochodne ropy naftowej	20,9	25,1	25,1	25,1	29,3	29,3
gaz ziemny	46,1	54,4	79,5	92,1	142,4	196,8
energetyka jądrowa	0,0	0,0	0,0	0,0	213,5	531,7
OZE	29,3	108,9	117,2	134,0	154,9	175,8
paliwo z odpadów	4,2	4,2	4,2	8,4	8,4	8,4
popyt na energię elektryczną	1620,3	1632,9	1741,7	1863,1	2164,6	2449,3

Źródło: Ministerstwo Gospodarki, Prognoza zapotrzebowania na paliwa i energię do 2030 roku.. Załącznik 2. Do „Polityki energetycznej polski do 2030 roku”, Warszawa 2009.

1.4. Zawartość rtęci w paliwach

Rtęć stanowi naturalny składnik skorupy ziemskiej (zaliczana jest do grona 42 pierwiastków stanowiących blisko 99,9% masy planety [11][14]), z racji czego jej związki spotyka się w większości skał i minerałów - także w stałych paliwach kopalnych. Procesy uwęglania, pochodzenie substancji organicznej oraz kontakt z innymi warstwami geotechnicznymi sprawiają, iż zawartość rtęci w torfach i węglach jest zmienna i zależna od danego pokładu. Wysoka podatność metalu ciężkiego do przechodzenia w stan gazowy sprawia z kolei, iż unos rtęci z procesów spalania pozostaje w ścisłym związku z jej zawartością w wykorzystywanym surowcu. Z tego względu stosowanie paliw o niskiej zawartości rtęci winno być pierwszym działaniem zmierzającym do ograniczania jej emisji do atmosfery.

Istnieje wiele hipotez co do form występowania metalu ciężkiego w obrębie węgla.

Uznaje się przykładowo, iż rtęć w węglu związana jest z siarką pirytową, sfalerytem i cynobrem. Do tworzących ją związków zalicza się takie jak HgO , $\text{Hg}_3(\text{SO}_4)\text{O}_2$, Hg_2SO_4 , HgO_2 , HgCl_2 [11][14]. Rtęć tworzy związki zarówno organiczne, jak i nieorganiczne. Wskazuje się ponadto na znaczne zróżnicowanie nośników energii chemicznej pod względem zawartości analizowanego pierwiastka oraz udziału poszczególnych związków rtęci w paliwie - nawet w obrębie poszczególnych grup surowców.

Szereg przeprowadzonych badań potwierdza przykładowo osiągalność średnich zawartości rtęci w węglach kamiennych w zakresie 0,05-0,4 ppm, z kolei w węglach brunatnych – 0,2-0,6 ppm. Poczynione prace wskazują więc na zróżnicowanie wartości stężeń rtęci w węglu na poziomie jednego rzędu wartości. Uznać jednak można, m.in. na podstawie badań własnych Autora (dotyczących polskich węgli energetycznych), iż większych stężeń metalu ciężkiego spodziewać się można w przypadku węgla brunatnych. Zbiorcze zestawienie wyników wielu analiz pierwiastkowych, także dotyczących pokładów amerykańskich, rosyjskich, ukraińskich czy też chińskich, zawiera m.in. publikacja [15].

Alternatywą do spalania stałych paliw kopalnych w ostatnich latach stało się energetyczne wykorzystywanie biomasy. W przypadku dużych bloków energetycznych, ze względu na ograniczenia ekonomiczne, środowiskowe oraz logistyczne, odbywa się to głównie poprzez współspalanie biomas stałych pochodzenia leśnego lub rolniczego. Co istotne, biomasa jako paliwo cechuje się znacznie niższymi zawartościami rtęci w jednostce masy. Spodziewać się można, iż w tego typu paliwie na każdy spalony 1 kg przypadać będzie uwolnienie średnio od 0,001 do 0,06 mg rtęci. Wartości te pozwalają uznać biomasę stałą, przynajmniej potencjalnie, za uzasadniony ekologicznie zamiennik paliw kopalnych w przypadku ograniczania emisji rtęci.

2. Wpływ rtęci na organizmy żywe oraz migracja zanieczyszczenia

Historycznie rtęć znalazła szereg zastosowań w życiu codziennym człowieka. Była stosowana m.in. jako barwnik i potencjalne lekarstwo, a z racji swojej wyjątkowej natury (jedyne metal występujący w warunkach otoczenia w fazie ciekłej) była traktowana jako unikatowy element dekoracyjny (m.in. fontanny rtęciowe). Nie potrafiono jednak jednoznacznie określić jej niebezpiecznej natury i toksyczności na skalę światową, przez co przez kolejne stulecia (aż do XX wieku) rozpowszechniła się technice (wydobycie złota, technika dentystyczna) i handlu (termometry, świetlówki, elektronika).

Uwolniona do otoczenia podlega złożonym przemianom i licznym migracjom, również między poszczególnymi ekosystemami. W środowisku atmosferycznym rtęć może występować w postaci gazowej (elementarnej – słabo reaktywnej - bądź utlenionej – wchodzącej w skład związków chemicznych), ciekłej (zaabsorbowane związki rtęci w opadzie atmosferycznym) i stałej (związane na powierzchni cząstek stałych) [5][11][16]. Skomplikowany mechanizm przemian związany jest szeregiem zmiennych bezpośrednio lub pośrednio wpływających na reakcje i finalną postać jej występowania. Do najważniejszych z nich zalicza się obecność takich form chemicznych ozon, chlor, rodniki hydroksylowe (procesy utleniania rtęci w zarówno w fazie ciekłej, jak i gazowej), tlenki siarki (procesy redukcji) oraz bogata w węgiel pierwiastkowy sadza (sorpcja metalu na cząstkach stałych). Przykładowe modele przemian rtęci w atmosferze, ukazujące skomplikowaną naturę tego pierwiastka jako zanieczyszczenia, przedstawiono w pracach [11][17].

Jak już wspomniano, po wprowadzeniu rtęci do środowiska ulega ona licznym przemianom chemicznym. Nie wszystkie jednak postacie, w jakich występuje, są bezpośrednim zagrożeniem dla człowieka. Uznaje się, iż dopiero przechodząc do postaci metylopo pochodnych pierwiastek ten staje się bezpośrednio niebezpieczny dla człowieka. Mikroorganizmy obecne w środowiskach glebowych i wodnych zdolne są do przetwarzania związków nieorganicznych rtęci do postaci organicznych, rozpuszczalnych w tłuszczach związków takich jak metylortęć i dimetylortęć, które łatwo ulegają akumulacji w wodnych łańcuchach troficznych.

Pierwszy dokładnie udokumentowany przypadek rtęcicy odnotowano w maju 1956 roku w japońskiej prefekturze Kumamoto, znajdującej się w sąsiedztwie zatoki Minamata. Wprowadzana do jej wód metylortęć (w niskich stężeniach), związana z działalnością fabryki tworzyw sztucznych, była stopniowo gromadzona w kolejnych ogniwach łańcucha pokarmowego. Spożywane przez okoliczną ludność owoce morza i ryby, zawierające w swoich organizmach związki rtęci, na przestrzeni kolejnych lat doprowadziły do zatrucia ponad 2500 osób, z których ponad 1700 poniosło śmierć (do 2002 roku). Drugi przypadek zatrucia rtęcią w dziejach Japonii odnotowano w 1965 roku w prefekturze Niigata [18][19].

Objawy chorobowe odnotowane tym azjatyckim państwie ukazały niezwykle toksyczność rtęci w przypadku organizmu człowieka. Akumulacja jej związków niszczy ośrodkowy układ nerwowy, powodując zaburzenia wzroku, słuchu, czucia i mowy, utratę koordynacji ruchowej. Znacząco przyczynia się do trwałego upośledzenia umysłowego i śmierci. Szacuje się, iż roczny koszt narażenia zdrowia człowieka w Europie po spożyciu pokarmu skażonego rtęcią wynosi 8 mln EUR na tonę emisji tego pierwiastka [14].

3. Przemiany rtęci w czasie spalania paliw stałych

Własności fizyczne rtęci (głównie temperatura wrzenia – 357 °C przy ciśnieniu atmosferycznym) sprawiają, iż wprowadzana razem z paliwem do komory spalania ulega w niej całkowitemu odparowaniu. W temperaturach ponad 750 °C, charakterystycznych dla komór spalania kotłów energetycznych, jedyną formą jej występowania, ze względu na równowagę termodynamiczną z pozostałymi składnikami spalin, jest gazowa rtęć metaliczna Hg^0 . Wraz z pozostałymi składnikami gazów odlotowych jest ona następnie kierowana do kolejnych elementów konstrukcyjnych bloku energetycznego,

Temperatura spalin, ze względu na dążenia do maksymalnego wykorzystania ich entalpii, jest systematycznie obniżana (najczęściej do temperatury poniżej 150°C) przed zrzutem gazów odlotowych do atmosfery. Ochładzanie mieszaniny zawierającej związki rtęci prowadzi do zjawisk homo- i heterogenicznych, na drodze których pojawiają się dwie pozostałe formy występowania metalu ciężkiego w spalinach – utleniona Hg^{2+} oraz związana na popiołach Hg_p . Rzeczywiste procesy utleniania, redukcji, sorpcji oraz kondensacji rtęci, w zależności od składu gazów odlotowych, profilu temperatur oraz jakości generowanych popiołów, kształtują ostateczną specjację rtęci. Jej postać, a więc udziały poszczególnych form występowania pierwiastka, zależą od technologii, parametrów procesu oraz rodzaju spalanej paliwa.

Forma chemiczna rtęci, stanowiącej jeden ze składników spalin kotłowych, znacząco przyczynia się do ekonomii prowadzenia procesów oczyszczania spalin z jej związków. Gazowa rtęć metaliczna – Hg^0 – jest nierozpuszczalna w wodzie i mało reaktywna w kontakcie z tlenem, w nieznacznym stopniu bierze udział w procesach sorpcji na stałych odpadach paleniskowych. Uznaje się, iż nie ulega wychwytowi w konwencjonalnych systemach ochrony atmosfery. W przeciwieństwie do niej, rozpuszczalna w wodzie forma Hg^{2+} (HgO , $HgCl_2$, $HgSO_4$) może zostać zaabsorbowana w mokrych skrubkach, np. w instalacjach mokrego odsiarczania spalin. W przypadku rtęci zaadsorbowanej na cząstkach popiołów, jest ona usuwana wraz ze stałymi odpadami paleniskowymi w elektrofiltrach, filtrach tkaninowych, cyklonach i innych elementach ciągu nastawionych na odpylanie spalin.

Szacuje się, iż w 2003 roku spośród 12,3 ton rtęci emitowanej do atmosfery z sektora energetycznego, blisko połowę (49,9%) stanowiła forma Hg^0 , 40% - Hg^{2+} , natomiast pozostałe 10% Hg_p [15].

4. Techniki ograniczania emisji rtęci z procesów spalania

Przy realizacji zagadnienia ograniczania emisji rtęci bazować można na dwóch zasadniczo różniących się grupach technik. Pierwsza z nich dotyczy się działań odbywających się jeszcze przed zasadniczym procesem technologicznym (tzw. metody pierwotne), polegających w przypadku bloków węglowych m.in. na odpowiednim przygotowaniu paliwa, zwiększaniu sprawności przemian energetycznych czy też odpowiedniej organizacji konwersji energii użytkowej. Druga, którą stanowią tzw. metody wtórne, opiera się na wychwycie zanieczyszczenia już po jego uwolnieniu w procesie przemysłowym, w przypadku spalania – ze spalin zawierających różne postacie rtęci. Przy doborze dowolnego rozwiązania, poza potrzebą uzyskania odpowiedniej efektywności redukcji emisji rtęci, zapewnić należy możliwie najkorzystniejszą ekonomię procesu oraz wysoką dyspozycyjność jego eksploatacji.

W przypadku większości bloków węglowych spotyka się kombinację co najmniej kilku technik z obu grup, łącznie pozwalających na uzyskanie wymaganego poziomu wychwytu zanieczyszczenia.

4.1. Metody pierwotne

Metody pierwotne polegają na przeciwdziałaniu (lub minimalizacji) emisji jeszcze przed zasadniczym uwolnieniem zanieczyszczenia w procesie technologicznym (spalanie paliwa). W przypadku rtęci i procesów spalania paliw stałych do tej grupy działań zalicza się:

- stosowanie technik pozwalających na eliminację bądź redukcję emisji zanieczyszczeń w odniesieniu do rozwiązań konwencjonalnych (np. wykorzystanie kotłów fluidalnych, palników pyłowe niskoemisyjnych, zgazowania paliw stałych),
- redukcję ilości spalanego paliwa dzięki poprawie sprawności całkowitej siłowni cieplnej (zmniejszenie potrzeb własnych, poprawa efektywności konwersji energii, ograniczanie strat przesyłowych, jednostki poligeneracyjne),
- metody usuwania związków rtęci z węgla (piroliza niskotemperaturowa, termoliza, wzbogacanie i uszlachetnianie węgla, ługowanie zasadą sodową i potasową, metody biologiczno-chemiczne),
- dobór paliw o niskiej zawartości rtęci (m.in. współspalanie biomasa).

Najprostszą drogą dotrzymania standardów emisyjnych jest korzystanie z paliw, które w swojej strukturze nie zawierają związków prowadzących do powstawania zanieczyszczeń. Skuteczności wychwytu rtęci w przypadku tej grupy działań silnie zależą od formy występowania rtęci w paliwie pierwotnym, stanu technicznego infrastruktury,

parametrów procesowych oraz poczynionych nakładów inwestycyjnych, stąd też stopień ograniczenia emisji zanieczyszczenia może zawierać się w szerokim przedziale procentowym. Dla zabiegu zamiany paliwa wynosi on przykładowo od 5 (współspalanie biomasy z węglem przy niskim udziale paliwa dodatkowego do nawet 95% (stosowanie gazu ziemnego), z kolei w przypadku technik usuwania rtęci z węgla: 20 (usuwanie popiołu za pomocą flotacji) - 80% (metody chemiczne) [11].

4.2. Metody wtórne

Metody wtórne stanowią zbiór technologii, które zagadnienie ograniczania emisji realizują poprzez wychwyt już uwolnionego związku z niosących go gazów odlotowych bądź innych odpadów. W przypadku rtęci, obecne w spalinach formy: utleniona gazowa, metaliczna gazowa oraz związana na popiele lotnym mogą być oddzielone od pozostałych składników przy okazji prowadzonych procesów odazotowania, odpylania i odsiarczania, bądź też wykorzystywać na ten cel dedykowane instalacje ochrony środowiska. Do metod wtórnych ograniczania emisji rtęci z bloków węglowych należą [11][13][20][21]:

- odpylanie spalin (skierowane na usuwanie Hg_p , utlenianie Hg^0 oraz umożliwianie zjawisk sorpcji) – elektrofiltry (suche i mokre, po stronie gorącej i zimnej, z utlenianiem katalitycznym – 30-80% usuwalności rtęci ze spalin), filtry tkaninowe (10-60%), cyklony, mokre skrubery (bez i z addytywami – 5-50%),
- odsiarczanie gazów (sorpcja Hg^{2+}) – mokre (20-40%, z czego do 90% wychwyty Hg^{2+}), półsuche (dodatek sorbentów),
- odazotowanie spalin (utlenianie Hg^0) – katalityczne (utlenienie do 60% Hg^0), niekatalityczne (do 15%),
- metody adsorpcyjne – iniekcja adsorbentu do spalin (głównie węgla aktywnego, impregnowanego halogenkami bądź związkami o charakterze katalitycznym – umożliwienie wychwyty 60-90% mas rtęci), złoża stacjonarne (do 45%),
- metody chemiczne (głównie mniejsze instalacje) – płuczki i filtry selenowe, technologie: Odda/Boliden-Norzink, Outokumpu, CENIM, St. Joe. (sprawności wszystkich nawet do 95%).

Ostatnia przytoczona grupa metod wtórnych dedykowana jest głównie mniejszym instalacjom oraz jednostkom, w obrębie których oczekuje się wysokiego stopnia wychwyty rtęci przy jednoczesnym ograniczeniu stosowalności metod pierwotnych. Cechują się wysokimi

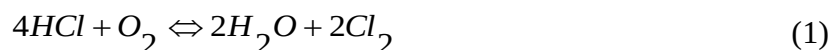
kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi, z racji czego ich wykorzystanie w dużej energetyce jest praktycznie niemożliwe.

4.3. Idea organizacji procesu spalania pod kątem ograniczania emisji rtęci

Realizacja zagadnień odpowiedniego doboru paliwa oraz organizacji procesu spalania pod kątem ograniczania emisji rtęci umożliwić może redukcję kosztów związanych z wychwytem tego metalu ciężkiego z bloków węglowych. Działania zmierzające do przedprocesowego usuwania związków rtęci z objętości spalanego paliwa, poprawa kaloryczności nośników energii oraz optymalizacja występowania halogenków i związków siarki w spalinach kotłowych stanowiąc powinny zasadnicze działania w obrębie doboru paliwa. W przypadku parametrów spalania, zasadne staje się poszukiwanie warunków (profil temperatury, atmosfera spalania, czas przebywania) sprzyjających utlenianiu rtęci oraz generowaniu popiołów odpowiedniej jakości.

Uznaje się, iż jednym z najważniejszych pierwiastków wchodzących w skład paliwa i przyczyniających się do utleniania rtęci gazowej w spalinach kotłowych jest chlor [17]. Tezę tą potwierdzają badania [20], w których porównywano specjację rtęci w spalinach podczas spalania węgla koksujących (kilkaset mg chloru w każdym kilogramie paliwa) i węgla energetycznych (zawartość chloru ok. 26 mg/kg). W pierwszym przypadku, w temperaturze 560°C, około 80% uwalnianej z paliwa rtęci pozostawało w formie Hg^{2+} , podczas gdy w drugim zanotowano znacznie niższe udziały gazowej rtęci utlenionej w spalinach. Skłania to do tezy, iż im więcej chloru w paliwie (w odniesieniu do rtęci), tym większe prawdopodobieństwo uzyskania w spalinach kotłowych wysokich udziałów formy Hg^{2+} .

Chlor w spalinach kotłowych występuje pierwotnie pod postacią HCl [22]. Główną formą utleniającą jest jednak chlor cząsteczkowy, stanowiący m.in. produkt reakcji Deacona:



oraz, co istotne, będący substratem w równolegle przebiegającej reakcji Griffina:



W przypadku przemian zachodzących w spalinach pochodzących ze spalania węgla zawierających związki siarki, odnotowuje się niekorzystny wpływ obecności jej tlenków podczas procesów homogenicznego utleniania rtęci. W temperaturach powyżej 680°C, równowaga reakcji Deacona leży bowiem po stronie substratów. Obniżenie temperatury sprawia z kolei, iż staje się ona powolna, co więcej – znaczenia nabiera mechanizm Griffina, który znacząco ogranicza dostęp rtęci metalicznej do utleniacza. Zasadne staje się więc –

pod kątem realizacji zagadnienia ograniczania emisji rtęci - prowadzenie procesu spalania z wykorzystaniem paliw o możliwie niskiej zawartości siarki oraz możliwie wysokiej chloru.

W przypadku bromu – drugiego halogenu występującego w spalonym węglu - analogiczna reakcja Deacona (1) nawet w wysokich temperaturach charakteryzuje się równowagą termodynamiczną leżącą po stronie produktów, z kolei konkurencyjne do niej reakcje: Griffina (2) i Bunsena (przejście Br_2 w kontakcie z SO_2 , do postaci HBr) stają się efektywne dopiero poniżej temperatury 100 °C. Z tego względu uznaje się, iż brom obecny w paliwie jest 25-100 krotnie lepszym utleniaczem rtęci w spalinach aniżeli chlor.

Ograniczanie emisji różnego rodzaju zanieczyszczeń, nie tylko rtęci, zbiega się do pojęcia efektywności konwersji i przesyłu energii. Można przyjąć, iż oczekiwanym efektem działalności siłowni ciepłych jest dostarczenie do odbiorcy końcowego zadanej ilości energii – elektrycznej bądź cieplnej. W przypadku bloków węglowych, wygenerowanie zadanej jednostki energii użytecznej (MWh energii elektrycznej, GJ energii cieplnej) wymagać będzie spalania tym większej ilości węgla, im mniej efektywniej przebiegał będzie proces konwersji – fakt ten wykorzystano w przypadku jednostek kogeneracyjnych, gdzie pierwotnie jałowo odprowadzane do otoczenia ciepło z kondensatora (przez otwarty lub zamknięty układ chłodzenia) jest kierowane do wymienników zasilających zewnętrzne sieci ciepłownicze. Podobnie rozważania prowadzić można w przypadku paliw kopalnych – potrzebna do wytworzenia moc cieplna bloku będzie wymagała spalania mniejszej ilości paliw bardziej kalorycznych. A jako że każdy kilogram paliwa zawiera określoną ilość związków o charakterze zanieczyszczenia, to ich uwolnienie będzie mniejsze w przypadku nośników energii o wyższej wartości opałowej (przyjmując równą sprawność konwersji energii chemicznej do postaci użytecznej) lub zawierających mniej niekorzystnych ze względu na ochronę atmosfery pierwiastków. Uwzględniają to wskaźniki użyteczności paliw, w przypadku których określa się przykładowo zawartość danego związku (np. rtęci) przypadającą na jednostkę energii chemicznej w paliwie.

Powyższe refleksje sprawiają, iż zagadnienie optymalizacji procesu spalania paliw stałych pod kątem emisji rtęci uznać trzeba za wieloparametrowe, wymagające przeprowadzenia kompleksowej analizy technicznej i pierwiastkowej każdego z materiałów.

5. Metodyka badań

W celu określenia przydatności różnych paliw stałych (węgli energetycznych, biomas, paliw alternatywnych) w przypadku metod ograniczania emisji rtęci przeprowadzono niezbędne prace laboratoryjne. Prezentowane przez Autora badania pod kątem doboru paliwa

do procesów spalania zostały przeprowadzone w Katedrze Technologii Energetycznych, Turbin i Modelowania Procesów Ciepłno-Przepływowych, funkcjonującej na Wydziale Mechaniczno-Energetycznym Politechniki Wrocławskiej.

Oznaczanie zawartości rtęci całkowitej w paliwach odbyło się z wykorzystaniem automatycznego analizatora AMA 254 firmy LECO (rys. 5.). Należy on do grupy absorpcyjnych spektrometrów atomowych, w których proces detekcji metalu ciężkiego poprzedzony jest fazą amalgamacji uwolnionych z paliwa par pierwiastka na złocie. Eksploatacja urządzenia prowadzona jest zgodnie z normami ASTM D6722, EPA Method 7473 oraz PN-ISO 15237:2007. Dla każdego z paliw wykonuje się 2 niezależne pomiary, a w przypadku nieosiągnięcia zbieżności wskazów w granicy $\pm 0,01$ ppm dokonuje się kolejnego oznaczenia, a wynik uśrednia. Pomija się błędy nadmierne.

Chlor podlegał oznaczeniom za pomocą metody Mohra (zgodnie z PN-EN 15408:2011E). Polega ona na miareczkowaniu obojętnego wodnego roztworu zawierającego chlorki za pomocą azotanu srebra w obecności chromian potasu jako wskaźnika. Proces miareczkowania prowadził do wytrącenia wszystkich jonów Cl^- w postaci AgCl – pojawienie się czerwono-brązowego chromianu srebra oznaczał koniec analiz. W przypadku opisywanych badań wykorzystano roztwory wodne powstające w trakcie pracy zautomatyzowanej bomby kalorymetrycznej IKA C2000 Classic (rys. 6.). Termiczna dekompozycja próbki w atmosferze tlenowej prowadziła do absorpcji gazowych składników spalania w wodzie zdemineralizowanej, uprzednio wprowadzonej do bomby kalorymetrycznej. Pozwoliło to na równoczesne uzyskiwanie roztworów do analiz zawartości chloru i określanie kaloryczności paliw. W badaniach wykonano dodatkowo tzw. ślepą próbę, umożliwiającą korekcję wskazu o chlor obecny w odczynnikach. Przeliczenie zawartości chlorków w roztworze na udział pierwiastka w paliwie odbyło się zgodnie z metodologią obecną w normie.



Rysunek 5. Analizator rtęci AMA 254 (z lewej) oraz układ pieców układu TruSpec CHNS (z prawej)

Źródło: Materiały własne

W przypadku oznaczeń siarki i wodoru wykorzystano aparaturę TruSpec CHNS firmy LECO (rys. 5.). Realizuje ona technikę wysokotemperaturowego spalania w tlenie, po którym analizie poddaje się cały strumień spalin powstający podczas spalania próbki paliwa (urządzenie typu Whole Gas Analyzer). Detekcja związków siarki i wodoru opierała się na absorpcyjnej spektrofotometrii analitycznej z wykorzystaniem fal podczerwieni charakterystycznych dla każdego z pierwiastków (zgodnie z prawem Lamberta-Beera, po uwzględnieniu indywidualnych widm absorpcyjnych). Aparat realizował zalecenia zawarte w normach: PN-G-04571:1998 oraz PN-ISO 351:1999.

Kaloryczność paliw ustalono przy pomocy wspomnianego już zautomatyzowanego kalorymetru IKA C2000 Basic zgodnie z PN-ISO 1928:2002. Przeliczenie ciepła spalania (oznaczanego bezpośrednio w kalorymetrze) na wartość opałową oparto na wzorze:

$$Q_i = Q - 24,42 \cdot (W + 8,94 \cdot H) \quad (3)$$

gdzie:

Q – ciepło spalania, kJ/kg,

W, H – udział, kolejno, wilgoci i wodoru w paliwie, %.

Analiza techniczna, w przypadku opisywanych badań ograniczona do oznaczenia zawartości wilgoci, popiołu oraz części lotnych w paliwach, opierała się na badaniach grawimetrycznych z wykorzystaniem programowalnego pieca muflowego CARBOLITE CWF 1200 (rys. 6.). Odważona próbka była umieszczana w odpowiedniej temperaturze i wygrzewana przez określony czas zgodnie z normami: PN-G-04511:1980, PN-G-04512:1980/Az; PN-G-04516:1998. Miara danej wielkości był ubytek masy ochłodzonej w ekzykatorze próbki w odniesieniu do masy początkowej próbki. Reprezentatywność wskazów była weryfikowana za pomocą zbieżności wartości równolegle oznaczanych próbek tego samego paliwa.



Rysunek 6. Do lewej: kalorymetr IKA C2000, piec muflowy oraz przykładowe próbki

Źródło: Materiały własne

6. Wyniki badań i dyskusja

Na potrzeby badań wytypowano 13 paliw należących do jednej z 3 grup: węgla energetycznych (3 węgle kamienne oraz 1 węgiel brunatny), biomasy stałej (1 typu leśnego oraz 3 typu agro) oraz tzw. paliw alternatywnych (makulatura mieszana i tekturowa, materiał zawierający Politereftalan etylenu – PET, osad ściekowy oraz paliwo wytworzone z wysokokalorycznych frakcji odpadów – RDF, ang. *Refused Derived Fuel*).

W tabeli 2. przedstawiono wyniki badań wyselekcjonowanych paliw stałych pod kątem ograniczania emisji rtęci. Obejmowały one oznaczenia matrycy pierwiastkowej pod kątem zawartości rtęci (Hg), chloru (Cl) siarki (S) oraz wodoru (H). Wykonano ponadto analizę techniczną (zawartość wilgoci - W, popiołu - A i części lotnych – V, ciepło spalania - Q). Wszystkie uzyskane parametry użytkowe paliw odniesiono do tego samego stanu funkcjonalnego – stanu analitycznego (powietrzno-suchego).

Tabela 2. Wyniki badań wybranych paliw pod kątem ograniczania emisji rtęci

Nazwa próbki	Hg	Cl	S	Q	H	W	Q _i	A	V
	ppm	%	%	kJ/kg	%	%	kJ/kg	%	%
Węgle energetyczne									
węgiel brunatny	0,5453	0,07	1,76	19987	4,49	4,39	18900	16,13	44,44
węgiel kamienny A	0,0471	0,16	0,48	29939	4,34	0,63	28976	13,60	26,64
węgiel kamienny B	0,0760	0,13	0,46	23432	4,07	1,05	22517	25,05	28,41
węgiel kamienny C	0,1781	0,09	0,91	25210	3,98	0,78	24322	25,40	25,69
Biomasa									
brykiet słomiany	0,0499	0,08	0,11	18239	5,59	1,39	16985	6,02	73,74
pellet drzewny	0,0425	0,03	0,04	19996	5,88	1,63	18673	0,93	81,66

śruta z oliwek	0,0379	0,30	0,08	18855	5,64	1,50	17587	8,69	68,88
otręby pszenne	0,0490	0,01	0,63	17226	5,52	2,85	15951	16,81	68,44
Paliwa alternatywne									
makulatura mieszana	0,1370	0,05	0,13	16323	5,46	3,39	15049	14,49	68,92
makulatura tekturowa	0,0897	0,04	0,27	16449	5,58	3,15	15155	9,52	74,05
PET	0,0712	1,16	0,18	26775	7,10	0,39	25216	3,44	87,30
RDF	0,6080	0,56	0,43	28426	8,45	0,88	26560	12,13	78,59
osad ściekowy	0,8063	0,08	1,24	13769	4,72	2,82	12669	34,94	51,38

Źródło: Badania własne

Węgłe energetyczne charakteryzowały się zawartością rtęci na poziomie 0,05 – 0,6 ppm w stanie analitycznym. W przypadku węgla kamiennych jej wartość nie przekraczała jednak 0,18 ppm w stanie analitycznym. Znacznie większy udział metalu ciężkiego odnotowano w analizowanym węglu brunatnym (blisko 0,54 ppm). Podobne wyniki wskazały niezależne badania publikowane w pracach [11][14]. Zawartość chloru wahała się w granicach 0,07-0,16% masy próbki, siarki – od 0,5 do 1,8%. Pozostałe parametry nie odbiegały od własności typowych polskich węgla energetycznych [22]. Można spodziewać się, iż węgle kamienne A i B, z racji niskich zawartości siarki, mogły podlegać uprzednim procesom uszlachetniania. Zawierają one mniejsze zawartości rtęci, co może sugerować, iż wraz z usunięciem siarki zmniejszono także udział metalu ciężkiego, związanego np. z pirytem.

W przypadku biomas odnotowano znaczne niższe zawartości rtęci – poniżej 0,05 ppm – oraz siarki (poza otrębami poniżej 0,1%) w stosunku do analizowanych węgla. Zawartość chloru była zróżnicowana i zależała silnie od rodzaju biomasy stałej. Paliwa tego typu zawierały mniej popiołu i znacznie więcej części lotnych aniżeli wyżej uwzględnione nośniki energii. Tłumaczy to problemy eksploatacyjne towarzyszące zmodernizowanym blokom energetycznym współpalającym węgle z biomasą. Kaloryczność biomas nie przekroczyła dolnych granic odpowiadających węglom brunatnym, przez co w celu osiągnięcia takiego samego efektu energetycznego, przy założeniu jednakowej sprawności konwersji energii, należałoby wprowadzić większy strumień tego typu paliwa w porównaniu do węgla.

Znaczne zróżnicowanie co do analizowanych parametrów odnotowano w grupie paliw alternatywnych. W zależności od rodzaju nośnika odnotowano zarówno niskie (PET, makulatura), jak i wysokie (RDF, osad ściekowy) zawartości rtęci. Podobne wnioski tyczą się zawartości chloru, siarki, kaloryczności oraz zawartości popiołu. Zawartość części lotnych przewyższała wartości charakterystyczne dla węgla energetycznych, niższa była z kolei

zawartość popiołu (pomijając osad ściekowy). Kaloryczność próbek PET i RDF jest porównywalna z wysokouwęglonymi kopalinami, makulatury – z biomasami stałymi.

Znaczne różnice w przypadku parametrów użytkowych poszczególnych paliw sprawiają, iż w przypadku realizacji ograniczania emisji rtęci w bloku energetycznym należy spodziewać się pewnych ograniczeń w stosowalności nawet potencjalnie korzystnych nośników. Zjawisko to ma miejsce m.in. podczas współspalania biomasy z węglem, kiedy to zbyt duży udział paliwa o wysokiej zawartości części lotnych, mimo efektu środowiskowego w postaci ograniczonej zawartości siarki, mógłby skutkować zaburzeniem stabilności płomienia pyłowego i wymagać kosztownych modernizacji komory spalania i palników.

W celu określenia potencjalnej przydatności każdego z badanych paliw do procesów nastawionych na redukcję emisji rtęci z konwencjonalnych bloków energetycznych porównano poszczególne badane wielkości, tworząc wskaźniki użytkowe. Zamieszczono je w tabeli 3. Obejmują one takie parametry jak udział rtęci przypadającej na jednostkę zawartości chloru i wartości opałowej oraz chloru na jednostkę zawartości siarki całkowitej w paliwie. Umożliwiają one porównywanie paliw pod kątem możliwie wysokiej utlenialności rtęci w spalinach (Hg/Cl), określenie unosu rtęci przypadającego na jednostkę generowanej energii użytkowej (Hg/Q_i) oraz ograniczanie wpływu tlenków siarki na utlenianie rtęci metalicznej przez chlor cząsteczkowy (Cl/S).

Tabela 3. Przykładowe wskaźniki użyteczności paliw pod kątem ograniczania emisji rtęci

Nazwa próbki	Hg/Cl	Cl/S	Hg/ Q_i
	$\mu g/g$	mg/g	mg/GJ
Węgle energetyczne			
węgiel brunatny	763	41	28,85
węgiel kamienny A	29	332	1,63
węgiel kamienny B	56	294	3,37
węgiel kamienny C	209	93	7,32
Biomasa			
brykiet słomiany	65	699	2,94
pellet drzewny	134	793	2,28
śruta z oliwek	12	3793	2,15
otręby pszenne	956	8	3,07
Paliwa alternatywne			
makulatura mieszana	285	369	9,11
makulatura tekturowa	249	135	5,92
PET	6	6262	2,82
RDF	109	1301	22,89
osad ściekowy	1059	61	63,64

Źródło: Badania własne

W przypadku stałych paliw kopalnych, węgle kamienne oznaczone jako A i B można uznać na sprzyjające procesom ograniczania emisji rtęci. Kombinacja trzech rozpatrywanych wskaźników sugeruje, iż w przypadku realizacji procesu spalania towarzyszyć będzie potencjalnie niski unos związków rtęci (przypadający na jednostkę generowanej energii) oraz wysoki udział formy Hg^{2+} w spalinach kotłowych. Zawierają one bowiem relatywnie mało rtęci i siarki przypadającej na jednostkę chloru (poniżej 60 μg Hg/g) oraz wysoką kaloryczność w odniesieniu do zawartości metalu ciężkiego. Niezwykle niekorzystne parametry wykazał analizowany węgiel brunatny, zawierający dużo rtęci i siarki oraz mało chloru w swojej strukturze. Cechuje się on także najniższą kalorycznością spośród paliw kopalnych.

Wszystkie analizowane próbki biomasy, charakteryzujące się niską zawartością rtęci (poniżej 0,05 ppm w stanie analitycznym) oraz kalorycznością na poziomie 17 MJ/kg, uzyskały wartość wskaźnika Hg/Q_i na poziomie dwóch węgla kamiennych (oznaczonych jako A i B). Poza otrębami psennymi opisuje je także korzystna matryca pierwiastkowa (mało Hg i S, dużo Cl w strukturze).

Podobnie jak w przypadku analizy fizycznej i pierwiastkowej, także rozpatrywane wskaźniki użytkowe wykazały znaczne zróżnicowanie wśród tzw. paliw alternatywnych. Za nośnik energii o dużym potencjale technicznym uznać można jedynie materiał zawierający PET. Surowce energetyczne takie jak makulatura czy też wysokokaloryczne paliwo z odpadów (RDF) mogą stanowić jedynie zamiennik węgla brunatnego. Najgorzej spośród wszystkich badanych paliw wypadł osad ściekowy, zawierający w swojej strukturze najwięcej rtęci oraz charakteryzujący się najniższą kalorycznością.

Należy pamiętać, iż poza zagadnieniami ograniczania emisji rtęci, dobór mieszanek paliwowych każdorazowo odbywać się musi w oparciu o takie parametry jak warunki zapłonu (części lotne), stabilność powstającego płomienia oraz wpływ składników spalin na elementy konstrukcyjne (żużłowanie i popielenie, korozja).

7. Podsumowanie

Rtęć stanowi poważne zagrożenie dla środowiska ze względu na wysoką toksyczność oraz zdolność do bioakumulacji w łańcuchach troficznych zwierząt.

Można uznać, iż gazowa rtęć metaliczna jako zanieczyszczenie ma charakter globalny. Dwie pozostałe postaci - gazowa utleniona oraz zaadsorbowana na popiołach – najczęściej ulegają depozycji w najbliższym otoczeniu od miejsca ich uwolnienia. Każda z trzech wzmiankowanych form, w momencie natrafienia na korzystne warunki metylacji, może

przejsć do postaci rozpuszczalnej w tłuszczach i stanowić bezpośrednie zagrożenie dla organizmów żywych. Inwazyjność rtęci w skali kontynentalnej i międzykontynentalnej wiąże się również z okresem przebywania rtęci w atmosferze, a więc z własnościami fizykochemicznymi metalu (nierozpuszczalna w wodzie gazowa rtęć metaliczna), warunkami meteorologicznymi oraz sposobem wyprowadzania zawierających ją spalin przemysłowych (wyniesienie termiczne, wysokość emitora). Forma, w jakiej wprowadzana jest ona do środowiska, zależy z kolei od warunków technicznych źródła.

Cechą charakterystyczną przemian rtęci w spalinach kotłowych jest specjacja oparta na 3 formach występowania pierwiastka. Jest ona zależna od wielu parametrów oraz, co istotne w przypadku procesów ograniczania emisji rtęci, bezpośrednio wpływa na stosowane na ten cel przedsięwzięcia technologiczne. Co także istotne, specjacja pierwiastka w oczyszczanych spalinach decyduje także o skuteczności poszczególnych technik ograniczania jego emisji z procesów spalania. Własności poszczególnych form rtęci (rozpuszczalność w wodzie Hg^{2+} , obecność na popiele lotnym Hg_p) umożliwiają częściowy wychwyt metalu ciężkiego przy okazji istniejących już instalacji ochrony atmosfery (odpylacze, mokre skrubery). W przypadku niemożności osiągnięcia odpowiedniego poziomu emisji najczęściej prowadzi się procesy dodatkowe, polegające na przekształceniu rtęci gazowej metalicznej do jednej z dwóch pozostałych postaci bądź też przeciwdziałaniu powstawania zjawiska unosu rtęci (np. poprzez redukcję zawartości rtęci w paliwie).

Polska gospodarka jest w znacznym stopniu oparta na węglu, a więc paliwie naturalnie zawierających w swojej strukturze rtęć. Zasadne staje się więc, w przypadku realizacji polityki ochrony środowiska przed związkami tego metalu ciężkiego, rozwijanie technik dedykowanych blokom węglowym w oparciu o dwa aspekty: wysoką sprawność wychwytu oraz możliwie najkorzystniejsze koszty inwestycyjne i eksploatacyjne ich wdrożenia. Metody pierwotne obejmujące odpowiednie komponowanie mieszanek węglowych, techniki usuwania rtęci z paliw kopalnych oraz optymalizację warunków pracy kotła energetycznego mogą znacząco przyczynić się do realizacji przez polską gospodarkę założeń dokumentów Konwencji Rtęciowej oraz dyrektyw środowiskowych UE.

Na emisję rtęci z bloku węglowego wpływ mają takie wielkości jak rodzaj paliwa, parametry procesu spalania – oba wpływające na skład chemiczny spalin i specjację rtęci – oraz stosowane instalacje ochrony atmosfery (rodzaj, skuteczność wychwytu rtęci). W przypadku bloków węglowych, wstępne wersje poradników BAT sugerują stosowanie kombinacji następujących zabiegów technologicznych [6]:

- obróbka wstępna węgla – głównie flotacja (usunięcie popiołu), odsiarczanie (piryt),

- przygotowywanie mieszanin węgla do spalania (zawartość halogenków),
- współspalanie biomasy (zawartość Cl, sorpcja na pyle),
- dodatki związków chloru i bromu (do paliwa lub spalin),
- poprawa efektywności: odpylaczy, SCR (dobór katalizatorów pod kątem utleniania rtęci), FGD (mokre, półsuche - dodatki),
- iniekcja sorbentów do spalin (węgiel aktywny).

Rtęć może podlegać wychwytowi także w przypadku innowacyjnych technik nastawionych na jednoczesne usuwanie kilku zanieczyszczeń (np. SO₂, NO_x, pyłu i rtęci na drodze ozonowania spalin). Efektu środowiskowego upatruje się także w modyfikacjach sorbentów stosowanych w mokrych instalacjach odsiarczania oraz reorganizacji konstrukcji skrubców (intensyfikowanie czasu kontaktu spalin z odczynnikami o charakterze utleniającym lub sorpcyjnym).

W Europie od wielu lat odnotowuje się systematyczny spadek emisji rtęci do atmosfery, głównie ze względu na rozwój technik oczyszczania spalin w dużych siłowniach cieplnych opalanych węglem. W najbliższym czasie wysiłki zmierzające do ograniczania emisji rtęci należy także skierować w stronę domowych systemów grzewczych, które, pozbawione systemów ochrony atmosfery, podczas spalania niskiej jakości paliw mogą przyczyniać się do wprowadzania znacznych mas metalu ciężkiego w stopniu większym niż przewidują prognozy i szacunki. Problem ten może rozwiązać rozwój sieci ciepłowniczych oraz zastępowanie technik węglowych przez odnawialne źródła energii bądź paliwa gazowe.

Jak wykazały badania, nawet w obrębie danej grupy paliw stałych występuje znaczne zróżnicowanie parametrów wpływających na intensywność przemian rtęci w spalinach. Celowe, ze względu na ochronę środowiska, staje się więc stosowanie jedynie tych, które ułatwić mogą osiągnięcie wysokiego stopnia redukcji emisji tego pierwiastka. Zaproponowane wskaźniki użytkowe, uwzględniające kształtowanie specjacji rtęci w spalinach kotłowych, mogą wskazać potencjalnie te paliwa, których dobór pozwoli na generację w spalinach wysokich udziałów rtęci utlenionej i adsorbowanej na popiele lotnym, a więc tych form, których wychwyt może być prowadzony bez potrzeby inwestowania w systemy dedykowane wychwytowi rtęci (opierające się na iniekcji adsorbentów bądź wprowadzaniu utleniaczy).

Do naturalnych utleniaczy rtęci, obecnych razem z metalem ciężkim w matrycy pierwiastkowej paliwa, zalicza się przede wszystkim chlor i brom. Do związków

wprowadzanych dodatkowo do kotła energetycznego, poza wspomnianymi halogenkami, zalicza się także ozon, nadtlenek wodoru, podchloryn sodu oraz wapno chlorowane. Związki te, poza generowaniem dodatkowych kosztów eksploatacyjnych, wymagają jednak budowy instalacji magazynowych oraz dotrzymania wysokich poziomów bezpieczeństwa – z racji wysokiej szkodliwości i niekorzystnego wpływu tych substancji na organizmy żywe.

Podczas stosowania technik redukcji emisji rtęci wystąpić może spadek sprawności i dyspozycyjności instalacji, związany z niekorzystnymi zjawiskami takimi jak zużłowanie i popielenie czy też korozja chlorkowa. W przypadku celowego zwiększania niedopału na cząstkach popiołu lotnego, mającego za zadanie potencjalne zwiększenie właściwości sorpcyjnych stałych odpadów paleniskowych, obniżyć się może także wartość handlowa popiołów. Zapobiec temu może maksymalne wykorzystywanie metod pierwotnych takich jak selekcja surowców o niskiej zawartości rtęci (ewentualnie usuwanej przedprocesowo z nośnika) i korzystnym składzie oraz dobór odpowiednich parametrów procesu spalania paliwa.

Potencjalne użycie węgla w procesach spalania, do tej pory determinowane głównie przez własności użytkowe takie jak spiekalność, zawartość części lotnych, wydajność gazu i smoły czy też ciśnienie rozprężania, w najbliższej przyszłości może być weryfikowane także przez zawartość rtęci, formy jej występowania oraz wskaźniki użytkowe, odnoszące się do zawartości chloru, siarki czy też kaloryczności.

Paliwa wytwarzane z odpadów komunalnych winny podlegać procesowi selekcji i wykorzystaniu tych frakcji, w skład których wchodzi materiały o wysokiej kaloryczności i niskiej zawartości rtęci.

Literatura

1. Dz.U. 2014 poz. 1546: Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 listopada 2014 r. w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów.
2. Dyrektywa Rady Unii Europejskiej 96/61/WE z dnia 24 września 1996 r. dotycząca zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli.
3. Dyrektywa 2001/80/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2001 r. w sprawie ograniczenia emisji niektórych zanieczyszczeń do powietrza z dużych obiektów energetycznego spalania.
4. Dz.U. z 1985 r., nr 60: Konwencja w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości z 1979 r. (Konwencja Genewska).

5. Liu G., Cai Y., O'Driscoll N.: *Environmental chemistry and toxicology of mercury*. John Wiley & Sons, New Jersey, 2012.
6. Chmielarz A.: Propozycje BAT/BEP w dokumentach roboczych grupy eksperckiej konwencji Minamata w sprawie rtęci. Seminarium „Rtęć w przemyśle”, Warszawa, 26 listopada 2014.
7. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola).
8. Adamska B.: *Konwencja rtęciowa – wyzwania w zakresie emisji i uwolnień rtęci do środowiska*. Seminarium „Rtęć w przemyśle”, Warszawa 26 listopada 2014.
9. Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami: *Krajowy bilans emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2011-2012 w układzie klasyfikacji SNAP*, wersja v2.
10. UNEP: *Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport*. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland 2013.
11. Hławiczka S.: *Rtęć w środowisku atmosferycznym*. Prace i Studia nr 73, IPIŚ PAN, Zabrze 2008.
12. Hławiczka S., Cenowski M., Fudała J.: *Inwentaryzacja emisji niemetanowych lotnych związków organicznych i metali ciężkich za rok 2005*. Raport IETU, Katowice 2006.
13. Panasiuk D., Głodek A., Pacyna J.M.: *Scenariusze emisji rtęci do powietrza, wód i gleby w Polsce do 2020 roku*. Proceedings of ECOpole 6(2) 2012.
14. Yudovich Ya.E., Ketris M.P.: *Mercury in coal: a review. Part 1. Geochemistry*. International Journal of Coal Geology 62, str. 107-134, 2005.
15. Pacyna J.M.: *Publishable Financial Activity report of the EU DROPS project*. The EU DROPS project, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller 2008.
16. Prace IETU pod redakcją S. Hławiczki: *Metale ciężkie w środowisku*. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 2008.
17. Bullock O.R., Brehme K.A.: *Atmospheric mercury simulation using CMAQ model: formulation description and analusus of wet deposition results*. Atmospheric Environment, Vol. 36 (13), str. 2135–2146 2002.
18. Minamata Disease Archives, National Institute for Minamata Disease (www.nimd.go.jp), Ministry of the Environment, Japan (pobrano ze strony dnia 2.02.2015)
19. Walker B.: *Toxic Archipelago: A History of Industrial Disease in Japan*. University of Washington Press, 2010.

20. Meij. R., Winkel H.: *The behavior and fate of mercury in coal-fired power stations. 26 years of field experience*. 3rd International Experts Workshop Mercury Emissions from Coal, Katowice 2006.
21. Cholewiński M.: *Techniki ograniczania emisji rtęci z bloków węglowych*. Dokonania Młodych Naukowiec nr 5, str. 385-390, 2014.
22. Praca pod redakcją W.Kordylewskiego: *Spalanie i paliwa*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2008.
23. Cholewiński M., Szydełko A.: *Techniki pomiaru zawartości rtęci, chloru i siarki w paliwach stałych. Zeszyty Energetyczne tom I. Problemy współczesnej energetyki*, str. 175–188, Wrocław 2014.
24. Departament Energetyki przy Ministerstwie Gospodarki RP, Agencja Rynku Energii: *Statystyka elektroenergetyki polskiej 2013*. ARE S.A., październik 2014.
25. Ministerstwo Gospodarki RP: *Prognoza zapotrzebowania na paliwa i energię do 2030 roku. Załącznik 2. do „Polityki energetycznej polski do 2030 roku”*. Warszawa 2009.
26. Sowiński J.: *Analiza wpływu na polski system energetyczny propozycji Dyrektywy IED w sprawie zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli*. Polityka Energetyczna, tom 13 (2), str. 401-410, 2010.

Podziękowania

Autor pracy składa serdeczne podziękowania za pomoc w realizacji badań pracownikom Katedry Technologii Energetycznych, Turbin i Modelowania Procesów Ciepłno-Przepływowych. Czynny udział mieli z nich: prof. dr hab. inż. Wiesław Rybak, dr inż. Wojciech Moroń, dr inż. Wiesław Ferens, dr inż. Janusz Wach, dr inż. Dorota Nowak-Woźny, dr inż. Krzysztof Czajka, dr inż. Karol Król, mgr inż. Arkadiusz Szydełko, mgr inż. Bartosz Urbanek.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



**DOLNY
ŚLĄSK**

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Zadanie współfinansowane ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego, Projekt systemowy „GRANT PLUS” (Program Operacyjny Kapitał Ludzki, Priorytet VIII Regionalne Kadry Gospodarki, Działanie 8.2 Transfer Wiedzy, Poddziałania 8.2.2 Regionalne Strategie Innowacji)

mgr inż. Luiza Dawidowicz¹, dr inż. Bartosz Markiewicz²

Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu,

Katedra Warzywnictwa

ul. Wojska Polskiego 28, 60-637 Poznań

e-mail: ¹loocy7@op.pl

Katedra Żywienia Roślin

ul. Wojska Polskiego 28, 60-637 Poznań

e-mail: ²bmar@up.poznan.pl

Zawartość kadmu, niklu i ołowiu w wybranych gatunkach roślin drzewiastych w terenach miejskich oraz wykorzystanie technik fitoremediacji do ich usuwania

Słowa kluczowe: metale ciężkie, ołów, kadm, nikiel, fitoremediacja, zanieczyszczenia, gleby, Poznań

Streszczenie: Antropopresja doprowadziła do pojawienia się ogromnych ilości metali ciężkich w środowisku. Stały się one poważnym zanieczyszczeniem oraz zagrożeniem dla zdrowia organizmów żywych. Istnieje zapotrzebowanie na tanie i efektywne metody usuwania zanieczyszczeń z terenów zurbanizowanych jak np. fitoekstrakcja, która jest jedną z technik fitoremediacji. Celem pracy było oznaczenie zawartości kadmu, niklu i ołowiu w roślinach drzewiastych, oznaczenie ww. metali w glebie, w której rosną analizowane rośliny a także wybór roślin o największych zdolnościach akumulacji metali ciężkich, które polecane będą do nasadzeń miejskich. Zawartość Cd, Ni i Pb oznaczono na ulicy Polskiej w Poznaniu we wrześniu 2012 roku. Próby gleb i części wskaźnikowych pobrano z 12 roślin drzewiastych. Doświadczenie przeprowadzono w Katedrze Żywienia Roślin UP w Poznaniu. Materiał roślinny został wysuszony, zmielony a następnie zmineralizowany. Uzyskany popiół rozpuszczono w HCl, przeniesiono do identycznej objętości i oznaczono metodą spektroskopii absorpcji atomowej AAS (FAAS). Próby glebowe ekstrahowano wyciągiem Lindseya, a następnie zawartość metali oznaczono płomieniowo techniką AAS (FAAS). Wyniki poddano analizie statystycznej w programie STAT. Kadm. W glebie oznaczono od 0,09 do 0,13 mg Cd · dm⁻³. Największą istotnie zawartość kadmu (0,81 mg · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Physocarpus opulifolius* (L.), a najmniejszą (0,14 mg · kg⁻¹ s. m.) w liściach *Robinia pseudoacacia* (L.). Nikiel. W glebie oznaczono od 0,44 do 0,61 mg Ni · dm⁻³. Największą istotnie zawartość niklu (4,05 mg · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Fraxinus excelsior* (L.), najmniejszą (2,65 mg · kg⁻¹ s. m.) w liściach *Spiraea ×vanhouttei* (Briot) Zabel. Ołów. W glebie oznaczono od 8,70 do 12,10 mg Pb · dm⁻³. Największą istotnie zawartość ołowiu oznaczono w liściach *Spiraea ×cinerea* 'Grefsheim' (3,64 mg · kg⁻¹ s. m.), oraz *Cornus alba* (L.) (3,48 mg · kg⁻¹ s. m.) a najmniejszą (1,02 mg Pb · kg⁻¹ s. m.) w liściach *Spiraea ×vanhouttei* (Briot) Zabel. Do nasadzeń miejskich powinno się wybierać rośliny drzewiaste, akumulujące największe ilości metali ciężkich. Z badań wynika, iż mogą to być: *Physocarpus opulifolius* (L.), *Fraxinus excelsior* (L.), *Spiraea ×cinerea* 'Grefsheim' oraz *Cornus alba* (L.).

1. Wstęp

Jedną ze szkodliwych grup związków chemicznych, akumulowanych w glebie pod wpływem działalności człowieka, są metale ciężkie. Definiuje się je jako metale o gęstości większej od $4,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. W reakcjach chemicznych wykazują one tendencję do oddawania elektronów, w stanie stałym i ciekłym mają dobrą przewodność cieplną i elektryczną, posiadają połysk metaliczny, charakteryzują się wysoką temperaturą topnienia i wrzenia, są kowalne i ciągliwe, ich pary są przeważnie jednoatomowe, wykazują właściwości redukujące. Do metali ciężkich zaliczamy m. in.: Cu – miedź, Co – kobalt, Cr – chrom, Cd – kadm, Fe – żelazo, Zn – cynk, Pb – ołów, Sn – cyna, Hg – rtęć, Mn – mangan, Ni – nikiel, Mo – molibden. Wśród nich wyróżnia się niezbędne dla prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych mikroelementy (np. Fe, Cu, Mn, Zn, Co) jak i metale całkowicie zbędne, wręcz zaburzające procesy życiowe i toksyczne nawet w niskich dawkach, takie jak Pb, Cd i Hg. W warunkach naturalnych metale ciężkie rzadko jednak pojawiają się w ilościach niebezpiecznych dla ludzi, zwierząt i roślin.

Kumulacja metali ciężkich w środowisku glebowym, której główną przyczyną jest emisja z tras komunikacyjnych, powoduje wiele nieprzewidywalnych i niebezpiecznych zjawisk. Wśród wielu rodzajów działalności człowieka, przyczyniających się do degradacji środowiska naturalnego, istotne miejsce zajmuje szeroko pojęty transport. Ta ważna dziedzina gospodarki rozwija się najszybciej na całym świecie i oprócz pożądanych efektów ekonomicznych wywołuje wiele negatywnych skutków.

Metale ciężkie mogą być u ludzi i zwierząt przyczyną przewlekłych jak i ostrych zatruc. Nadmiar metali ciężkich w organizmie człowieka może wywoływać uszkodzenia łańcuchów DNA i różne procesy chorobowe. Negatywne skutki regularnego spożywania produktów roślinnych skażonych metalami ciężkimi mogą ujawnić się po wielu miesiącach, a nawet latach. Rośliny są natomiast najważniejszym ogniwem w łańcuchu pokarmowym na drodze przemieszczania metali ciężkich z gleby do organizmów zwierząt i ludzi. Pobierają one metale ciężkie wraz z innymi pierwiastkami występującymi w glebie w postaci jonowej lub w postaci prostych kompleksów. Akumulacja metali w roślinach składa się z trzech etapów: zwiększenie mobilności jonów metali, pobieranie ich oraz transport prowadzący do odkładania się metali w roślinie. Pobieranie metali ciężkich z zanieczyszczonych gleb przez rośliny przekracza często ich zapotrzebowanie fizjologiczne, co powoduje, że nadmiar tych pierwiastków w glebach może działać fitotoksycznie.

Ze względu na ogromną toksyczność metali ciężkich, istnieje potrzeba rozwinięcia tanich, ale jednocześnie efektywnych metod remediacji gleb. Konwencjonalne metody są drogie i mało efektywne. Bardzo często powodują także zniszczenie naturalnych siedlisk. Duży nacisk kładzie się więc na rozwój metod alternatywnych, takich jak fitoremediacja. Polega ona na wykorzystaniu roślin, które oczyszczają glebę z ksenobiotyków. Wyróżnia się wiele technik fitoremediacyjnych. Do remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi stosuje się przede wszystkim fitoekstrakcję – usuwanie z gleb zanieczyszczeń, które następnie magazynowane są w pędach roślin. Bardzo dobrymi kandydatami do fitoremediacji terenów miejskich są rośliny drzewiaste. Są one od dawna chętnie sadzone w miastach ze względu na niewielkie wymagania, atrakcyjny wygląd oraz inne walory, np. tłumienie hałasu, wyłapywanie zanieczyszczeń powietrza.

Celem pracy było oznaczenie zawartości kadmu, niklu i ołowiu w częściach wskaźnikowych roślin drzewiastych rosnących na ulicy Polskiej, znajdującej się na terenie miasta Poznania. Oznaczenie zawartości kadmu, niklu, ołowiu w glebie, w której rosną analizowane rośliny. Wybór roślin o największych zdolnościach akumulacji metali ciężkich, które następnie polecane będą do nasadzeń miejskich i fitoekstrakcji.

1.1. Przyczyny zanieczyszczenia gleb w terenach miejskich

Gleby są elementem środowiska, w którym ostatecznie gromadzą się zanieczyszczenia pochodzące z wód i powietrza. Na stan chemiczny gleb znajdujących się w obrębie miast ma wpływ wiele czynników. Są to między innymi: stopień i rodzaj uprzemysłowienia miasta, natężenie ruchu samochodowego, gospodarka opadowo-ściekowa, gęstość zaludnienia, struktura powierzchniowa miasta (w tym struktura grzewcza, komunikacyjna), otoczenie i mikroklimat miasta, rodzaj gleb.

Gleby w miastach podlegają bardzo silnej antropopresji. Związane jest to z kumulacją na stosunkowo małym terenie wielu różnych emitorów zanieczyszczeń. Obszary zurbanizowane odznaczają się wysoką zawartością wielu substancji chemicznych w glebie. Są to przede wszystkim: metale ciężkie, pochodne ropy naftowej (np. WWA, fenole), siarka i jej związki, fluorowce oraz inne zanieczyszczenia mineralne i organiczne.

Reakcja gleb na zanieczyszczenia zależy od jej odporności na degradację. Odporność jest to zdolność gleb do przeciwstawiania się czynnikom niszczącym. Gleby lekkie są bardziej podatne na degradację niż gleby ciężkie. Dodatkowo, na glebach lekkich,

ujemne skutki działania zanieczyszczeń ujawniają się szybko i w ostrej postaci poprzez: wymieranie roślin, zatrucia ludzi i zwierząt.

Gleby miejskie mają przeważnie wysoki odczyn (obojętny a nawet alkaliczny), co zwiększa ich odporność poprzez buforowanie zakwaszającego działania zanieczyszczeń przemysłowych i pochodzących ze spalania paliw. Możliwa jest też dzięki temu chemiczna sorpcja i ograniczenie przyswajalności dla roślin ołowiu i niektórych innych metali ciężkich.

W celu zabezpieczenia mieszkańców miast przed kontaktem z substancjami niebezpiecznymi zawartymi w glebie, stosuje się działania polegające na: izolacji zanieczyszczeń (naniesienie na zanieczyszczony grunt warstwy czystej gleby o grubości powyżej 0,5 m), usunięciu skażonej warstwy gleby, oczyszczeniu gleby na miejscu bądź w oczyszczalni, związaniu zanieczyszczeń w glebie w sposób trwały, fitoremediacji (usuwanie substancji szkodliwych wraz z masą roślin) [1].

1.2. Zanieczyszczenie gleb metalami ciężkimi w terenach miejskich

Wzmoczona aktywność gospodarcza człowieka spowodowała bardzo niekorzystne zmiany w środowisku. Na skutek emisji różnych związków toksycznych do środowiska następuje degradacja poszczególnych ekosystemów. Gleba jest najbardziej obciążona gromadzeniem zanieczyszczeń, w tym zwłaszcza metali ciężkich.

Metale ciężkie stanowią poważny problem, gdyż nie można ich usunąć poprzez degradację. Ochrona gleb przed zanieczyszczeniem tymi pierwiastkami jest bardzo ważna ze względu na ich długotrwałe, szkodliwe oddziaływanie na środowisko. Metale ciężkie po dostaniu się do gleby wchodzą w liczne reakcje i akumulują się, przechodząc w formy słabo rozpuszczalne. W wyniku tego tylko niewielkie ich ilości są wymywane. Okres połowicznego rozpadu metalu w glebie wynosi setki czy też tysiące lat, a zatem konieczne jest przeciwdziałanie zanieczyszczeniom gleb.

Pierwiastki te dostają się do gleby z wielu źródeł, zarówno naturalnych (procesy magmowe i pomagmowe, metamorficzne, hipergeniczne) jak i pochodzenia antropogenicznego (emisje pyłu z przemysłu, energetyki i transportu, procesy spalania w gospodarce komunalnej, wysypiska odpadów, nawozy i odpady stosowane do nawożenia, różne materiały zawierające metale ciężkie, znajdujące się w powszechnym użytkowaniu człowieka). Z zanieczyszczonych gleb, bezpośrednio lub poprzez rośliny, metale ciężkie dostają się do organizmów zwierząt i ludzi. Zawartość i forma metali ciężkich w glebie zależy od: jej odczynu, obecności związków humusowych i innych składników gleby, pojemności

sorpcyjnej, potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, składu granulometrycznego, wilgotności. Ważną rolę w procesach wiązania metali ciężkich w glebie odgrywają wodorotlenki żelaza, manganu i glinu [2, 3].

Do dużego zanieczyszczenia gleb dochodzi wzdłuż szlaków komunikacyjnych. Dotyczy to przede wszystkim ołowiu, który występuje w spalinach samochodowych oraz kadmu, chromu i niklu, z którymi mamy do czynienia podczas ścierania się tarcz hamulcowych, opon i innych części pojazdów oraz podczas erozji dróg. Źródłem kadmu są również smary i oleje używane w pojazdach. Podczas spalania litra oleju napędowego do atmosfery dostają się 34 miligramy metali ciężkich: srebra (Ag), baru (Ba), kadmu (Cd), kobaltu (Co), chromu (Cr), miedzi (Cu), manganu (Mn), molibdenu (Mo), niklu (Ni), ołowiu (Pb), antymonu (Sb), strontu (Sr), tytanu (Ti), wanadu (V), cynku (Zn). Zanieczyszczenia te częściowo bezpośrednio trafiają do dróg oddechowych zwierząt i ludzi a także są kumulowane w środowisku. Najbardziej powszechnymi i niebezpiecznymi pierwiastkami występującymi nadmiernie w glebie wzdłuż szlaków komunikacyjnych są: ołów (Pb), rtęć (Hg), kadm (Cd), chrom (Cr), miedź (Cu), nikiel (Ni) i cynk (Zn). Zagrożenia ze strony metali ciężkich emitowanych przez pojazdy samochodowe zależą od: natężenia ruchu, oddalenia od drogi, ukształtowania terenu oraz sposobu jego użytkowania [4].

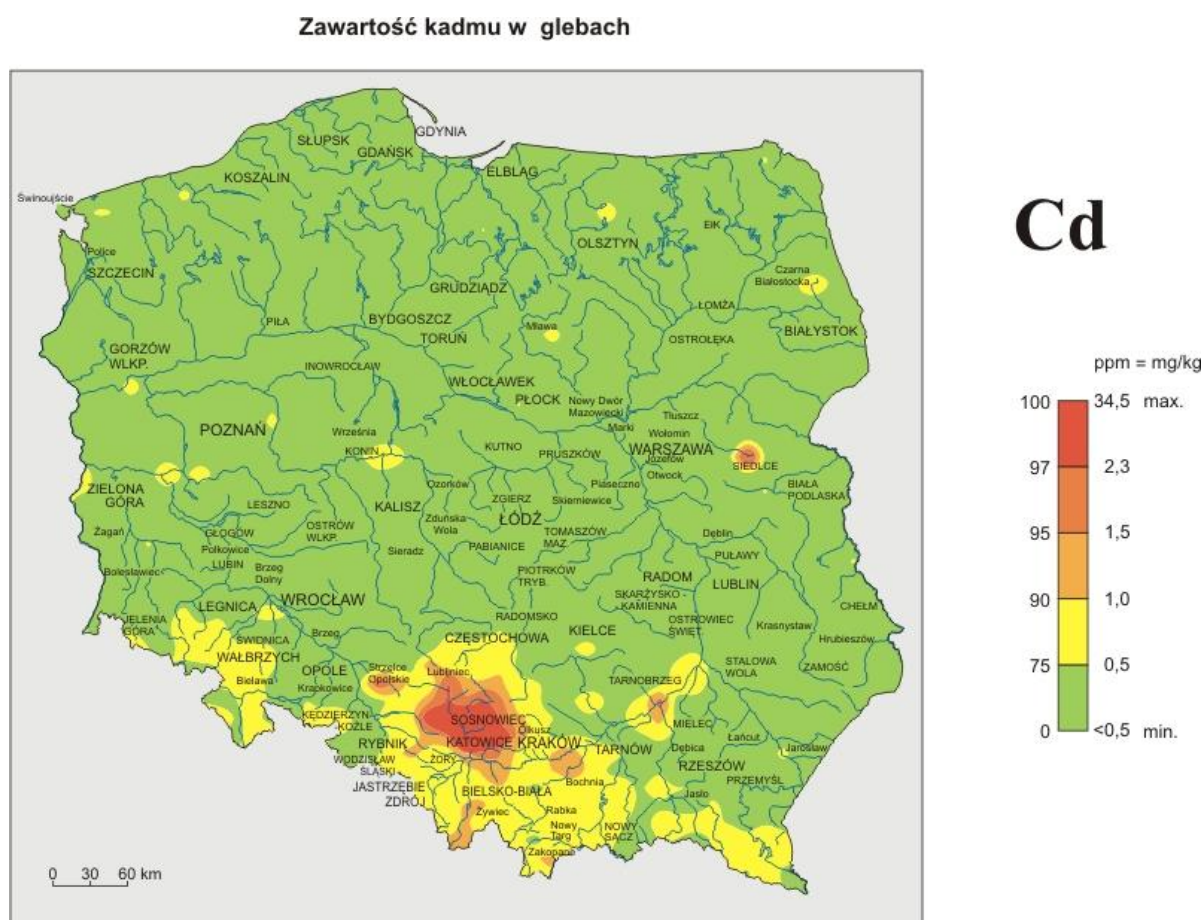
Zawartość metali ciężkich i innych związków toksycznych w glebach miejskich jest od dwu do kilkunastu razy większa niż na przyległych terenach niezabudowanych. Spośród największych miast Polski (> 100 tys. mieszkańców) najbardziej zanieczyszczone gleby są we Wrocławiu. Skażenie powodują tam miedź, rtęć, ołów i cynk. W Krakowie gleby zanieczyszczone są cynkiem, ołowiem i miedzią. W Łodzi skażenie powodują miedź, rtęć i cynk. Warszawa i Poznań należą do miast o glebach wzbogaconych w miedź, ołów i cynk [5].

1.3. Charakterystyka kadmu, niklu i ołowiu

Kadm (Cd) – łac. cadmium. Według aktualnych badań jest pierwiastkiem całkowicie zbędnym dla zwierząt i ludzi. Zaliczany jest do pierwiastków wysoce toksycznych – nawet w bardzo małych stężeniach w organizmie wykazuje działanie kancerogenne, mutagenne, genotoksyczne. Dostaje się do organizmu człowieka poprzez układ oddechowy (bardzo dobrze się przez niego wchłania, nawet do 40%) lub pokarmowy. Odkłada się głównie w wątrobie i nerkach. Działanie toksyczne kadmu zależne jest od jego stężenia w powietrzu i od czasu narażenia na jego działanie. Zatrucie śmiertelne u ludzi przy stężeniu kadmu

wynoszącym $10 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ powietrza następuje po upływie 5 godzin. Dawki kadmu powodujące ostre jak i przewlekłe zatrucia wpływają niekorzystnie na układ odpornościowy organizmu. W 1993 roku kadm i jego związki zostały uznane przez Międzynarodową Agencję do Walki z Rakiem (IARC) za czynniki rakotwórcze u ludzi.

U roślin kadm kumulując się głównie w korzeniach powoduje zaburzenia fotosyntezy. W niektórych roślinach, jak np. u tytoniu, kadm kumulowany jest również w liściach [6]. Jego nadmiar jest dla roślin silnie toksyczny, hamuje ich wzrost, ogranicza transpirację i fotosyntezę, zmniejsza produkcję fitochelatyny, powoduje chlorozy i nekrozy liści oraz zmniejsza zdolność nasion roślin do kiełkowania [7].



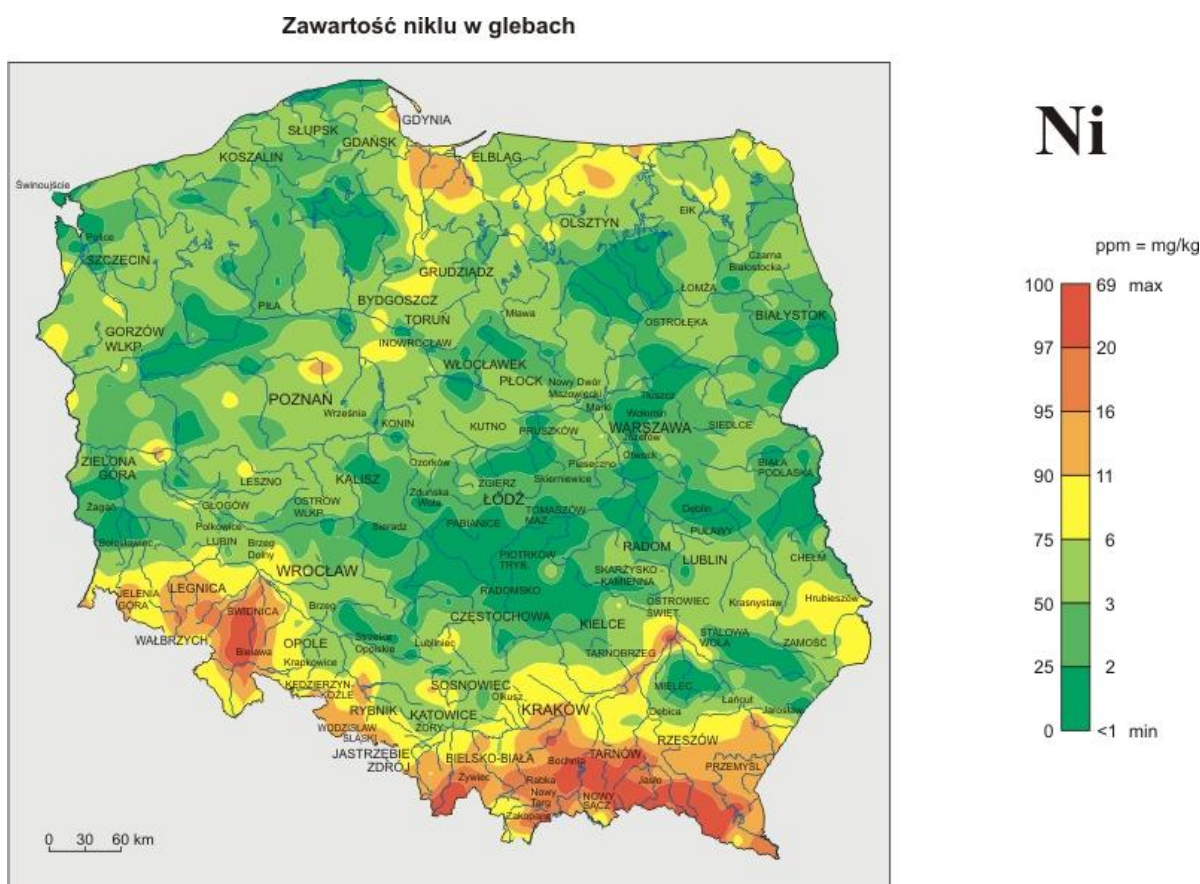
Rysunek 1. Zawartość kadmu w glebach Polski

Źródło: [5]

Nikiel (Ni) – łac. niccolum. Tak jak kadm dostaje się do ludzkiego organizmu poprzez układ oddechowy i pokarmowy. Należy jednak do mikroelementów, czyli pierwiastków, które spełniają w organizmie ważne funkcje (np. aktywator niektórych enzymów oraz wpływa na aktywność hormonalną). Niedobory niklu u ludzi powodują m.in. zahamowanie wzrostu, obniżenie poziomu hemoglobiny we krwi, zniekształcenia kości. Nadmiar niklu natomiast

akumuluje się w węzłach limfatycznych i może powodować zaburzenia w strukturze DNA, zmiany w szpiku kostnym, a także może być przyczyną nowotworów.

U roślin, jeszcze nie tak dawno, nie było dowodów na to, że nikiel spełnia ważne funkcje metaboliczne. Obecnie udowodniono, iż w śladowych ilościach jest dla nich niezbędny, ale jego nadmiar jest toksyczny. Jak większość metali ciężkich, blokuje on roślinom dostęp do innych pierwiastków, potrzebnych do prawidłowego funkcjonowania i rozwoju. Nadmiar niklu u roślin może powodować chlorozę, zaburzenia procesu fotosyntezy, zamieranie nerwów głównych i zawiązków liściowych, zahamowanie wzrostu korzeni i w konsekwencji zahamowanie wzrostu całej rośliny [6].



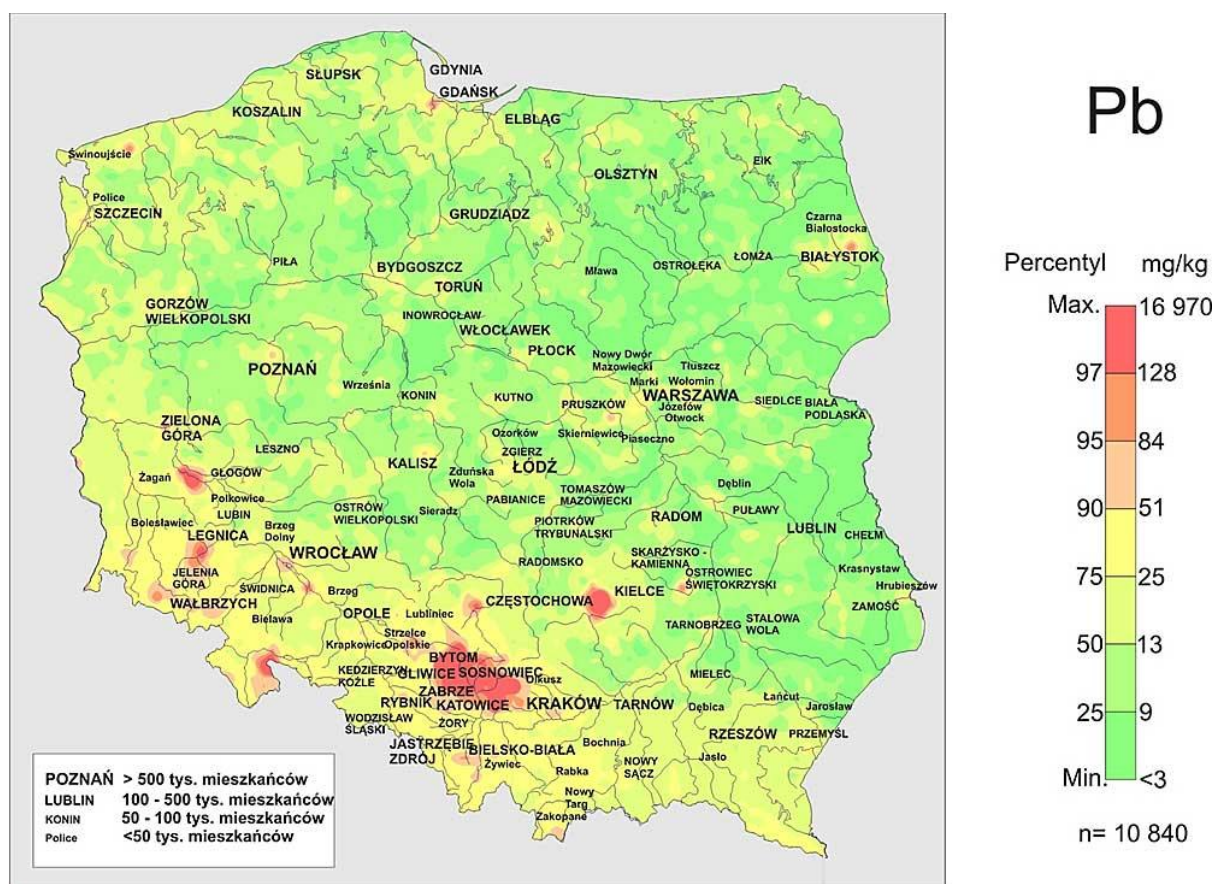
Rysunek 2. Zawartość niklu w glebach Polski

Źródło: [5]

Ołów (Pb) – łac. plumbum. Dostaje się do organizmu poprzez układ oddechowy oraz pokarmowy. Jest metalem wydalającym się z organizmu bardzo powoli, dlatego następuje jego kumulacja w tkance kostnej, narządach mięsnych oraz w ośrodkowym układzie nerwowym. Działanie toksyczne ołowiu polega m.in. na uszkodzaniu procesu syntezy hemoglobiny, negatywnym wpływie na funkcjonowanie szpiku kostnego i wątroby, łączeniu się z grupami enzymów i białek, co powoduje zmiany we krwi i naczyniach. Zatrucia

ołowiem mogą być ostre jak i przewlekłe (częściej spotykane). Następstwem przewlekłego zatrucia ołowiem może być uszkodzenie mózgu, które pozostawia trwałe zmiany a w ciężkich przypadkach występują objawy śpiączkowe, często kończące się śmiercią.

U roślin ołów zaburza metabolizm i zakłóca aktywność enzymatyczną. Lokując się w korzeniach ogranicza możliwość pobierania innych składników. Toksyczny wpływ tego metalu wynika z jego dużego powinowactwa z makromolekułami, szczególnie białkami. Wzrost zawartości ołowiu w glebie wpływa niekorzystnie na mikroorganizmy glebowe, hamując proces rozkładu materii organicznej [6].



Rysunek 3. Zawartość ołowiu w glebach Polski

Źródło: [23]

1.4. Fitoremediacja i fitoekstrakcja

Fitoremediacja jest obiecującą i szybko rozwijającą się, alternatywną techniką oczyszczania środowiska. Pierwsze udane próby zastosowania roślin do rolniczego zagospodarowania ścieków komunalnych wykonano w Niemczech na początku XIX w. Od dawna doceniana jest też rola roślin w oczyszczaniu powietrza w aglomeracjach miejskich. Największe zainteresowanie fitoremediacją i pierwsze jej wdrożenia przypadają na początek lat 80-tych, kiedy to dostrzeżono o wiele większe możliwości wykorzystania

roślin, nie tylko do oczyszczania ścieków, ale również do usuwania z gleby metali ciężkich i ksenobiotyków organicznych. Termin fitoremediacja (z języka greckiego *phyton* – roślina i łacińskiego *remediare* – naprawiać) zaproponował Ilia Baskin w 1991 roku [8].

Terminem fitoremediacja określamy proces usuwania lub detoksykacji zanieczyszczeń ze środowiska za pomocą roślin wyższych. Technologia ta opiera się na zdolnościach niektórych gatunków i odmian do tolerancji na wysokie stężenia związków toksycznych, pobierania, akumulacji i metabolizmu tych związków w dużych ilościach we własnych organach bądź do ich przekształcenia w związki nietoksyczne [9]. Rośliny wykorzystywane w procesach fitoremediacji powinny charakteryzować się dużą tolerancją na wysokie stężenia ksenobiotyków, wysokim stopniem ich akumulacji lub biodegradacji (nawet przy relatywnie niskim poziomie skażenia), zdolnością do akumulacji kilku zanieczyszczeń jednocześnie, szybkim wzrostem, dużą produkcją biomasy, odpornością na choroby, szkodniki i trudne warunki środowiskowe. Rośliny wybierane do fitoremediacji akumulują zanieczyszczenia wbudowując je we własne komórki bądź też pobierają i metabolizują toksyny jako naturalny efekt przystosowania się do trudnych warunków życia w skażonym środowisku. Unieruchamiają też ksenobiotyki i ograniczają ich migrację w głąb gleby poprzez substancje wydzielane przez korzenie [8].

Oddziaływanie roślin na substancje zanieczyszczające środowisko może przybierać różnorodne formy, wyodrębnia się więc kilka technik fitoremediacji. Zależy to od gatunku rośliny, właściwości zanieczyszczeń oraz otaczających warunków. Ze względu na sposób, w jaki rośliny wpływają na oczyszczanie skażonych ekosystemów, wyróżnia się: fitoekstrakcję, fitodegradację, ryzofiltrację, fitostabilizację i fitoewaporację. W praktyce jednak mechanizmy usuwania lub detoksykacji poszczególnych zanieczyszczeń są bardziej złożone i często wymagają połączenia kilku różnych metod [8].

Zalety fitoremediacji to przede wszystkim oczyszczanie środowiska ze szkodliwych substancji, możliwość zastosowania jej w miejscu wystąpienia skażenia (in situ), nawet na dużych obszarach, brak konieczności stosowania dodatkowych związków ekstrahujących, przez co powstaje bardzo mała ilość zanieczyszczeń wtórnych. Dodatkowo rośliny poprzez zwarty system korzeniowy chronią zdegradowane gleby przed erozją, a uwalniane do środowiska wydzieliny roślinne zwiększają liczebność i aktywność mikroorganizmów glebowych, co z kolei zwiększa żyzność gleby i poprawia jej strukturę. Zasadniczą zaletą fitoremediacji jest wielokrotnie niższy koszt oczyszczenia skażonych miejsc w porównaniu z technikami tradycyjnymi, a także fakt, że techniki z użyciem roślin nie oddziałują

destrukcyjnie na środowisko, a dodatkowo jeszcze podnoszą jego walory estetyczne. Dlatego też fitoremediacja cieszy się bardzo dużym zainteresowaniem i akceptacją społeczną.

Mimo wielu zalet technika fitoremediacji napotyka szereg ograniczeń. Jednym z ważniejszych jest stosunkowo długi czas oczyszczania, który w przypadku metali ciężkich może wynosić nawet 30 lat. Na szybkość usuwania zanieczyszczeń mają wpływ: długość sezonu wegetacyjnego, rodzaj gleby, pH, ilość składników odżywczych, wody, odporność roślin na patogeny. Niewątpliwą wadą fitoremediacji jest także fakt, iż rośliny mogą oczyszczać podłoże tylko do głębokości swojego systemu korzeniowego (większość roślin zielnych 30-120 cm, rośliny drzewiaste 5-10 m). Zanieczyszczenia znajdujące się poniżej zasięgu korzeni są niedostępne dla roślin i nie ulegają fitoremediacji. Trudny do określenia jest również kierunek degradacji pobranej przez roślinę substancji. Na skutek przemian w roślinie mogą powstawać niekorzystne metabolity o znacznie większej toksyczności aniżeli pobrana pierwotnie substancja macierzysta. Szkodliwe związki zgromadzone w tkankach roślinnych mogą przedostawać się do dalszych ogniw łańcucha pokarmowego – zjadanie przez zwierzęta. Dużą przeszkodą w wykorzystaniu roślin do fitoremediacji może być także ich zbyt niska odporność na wysokie stężenia toksyn oraz problem z utylizacją powstałej biomasy, wzbogaconej w metale ciężkie (około 1% biomasy).

Techniki fitoremediacji są obecnie intensywnie badane i rozwijane. Prowadzonych jest wiele doświadczeń w celu selekcji roślin o wybitnych właściwościach remediacyjnych, jak również próbuje się metod inżynierii genetycznej, umożliwiającej nadanie roślinom nowych, korzystnych cech, pozwalających na pokonanie niektórych ograniczeń [8].



Rysunek 4. Techniki fitoremediacji

Źródło: www.ekologia.info.pl/index.php?option=com_content&task=view&id=234&Itemid=171

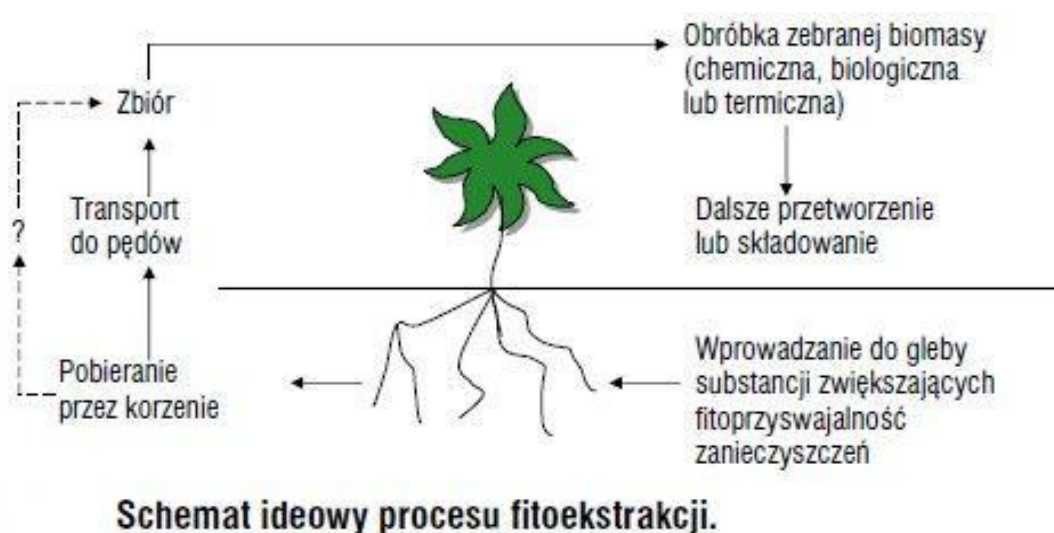
Fitoekstrakcja jest najczęściej stosowaną techniką fitoremediacji służącą do oczyszczania gleb skażonych substancjami nieorganicznymi, przede wszystkim metalami ciężkimi i związkami radioaktywnymi. Wykorzystuje się tutaj rośliny zdolne do pobierania dużej ilości ksenobiotyków z gleby, które następnie transportowane są do poszczególnych tkanek roślinnych, gdzie ulegają koncentracji i akumulacji (najlepiej w organach nadziemnych). Tolerancja tych roślin na wysokie stężenia toksycznych zanieczyszczeń i możliwość ich akumulacji uzależniona jest od specyficznych mechanizmów, pozwalających na ich unieczynnienie. Pobrane przez roślinę trucizny mogą gromadzić się w wakuolach bądź też wchodzić w reakcje ze związkami występującymi w cytoplazmie. Największe znaczenie mają reakcje chelatowania metali przez kwasy organiczne (jabłczany, cytryniany) lub syntetyzowane enzymatycznie fitochelatyny.

Znaczny wzrost liczby pobieranych jonów metali ciężkich uzyskać można poprzez dodanie do podłoża syntetycznych, organicznych związków chelatujących. Znalazły one zastosowanie w tzw. fitoekstrakcji indukowanej (inaczej wspomaganiej), która polega na zastosowaniu związków chelatujących w określonej fazie wzrostu roślin. Obok fitoekstrakcji indukowanej wyróżnia się także fitoekstrakcję ciągłą. Jej idea jest zastosowanie roślin hiperakumulatorowych, chociaż coraz częściej wykorzystuje się też rośliny nie posiadające tej zdolności. Hiperakumulatory posiadają naturalne zdolności do akumulowania wysokich stężeń metali w pędach. Charakteryzują się hiperodpornością na

wysokie stężenia jonów metali w podłożu a wykształcone w toku ewolucji mechanizmy tolerancji umożliwiają im gromadzenie w pędach bardzo wysokich stężeń metali ciężkich (przekraczających dla Cd > 100 mg, Ni, Cu >1000 mg, Pb > 800 mg, Mn, Zn > 10000 mg w kg suchej masy) [9, 10].

Po zakończeniu okresu wegetacji rośliny zbiera się z oczyszczonej powierzchni za pomocą typowych maszyn rolniczych i poddaje się procesom termicznemu, fizycznemu, chemicznemu lub mikrobiologicznemu w celu skoncentrowania ksenobiotyku. Ze względów praktycznych i ekonomicznych (koszty związane ze zbiorem), rośliny stosowane w tej metodzie, oprócz zdolności do akumulacji dużej ilości zanieczyszczeń, szybkiego wzrostu i dużej produkcji biomasy, tolerancji na suszę, deficyt związków odżywczych, wysokie temperatury i ich wahania, różnorodny odczyn oraz warunki panujące na skażonych glebach, powinny odznaczać się akumulacją toksyn w częściach nadziemnych – łodygach i liściach [8]. Problemem mogą być jednak metody utylizacji lub wykorzystania biomasy zawierającej metale ciężkie, gdyż nie są one jeszcze wystarczająco rozwinięte. Aby przekonwertować szkodliwe zanieczyszczenia do nieszkodliwych związków, należy wiedzieć m.in. jakie produkty pośrednie powstają, jaka jest ich toksyczność wobec organizmów żywych i jak te związki będą dalej metabolizowane przez mikroorganizmy glebowe. Mogą one bowiem zostać powtórnie uwolnione podczas opadania liści, rozkładu drewna, itp. Objętość i/lub wagę biomasy można zmniejszyć przez spalanie w niskiej temperaturze (spopielenie), kompostowanie, fermentację beztlenową oraz ługowanie. Procesy te zmniejszają ilość niebezpiecznych odpadów i są pewnego rodzaju recyklingiem. Po stabilizacji można rozważyć składowanie na wysypisku (najlepiej odpadów niebezpiecznych, gdyż po spaleniu roślin pozostają popioły z dużą ilością metali ciężkich – do 20%) [11, 12]. Toksyny gromadzone w pędach roślin używanych w fitoekstrakcji mogą też być wykorzystywane jako biorudy w celu odzyskania zaabsorbowanych z gleby metali (ang. phytomining) [13].

W technikach fitoekstrakcji wskazane jest także inokulowanie gleb tolerancyjnymi szczepami grzybów mikoryzowych i bakterii symbiotycznych. Poprzez symbiozę zwiększają one biomasę roślin i mobilizację mikro- i makroelementów, zwiększają również dostępność jonów metali balastowych w ryzosferze. Często podejmuje się także próby selekcji i modyfikacji genetycznej roślin w celu zwiększenia efektywności fitoekstrakcji (np. przez zwiększenie tempa wzrostu i produkcji biomasy oraz zwiększenie tolerancji i pobierania więcej niż jednego metalu) [13].



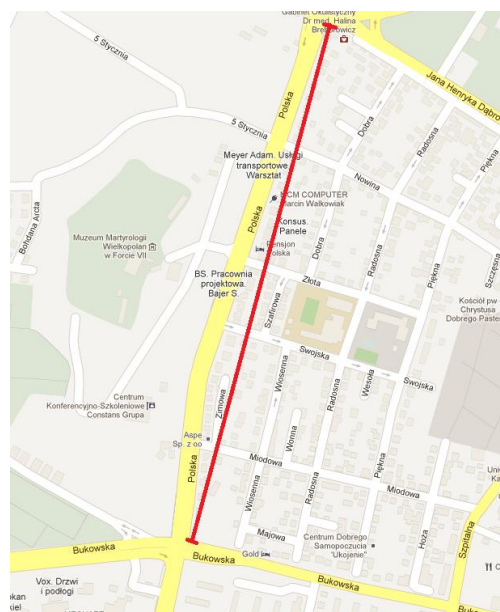
Rysunek 5. Fitoekstrakcja

Źródło: www.ekologia-info.pl/index.php?option=com_content&task=view&id=234&Itemid=171

2. Teren i metodyka badań

Badania przeprowadzono w trzeciej dekadzie września 2012 r. w wybranym ciągu komunikacyjnym – ulica Polska, na terenie miasta Poznania. Ulica ta charakteryzuje się bardzo dużym natężeniem ruchu kołowego, ma cztery pasy ruchu, po dwa w jedną stronę, oddzielone pasem zieleni.

Próby gleb i części wskaźnikowych pobrano z 12 roślin drzewiastych, rosnących na poboczu drogi jak i w środkowym pasie zieleni. Zmierzono ich odległość od ulicy (w metrach) oraz oznaczono gatunki za Senetą i Dolatowskim (2008) [14].



Rysunek 6. Ulica Polska w Poznaniu – teren badań

Źródło: Fot. L. Dawidowicz, maps.google.pl

Analizowane gatunki roślin drzewiastych to:

- forsycja pośrednia *Forsythia ×intermedia* (Zabel.) – 2 próby. Najważniejsza forsycja dla polskich terenów zieleni. Rozłożysty krzew, do 3 m wysokości. Obficie kwitnie na żółto, tworzy z czasem szerokie kępy, nawet do 5 m średnicy, z gałęziami sięgającymi ziemi i zakorzeniającymi się. Niezupełnie odporna na mrozy i późne przymrozki. Po ścięciu bujnie odrasta. [14].



Rysunek 7. Forsycja pośrednia na ul. Polskiej w Poznaniu

Źródło: Fot. L. Dawidowicz

- pęcherznica kalinolistna *Physocarpus opulifolius* (L.) – 1 próba. Duży i rozłożysty krzew (2-3 m wysokości i 5 m średnicy) z gałęziami przewijającymi do ziemi. Ma białe lub białoróżowe kwiaty zebrane w wypukłe baldachgrona. Zaletą są również szeleszczące owocostany, złożone z kilku drobnych, rozdętych mieszków. Gatunek dostatecznie odporny na mróz. Sadzony w grupach, na żywopłoty – zwłaszcza nie formowane [14].



Rysunek 8. Pęcherznica kalinolistna na ul. Polskiej w Poznaniu

Źródło: Fot. L. Dawidowicz

- ognik szkarłatny *Pyracantha coccinea* ‘Orange Glow’ (M. Roem) – 1 próba. Krzew, 2-3 m wysokości. Posiada pędy z cierniami, białe kwiaty w gęstych podbaldachach oraz liczne, pomarańczowoczerwone owoce. Stosowany na nie formowane żywopłoty. Odmiana ta jest odporna na parcha jabłoni. W surowe zimy przemarza [14].



Rysunek 9. Ognik szkarłatny na ul. Polskiej w Poznaniu

Źródło: Fot. L. Dawidowicz

- tawuła van Houtte’a *Spiraea ×vanhouttei* (Briot) Zabel – 2 próby. Rozłożysty krzew, gęsty i szeroki, ze zwisającymi gałęziami. 1,5-2 m wysokości. Ma liczne, białe kwiaty w płaskich baldachgronach, przez co jest rośliną niezwykle dekoracyjną. Bardzo często sadzona w terenach zieleni tawuła, odporna na mrozy i suszę. Dobra na żywopłoty formowane i nie formowane [14].



Rysunek 10. Tawuła van Houtte’a na ul. Polskiej w Poznaniu

Źródło: Fot. L. Dawidowicz

- dereń biały *Cornus alba* (L.) – 1 próba. Krzew o dekoracyjnych, barwnych (czerwonych i błyszczących) pędach w zimie. Wysokość do 2 m. Rozrasta się szeroko dzięki pokładającym się i zakorzeniającym gałęziom, tworząc gęste i szerokie kępy. Kwiaty ma żółtawe, w niewielkich, płaskich baldachogronach. Jest całkowicie odporny na mróz [14].



Rysunek 11. Dereń biały na ul. Polskiej w Poznaniu

Źródło: Fot. L. Dawidowicz

- klon zwyczajny *Acer platanoides* (L.) – 1 próba. Najpospolitszy z gatunków krajowych. Drzewo do 30 m wysokości. Posiada dekoracyjne owoce w kształcie szeroko rozwartych skrzydełek. Kwitnie najwcześniej z krajowych klonów, prawie jednocześnie z rozwojem liści i przebarwia się dekoracyjnie na jesień. Wrażliwy na zasolenie [14].



Rysunek 12. Klon zwyczajny na ul. Polskiej w Poznaniu

Źródło: edutuba.nq.pl/strona.php?p=16&cbd_dokument_id=615

- jesion wyniosły *Fraxinus excelsior* (L.) – 1 próba. Drzewo 30-40 m wysokości, z szeroką, dość luźną i wysoko osadzoną koroną. Rośnie w całym kraju. Ma czarne pąki i owoce w formie spłaszczonych orzeszków, często pozostających na gałęziach do wiosny. Jest odporny na silny wiatr, i zanieczyszczenia powietrza [14].



Rysunek 13. Jesion wyniosły na ul. Polskiej w Poznaniu

Źródło: Fot. L. Dawidowicz

- irga Dammera *Cotoneaster dammeri* (C. K. Schneid.) – 1 próba. Zimozielony krzew. Ma płózące i zakorzeniające się pędy, kuliste, jaskrawoczerwone owoce oraz błyszczące, skórzaste liście. Dostatecznie odporny na mróz. Tworzy ekspansywne kobierce [14].



Rysunek 14. Irga Dammera na ul. Polskiej w Poznaniu

Źródło: Fot. L. Dawidowicz

- tawuła norweska *Spiraea ×cinerea* ‘Grefsheim’ – 1 próba. Gęsty krzew do 1,5 m wysokości. Posiada liczne, białe kwiaty zebrane w baldachgronach. W czasie kwitnienia krzew całkiem biały i niezwykle dekoracyjny dzięki łukowatym gałęziom, przypominającym girlandy. Bardzo odporny na mróz i suszę, dobry na żywopłoty formowane i nie formowane. Bardzo popularny w nasadzeniach miejskich [14].



Rysunek 15. Tawuła norweska na ul. Polskiej w Poznaniu

Źródło: Fot. L. Dawidowicz

- robinia akacjowa *Robinia pseudoacacia* (L.) – 1 próba. Drzewo do 25 m wysokości. Posiada białe, silnie pachnące kwiaty w zwisających gronach i często powtarza kwitnienie. Jest cennym gatunkiem miododajnym. Dobrze znosi suszę. Posiada wybitnie pionierski charakter. Gatunek ekspansywny, wytwarza liczne odrosty z korzeni przez co jest glebochronny, ale trudny do wytępienia i długowieczny [14].



Rysunek 16. Robinia akacjowa na ul. Polskiej w Poznaniu

Źródło: Fot. L. Dawidowicz

Doświadczenie zostało przeprowadzone w Katedrze Żywnienia Roślin, na Wydziale Ogrodnictwa i Architektury Krajobrazu Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, w Stacji Doświadczalnej Marcelin przy ulicy Zgorzeleckiej 1.

Materiał roślinny został zebrany ręcznie z każdego gatunku (z zewnętrznych i wewnętrznych części korony, około 150-200 liści z kilku zdrowych, typowych okazów), wysuszony w temp. 50-60°C, zmielony za pomocą młynka elektrycznego a następnie zmineralizowany na sucho w temperaturze 450°C, w piecu do spalania Linn Elektro Therm. Mineralizację przeprowadzono w trzech etapach:

- etap I – wstępne zwęglanie w temperaturze 150°C przez 1 godzinę
- etap II – spalanie w temperaturze 300°C przez 2 godziny
- etap III – spalanie w temperaturze 450°C przez 4 godziny.

Uzyskany popiół rozpuszczono w 10-procentowym HCl (cz. d. a.). Po mineralizacji zawartość metali ciężki przeniesiono do identycznej objętości (50 cm³) i oznaczono metodą spektroskopii absorpcji atomowej AAS (FAAS), aparatem AAS 3 Zeiss. Od uzyskanych wyników zawartości metali ciężkich odjęto zawartości oznaczone w ślepych próbach.

Badane metale ciężkie oznaczono również w próbach gleby, które pobrano z miejsca wzrostu poszczególnych gatunków roślin łaską Egnera, po trzy wkłucia spod każdej rośliny, z głębokości 0-20 cm. Próby glebowe wysuszono w temperaturze pokojowej, następnie odważono po 50 g każdej próbki i ekstrahowano wyciągiem Lindsaya. Zawartość metali oznaczono płomieniowo techniką AAS (FAAS). Wyciąg Lindseya zawierał w 10 dm³: 50 g EDTA (kwas wersenowy), 90 ml 25% roztworu NH₄OH, 40 g kwasu cytrynowego, 20 g Ca(CH₃COO)₂·2H₂O.

Wyniki zawartości poszczególnych metali ciężkich poddano analizie statystycznej. Zastosowano analizę wariancji, jednoczynnikową, osobno dla każdego z badanych metali ciężkich. Analizy statystyczne wykonano w programie STAT – różnice między średnimi określono przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

3. Wyniki badań i dyskusja

Wyniki zawartości metali ciężkich w pobranych próbach gleby oraz w liściach badanych roślin przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Zawartość kadmu niklu i ołowiu w glebie ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), oraz w liściach wybranych gatunków roślin drzewiastych ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s. m.)

Nr	Gatunek	Odległość od drogi (m)	Zawartość metali ciężkich					
			Cd		Ni		Pb	
			Gleba	Roślina	Gleba	Roślina	Gleba	Roślina
1	Forsycja pośrednia <i>Forsythia ×intermedia</i> (Zabel.)	1,60	0,09 a	0,45 de	0,49 ab	2,95 b	12,10 d	2,30 d
2	Forsycja pośrednia <i>Forsythia ×intermedia</i> (Zabel.)	1,60	0,10 ab	0,26 b	0,44 a	3,25 d	9,12 ab	2,05 c
3	Pęcherznica kalinolistna <i>Physocarpus opulifolius</i> (L.)	1,40	0,13 b	0,81 h	0,58 de	3,20 cd	8,70 a	2,06 c
4	Ognik szkarłatny <i>Pyracantha coccinea</i> ‘Orange Glow’ (M. Roem)	1,60	0,10 ab	0,26 b	0,51 bc	3,60 e	9,57 abc	3,02 f
5	Tawuła van Houtte’a <i>Spiraea ×vanhouttei</i> (Briot) Zabel	2,05	0,11 ab	0,37 de	0,51 bc	2,65 a	10,00 abc	1,02 a
6	Tawuła van Houtte’a <i>Spiraea ×vanhouttei</i> (Briot) Zabel	2,10	0,11 ab	0,68 g	0,51 bc	3,05 bc	11,06 cd	1,68 b
7	Dereń biały <i>Cornus alba</i> (L.)	3,10	0,09 a	0,59 f	0,51 bc	3,60 e	10,19 abc	3,48 h
8	Klon zwyczajny <i>Acer platanoides</i> (L.)	2,40	0,13 b	0,51 e	0,50 bc	3,25 d	9,16 ab	3,27 g
9	Jesion wyniosły <i>Fraxinus excelsior</i> (L.)	2,05	0,12 ab	0,33 bc	0,61 e	4,05 f	9,38 ab	2,97 f
10	Irga Dammera <i>Cotoneaster dammeri</i> (C. K. Schneid.)	2,30	0,10 ab	0,71 g	0,54 bcd	3,15 cd	10,74 bcd	2,37 d
11	Tawuła norweska <i>Spiraea ×cinerea</i> ‘Grefsheim’	2,75	0,11 ab	0,70 g	0,51 bc	3,05 bc	10,00 abc	3,64 h

12	Robinia akacyjowa <i>Robinia pseudoacacia</i> (L.)	1,70	0,09 a	0,14 a	0,55 cd	3,75 e	11,10 cd	2,71 e
----	--	------	--------	--------	------------	--------	-------------	--------

Źródło: opracowanie własne

Kadm. W analizowanej glebie oznaczono od 0,09 do 0,13 mg Cd · dm⁻³. Stwierdzono zróżnicowane zawartości metali ciężkich w liściach analizowanych roślin. Największą istotnie zawartości kadmu (0,81 mg · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Physocarpus opulifolius* (L.). Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości kadmu w liściach *Cotoneaster dammeri* (C. K. Schneid.) (0,71 mg · kg⁻¹ s. m.), *Spiraea ×cinerea* ‘Grefsheim’ (0,70 mg · kg⁻¹ s. m.), oraz *Spiraea ×vanhouttei* (Briot) Zabel (0,68 mg · kg⁻¹ s. m.). Najmniejszą zawartość kadmu (0,14 mg · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Robinia pseudoacacia* (L.).

Nikiel. W analizowanej glebie oznaczono od 0,44 do 0,61 mg Ni · dm⁻³. W liściach *Fraxinus excelsior* (L.) stwierdzono największą istotnie zawartość niklu (4,05 mg · kg⁻¹ s. m.). Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości niklu w liściach *Robinia pseudoacacia* (L.) (3,75 mg · kg⁻¹ s. m.), *Cornus alba* (L.) (3,60 mg · kg⁻¹ s. m.) oraz *Pyracantha coccinea* ‘Orange Glow’ (M.Roem) (3,60 mg · kg⁻¹ s. m.). Najmniejszą zawartość niklu (2,65 mg · kg⁻¹ s. m.) stwierdzono w liściach *Spiraea ×vanhouttei* (Briot) Zabel.

Ołów. W glebie roślin rosnący przy ul. Polskiej oznaczono od 8,70 do 12, 10 mg Pb · dm⁻³. Największą istotnie zawartość ołowiu oznaczono w liściach *Spiraea ×cinerea* ‘Grefsheim’ (3,64 mg · kg⁻¹ s. m.), oraz *Cornus alba* (L.) (3,48 mg · kg⁻¹ s. m.). Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości ołowiu pomiędzy *Forsythia ×intermedia* (Zabel.) i *Cotoneaster dammeri* (C. K. Schneid.), oraz *Forsythia ×intermedia* (Zabel.) i *Physocarpus opulifolius* (L.). Najmniejszą istotnie zawartość (1,02 mg Pb · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Spiraea ×vanhouttei* (Briot) Zabel.

Badania własne potwierdzają tezę, iż powszechnym źródłem skażenia środowiska są środki transportu i komunikacji a silniki spalinowe wydalają wiele szkodliwych substancji, m.in. metali ciężkich, które następnie kumulowane są przez rośliny rosnące w pobliżu ruchliwych tras, co również znalazło potwierdzenie w badaniach wielu autorów [1, 2, 3, 4, 15, 16, 17, 18].

Stwierdzono, że wszystkie rośliny drzewiaste rosnące wzdłuż ulicy Polskiej, na której zaobserwowano bardzo duże natężenie ruchu samochodowego, zakumulowały w liściach kadm, nikiel i ołów. Również gleba, w której rosną te rośliny, zawiera wyżej wymienione metale ciężkie. Na podstawie analizy uzyskanych wyników badań, stężenia metali w glebie

można uszeregować w następującej kolejności: $Pb > Ni > Cd$. Podobne wyniki uzyskali Baran i in. (2007) [15] oraz Pasieczna (2011) [5].

W liściach analizowanych roślin stwierdzono zróżnicowane zawartości metali ciężkich. Największą istotnie zawartość kadmu oznaczono w liściach *Physocarpus opulifolius* (L.). Może to wynikać z faktu, iż krzew ten rośnie najbliżej drogi (1,4 m). Również dość wysoką zawartością charakteryzowały się *Cotoneaster dammeri* (C. K. Schneid.), *Spiraea ×cinerea* ‘Grefsheim’, *Spiraea ×vanhouttei* (Briot) Zabel., oraz *Cornus alba* (L.). Krzewy te rosną w pasie zieleni pomiędzy pasami ruchu, co zapewne jest przyczyną tak dużej kumulacji. Najmniejszą zawartość kadmu oznaczono w liściach *Robinia pseudoacacia* (L.) jak również *Fraxinus excelsior* (L.). Na podstawie badań własnych stwierdzono, że krzewy akumulują większe ilości kadmu niż drzewa.

Największe zawartości niklu stwierdzono w liściach *Fraxinus excelsior* (L.). Również *Robinia pseudoacacia* (L.), *Cornus alba* (L.) i *Pyracantha coccinea* ‘Orange Glow’ (M. Roem) charakteryzowały się dużą zawartością niklu. Oprócz *Pyracantha coccinea* wszystkie te gatunki rosną w pasie zieleni pomiędzy pasami ruchu i stąd wnioskować można, że są w największym stopniu narażone na kontakt z metalami ciężkimi. Najmniejszą zawartość niklu oznaczono w liściach *Spiraea ×vanhouttei* (Briot) Zabel. W tym przypadku to drzewa okazały się lepszymi „akumulatorami”.

Największą istotnie zawartość ołowiu oznaczono w liściach *Spiraea ×cinerea* ‘Grefsheim’, *Cornus alba* (L.) oraz *Acer platanoides* (L.). Te gatunki również rosną w pasie zieleni pomiędzy pasami ruchu i przez to znajdują się najbliżej pojazdów i ich spalin. Niewiele mniejsze ilości ołowiu skumulowały *Pyracantha coccinea* ‘Orange Glow’ (M. Roem), *Robinia pseudoacacia* (L.) jak również *Fraxinus excelsior* (L.). Oprócz pierwszego gatunku rosną one w pasie zieleni pomiędzy pasami ruchu. Najmniejszą istotnie zawartość ołowiu oznaczono w liściach *Spiraea ×vanhouttei* (Briot) Zabel. W przypadku ołowiu drzewa także okazały się dobrymi „akumulatorami”.

Do nasadzeń w terenach miejskich powinno się wybierać rośliny akumulujące największe ilości metali ciężkich. Z badań własnych wynika, iż istotną rolę w usuwaniu zanieczyszczeń z takich terenów mogą odegrać: *Physocarpus opulifolius* (L.), *Fraxinus excelsior* (L.), *Spiraea ×cinerea* ‘Grefsheim’ oraz *Cornus alba* (L.).

Podobnie jak Szczygłowska i in. (2011) [7] oraz Grabowska (2012) [6] wykazano, że metale ciężkie wykazują szkodliwe działanie na wszystkie organizmy żywe – ludzi, zwierzęta i rośliny. Analizowane gatunki roślin drzewiastych posiadały zewnętrzne objawy

toksyczności pierwiastków metalicznych w postaci chlorozy, przebarwień i licznych nekroz na liściach a ich wzrost był często spowolniony.

Badania własne potwierdziły badania innych autorów, którzy wykazali, że fitoremediacja metali ciężkich w terenach miejskich jest bardzo wskazanym zabiegiem [8, 10, 11, 12, 13, 19, 20, 21]. Badania własne potwierdziły również tezę, iż rośliny drzewiaste są dobrymi kandydatami do fitoremediacji (a konkretnie fitoekstrakcji) zanieczyszczonych terenów. Zatrzymują one w swoich organach metale ciężkie, natomiast na powierzchni liści gromadzą podstawowe zanieczyszczenia powietrza. Drzewa i krzewy są często sadzone w miastach ze względu na swoje liczne zalety, m. in. niewielkie wymagania środowiskowe, ciekawy wygląd, tłumienie hałasu. Jednakże roślin tych nie usuwa się z miejsca, w którym rosną, i nie utylizuje po zakończeniu sezonu wegetacyjnego, co powinno być wykonane przy tradycyjnym zastosowaniu metod fitoekstrakcji. Rośliny drzewiaste sadzone są przy ulicach na wiele lat, ze względów ekonomicznych i estetycznych. W przypadku ulicy Polskiej zalecane jest więc usuwanie opadłych liści i utylizowanie ich, aby nie dopuścić do powtórnego uwolnienia zakumulowanych w nich metali ciężkich [9, 22].

Przeprowadzone badania własne można kontynuować, powiększając liczbę analizowanych metali ciężkich, poszerzając zakres badań czy też obejmując badaniami większy teren, wzdłuż innych, ruchliwych tras w Poznaniu.

4. Wnioski

Po przeprowadzonym doświadczeniu, można sformułować następujące wnioski:

1. W glebie ciągu komunikacyjnego ulicy Polskiej oznaczono:
 - od 0,09 do 0,13 mg Cd · dm⁻³,
 - od 0,44 do 0,61 mg Ni · dm⁻³,
 - od 8,70 do 12, 10 mg Pb · dm⁻³.
2. Największą istotnie zawartość:
 - kadmu (0,81 mg · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Physocarpus opulifolius* (L.),
 - niklu (4,05 mg · kg⁻¹ s. m.) w liściach *Fraxinus excelsior* (L.),
 - ołowiu w liściach *Spiraea ×cinerea* ‘Grefsheim’ (3,64 mg · kg⁻¹ s. m.) oraz *Cornus alba* (L.) (3,48 mg · kg⁻¹ s. m.).
3. Najmniejszą zawartość:
 - kadmu (0,14 mg · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Robinia pseudoacacia* (L.),
 - niklu (2,65 mg · kg⁻¹ s. m.) w liściach *Spiraea ×vanhouttei* (Briot) Zabel.,
 - ołowiu (1,02 mg Pb · kg⁻¹ s. m.) również w liściach *Spiraea ×vanhouttei* (Briot) Zabel.

4. Do nasadzeń w terenach miejskich, zwłaszcza przy ruchliwych trasach komunikacyjnych, powinno się wybierać rośliny drzewiaste, akumulujące największe ilości metali ciężkich. Z przeprowadzonych badań wynika, iż mogą to być: *Physocarpus opulifolius* (L.), *Fraxinus excelsior* (L.), *Spiraea ×cinerea* ‘Grefsheim’ oraz *Cornus alba* (L.).

Literatura

1. Greinert A.: *Ochrona i rekultywacja terenów zurbanizowanych*. Wydawnictwo Politechniki Zielonogórskiej, Zielona Góra, 70-77, ISBN 83-85911-12-X, 2000.
2. Bielicka-Giełdoń A.: *Problematyka zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi*. W: www.innowrota.pl [on line]. Ostatnia aktualizacja: 10.01.2012. [Pozyskano: 2012-12-27; 11:00]. Dostępny w: [http://www.innowrota.pl/sites/default/files/images/A. Bielicka-Gie%C5%82do%C5%84_2.pdf](http://www.innowrota.pl/sites/default/files/images/A._Bielicka-Gie%C5%82do%C5%84_2.pdf), 2010.
3. Niedbała M., Smolińska B., Król K.: *Zanieczyszczenia gleb miejskich miasta Łodzi wybranymi pierwiastkami śladowymi*. Zesz. Nauk. Politechniki Łódzkiej, 1081, 29-38, 2010.
4. Dmochowski D., Prędecka A., Mazurek M., Pawlak A.: *Ocena zagrożeń związanych z emisją metali ciężkich w aspekcie bezpieczeństwa ekologicznego na przykładzie ogródków działkowych w aglomeracji miejskiej*. Polski Przegląd Medycyny i Psychologii Lotniczej, 3 (17), 257-265, 2011.
5. Pasieczna A.: *Naturalne i antropogeniczne czynniki zanieczyszczenia środowiska*. W: www.pgi.gov.pl [on line]. Ostatnia aktualizacja: 10.01.2012. [Pozyskano: 2012-12-23; 16:30]. Dostępny w: <http://www.pgi.gov.pl/pl/analitka-chemiczna-uslugi/3678-naturalne-i-antropogeniczne-czynniki-zanieczyszczenia-rodowiska-.html>, 2011.
6. Grabowska B.: *Metale ciężkie*. W: www.agh.edu.pl [on line]. Ostatnia aktualizacja: 23.03.2012. [Pozyskano: 2012-12-25; 20:15]. Dostępny w: http://home.agh.edu.pl/~graboska/doc/Metale_ciezkieOS.pdf, 2012.
7. Szczygłowska M., Konieczka P., Namieśnik J., Bączek-Kwinta R., Antoniewicz J.: *Wykorzystanie kapusty białej (*Brassica oleracea* var. *capitata*) do fitoekstrakcji metali ciężkich (Zn, Cd, Cu, Pb) z gleby*. Nauka Przyroda Technologie, 5 (6), 1-9, 2011.
8. Marecik R., Króliczak P., Cyplik P.: *Fitoremediacja – alternatywa dla tradycyjnych metod oczyszczania środowiska*. Biotechnologia, 3 (74), 88-97, 2006.
9. Radziewicz J.: *Fitoremediacja jako alternatywna metoda oczyszczania środowiska*. W: www.rme.cbr.net.pl [on line]. Ostatnia aktualizacja: 05.01.2012. [Pozyskano: 2012-12-23; 22:00]. Dostępny w: http://rme.cbr.net.pl/index.php?option=com_content&

- view=article&id=132%3Afitoremediacja&catid=53%3Aekologia-
irowisko&Itemid=93, 2011.
10. Marek J.: *Fitoremediacja wobec gleb skażonych*. W: www.ekologia-info.pl [on line]. Ostatnia aktualizacja: 03.01.2012. [Pozyskano: 2012-12-26; 12:15]. Dostępny w: http://www.ekologia-info.pl/index.php?option=com_content&task=view&id=234&Itemid=171, 2008.
 11. Błaszczak M.: *Mikroorganizmy w ochronie środowiska*. Wyd. 1. PWN, Warszawa, 164, ISBN 9788301151492, 2007.
 12. Pszczółkowski W.: *Fitoremediacja*. W: www.bioenergiadlaregionu.eu [on line]. Ostatnia aktualizacja: 06.11.2011. [Pozyskano: 2012-12-23; 23:00]. Dostępny w: <http://www.bioenergiadlaregionu.eu/pl/doktoranci/artykuly-doktorantow/art54,fitoremediacja.html>, 2011.
 13. Siwek M.: *Biologiczne sposoby oczyszczania środowiska – fitoremediacja*. Wiadomości Botaniczne, 52 (1-2), 23-28, 2008.
 14. Seneta W., Dolatowski J.: *Dendrologia*. Wyd. 4. PWN, Warszawa, 221-449, ISBN 978-83-01-15369-4, 2008.
 15. Baran A., Spalek I., Jasiewicz Cz.: *Zawartość metali ciężkich w roślinach i gruntach przylegających do wybranych stacji paliw w Krakowie*. W: Materiały Krakowskiej Konferencji Młodych Uczonych. Sympozja i konferencje KKMU nr 2. Kraków, 20-22 września 2007. Wydawnictwo Fundacja Studentów i Absolwentów AGH „Academica” Grupa Naukowa Pro Futuro, Kraków, 265-272, 2007.
 16. Kaszubkiewicz J., Kawalko D.: *Zawartość wybranych metali ciężkich w glebach i roślinach na terenie powiatu jeleniogórskiego*. Ochrona środowiska i zasobów naturalnych, 40, 177-189, 2009.
 17. Karczewska A., Kabała C.: *Gleby zanieczyszczone metalami ciężkimi i arsenem na Dolnym Śląsku – potrzeby i metody rekultywacji*. Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, 576, 59-80, 2010.
 18. Dmochowski D., Dmochowska A.: *Ocena zagrożeń związanych z emisją metali ciężkich z tras komunikacyjnych w aspekcie bezpieczeństwa ekologicznego na terenach o wysokim stopniu zurbanizowania*. W: Zeszyty Naukowe SGSP nr 41, Warszawa, 95-106, 2011.
 19. Mierek-Adamska A., Dąbrowska G., Goc A.: *Rośliny modyfikowane genetycznie a strategia oczyszczania gleby z metali ciężkich*. Postępy biologii komórki, 36 (4), 649-662, 2009.

20. Majtkowski W., Szulc P., Gaca J., Mikołajczak J.: *Ocena wykorzystania *Silphium perfoliatum* (L.) w fitoremediacji terenów zanieczyszczonych metalami ciężkimi*. Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin, 256, 163-169, 2010.
21. Hadaś E.: *Bioremediacja metali ciężkich i innych zanieczyszczeń z gleby oraz fitoremediacja*. W: www.parasit.amp.edu.pl [on line]. Ostatnia aktualizacja: 10.01.2012. [Pozyskano: 2012-12-26; 17:00]. Dostępny w: <http://www.parasit.amp.edu.pl/seminars/1WL-2/W-3.pdf> , 2012.
22. Rączka M., Gawroński S.: *Ocena przydatności do fitoremediacji wybranych gatunków drzew i krzewów ozdobnych z rodziny motylkowych*. Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu, 37, 181-188, 2004.
23. Pasieczna A., Lis J.: *Geochemia Polski*. W: www.pgi.gov.pl [on line]. Ostatnia aktualizacja: 10.01.2012. [Pozyskano: 2012-12-23; 16:00]. Dostępny w: <http://www.pgi.gov.pl/pl/analitika-chemiczna-uslugi/2191-geochemia-polski.html>, 2011.

mgr inż. Barbara Engler¹

Politechnika Wrocławska, Katedra Termodynamiki, Teorii Maszyn i Urządzeń Ciepłych

Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

e-mail: ¹barbara.engler@pwr.edu.pl

Gospodarka wodno – ściekowa w zamkniętym układzie obiegu wody chłodzącej kondensatory bloku energetycznego – chłodnie kominowe

Słowa kluczowe: *woda chłodząca, jony siarczanowe, ścieki przemysłowe*

Streszczenie: Woda jest powszechnie wykorzystywana w szeregu procesów technologicznych w wielu gałęziach przemysłu m.in. chemicznego, energetycznego oraz ciężkiego. Gospodarka wodno – ściekowa nabiera istotnego znaczenia w świetle ostatnio przyjętych rozwiązań prawnych, jakimi są Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 roku oraz dyrektywy Unii Europejskiej¹.

Szczególnie istotnymi zakładami produkcyjnymi pod względem gospodarki wodno – ściekowej są elektrownie i elektrociepłownie zawodowe. Woda jest tu wykorzystywana w obiegu wodno – parowym oraz do chłodzenia urządzeń pomocniczych w zamkniętym układzie chłodzenia (kondensatory – chłodnie kominowe). Istotne jest, aby w trakcie procesów technologicznych nie zostały przekroczone obowiązujące limity zanieczyszczeń zapisane w aktach prawnych, przy jednoczesnym maksymalnym wykorzystaniu cyrkulującej w obiegu wody chłodzącej. Szczególnie ważne pod tym względem są występujące w wodzie jony siarczanowe SO_4^{2-} . Ich zbyt wysokie stężenie powoduje korozję kanałów betonowych, z których wykonane są elementy przewodów łączących kondensatory z chłodniami kominowymi oraz misy chłodni.

W artykule przedstawiona zostanie przykładowa analiza stężeń siarczanów w trakcie użytkowania wody chłodzącej w obiegu zamkniętym: kondensatory – chłodnie kominowe. Zaproponowany będzie sposób przewidywania wzrostu stężenia jonów SO_4^{2-} , sposoby uzupełniania obiegu świeżą wodą oraz parametry odprowadzanych ścieków.

1. Zanieczyszczenia wód powierzchniowych

1.1. Rodzaje zanieczyszczeń

W wodach powierzchniowych występują różnego rodzaju zanieczyszczenia, które można podzielić na mechaniczne (powyżej $0,1\ \mu\text{m}$), koloidalne ($0,001 - 0,1\ \mu\text{m}$), cząsteczkowe [1]. Zawiesiny mechaniczne są stosunkowo łatwe do wyeliminowania, ponieważ ze względu na ich rozmiary, można je zatrzymać na bibule filtracyjnej. Natomiast

¹ Dyrektywa Rady 91/271/EEG z dnia 21 maja 1991 r. dotycząca oczyszczania ścieków komunalnych (Dz. Urz. WE L 135 z 30.05.1991, str. 40, z późn. zm.; Dz. Urz. UE Polskie wydanie specjalne, rozdz. 15, t. 2, str. 26), dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) (wersja przekształcona) (Dz. Urz. WE L 334 z 17.12.2010, str. 17, z późn. zm.)

w przypadku cząstek koloidalnych nie ma możliwości oddzielenia ich na bibułach ani filtrach zwirowych, dlatego zanieczyszczenia te usuwa się w ultrafiltrach ceramicznych. Koloidy dzielą się na zawiesiny pochodzenia organicznego (proteiny, skrobia) i nieorganicznego (glinokrzemiany, krzemionki). Do zanieczyszczeń cząsteczkowych zalicza się przede wszystkim związki nieorganiczne w postaci soli wapnia, magnezu, żelaza, manganu, sodu i potasu a także rozpuszczone w wodzie gazy. Szczególnie ważne w procesach występujących w elektrowniach są sole wapnia, które odkładając się na ściankach przewodów transportujących wodę, znacznie utrudniają wymianę ciepła.

1.2. Zanieczyszczenia cząsteczkowe w wodach naturalnych

Obecność w wodach powierzchniowych soli spowodowana jest głównie wymywaniem ich z gleby oraz wypłukiwaniem ze skał osadowych. Najczęściej występującymi w wodzie związkami chemicznymi są sole wapniowe ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, CaCO_3), siarczan wapnia (CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), chlorek wapnia (CaCl_2) oraz sole magnezu ($\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, MgCO_3 , MgSO_4), żelaza (FeCO_3 , FeSO_4) i manganu ($\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$, MnSO_4) [1].

Bardzo niepożądanymi i szeroko występującymi zanieczyszczeniami wód powierzchniowych są solekwasu siarkowego. Do ich powstawania przyczyniają się nie tylko procesy wypłukiwania skał osadowych i gleby ale również (szczególnie na terenach uprzemysłowionych) kwaśne deszcze. W wyniku spalania paliw kopalnych do atmosfery emitowane są duże ilości tlenków siarki, które rozpuszczają się w wodzie tworząc jony SO_4^{2-} . Wraz z opadami atmosferycznymi do wód powierzchniowych dostaje się kwas siarkowy (H_2SO_4) reagujący z węglanem wapnia (CaCO_3) dający w rezultacie gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i dwutlenek węgla CO_2 . Ponadto siarczany mogą pochodzić z wód kopalnianych lub ścieków przemysłowych i miejskich [2].

2. Twardość wody

Twardość wody zależy od ilości występujących w niej soli wapnia oraz soli magnezu. Zbyt wysoki poziom twardości wody wskazuje, że istnieje możliwość wytrącenia się kamienia kotłowego, co jest zjawiskiem zdecydowanie niepożądanym. Osady typu kamienistego, odkładające się na ściankach, znacznie utrudniają wymianę ciepła oraz transport wody przez betonowe kanały. Twardość wody może być sklasyfikowana ze względu na grupę występujących w niej kationów lub anionów (Tabela 1). Na twardość całkowitą wody składa się twardość węglanowa (spowodowana obecnością w wodzie

kwaśnych węglanów, wodorotlenków wapnia i magnezu a także soli węglanowych) oraz niewęglanowa (występująca w wyniku obecności siarczanów, chlorków i azotanów)

Tabela 1. Twardość wody

Twardość całkowita wody		
Według anionów	Według kationów	
	Twardość wapniowa	Twardość magnezowa
Twardość węglanowa	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
	CaCO_3	MgCO_3
Twardość niewęglanowa	CaSO_4	MgSO_4
	CaCl_2	MgCl_2
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

Źródło: J. Stańda, *Woda do kotłów parowych i obiegów chłodzących siłowni ciepłych*, Wydanie trzecie rozszerzone, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa 1992, 1999.

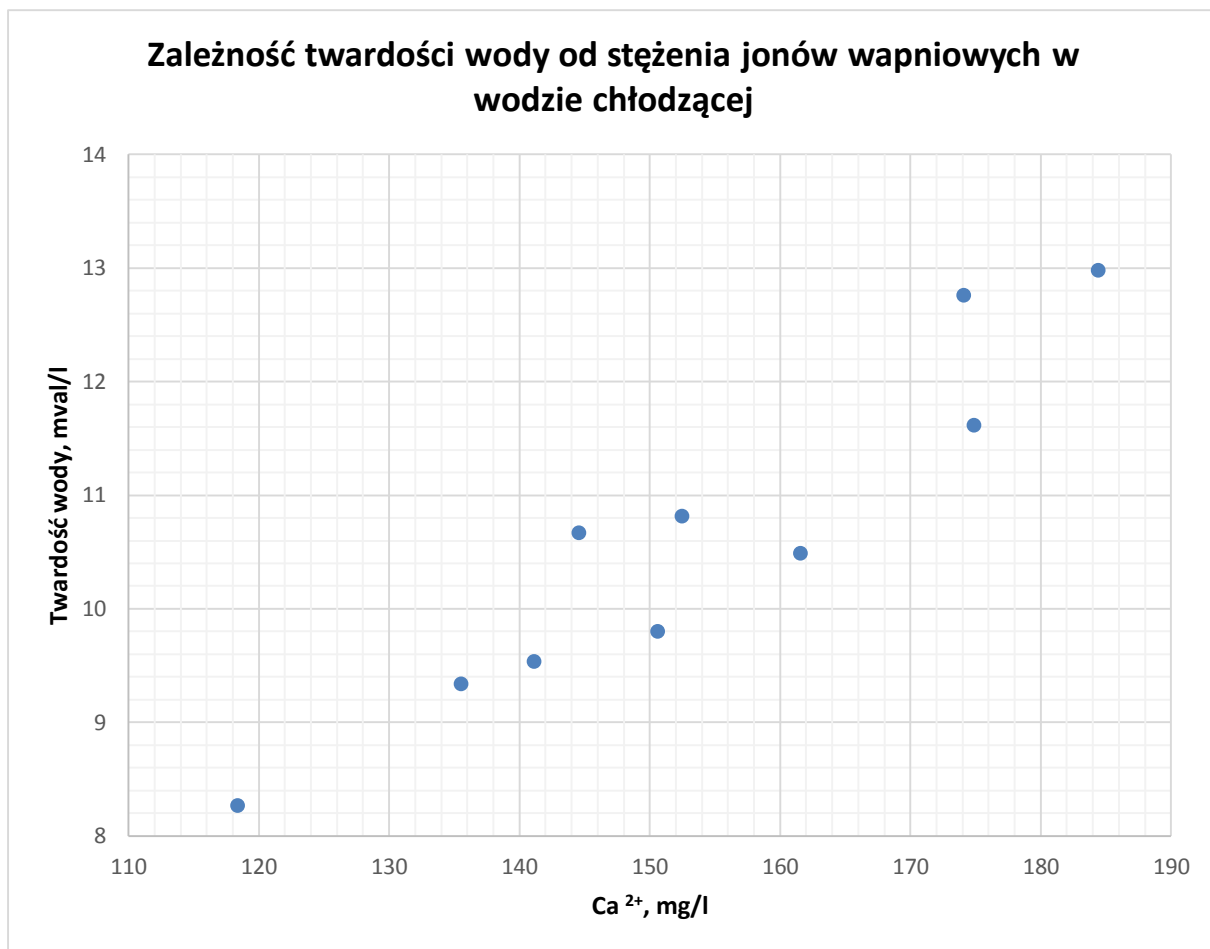
Twardość wody określa się za pomocą stopni twardości (niemieckie, angielskie, francuskie), a także milivalach jonów wapniowych lub magnezowych w jednym litrze wody. W zależności od ilości jonów w wodzie, określa się jej jakość pod względem twardości (Tabela 2).

Tabela 2. Skala twardości wody

Stopnie twardości	mval/dm ³	Skala twardości wody
0 - 5	0 - 1,78	bardzo miękka
5 - 10	1,78 - 3,57	miękka
10 - 15	3,57 - 5,35	o średniej twardości
15 - 20	5,35 - 7,13	o znacznej twardości
20 - 30	7,13 - 10,70	twarda
powyżej 30	powyżej 10,70	bardzo twarda

Źródło: W. Hermanowicz, J. Dojlido, W. Dożańska, B. Koziorowski, J. Zerbe, *Fizyczno - chemiczne badanie wody i ścieków*, Wydawnictwo Arkady, Marzec 2010.

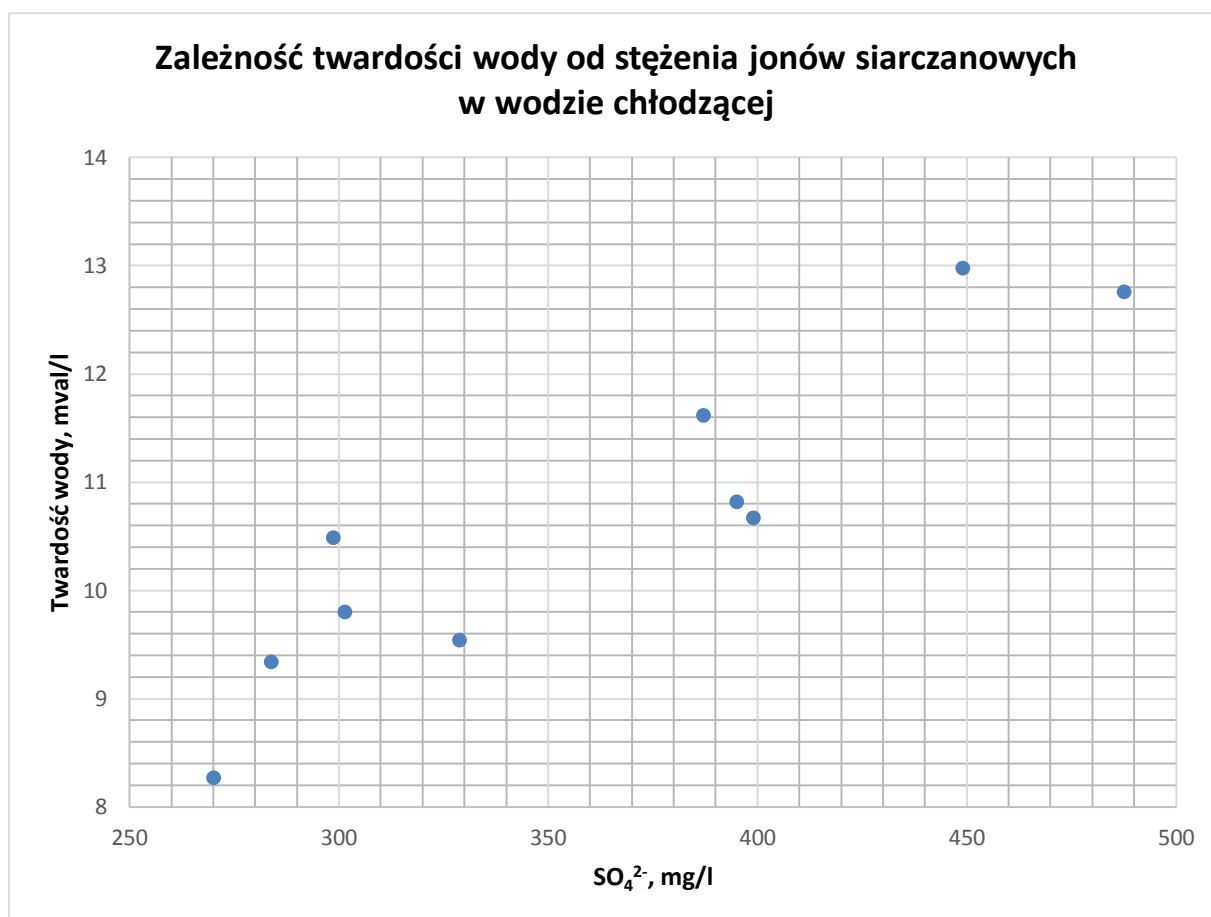
W elektrowniach zawodowych monitoruje się twardość wody aby uniknąć osadzania się kamienia kotłowego na ścianach rurociągów. Niektóre sole występujące w wodzie tworzą szlam, który utrudnia efektywny transport wody poprzez zbieranie zawiesiny na dnie kanałów wodnych. Szczególną uwagę należy zwrócić na jony wapnia, których wzrost stężenia wpływa na podwyższenie twardości wody. (Rysunek 1)



Rysunek 1. Wykres zależności twardości wody od stężenia jonów wapniowych w wodzie chłodzącej

Źródło: Opracowanie własne

Na poziom twardości wody ma również wpływ stężenie jonów siarczanowych. Podobnie jak w przypadku kationów wapniowych, wzrost stężenia SO_4^{2-} w wodzie chłodzącej, powoduje podwyższenie twardości wody. (Rysunek 2)



Rysunek 2. Wykres zależności twardości wody od stężenia jonów siarczanowych w wodzie chłodzącej

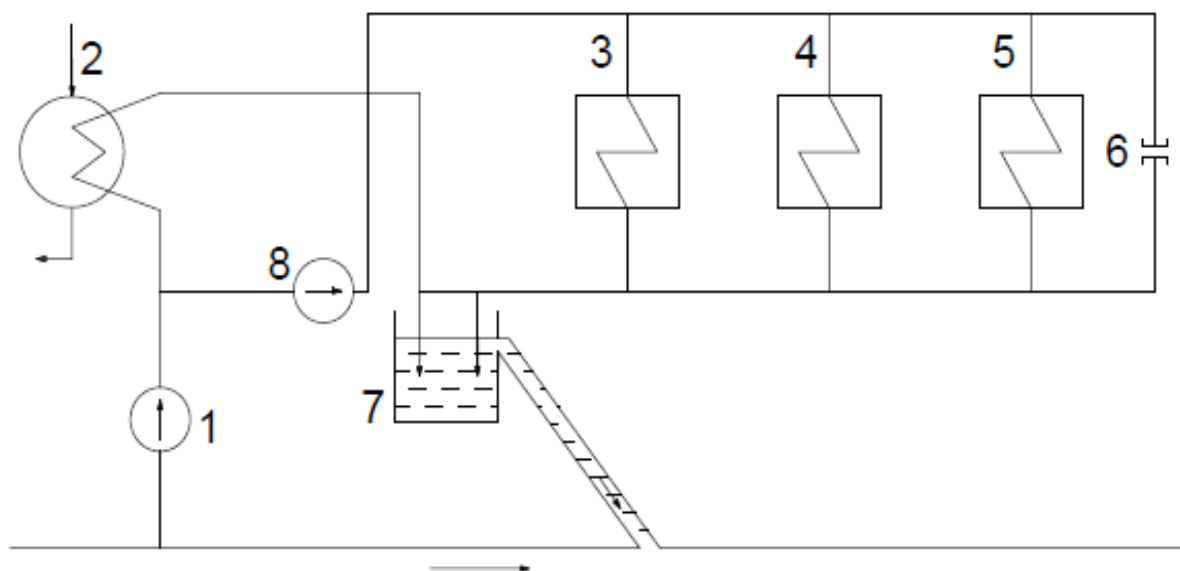
Źródło: Opracowanie własne

3. Obieg kondensatory – chłodnie kominowe

Proces uzyskiwania energii elektrycznej w elektrowni zawodowej składa się z trzech podstawowych etapów. W pierwszym energia chemiczna paliwa zamieniana jest na energię cieplną w wyniku jego spalania w kotle. Powstałe w rezultacie ciepło zostaje przekazane czynnikowi roboczemu, który transportowany jest do turbiny parowej, gdzie rozpręża się wykonując pracę mechaniczną. W generatorze energia mechaniczna pochodząca z turbiny parowej przetwarzana jest na energię elektryczną. Jednocześnie należy zwrócić uwagę, że w czasie wykonywania pracy na turbinie parowej, powstają duże ilości rozprężonej pary czynnika roboczego. Aby obieg cieplny elektrowni był kompletny, przepracowana para musi być skroplona w kondensatorach a następnie, przetransportowana do zbiornika wody zasilającej i ponownie do kotła. Praca elektrowni związana jest również z wytwarzaniem ciepła odpadowego, które niekorzystnie wpływa na działanie urządzeń pomocniczych kotła takich jak chłodnice popiołu, łożyska, wentylatory. Konieczne jest zatem chłodzenie pary

w kondensatorach bloku energetycznego oraz elementów pomocniczych, co uzyskuje się poprzez wykorzystanie jako czynnika chłodzącego wody z rzeki, jeziora lub też morza [3].

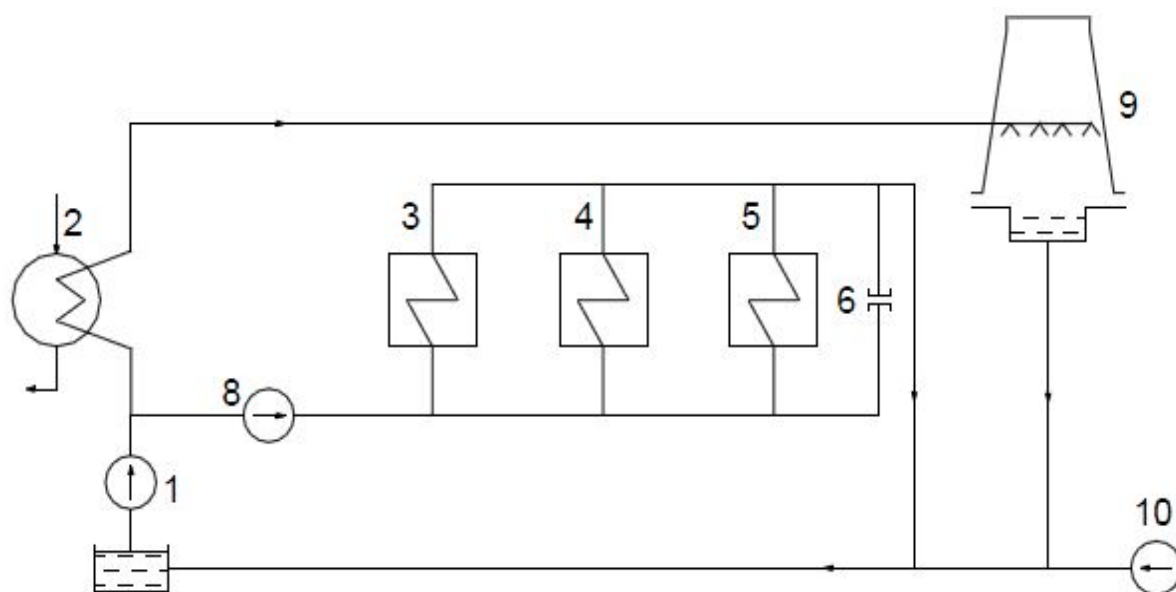
Skrapłacze mogą pracować w obiegu otwartym lub zamkniętym. W pierwszym przypadku woda do chłodzenia pobierana jest np. z rzeki, dostarczana do kondensatorów, a następnie odprowadzana z powrotem do źródła poboru. Schemat takiego rozwiązania przedstawiono na Rysunku 3.



Rysunek 3. Otwarty obieg chłodzenia skraplaczy turbin; 1 – pompa wody chłodzącej, 2 – skraplacz, 3 – chłodnice gazu, powietrza i wody chłodzącej prądnice, 4 – chłodnice oleju, 5 – inne chłodnice, 6 – łożyska urządzeń potrzeb własnych, 7 – studnia lewarowa z zasyfonowaniem rurociągu odpływowego, 8 – pompa wody technicznej

Źródło: D. Laudyn, M. Pawlik, T. Strzelczyk, *Elektrownie*, Wydawnictwo Naukowo – techniczne Warszawa 1990,2000

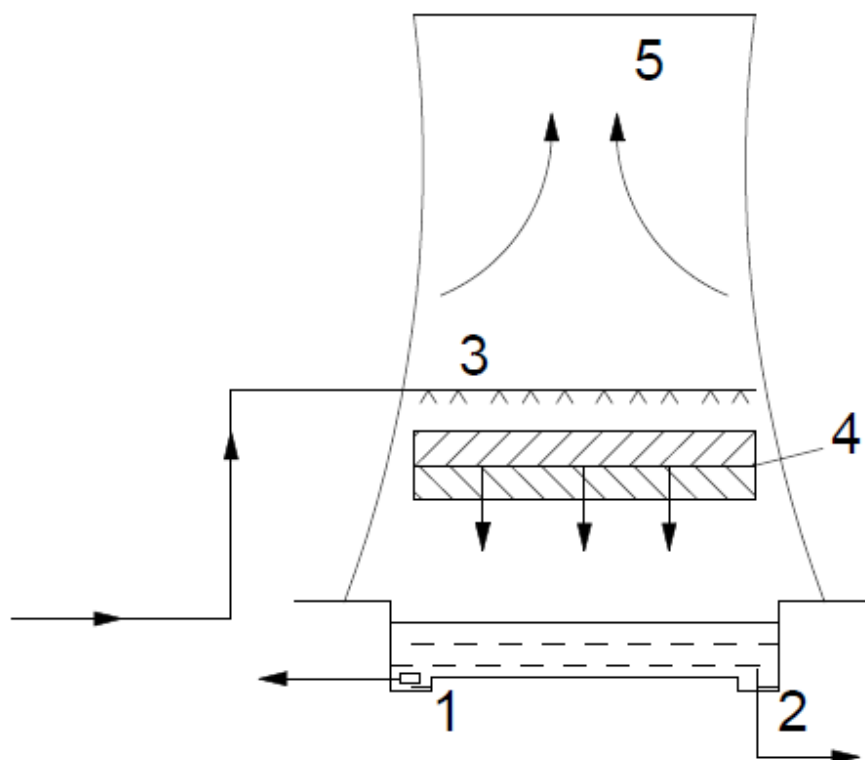
W obiegu zamkniętym występuje dodatkowy element – urządzenie chłodzące. Ma ono za zadanie obniżyć temperaturę wody chłodzącej aby była możliwość jej ponownego użycia. Takimi urządzeniami mogą być: zbiorniki chłodzące, baseny, stawy rozpryskowe, chłodnie wentylatorowe lub chłodnie kominowe [3]. Schemat zamkniętego obiegu chłodzenia przedstawiono na Rysunku 4. Woda pompowana jest do skraplaczy, następnie transportowana do urządzenia chłodzącego i, po schłodzeniu, ponownie pompowana do kondensatorów.



Rysunek 4. Zamknięty obieg chłodzenia skraplaczy turbin; 1 – pompa wody chłodzącej, 2 – skraplacz, 3 – chłodnice gazu, powietrza i wody chłodzącej prądnice, 4 – chłodnice oleju, 5 – inne chłodnice, 6 – łożyska urządzeń potrzeb własnych, 8 – pompa wody technicznej, 9 – chłodnia kominowa, 10 – pompa wody uzupełniającej

Źródło: D. Laudyn, M. Pawlik, T. Strzelczyk, *Elektrownie*, Wydawnictwo Naukowo – techniczne Warszawa 1997

Najczęściej wykorzystywanymi urządzeniami chłodzącymi są chłodnie kominowe (Rysunek 5). Woda pochodząca z kondensatorów jest transportowana do wodorozdzielacza, stąd za pomocą dysz rozpryskowych podawana jest na zraszalnik, by następnie trafić do zbiornika, znajdującego się w dolnej części chłodni kominowej. W zraszalniku opadająca woda styka się z powietrzem atmosferycznym, w wyniku czego temperatura i zawilgocenie powietrza rośnie na skutek spadku temperatury wody i jej częściowego odparowania, spowodowanego różnicą między ciśnieniem nasycenia na powierzchni wody i ciśnieniem pary wodnej w powietrzu [3]. Straty, które powstają w trakcie chłodzenia wody w chłodniach kominowych są wyrównywane wodą uzupełniającą.



Rysunek 5. Schemat budowy chłodni kominowej; 1 – studnia ssawna, 2 – spust odsalający, 3 – urządzenie rozpraszające wodę (wodorozdział), 4 – zraszalnik, 5 – komin

Źródło: D. Laudyn, M. Pawlik, T. Strzelczyk, *Elektrownie*, Wydawnictwo Naukowo – techniczne Warszawa 1997

4. Wymagania stawiane wodzie w obiegach chłodzących

Wymagania dotyczące wody w obiegach chłodzących (Tabela 3) nie są tak restrykcyjne jak w przypadku wody do obiegów kotłowych, ponieważ nie kontaktuje się ona bezpośrednio z kotłem ani turbiną. Mimo to należy jednak zwrócić uwagę na jej skład, szczególnie pod kątem jonów siarczanowych oraz osadów węglanowych. Są one niebezpieczne, ponieważ działają korozyjnie na betonowe fragmenty konstrukcyjne jak np. zbiorniki, kanały, chłodnie kominowe. Destrukcyjne działanie na elementy betonowe mają kryształy $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$, które wytrącają się w obecności jonów SO_4^{2-} . Ich tworzeniu towarzyszy znaczny wzrost objętości, co może doprowadzić do rozsądzenia betonowych elementów. Aby zapobiec powstawaniu niebezpiecznych osadów, do budowy kanałów należy stosować beton bogaty w krzem a powierzchnie mające bezpośrednią styczność z wodą pokrywać zaprawą zawierającą duże ilości cementu.

Tabela 3. Wymagania stawiane wodzie chłodzącej

Wskaźnik zanieczyszczenia	Jednostka	Obiekt otwarty	Obiekt zamknięty
Temperatura pow. chłodzonych	°C	< 60	< 60
Wartość pH	-	7,2 - 9,5	7,2 - 9,5
Twardość całkowita	mval/dm ³	< 18	< 28,5
Twardość węglanowa	mval/dm ³	2,8 - 5,4	1,4 - 5,4
Zawartość chlorków	mg Cl/dm ³	< 1000	< 1000
Zawartość siarczanów	mg SO ₄ /dm ³	-	150 - 500 ²
Zawartość żelaza	mg Fe/dm ³	< 1	< 1
Zawartość manganu	mg Mn/dm ³	< 0,15	< 0,15
Zawartość oleju	mg/dm ³	0	0
Zawartość CO ₂ agresywnego	mg/dm ³	< 20	< 30
Ogólna zawartość soli	mg/dm ³	< 3000	< 3000
Obecność glonów i mikroorganizmów	-	niedopuszczalna	

Źródło: J. Stańda, Woda do kotłów parowych i obiegów chłodzących siłowni ciepłych, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne Warszawa, 1992, 1999.

5. Analiza stężeń jonów siarczanowych SO₄²⁻

W celu uzyskania dokładnych wartości stężeń w elektrowniach wykonuje się analizę wody chłodzącej i ścieków przemysłowych w różnych punktach pomiarowych układu. Rozpatrując skład wody pod kątem użycia jej w obiegu wody chłodzącej układu kondensatory bloku energetycznego – chłodnie kominowe zauważono, że szczególną uwagę należy zwrócić na ilość jonów siarczanowych SO₄²⁻. Ich zbyt wysokie stężenie powoduje korozję kanałów betonowych, z których wykonane są elementy przewodów łączących kondensatory z chłodniami kominowymi oraz misy chłodni. W związku z tym ważne jest monitorowanie stężenia siarczanów, aby nie przekroczyło dopuszczalnej wartości na poziomie 500 mg/l, które jest wymagane w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 roku.

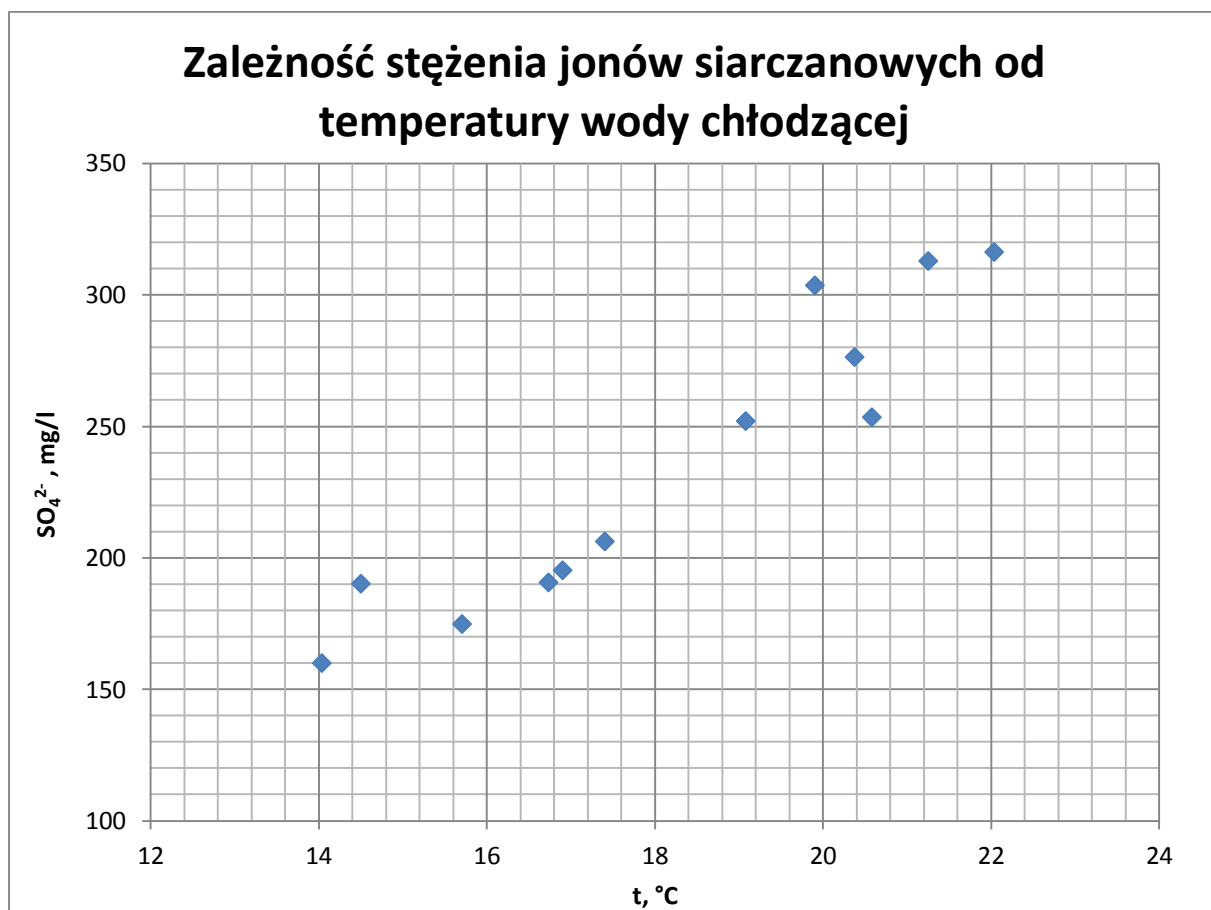
Biorąc pod uwagę wyniki analiz próbek pochodzących z punktu poboru tuż przed zrzutem ścieków do rzeki zauważono, że stężenie jonów SO₄²⁻ zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury wody (Tabela 4, Rysunek 6). Przykładowe pomiary zawierają średnie wartości temperatur i stężeń wody z każdego miesiąca.

² Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 roku

Tabela 4. Zależność stężenia jonów siarczanowych od temperatury wody chłodzącej tuż przed zrzutem ścieków

		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
t	°C	15,7	14,03	14,5	17,4	19,08	19,9	21,25	22,03	20,58	20,37	16,73	16,9
SO ₄ ²⁻	mg/l	175,0	160,0	190,2	206,4	252,0	303,7	313,0	316,2	253,6	276,4	190,7	195,4

Źródło: Opracowanie własne

**Rysunek 6. Wykres zależności stężenia jonów siarczanowych od temperatury wody chłodzącej**

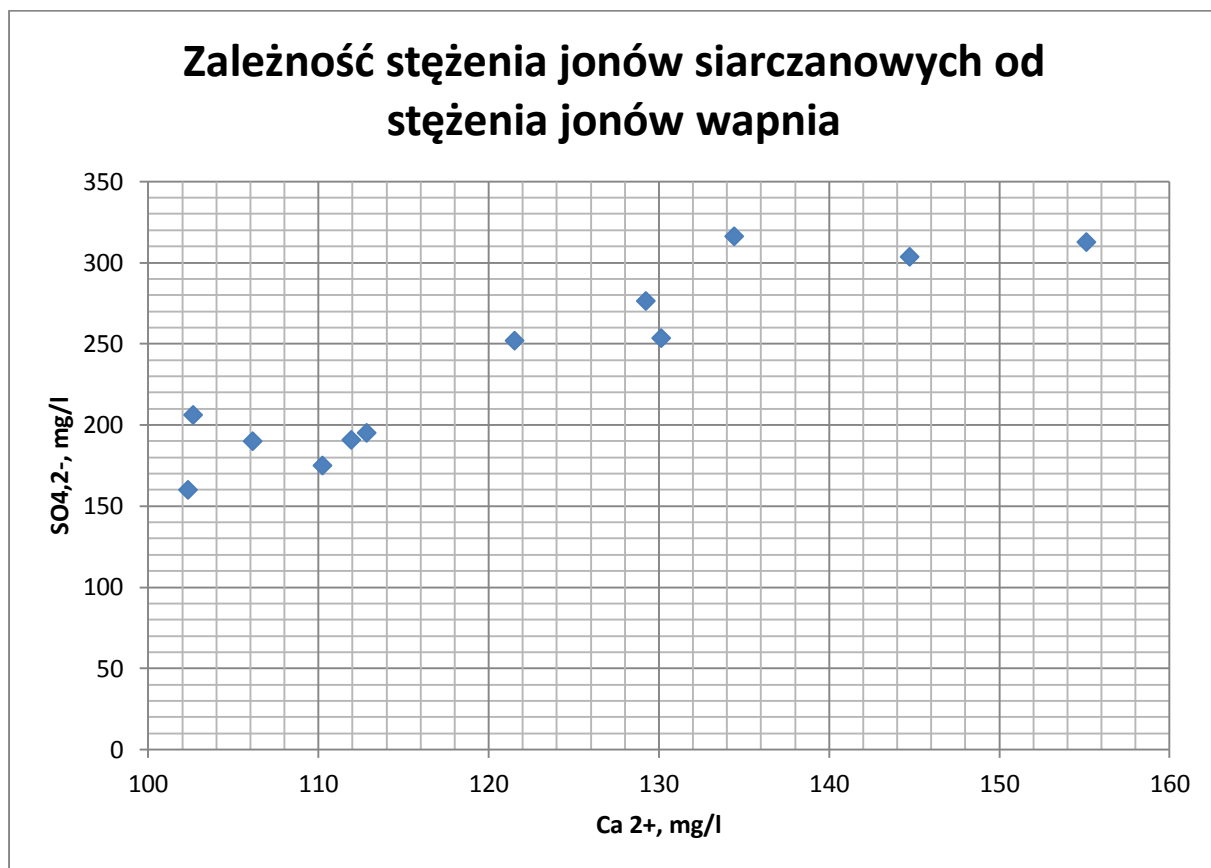
Źródło: Opracowanie własne

Tendencja wzrostu stężenia jonów siarczanowych wraz z podwyższającą się temperaturą pozwala na wysnucie teorii, iż w badanej wodzie występują sole siarczanowe, których rozpuszczalność rośnie wraz z temperaturą. Najprawdopodobniej jest to gips (CaSO₄·2H₂O), którego rozpuszczalność wzrasta w przedziale temperatur 0 - 38°C. Ponadto zauważono, że wzrostowi stężenia jonów SO₄²⁻ towarzyszy wzrost jonów Ca²⁺ (Tabela 5, Rysunek 7), co dodatkowo potwierdza teorię o występowaniu w badanej wodzie rozpuszczonego siarczanu wapnia.

Tabela 5. Zależność stężenia jonów siarczanowych od stężenia jonów wapnia

		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
SO_4^{2-}	mg/l	175,0	160,0	190,2	206,4	252,0	303,7	313,0	316,2	253,6	276,4	190,7	195,4
Ca^{2+}	mg/l	110,2	102,3	106,1	102,6	121,5	144,7	155,1	134,4	130,1	129,2	111,9	112,8

Źródło: Opracowanie własne

**Rysunek 7. Wykres zależności stężenia jonów siarczanowych od stężenia jonów wapnia**

Źródło: Opracowanie własne

Średnie stężenie jonów siarczanowych SO_4^{2-} nie przekracza dopuszczalnych parametrów. Z prawnego punktu widzenia nie jest zatem konieczne aby ograniczyć stężenie soli wapnia w ściekach przemysłowych. Jest to jednak wskazane ze względu na dbałości o betonowe elementy konstrukcyjne występujące w obiegu chłodzenia. Ponadto należy rozważyć problem, dotyczący prawidłowej gospodarki ściekami. Konieczne jest zarówno utrzymanie prawidłowego stężenia jonów siarczanowych ale również jak najmniejsze zużycie świeżej wody.

6. Model wzrostu stężenia siarczanów w układzie zamkniętym kondensatory – chłodnie kominowe

Stężenie siarczanów, jakie występuje w wodach naturalnych wynosi od 40 do 60 mg/l. Głównym czynnikiem powodującym wzrost zagęszczenia SO_4^{2-} w wodzie chłodzącej jest proces częściowego odparowania jej w chłodni kominowej. Wykorzystanie w procesie wymiany ciepła przejścia fazowego jest jednym z najefektywniejszych mechanizmów schładzania cieczy. Szacuje się, że w trakcie przepływu wody przez chłodnię, około 1% jej strumienia masy jest odparowywany. Jeżeli zatem w zespole chłodni całkowity strumień masy wody chłodzącej wynosi 170 tys. t/h, to w ciągu doby z układu odparuje 40800 t wody. Dodatkowo, w celu zapewnienia prawidłowego stężenia jonów SO_4^{2-} w wodzie chłodzącej, zostają odprowadzane również ścieki w ilości 5000 t/dobę. Ubytki te są uzupełniane wodą świeżą w ilości 45800 t/dobę.

Bilansując zmianę stężenia jonów SO_4^{2-} w składzie należy uwzględnić następujące procesy ($\dot{m}$ – strumień masy wody w t/dobę, x – stężenie jonów SO_4^{2-} w mg/l):

- odparowanie wody w chłodniach ($\dot{m}_{od}$ [t/dobę], x_{od} [mg/l])
- zrzut wody chłodzącej do przyzakładowej oczyszczalni ($\dot{m}_{sc}$ [t/dobę], x_{sc} [mg/l])
- uzupełnianie układu wodą świeżą ($\dot{m}_{do}$ [t/dobę], x_{do} [mg/l])

W zespole chłodni transportowana jest woda chłodząca w ilości około $\dot{m}_c = 17000$ t/h. Przyjmuje się, że strata na chłodni to około 1% z całego strumienia wody, zatem:

$$\dot{m}_{od} = \dot{m}_c \cdot 0,01 \cdot 24h = 17000 \cdot 0,01 \cdot 24h = 40800 \text{ t/dobę} \quad (1)$$

Ilość odprowadzanych ścieków z układu wynosi $\dot{m}_{sc} = 5000$ t/dobę. Dobowe straty wynikające z odparowania części wody w chłodniach kominowych oraz ze zrzutu ścieków należy uzupełnić wodą świeżą $\dot{m}_{do}$ w ilości:

$$\dot{m}_{do} = \dot{m}_{od} + \dot{m}_{sc} = 40800 + 5000 = 45800 \text{ t/dobę} \quad (2)$$

Przyjmuje się, że stężenie jonów siarczanowych w wodzie świeżej i odparowanej w chłodni jest stałe i wynosi kolejno $x_0 = 60$ mg/l, $x_{od} = 0$ mg/l. Zmienna jest natomiast wartość stężenia SO_4^{2-} w całym układzie a tym samym w odprowadzanych ściekach. Biorąc

pod uwagę strumienie wody oraz stężenie soli siarczanowych, równanie bilansowe przyjmuje postać:

$$x(t + dt) \cdot m = x(t) \cdot m - x_{od} \cdot \dot{m}_{od} dt - x(t)_{\dot{s}c} \cdot \dot{m}_{\dot{s}c} dt + x_{do} \cdot \dot{m}_{do} dt \quad (3)$$

gdzie:

m – całkowita masa wody w układzie w tonach

Po uporządkowaniu otrzymuje się:

$$\frac{(x(t+dt)-x(t)) \cdot m}{dt} = x_{do} \cdot \dot{m}_{do} - x_{od} \cdot \dot{m}_{od} - x(t)_{\dot{s}c} \cdot \dot{m}_{\dot{s}c} \quad (4)$$

Równanie bilansowe przyjmuje wówczas postać:

$$m \frac{dx}{dt} = -x(t) \dot{m}_{\dot{s}c} + (x_{do} \dot{m}_{do} - x_{od} \dot{m}_{od}) \quad (5)$$

co można zapisać jako:

$$\frac{dx}{dt} = -ax(t) + b \quad (6)$$

gdzie:

$$a = \frac{\dot{m}_{\dot{s}c}}{m} \quad (7)$$

$$b = \frac{x_{do} \dot{m}_{do} - x_{od} \dot{m}_{od}}{m} \quad (8)$$

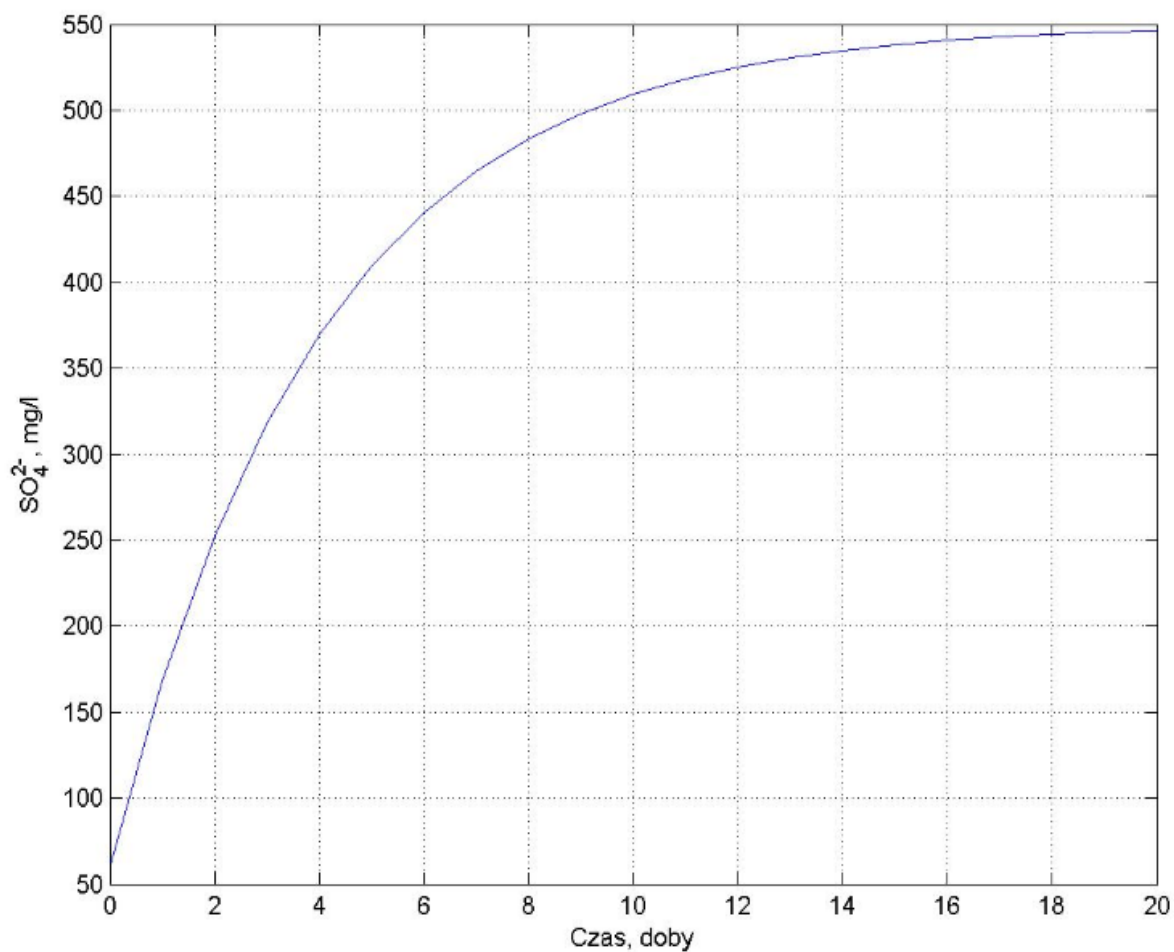
Rozwiązaniem równania różniczkowego liniowego, pierwszego rzędu(5) jest funkcja zależności stężenia od czasu:

$$x(t) = \frac{b}{a} + (x_p - \frac{b}{a}) \cdot e^{-at} \quad (9)$$

gdzie:

x_p – początkowe stężenie jonów SO_4^{2-} w układzie, mg/l

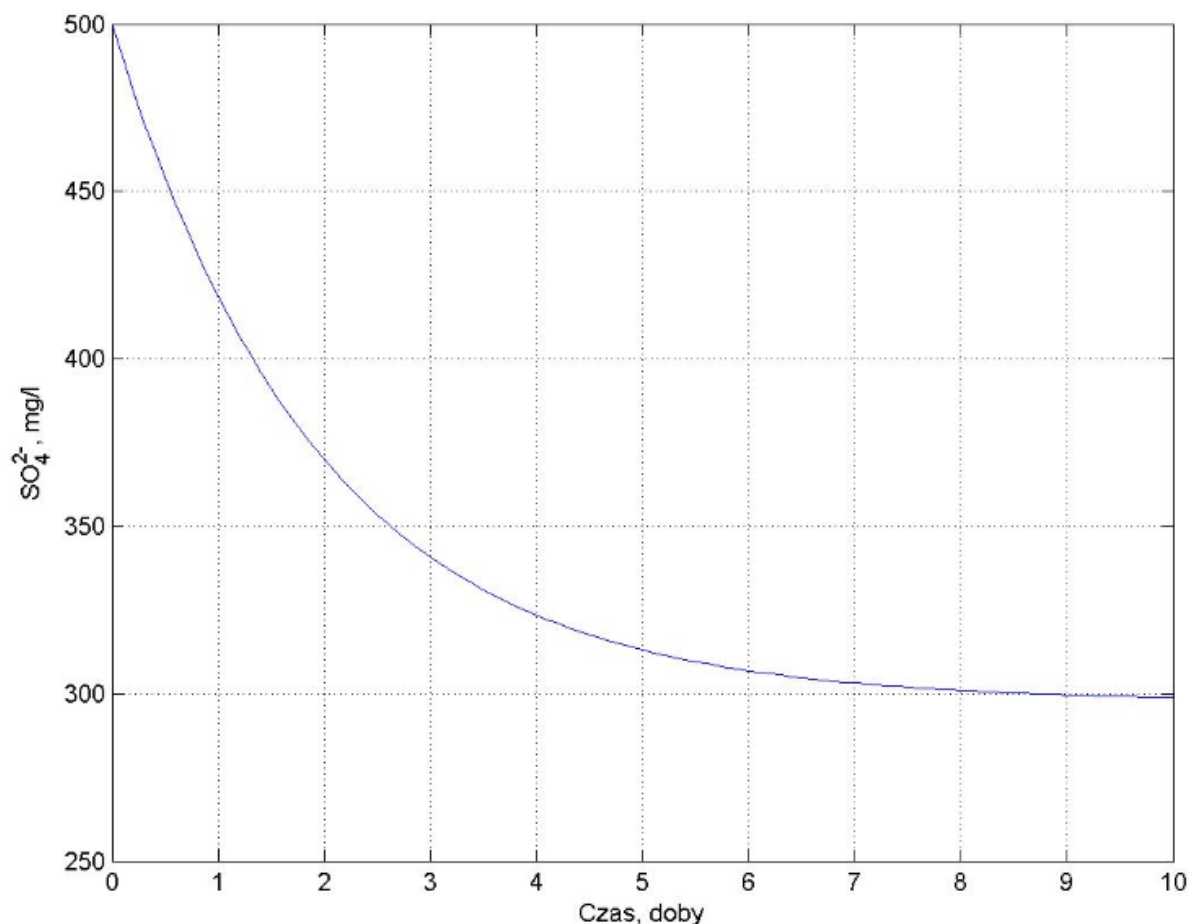
Przyjmując zatem, że początkowe stężenie siarczanów w układzie jest równe stężeniu w wodzie świeżej i wynosi 60 mg/l, stworzono model, który przedstawia zmianę stężenia jonów siarczanowych w obiegu wody chłodzącej w ciągu kolejnych dób pracy (Rysunek 8).



Rysunek 8. Wykres zależności stężenia jonów siarczanowych w wodzie chłodzącej od czasu

Źródło: Opracowanie własne

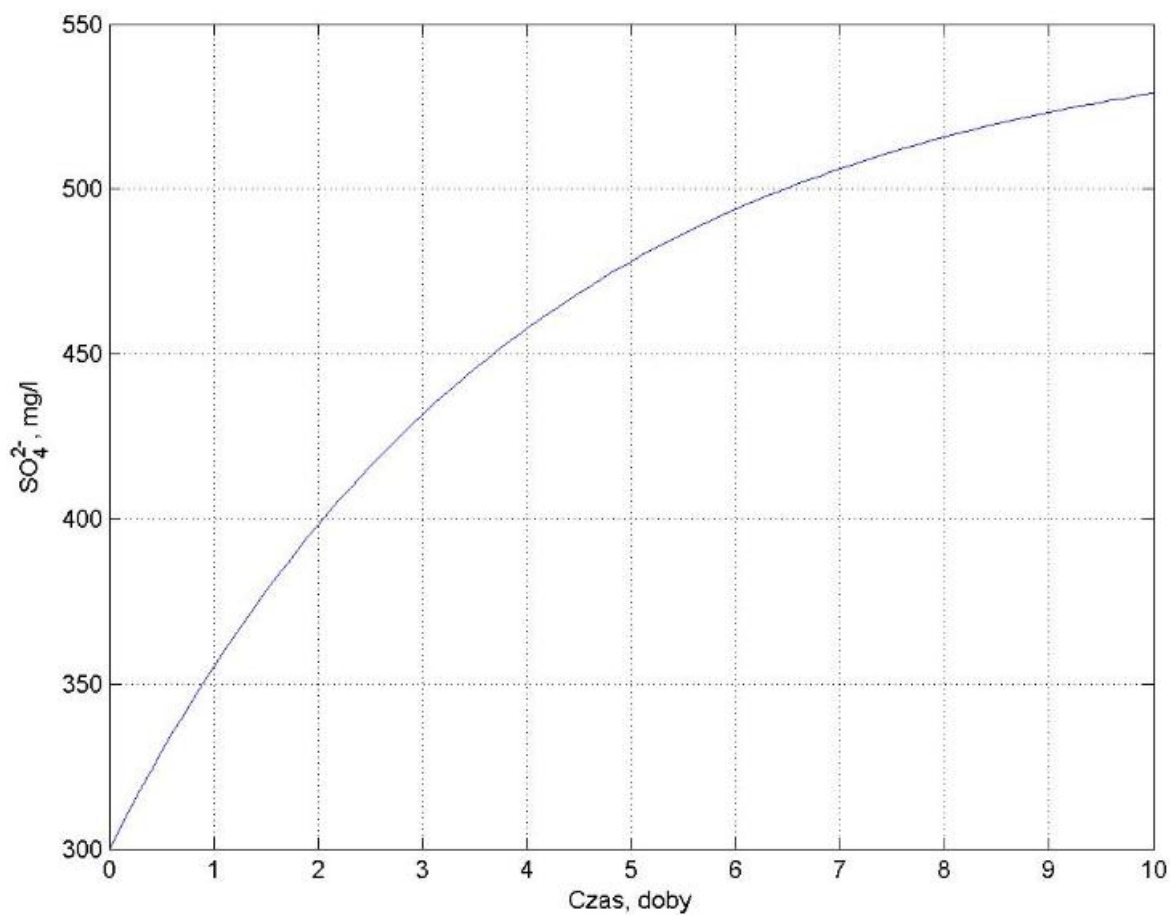
W dziewiątej dobie pracy stężenie jonów siarczanowych osiąga górną dopuszczalną granicę, wynoszącą 500 mg/l. Aby nie dopuścić do przekroczenia tej wartości należy zwiększyć ilość odprowadzanych ścieków i uzupełnić ubytek wodą świeżą. Jeśli strumień ścieków wzrośnie dwukrotnie i wyniesie 10000t/dobę, po dziewięciu dobach uda się uzyskać stężenie SO_4^{2-} na poziomie 300 mg/l. (Rysunek 9)



Rysunek 9. Wykres zależności stężenia jonów siarczanowych w wodzie chłodzącej od czasu dla zwiększonego strumienia masy ścieków na poziomie 10000 t/dobę

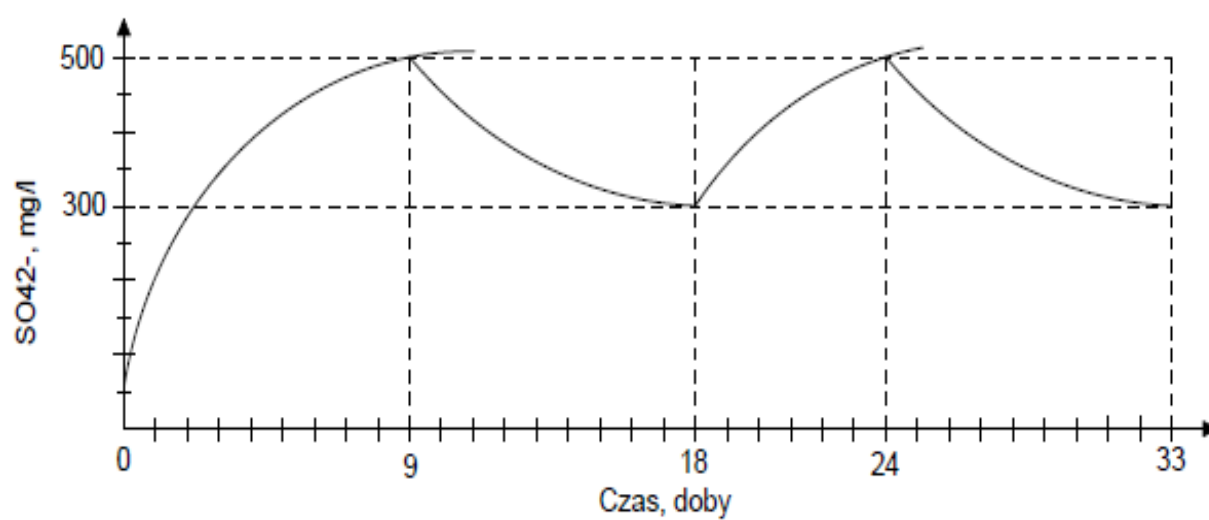
Źródło: Opracowanie własne

Zgodnie z uzyskanym wynikiem, w dziewiątej dobie zostaje osiągnięte i utrzymywane stężenie jonów siarczanowych w wysokości 300 mg/l, które jest wartością graniczną. Po osiągnięciu tej wartości strumień masy odprowadzanych ścieków powinien ponownie wrócić do wartości 5000 t/dobę (Rysunek 10). Dwa pełne cykle pracy układu ze zmiennym strumieniem masy ścieków przedstawiono na Rysunku 11, gdzie stężenie siarczanów waha się w przedziale [300, 500] [mg/l].



Rysunek 10. Wykres zależności stężenia jonów siarczanowych w wodzie chłodzącej od czasu

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 11. Zmiana stężenia jonów siarczanowych w wodzie chłodzącej w kolejnych dobach pracy układu

Źródło: Opracowanie własne

7. Wnioski

1. Z przedstawionego modelu wynika, że aby zapewnić optymalną gospodarkę ściekami, należy monitorować stężenie jonów siarczanowych w wodzie chłodzącej i odpowiednio modyfikować strumień masy odprowadzanych ścieków.
2. Dla parametrów przyjętych w modelu ilość odprowadzanych ścieków w okresie sześciu dni powinna wynosić 5000 t/dobę, a przez kolejnych dziewięć dni – 10000 t/dobę (Rysunek 11).
3. W ten sposób można utrzymać stężenie SO_4^{2-} mieszczące się w normach przy jednoczesnym jak najmniejszym zużyciu świeżej wody.

Literatura

1. Stańda J., *Woda do kotłów parowych i obiegów chłodzących siłowni ciepłych*, Wydanie trzecie rozszerzone. Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa 1992, 1999.
2. Gomółka E., Szaynok A., *Chemia wody i powietrza*. Skrypt Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1982.
3. Laudyn D., Pawlik M., Strzelczyk F., *Elektrownie*. Wydawnictwo WNT, Warszawa 1997.
4. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J., *Fizyczno - chemiczne badanie wody i ścieków*. Wydawnictwo Arkady, 2010.
5. Sierakowski E., Mrozek J., *Kontrola wody i pary w energetyce*. Wydawnictwo WNT, Warszawa 1979.
6. Zarzycki R., *Wprowadzenie do inżynierii środowiska. Część I*. Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, 2007.

mgr Patrycja Grzyś¹

Uniwersytet Gdański, Katedra Gospodarki Przestrzennej

e-mail: ¹patrycja.grzys@gmail.com

„Oddychający beton” jako realna szansa na poprawę jakości powietrza w miastach?

Słowa kluczowe: *ekologia, miasto, jakość powietrza, TX Active®, fotokataliza*

Streszczenie: Dynamicznie postępujący rozwój miast wymaga obecnie głębszego zainteresowania się tą formą organizacji życia człowieka. Owy rozwój często postrzegany jest tylko pod pryzmatem nowoczesnych rozwiązań projektowych, których innowacyjność nie zawsze oznacza rozwiązania dla człowieka przyjazne, czy nawet bezpieczne. Miasto traktowane jest nierzadko jako pole doświadczalne dla wybujałych idei miast przyszłości. Powietrze jest, a raczej być powinno, dobrem każdej istoty żywej. Jego jakość z roku na rok w skali globalnej dramatycznie się pogarsza. Liczbę osób która umiera w związku ze złą jakością powietrza, jak podaje Światowa Organizacja Zdrowia (WHO), można już liczyć w milionach. Obecnie miasta znajdują się w krytycznym punkcie swojego rozwoju. Stąd też niezbędnymi są takie rozwiązania technologiczne i inżynieryjne, które będą w stanie zminimalizować dotychczasowe zaniedbania w tym zakresie, jak i stanowić będą wyjściowe rozwiązania dla przyszłych realizacji miejskiej infrastruktury. Jednym z rozwiązań, które spełnia te przesłanki jest tzw. „oddychający beton”. Ideą tego rozwiązania jest proces fotokatalizy, dzięki zastosowaniu którego istnieje możliwość wyeliminowania pewnej części szkodliwych substancji z powietrza. W tym miejscu rodzi się jednak pytanie, na ile zastosowanie tego typu rozwiązań w miastach jest realne. Czy jest to rozwiązanie efektywne i faktycznie odczuwalnie wpływające na poprawę jakości powietrza w miastach, czy po prostu kolejna idea w fazie eksperymentalnej.

1. Wstęp

XXI wiek jest wiekiem niezliczonej ilości nowych rozwiązań w wielu dziedzinach nauki i techniki. Jest wiekiem rozwoju nowych technik komunikacji, wiekiem globalnych idei, które wciąż nie mają odpowiedniego przełożenia na lokalne działania a jedynie za każdym razem dumnie brzmią jako slogan kolejnego przedsiębiorstwa, czy organizacji. Jest wiekiem wielu rewolucji, zarówno na płaszczyźnie technicznej, technologicznej, gospodarczej, jak również i społecznej. Stanowi wiek bezsprzecznego postępu, wzrostu (niekoniecznie utożsamianego z rozwojem), progresywnego urbanizmu. Jest również wiekiem niemal nieograniczonych możliwości, zróżnicowanej ilości narzędzi osiągnięcia celów, postępujących dynamicznie procesów. Jednakże XXI wiek to również czas największego dotychczas kryzysu w dziedzinie jakości życia człowieka. Degradacja środowiska naturalnego sięga ekstremum jego odporności. Wszystkie wspomniane współczesne i jakże

wysublimowane rozwiązania w świecie, który po prostu nie będzie spełniał podstawowych warunków bytowych dla człowieka, w najzwyczajniejszy sposób nie odnajdą zastosowania.

Obecny stan środowiska naturalnego wymaga natychmiastowych działań kompensacyjnych, które będą w stanie załagodzić, bądź w pewnym stopniu wyeliminować skutki owych negatywnych oddziaływań. Jednakże, co o wiele bardziej istotne i na co autorka szczególnie chciałaby szczególnie zwrócić uwagę w niniejszej pracy to działania nie tylko pozwalające na naprawę dotychczasowych błędów, lecz również na nowowprowadzane rozwiązania. Ten aspekt jest szczególnie istotny by zapobiec mechanizmowi błędnego koła. Skupienie się jedynie na poprawie dotychczasowych uchybień podczas popełniania wciąż nowych jest procesem całkowicie bezskutecznym, gdyż nie skupia się na dwutorowych działaniach a jedynie na poprawie stanu istniejącego, co pozwala na pogłębianie się problemu z całkowitym pozornym przeświadczeniem o jego przeciwdziałaniu. Dlatego też należy szczególnie zwrócić uwagę na nowopowstające rozwiązania, szczególnie w zakresie inżynierii środowiskowej, która stanowi płaszczyznę ogromu możliwości poprawy owej zaburzonej jakości życia nie tylko człowieka, ale wszystkich żywych organizmów, tak by nie służyły one jedynie zyskowi, bądź pokazowi umiejętności, lecz właśnie dobru środowiska.

Prawdopodobnie w przypadku żadnej interwencji nie istnieje gotowe rozwiązanie. Nie istnieje również jedno rozwiązanie dla wszystkich problemów. W tym kontekście wartym podkreślenia jest fakt, o którym obecnie coraz częściej się zapomina, a mianowicie o fakcie, iż zagadnienia dotyczące ekologii nie wiążą się tylko i wyłącznie z obszarami zdominowanymi przez środowisko. Sytuacja bowiem prezentuje się zgoła odmiennie. Postępujący gwałtownie proces urbanizacji i jego aktualny poziom wskazuje na przeniesienie istoty zagadnień ekologicznych właśnie na płaszczyznę miejską. Miasto, co podkreśla Borsia [1], jest również odrębnym układem ekologicznym, ekosystemem analogicznym do innych naturalnych ekosystemów. Owy miejski ekosystem składa się także z elementów biotycznych jakimi są przede wszystkim jego mieszkańcy, rośliny i zwierzęta, analogicznie również z elementów abiotycznych, na które autorka chciałaby położyć szczególny nacisk, takie jak infrastruktura techniczna, architektura oraz tytułowy beton jako jeden z głównych składowych owych elementów. Ekosystem ten od pozostałych różni się faktem, iż jest on całkowicie zdominowany przez człowieka i jego działalność. Z tego też faktu rodzi się cały szereg problemów współczesnego miasta.

Należy zwrócić uwagę na związek człowieka z przyrodą, który szczególnie w środowisku miejskim przybiera charakter zdecydowanie interdyscyplinarny. Zdrowie człowieka, całokształt środków, które wpływają na jakość jego życia, pracy czy wypoczynku

zależą właśnie od mnóstwa równie interdyscyplinarnych czynników. Stąd ochrona środowiska i narzędzia wykorzystywane w jej ramach stanowią co prawda jedno z podstawowych narzędzi równoważenia interesów, co ma za zadanie prowadzić do zrównoważonego rozwoju, lecz jest to jedynie element, w całym systemie i od powodzenia owej ochrony i zrównoważonego rozwoju zależy również szereg działań prowadzonych w systemie gospodarczym, technicznym, czy przestrzennym. W tym kontekście cel badań stanowi poszukiwanie nowych rozwiązań i zapobieganie obecnym problemom poprzez niezbędną interdyscyplinarną współpracę specjalistów z wielu dziedzin, które inżynieria środowiska poniekąd łączy.

2. Jakość środowiska jako podstawowy problem współczesnego miasta

Jednym z najistotniejszych problemów jakie występują w miastach, o czym wspomniano już powyżej, jest właśnie problem pogarszającej się jakości środowiska naturalnego.

Wraz ze zwiększającą się liczbą ludności miejskiej problem ten narasta. Przy obecnym, tak znacznym już zagęszczeniu ludności realizacja codziennych aktywności wywiera głęboki wpływ zarówno na strefę biotyczną jak i abiotyczną środowiska. Człowiek, jako element sfery biotycznej będąc jednocześnie emitorem jak i odbiorcą owych działań jest sam w najbardziej bezpośredni sposób narażony na efekty swojego działania. Środowisko jest w stanie co prawda odeprzeć część negatywnych oddziaływań, lecz gdy zostaną przekroczone pewne granice, w skali lokalnej bądź też globalnej, istnieje wysokie ryzyko, iż może dojść do nieodwracalnych zmian zagrażających stabilności funkcjonowania całej planety. Odpowiedni jej stan stanowi bowiem zapewnienie bezpieczeństwa człowieka i jego zdrowia. Fakt ten powinien niewątpliwie stanowić podstawę właściwej polityki miasta. Prawidłowe funkcjonowanie ekosystemu, jakim również jest miasto o czym już wspomniano, jest niezbędnym elementem pożądanego rozwoju społeczno-gospodarczego.

Kwestiami dotyczącymi ekologii miast zaczęto się interesować dopiero w momencie kryzysowego stanu środowiska, który zaczął w poważnym, zauważalnym stopniu zagrażać człowiekowi, jego bezpieczeństwu i zdrowiu. Nastąpiło to niestety zbyt długo po rewolucji przemysłowej i gwałtownym rozwoju transportu, które w największym stopniu przyczyniły się do obecnego stanu. Kwestie te weszły do globalnego dyskursu na początku lat 70. XX wieku wraz z kolejnymi Szczytami Ziemi [2]. Począwszy od I Konferencji ONZ w Sztokholmie, która odbyła się w roku 1972 pod hasłem „Mamy tylko jedną Ziemię”, poprzez I Szczyt Ziemi (II Konferencja ONZ) w Rio de Janeiro pt. „Środowisko i rozwój”

w 1992 roku, po Światowy Szczyt Zrównoważonego Rozwoju w Johannesburgu w roku 2002 dyskutowano na temat jakości środowiska i jego wpływie na życie organizmów żywych. Wprowadzono wiele politycznych rozwiązań, wprowadzono pojęcie polityki ochrony środowiska, jego zakres i zasady nakazujące uwzględniające ową politykę jako jedno z ważniejszych funkcji państwa. Jak podaje Główny Inspektorat Ochrony Środowiska w roku 2013 przyjęty został VII ogólny unijny program działań w zakresie środowiska do 2020 roku pt. „Dobra jakość życia z uwzględnieniem ograniczeń naszej planety” [3]. Celem tego programu jest zwiększenie wkładu polityki ochrony środowiska w przechodzenie na gospodarkę zasobooszczędną i niskoemisyjną, w której kapitał naturalny jest chroniony i wzmacniany przy równoczesnej ochronie zdrowia i dobrostanu obywateli.

Wszystkie powyższe ustalenia i idee, niewątpliwie słuszne i istotne ustąpiły jednak globalnemu kryzysowi gospodarczemu, który początek można datować na rok 2008 i który faktycznie zwrócił dość obrazowo uwagę na zainteresowanie kondycją środowiska poprzez fakt, który jest w stanie przemówić do człowieka w najbardziej efektywny sposób, a mianowicie przez jego dobrobyt. Pogarszająca się kondycja środowiska, spadek jego różnorodności i zasobności, a co za tym idzie rosnące ceny wielu surowców spowodowały zależność, dzięki której rośnie świadomość człowieka w stosunku do środowiska. Poprzez ową świadomość zmieniono rodzaj działań, z działań politycznych ku realnemu dyskursowi ekonomicznemu i koncepcji zielonej gospodarki, o której wspomina najnowszy raport dotyczący stanu środowiska w Polsce [4]. Jej fundamentalną zasadą jest podejmowanie działań w sferze ekonomicznej, które pozwolą na zwiększenie dobrobytu społeczeństwa, lecz co niezwykle istotne – przy zachowaniu odpowiedniej kondycji systemów przyrodniczych. Stąd też rozwój nowoczesnych technik, narzędzi i materiałów, które mają stanowić element owej strategii o czym mowa będzie w dalszej części artykułu.

2.1. Jakość powietrza w miastach

Stopień degradacji środowiska jest zagadnieniem na tyle istotnym ze względu jego powszechność i ponadterytorialność. Zanieczyszczenia, szczególnie te dotyczące jakości powietrza nie są zjawiskami punktowymi. Ich emisja posiada niezwykle szeroki zasięg oddziaływania. Ponadto, poza faktem iż dotyczą jednego ze składników środowiska, posiadają ogromny wpływ na pozostałe elementy, co związane jest z systemowością przyrody. W szczególnym stopniu to właśnie człowiek stanowi głównego odbiorcę owych negatywnych oddziaływań. Opisywane zjawisko stanowi również szczególnie istotną materię ze względu na fakt, iż jakość powietrza w miastach w skali globalnej jest bardzo poważnym

problemem. Stężenia konkretnych związków chemicznych niekoniecznie muszą być szkodliwe dla ludzkiego zdrowia, gdyż stanowią naturalne substraty procesów zachodzących w przyrodzie. Sytuacja ulega jednak niekorzystnemu przekształceniu, gdy następuje naruszenie równowagi biologicznej. Sukcesywne przekraczanie dopuszczalnych norm poprzez nieprzestrzeganie zasad zrównoważonego rozwoju prowadzi w ramach prostej zależności do wzrostu stężeń niekorzystnych związków w atmosferze. W najwyższym stopniu fakt ten wyróżnia się w stolicach miast, aglomeracjach, czy metropoliach, ze względu na skalę zanieczyszczeń, gdzie normy dopuszczalnych stężeń substancji potencjalnie zagrażających życiu organizmów żywych przekraczane są nawet kilkunastokrotnie [5].

Najpoważniejszy problem obszarów silnie zurbanizowanych stanowią zanieczyszczenia pochodzące ze spalin samochodowych. Posiadają one stały charakter w ciągu roku o nasilającej się tendencji w szerszej perspektywie czasowej. Za roczne fluktuacje w poziomie zanieczyszczeń powietrza w miastach odpowiedzialne są szczególnie wyższe stężenia ozonu troposferycznego w sezonie letnim i zdecydowanie zwiększone stężenia pyłu zawieszonego PM10 w sezonie zimowym [6]. Emisja niebezpiecznych substancji do atmosfery wciąż wzrasta, czego dowodzi przykład ostatnich lat. Co więcej, postępujący wzrost gospodarczy świata powoduje i prawdopodobnie przez określony czas powodować będzie wzrost zapotrzebowania na rozwój transportu i zwiększającą się ilość energii, co potęguje problem.

Za silne zanieczyszczenie powietrza odpowiadają w szczególności oprócz popularnych pyłów, tlenki węgla (CO), siarki (SO₂), ozon (O₃), a przede wszystkim tlenki azotu (NO_x) i lotne związki organiczne (VOC). W ramach corocznych ocen jakości powietrza dokonuje się analizy jego składu również pod kątem benzenu, ołowiu, arsenu, kadmu, niklu i benzo(a)pirenu, które w śladowych ilościach pojawiać się mogą w konkretnych lokalizacjach, a mimo tego w poważnym stopniu zagrażać życiu. Poza samym składem i rodzajami zanieczyszczeń, o czym już wcześniej napomknęto, stan powietrza zależy w dominującej mierze od przestrzennego rozkładu emisji zarówno ze źródeł stacjonarnych jak i mobilnych a także ich przepływów na szeroką skalę i fizyko-chemicznych zmian zachodzących w atmosferze. Owe procesy zachodzące w środowisku mają wpływ na kształtowanie się tzw. „tła zanieczyszczeń”, który stanowi wynik stanu równowagi dynamicznej w dalszej odległości od źródeł emisji, lecz również oddziałują na zasięg występowania podwyższonego poziomu stężeń w obszarze epicentralnym wpływu zanieczyszczeń [7].

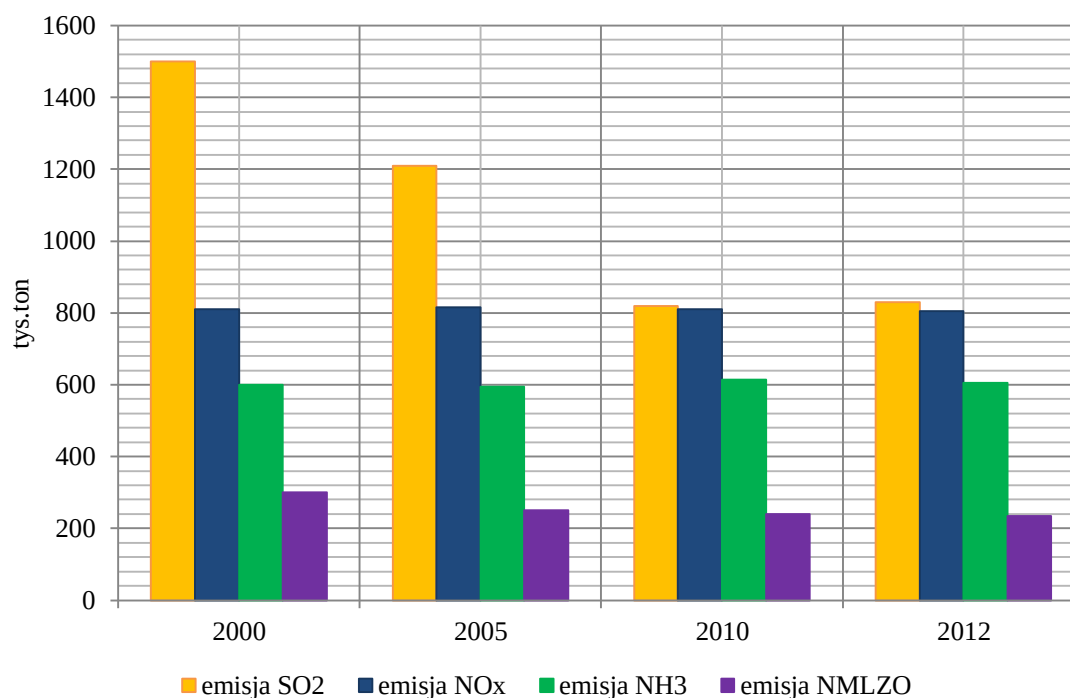
Szczególne zagrożenie w rozpatrywanym kontekście stanowią tlenki azotu NO_x , związane ze zdecydowanie większą koncentracją ruchu kołowego w aglomeracjach, pod nazwą których rozumie się zanieczyszczenia w postaci tlenków azotu NO i NO_2 . Stanowią one elementy wyjściowe (substraty) wobec tworzenia się ozonu, głównego składnika smogu – zjawiska popularnie występującego w wielkich miastach, który w znaczący sposób wzmacnia dolegliwości związane z układem oddechowym.

Tlenek azotu (NO) w trakcie procesu utleniania, do którego dochodzi najczęściej w warunkach miejskich podczas spalania paliwa, w obecności zawartego w powietrzu azotu, przekształca się w szkodliwy dla zdrowia dwutlenek azotu (NO_2). Sytuacja jest na tyle poważna, iż w przypadku punktowych źródeł emisji możliwym jest jej ograniczenie poprzez zastosowanie zaawansowanej technologii oczyszczania gazów spalinowych; jednakże stanowi to również działanie punktowe, co w kategoriach systemowych do których niewątpliwie zalicza się środowisko, stanowi jedynie doraźne działania. W przypadku ruchu samochodowego, jak również użytkowania domowych kotłowni i pieców, co wciąż jest trwale związane z ekosystemem miejskim, procesy oczyszczania są praktycznie niemożliwe ze względu na ich skalę i prędkość rozprzestrzeniania się. Ze względu na tak ogromną liczbę źródeł jest to znacznie utrudnione, szczególnie w terenie gęsto zaludnionym. Ponadto w warunkach miejskich mamy do czynienia ze zjawiskiem nazywanym „kanionem miejskim”, które polega na tym, iż w związku z gęstą i wysoką zabudową miejską istnieje poważne ograniczenie w ramach cyrkulacji powietrza, co prowadzi do jego zastoju w określonych strefach, a tym samym gromadzenia się większej ilości zanieczyszczeń poprzez utrudnioną możliwość wymiany i przepływu powietrza [8].

Jakość środowiska, co zostało już niejednokrotnie wspomniane, w dominującym stopniu wpływa na ludzkie zdrowie i życie. Społeczeństwo w obszarach terenów silnie zurbanizowanych, przemysłowych, bądź poprzemysłowych jest szczególnie silnie narażone na negatywne oddziaływanie zawartych w powietrzu zanieczyszczeń. Dlatego też poprawa obecnego stanu, osiągnięcie optymalnego i utrzymanie go powinno być naczelnym zadaniem nie tylko polityki ochrony środowiska, lecz każdego decydenta, z tego też względu, iż jest partycypatorem i odbiorcą obecnej sytuacji.

Jak można zaobserwować na poniższym schemacie (rysunek 1), na przykładzie Polski po roku 2000, wyraźną tendencję spadkową utrzymuje jedynie dwutlenek siarki (SO_2). Emisje pozostałych związków pozostają natomiast na zbliżonym poziomie. Wartym jest jednak podkreślenia znaczny postęp w redukcji zanieczyszczeń w latach 90. XX wieku. Następnie po wstąpieniu przez Polskę do Unii Europejskiej i znacznymi restrykcjami związanymi

ze względnie rygorystyczną polityką ekologiczną Unii, Polska osiągnęła i dotrzymuje limitów emisji zanieczyszczeń określonych na 2010 rok, jednakże te same limity określone w perspektywie do roku 2020 są już zdecydowanie bardziej surowe i wymagać będą kompleksowych rozwiązań zarówno w dziedzinie energetyki, transportu i wielu innych, w przypadku których pewne, innowacyjne rozwiązania stanowią niezbędny element możliwości powodzenia tego zadania [9].



Rysunek 1. Zmiany wysokości poziomu emisji głównych związków odpowiedzialnych za zanieczyszczenie powietrza w Polsce na przełomie lat 2000-2012

Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych publikowanych przez GUS i GIOS

W celu ochrony zdrowia ludności oraz ochrony środowiska naturalnego w Polsce ustanowionych zostało już szereg instrumentów mających na celu redukcję emisji zanieczyszczeń do powietrza, które pomóc mają w osiągnięciu dobrej jakości.

Najistotniejsze z nich to pozwolenia na wprowadzanie gazów i pyłów do powietrza, pozwolenia zintegrowane, standardy emisji z instalacji, standardy jakości paliw oraz programy ochrony powietrza na obszarach, na których normy jakości powietrza zostały przekroczone. Ponadto, stopniowo zmniejszana jest energochłonność polskiej gospodarki. Jednakże istotnym jest wciąż podkreślanie faktu, iż nie tylko ogromne inwestycje i ustalanie restrykcji państwowych jest w stanie wpłynąć na jakość środowiska, lecz właśnie suma rzeczy niewielkich i interdyscyplinarna współpraca przy pomocy ich kreacji.

3. Nowoczesne rozwiązania projektowe w zakresie budownictwa na świecie

Przykładami rozwiązań, które w znaczący sposób mają szanse wpłynąć pozytywnie na jakość środowiska otoczenia są właśnie rozwiązania w zakresie budownictwa. Niezwykła różnorodność materiałów i wykorzystanie postępu technologicznego w dziedzinie materiałoznawstwa pozwoliła na stworzenie takich narzędzi i opracowanie takich rozwiązań, które w istotny sposób mogą przyczynić się do odczuwalnej poprawy jakości otaczającej przestrzeni. W dobie obecnych zmian w podejściu do sensu jakości życia już nie tylko estetyka i trwałość obiektów budowlanych stanowią jedyne uzasadnienie ich istoty, pozostając jednak bazowymi ze względu na ich niepodważalną rolę; jednakże prócz podstawowych elementów zaczęto brać również pod uwagę elementy dodatkowe, które umożliwiają wsparcie działań proekologicznych. Stanowi to niesamowicie istotny krok w kierunku przyszłego kształtowania się relacji człowiek – natura. Nawet w przypadku niepowodzenia poszczególnych działań czy pojedynczych rozwiązań, kluczowym sukcesem pozostaje zmiana sposobu myślenia na temat możliwości materiałowych oraz tego, iż możliwym, co więcej, opłacalnym są innowacje wspomagające ochronę środowiska naturalnego. Ponadto, rosnące zapotrzebowanie na nowoczesne materiały budowlane wymuszone również przez zapotrzebowanie rynku na odmienność i wyjątkowość, którą coraz częściej chce wyróżnić się nowoczesna architektura doskonale wpasowuje się jako tło dla zachodzących niewątpliwie pozytywnych przemian. Duża część wysokorozwiniętych, zachodnich krajów przyjęła już strategię zrównoważonego budownictwa wykorzystującego proekologiczne materiały jako słuszną i opłacalną. Odnotowano rosnący popyt na „zielone” materiały w branży budowlanej [10]. W przeciągu ostatnich lat znacznie wzrosła świadomość faktu, iż owe technologie nie tylko wywierają pozytywny wpływ na jakość otaczającej przestrzeni, lecz również stanowią niebagatelny zastrzyk dla globalnego rynku „zielonych” materiałów budowlanych [11].

3.1. Betony specjalne w budownictwie

Jedno z konkretnych rozwiązań materiałowych jakie bez wątpienia można zaliczyć do kategorii „zielonych” materiałów budowlanych stanowi tytułowy beton, a konkretnie wzbogacona wersja spoiwa owego kompozytu jakim jest cement. Podstawowe wymagania jakie są stawiane materiałom budowlanym to wspomniana już trwałość, zapewniająca bezpieczeństwo, oraz estetyka. Beton, niepozornie, jako materiał konstrukcyjny jest niezwykle elastycznym materiałem, który w stosunkowo prosty sposób można przekształcić

w materiał służący człowiekowi w sposób dodatkowy, poza swoimi podstawowymi funkcjami. Co stanowi ogromną zaletę tego rozwiązania to powszechność owego materiału i możliwości jego zastosowania. Wspomniana elastyczność betonu polega na tym, iż jest to mieszanina konkretnych elementów, które wzbogacać można o określone dodatki w postaci domieszek nieprzekraczających jednak maksymalnie 5% masy spoiwa, co daje ogromne możliwości modyfikacji w celu uzyskania konkretnego rozwiązania, nie ujmując jego podstawowym cechom jak wytrzymałość, wodoszczelność, czy izolacyjność.

Poprzez fakt, iż materiał ten stanowi najpowszechniej stosowany materiał budowlany na świecie ułatwia to szerokie rozprzestrzenienie innowacyjnych rozwiązań materiałowych. Jednocześnie jednak owe swobodne rozprzestrzenianie powstrzymuje mechanizm dyfuzji innowacji. Stąd też istotne jest przełamanie bariery dyfuzyjnej poprzez szeroką rozpoznawalność produktu i efektów jego zastosowań. Dzięki zastosowaniu nowoczesnych rozwiązań technologicznych nie tylko jego uniwersalność przemawiać będzie za jego użyciem, lecz właściwości wspomagające ochronę środowiska.

Z drugiej jednak strony, pomimo teoretycznej łatwości (czy pozornego ułatwienia) procesu dyfuzji, ze względu na jego powszechność wartym podkreślenia jest fakt, iż beton z natury nie jest rozpatrywany w kategoriach zielonego budulca. Posiada on raczej pejoratywne skojarzenia w dyskursie dotyczącym ekologii. Powszechnie znane i używane są stwierdzenia tj. „betonowa pustynia”, „zabetonować miasto”. Często rozpatruje się beton właśnie w konfrontacji z zielenią miejską, zawsze jednak w kontrze w stosunku do siebie, nigdy obok siebie, jako elementy współlistniejące. Istnieje powszechne przeświadczenie, iż to właśnie materiał ten jest odpowiedzialny za śmierć środowiska naturalnego w miastach. Poza docenianiem wspomnianych właściwości materiałowych budulca w powszechnym mniemaniu pozostaje on jednak postrzegany skrajnie negatywnie w kontekście ekologii. Stąd też rodzi się wątpliwość pomimo wspomnianej łatwości dostępu i dyfuzji co do faktycznej możliwości wdrożenia owych realizacji i ich akceptacji przez społeczeństwo.

Postęp jaki zachodzi w praktycznie wszystkich dziedzinach nauki i techniki pozwala w odniesieniu do zagadnień inżynieryjno-środowiskowych na znaczny rozwój nowoczesnych rozwiązań projektowych. Rozwiązaniami takimi w dziedzinie budownictwa można uznać nowoczesne betony specjalne. Biorąc pod uwagę rozległość tematu autorka w swojej pracy chciałaby się skupić jedynie na jednym z dostępnych rodzajów betonów specjalnych, a mianowicie na jego architektonicznej odmianie. Beton architektoniczny stanowi specjalny rodzaj betonu, który jest obecnie coraz częściej wykorzystywany zarówno w budownictwie kubaturowym (budynki użyteczności publicznej, sakralne bądź mieszkaniowe)

w architekturze drogowej, jak również może pełnić funkcje wyłącznie dekoracyjne. Beton architektoniczny stanowi trwały materiał o szerokich możliwościach projektowo-architektonicznych [12].

Najistotniejszą kwestię stanowi jednak fakt, iż staje się on czymś więcej niż tylko materiałem konstrukcyjnym umożliwiającym projektowanie dowolnych form architektonicznych. Aktualnie, wiadomym jest już, iż posiada on zdecydowanie większe możliwości. Jak już wspomniano, dzięki nowym rozwiązaniom technologicznym i postępującym badaniom laboratoryjnym beton można wyposażyć w dodatkowe właściwości, które pozwalają na poprawę jakości lokalnego środowiska.

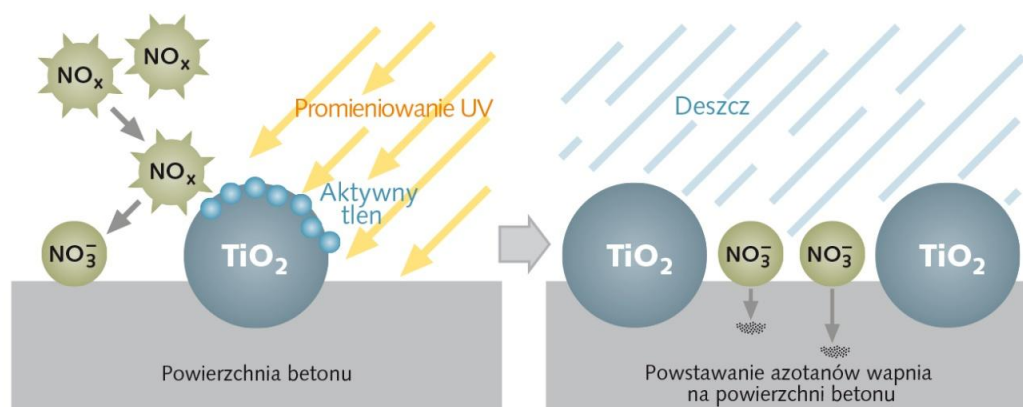
3.2. Wykorzystanie dwutlenku tytanu (TiO_2) w budownictwie

Jedną ze znacznych modyfikacji, które mają na celu wspomnianą poprawę jakości lokalnego środowiska jest wprowadzenie do cementu, jako bazowego elementu mieszanki z której owy beton powstaje, dwutlenku tytanu (TiO_2) w postaci nanokrystalicznej. Dwutlenek tytanu (tlenek tytanu (IV)) stanowi nieorganiczny związek chemiczny występujący w środowisku pod postacią białego bezwonnego proszku i w taki też sposób wykorzystywany jest między innymi w przemyśle [13]. Powszechność jego wykorzystania wynika z posiadanych właściwości, którymi są między innymi brak występowania reakcji z wodą, co jest niezwykle istotne w przypadku architektury drogowej, ponieważ zapobiega zmywaniu się powłoki tytanowej z powierzchni betonowych, które posiadają określoną funkcję, o czym więcej w dalszej części pracy. Ponadto stanowi najtrwalszy tlenek tytanu, który dodatkowo nie odbarwia się pod wpływem działania promieni UV, co umożliwia skuteczne zastosowanie go jako barwnik w wielu gałęziach przemysłu. Jego barwa (biel tytanowa) stanowi wzorec koloru białego, co powoduje, iż stanowi doskonały surowiec do produkcji papieru, pigmentów, czy farb. Najważniejsze, w kontekście niniejszej pracy jest to, iż stanowi również doskonały dodatek do cementu wykorzystywanego w produkcji betonu architektonicznego, co znacznie podnosi jego walory estetyczne.

Ponadto, co jest niezwykle istotne, dwutlenek tytanu nie stanowi substancji szkodliwej dla środowiska. Jest związkiem nietoksycznym oraz bezpiecznym, co umożliwia szerokie wykorzystanie go w wielu różnorodnych zastosowaniach. Dodatkową, szczególnie istotną w ramach niniejszego zagadnienia właściwością tego związku jest jego wyjątkowo wysoki współczynnik załamania światła stanowiący wartość przewyższającą znacznie wartość współczynnika załamania światła dla diamentu.

Właściwości fotokatalityczne opisywanego związku są najistotniejszymi jego właściwościami z punktu widzenia użytkowego. Jest to stosunkowo nowe odkrycie, które w dużej mierze wciąż znajduje się w fazie badań laboratoryjnych. Jednakże dynamicznie postępujące prace pozwalają już na wprowadzanie coraz to nowszych technologii opartych na owej właściwości tlenku tytanu (IV). Dopiero w latach 70. zaobserwowano zjawisko polegające na tym, iż pod wpływem padającego światła zachodzi reakcja fotorozkładu wody i utleniania, co w wyniku dalszych przemian chemicznych prowadzi do degradacji niepożądanych związków organicznych w postaci zanieczyszczeń [14]. Najbardziej efektywne właściwości fotokatalityczne dwutlenek tytanu uzyskuje w postaci nanokrystalicznej, gdyż są one uwarunkowane wielkością cząstek, ich czystością i odmianą polimorficzną związku. Tlenek tytanu (IV) wykazuje największą aktywność fotokatalityczną w przypadku poddania go działaniu fali świetlnej o długości poniżej 410 nm, co jest wielkością typową dla promieniowania słonecznego UV [15].

W przypadku reakcji fotokatalizy to właśnie opisywany tlenek tytanu (TiO_2) stanowi katalizator, czyli substancję przyspieszającą przebieg reakcji fotolizy ze względu na swoje właściwości. W przypadku katalizatora aktywowanego poprzez promieniowanie świetlne stanowi on fotokatalizator. Dzięki jego obecności reakcja zachodzi szybciej, przy czym po jej zejściu sam związek tytanu pozostaje w niezmienionej ilości i postaci chemicznej w układzie, co pozwala na ciągłe zachodzenie reakcji fotokatalizy, którą w schematycznej formie wyjaśnia rysunek 2 oraz dalsza część tekstu.



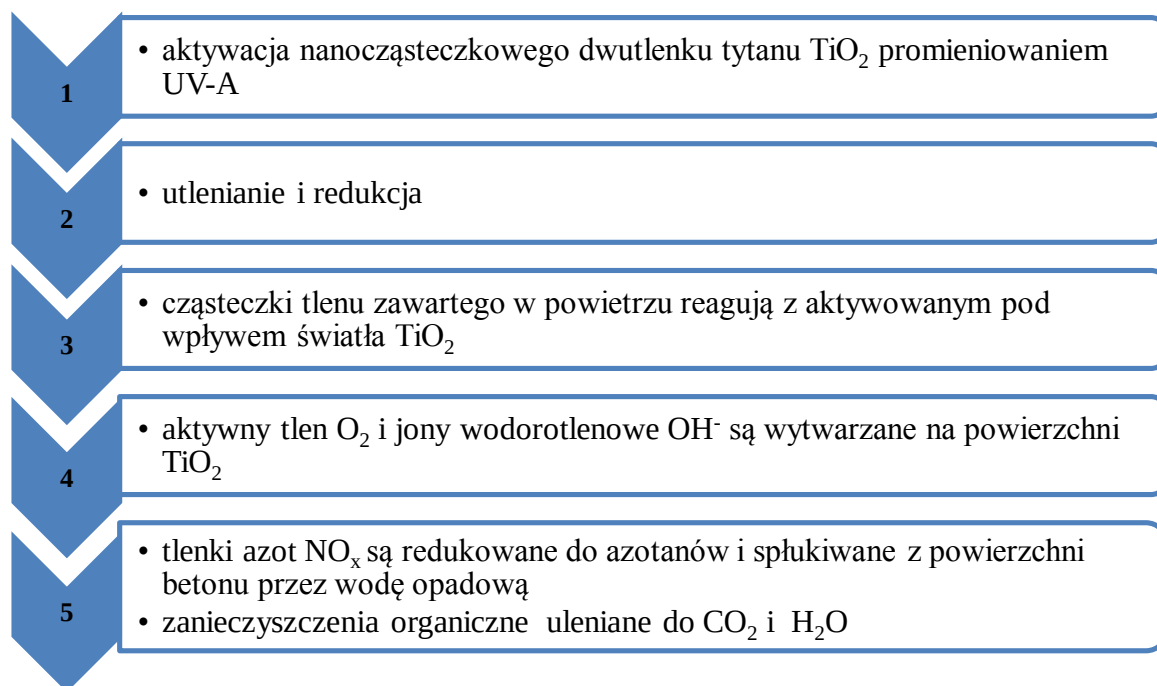
Rysunek 2. Mechanizm oczyszczania powietrza z tlenów azotu NO_x przez aktywną fotokatalitycznie powierzchnię beton wykonaną z użyciem cementu TioCem®

Źródło: Materiały informacyjne spółki Górażdże dostępne na stronie internetowej

www.heidelbergcement.com/pl/pl/country/g_cement/produkt/novosci/tiocem.htm [dostęp: 13.01.2015]

Nakreślony powyżej proces fotolizy polega na rozpadzie cząsteczek związku chemicznego pod wpływem światła. Promieniowanie słoneczne odgrywa w opisywanych

procesach rolę kluczową i stanowi podstawę wszelkich procesów niezbędnych dla zaistnienia zjawiska. Proces fotolizy jest jednak procesem zachodzącym dość wolno, przy czym zastosowanie odnajduje właśnie tlenek tytanu (IV) przyspieszając ową reakcję, dzięki posiadanym właściwościom fotokatalitycznym [16]. Proces fotokatalizy stanowi proces rozkładu związków chemicznych przy udziale wspomnianych elementów tj. promieniowania UV oraz fotokatalizatora, który absorbuje światło.



Rysunek 3. Schemat przebiegu procesu fotokatalizy przy wykorzystaniu tlenku tytanu (IV)

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [24]

Proces fotokatalizy przy użyciu tlenku tytanu (IV) przedstawia powyższy schemat (rysunek 3). Jego istota polega pokrótce na tym, iż dwutlenek tytanu w postaci nanokrystalicznej umieszczony na określonej powierzchni, pod wpływem promieniowania UV ulega aktywacji. Kolejno, pod wpływem wody (w przypadku betonowych powierzchni zewnętrznych jest to woda opadowa) na owej powierzchni tworzą się związki o silnych właściwościach utleniających tj. rodniki wodorotlenkowe OH^- oraz jony tlenowe O_2^- . Dzięki obecności fotokatalizatora przyspieszony zostaje proces rozpadu szkodliwych związków, które zostają spłukane z powierzchni za pomocą wspomnianej wody opadowej. Pod wpływem fotokatalizy degradacji ulegają takie szkodliwe związki jak między innymi tlenki azotu, tlenki siarki, tlenki węgla, ozon, amoniak, siarkowodór czy węglowodory wielochlorowcowe. Szybkość ich utleniania zależy od natężenia światła i przepływu powietrza [17].

Opisywany proces fotokatalizy, który skutkuje degradacją szkodliwych substancji obecnych w środowisku stanowi obecnie niezwykle obiecującą metodę redukcji zanieczyszczeń powietrza ze względu na stosunkową niskokosztowość, nieszkodliwość zachodzących procesów chemicznych, niskie wymagania i możliwość mineralizacji zanieczyszczeń. Dlatego też w ostatnich latach pojawia się coraz więcej produktów opartych na rozwiązaniach, które wykorzystują fotokatalityczne właściwości związków chemicznych. Spośród znanych półprzewodnikowych fotokatalizatorów to właśnie tlenek tytanu (IV) jest najszerzej stosowanym z nich ze względu na optymalne właściwości [18]. Związek ten stanowi jeden z najszerzej badanych związków chemicznych. Do powszechnego użytku weszło już wiele innowacyjnych rozwiązań, wciąż wiele jednak z nich pozostaje w fazie laboratoryjnej. Obecnie, najczęściej właściwości fotokatalityczne dwutlenku tytanu wykorzystywane są ramach procesów oczyszczania wody, instalacjach oczyszczających wodę, przy usuwaniu odorów w instalacjach filtrujących, w przypadku samodezynfekujących się materiałów m.in. w szpitalach, jak również przy wykorzystaniu powierzchni samoczyszczących i przy oczyszczaniu powietrza, na co szczególnie chciałaby zwrócić uwagę autorka tekstu. Lista zastosowań owej właściwości jest niezwykle szeroka, co więcej postępujące dynamicznie badania wskazują na jej poszerzenie w najbliższych latach.

Dopiero na przełomie lat 60 i 70 XX wieku odkryte zostały fotokatalityczne właściwości dwutlenku tytanu. Początkowe zastosowania tego odkrycia odnajdowano w powłokach zabezpieczających, następnie do oczyszczania wody, czy wkładów filtrujących o których wspomniano powyżej. Możliwość redukcji zanieczyszczeń powietrza poprzez wykorzystanie fotokatalitycznych właściwości dwutlenku tytanu istnieje stosunkowo od niedawna. Największe doświadczenie w tym segmencie budownictwa mają przedsiębiorstwa włoskie oraz niemieckie. Pierwszym natomiast przedsiębiorstwem, które opatentowało wykorzystanie opisywanego związku w produkcji cementu było włoskie przedsiębiorstwo Italcementi. Przedsiębiorstwo to jest odpowiedzialne za opatentowanie technologii TX Active®³. Dzięki powodzeniu owego zastosowania, a jednocześnie wraz z rozwojem nowych produktów opartych na tym rozwiązaniu materiał ten zyskał również uznanie w Azji na początku lat 90. XX wieku, aż ostatecznie pod koniec XX wieku również na rynku europejskim pojawiły się pierwsze materiały wykorzystujące technologie

³ TX Active® stanowi opatentowaną technologię wyrobów budowlanych na bazie cementów fotokatalitycznych, która jest zarejestrowana znakiem towarowym. Produkty które oznaczone są znakiem TX Active® muszą spełniać określone wymagania jakościowe związane z ochroną środowiska ściśle określone w normie UNI 11247 potwierdzające właściwości fotokatalityczne danych wyrobów. Technologia ta oparta jest na zastosowaniu w wyrobach cementowych substancji, która stanowi katalizator rozkładu zanieczyszczeń z powietrza pod wpływem światła słonecznego.

samooczyszczania i redukcji zanieczyszczeń [14]. Od tej pory zauważyć można dynamiczny wzrost innowacyjnych rozwiązań wykorzystujących wyjątkowe właściwości dwutlenku tytanu.

4. Przedmiot badań

Po wielu latach badań eksperymentalnych również w Europie pojawiły się w codziennym użytku produkty oparte na powyżej opisanej technologii. Niemiecka spółka HeidelbergCement jako pierwsza zajęła się produkcją cementu opartego na technologii TX Active®. Spółka HeidelbergCement odpowiedzialna jest za wprowadzenie na rynek produktu TioCem®, który na drodze reakcji fotokatalitycznych rozkłada zanieczyszczenia znajdujące się w powietrzu.

TioCem® jest znakiem towarowym z którym identyfikuje się specjalny rodzaj cementu posiadający fotokatalityczne właściwości oparte na obecności w jego składzie nanometrycznego tlenku tytanu (IV). Jego produkcja jest ściśle określona normą PE-EN 197-1. Poza właściwościami fotokatalitycznymi cementu TioCem® wykorzystywanymi w celach poprawy stanu środowiska, mogą być one wykorzystywane również w technologii samooczyszczania polegającej na tym, iż prócz zanieczyszczeń znajdujących się w powietrzu w wyniku procesów utleniania usuwane są również zanieczyszczenia z powierzchni obiektów pokrytych warstwą cementu TioCem®, co ma szczególne znaczenie w przypadku istoty walorów estetycznych, jakie spełnia beton architektoniczny. Ponadto, w wyniku obecności substancji samooczyszczających powstrzymany zostaje rozwój elementów organicznych. Porost grzybów, porostów, bądź innych substancji organicznych zostaje w dużej mierze ograniczony, co dodatkowo wpływa na estetykę powierzchni, przy czym nie wymaga dodatkowego wkładu pracy. Autorka jednak zdecydowała się na zawężenie tematyki pracy, co wynika z jego tytułu, jedynie do właściwości związanych z redukcją zanieczyszczeń w powietrzu.

Za najistotniejsze właściwości cementu TioCem® uznaje się przede wszystkim wielorotnie wspomnianą już obecność fotokatalizatora, wysoką wytrzymałość, wysoki stopień bieli (co związane jest z właściwościami samooczyszczającymi), niski stopień nasiąkliwości i wysoką mrozoodporność jak i stabilne parametry jakościowe [19]. Wszelkie atrybuty produktu są zgodne, a wręcz przewyższają wymagania normy PN-EN 197-1 [20]. Ponadto, zgodnie z wytycznymi włoskiej normy UNI-11247:2007, która określa wymagany poziom spadku koncentracji tlenów NO_x w powietrzu ku potwierdzeniu fotokatalitycznych właściwości kostki brukowej by uzyskać znak jakości technologii TX Active® cement

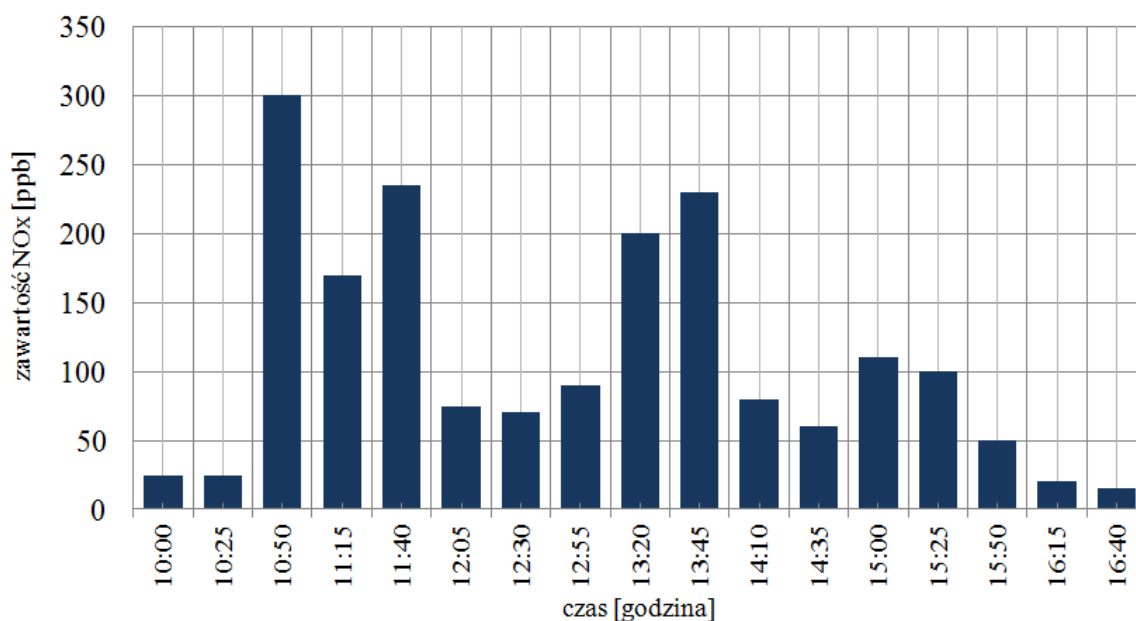
TioCem® charakteryzuje się 24% spadkiem owej koncentracji, co pozwala zakwalifikować go do elementów o wysokiej aktywności fotokatalitycznej.

Pomimo tego, iż opisywany rodzaj cementu wykorzystywany jest w produkcji betonów specjalistycznych to zasady jego stosowania nie różnią się niczym od klasycznej odmiany tego budulca, podobnie jak technologia jego produkcji. Zmianie ulegają jedynie składniki i proporcje mieszanki cementowej, lecz dzieje się to przy użyciu tych samych urządzeń, co w przypadku tradycyjnych materiałów. Stanowi to znaczne udogodnienie umożliwiające zastosowanie owego rozwiązania, na szerszą skalę, gdyż nie wymaga dodatkowych elementów poza samym budulcem, co z pewnością wpływa na powszechność jego zastosowań. Brak specjalistycznych wymagań sprzętowych pozwala na szerokie grono odbiorców i poszerzanie się grona zainteresowanych.

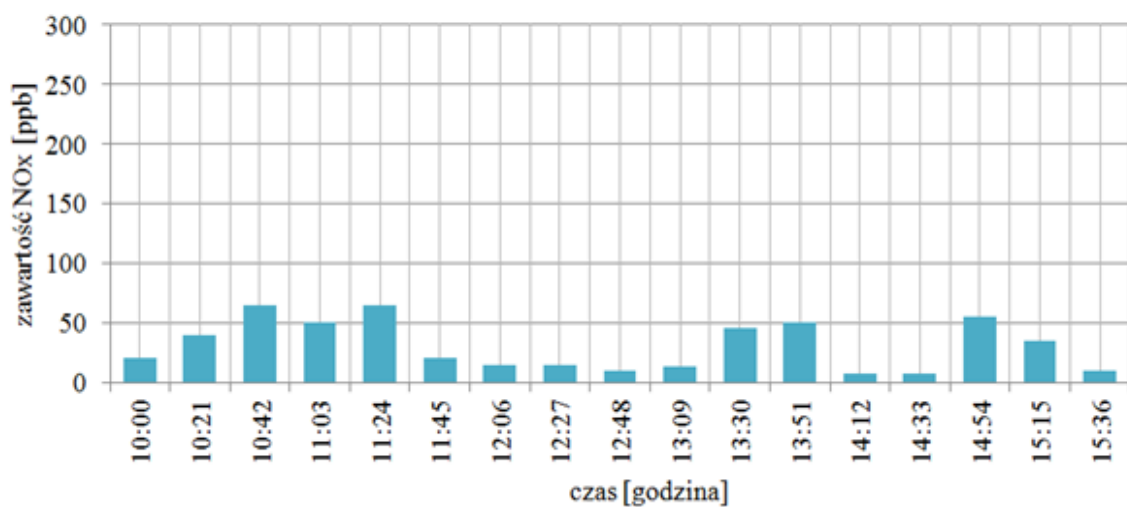
Dodatkowe uproszczenie stanowi fakt, iż materiał ten może być wykorzystywany zarówno przy produkcji nowych obiektów, lecz również przy modernizacji już istniejących. Owa możliwość uwarunkowana jest faktem, iż nie ma potrzeby, by cała powierzchnia obiektu, w ramach jego głębokości pokryta była masą betonu zawierającą cement o fotokatalitycznych właściwościach. Owa innowacja związana jest z wymogiem dostarczenia światła słonecznego. Niezbędnym jest by jedynie wierzchnia warstwa, o grubości zaledwie kilku milimetrów pokryta była tym materiałem by w pełni korzystać z jego właściwości. Pozwala to na maksymalizację zalet owego produktu, otrzymując innowacyjne, ekologiczne, estetyczne rozwiązanie przy minimalnych kosztach, co spowodowane jest brakiem potrzeby zastosowania owego materiału na całej powierzchni.

Działanie cementu produkcji HeidelbergCement wynika z opisywanych powyżej właściwości fotokatalitycznych tlenku tytanu (IV). Zarówno badania laboratoryjne jak i efekty już zrealizowanych inwestycji wskazują na wysoki poziom redukcji szeregu zanieczyszczających związków organicznych i nieorganicznych znajdujących się w powietrzu. Rysunek 4 przedstawia wyniki testów porównawczych w ramach badań przeprowadzonych we włoskim mieście Bergamo dotyczących stopnia zawartości tlenków azotu w powietrzu w przypadku stosowania nawierzchni tradycyjnej oraz nawierzchni pokrytej fotokatalityczną kostką sygnowanej technologią TX Active®.

tradycyjna nawierzchnia asfaltowa



nawierzchnia z fotokatalitycznej kostki brukowej

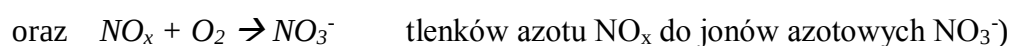
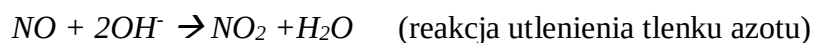


Rysunek 4. Porównanie poziomu zawartości tlenków azotu znajdujących się w powietrzu w przypadku występowania tradycyjnej nawierzchni asfaltowej i nawierzchni pokrytej cementem wzbogaconym dwutlenkiem tytanu

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [19]

W wyniku 7-godzinnego pomiaru zawartości tlenków NO_x w powietrzu przy ciągłym ruchu pojazdów wykazano, iż średni spadek koncentracji tlenków NO_x w powietrzu w przypadku stosowania kostki o technologii fotokatalitycznej wynosił średnio 45% [21]. Zależność wielkości redukcji zanieczyszczeń skorelowana jest z intensywnością promieniowania UV. Standardowy beton natomiast nie wykazał żadnych właściwości redukujących.

W przypadku rozbudowanych aglomeracji miejskich najpoważniejsze wyzwanie dla owego materiału stanowi właśnie wysoka koncentracja tlenków azotu związana ze zintensyfikowanym ruchem pojazdów. Zastosowanie w powierzchniach asfaltu bądź chodnika warstwy betonu o wzbogaconym cemencie pozwala na redukcję owych zanieczyszczeń na drodze procesów fotochemicznych i utlenienia, które zachodzą przy pomocy następujących reakcji [22]:



Podczas gdy na powierzchni betonu zawierającego dwutlenek tytanu tworzą się rodniki wodorotlenowe o silnych właściwościach utleniających dochodzi do reakcji utlenienia szkodliwych tlenków azotu. Następnie w wyniku promieniowania i obecności fotokatalizatora dochodzi do przyspieszonej reakcji przekształcenia szkodliwych tlenków w jony azotowe, które reagując wodą (np. opadową) tworzą kwas azotowy, który kolejno w wyniku reakcji z składnikami cementu tworzą zneutralizowane azotany spłukiwane z powierzchni betonu ze względu na wspomniany brak przyczepności.

Dodatkowo, w ramach promieniowania UV-A, aktywowana zostaje właściwość superhydrofilowa dwutlenku tytanu, polegająca na formowaniu się jednolitej powierzchni wody na danym obiekcie. Efektem jest równomierne pokrycie całej powierzchni betonu cienkim filmem wodnym, co powoduje zdecydowane ułatwienie zmywania zanieczyszczeń, w tym wodorotlenków azotu, których przyczepność do powierzchni została ograniczona przez płaszczyznę poślizgu wody.

Szybkość fotokatalitycznego utleniania zależy natomiast od intensywności promieniowania UV. W warunkach laboratoryjnych aż do 40% NO_x było natychmiast redukowane do NO₃⁻.

5. Zrealizowane inwestycje – efekty wdrożenia

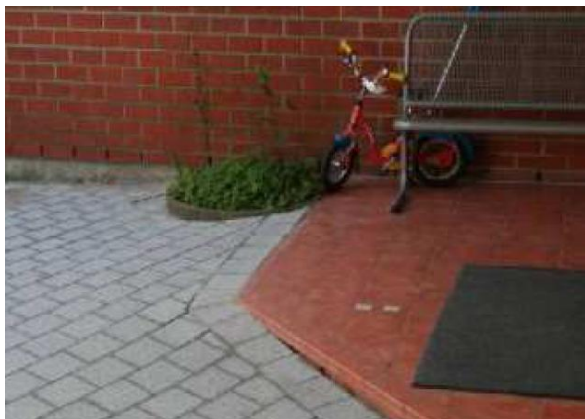
Technologia opierająca się na proekologicznych właściwościach materiałów budowlanych, a w tym przypadku betonu, jak to już zostało wspomniane wcześniej w ramach procesu dyfuzji innowacji, przez bardzo długi okres pozostawała jedynie potencjalną przyszłościową możliwością, wątpliwą co do jej prędkiej realizacji. Pojawiały się w międzyczasie rozwiązania i produkty podobne, oparte jednak na odmiennych technologiach. Mowa tutaj między innymi o tzw. GeoSilex®, który jednak opierał się na pochłanianiu zanieczyszczeń, nie natomiast na ich niwelowaniu, co powodowało, iż jego trwałość ograniczona została do możliwości pochłaniających produktu [23]. Kolejne produkty i kolejne niedociągnięcia powodowały spadek i tak niskiego zainteresowania tego typu produktami, jednocześnie jednak pozwalając na wyeliminowanie dotychczasowych błędów w późniejszych propozycjach. Tak też, technologia TX Active® początkowo trudna do implementacji, rozprzestrzeniała się jedynie na lokalnym rynku. W miarę pozytywnych, udokumentowanych efektów realizacji owych inwestycji, spowodowało to jednak znaczący wzrost popularności tego typu technologii. Dodatkowym elementem zewnętrznym, który miał ogromny wpływ na wzrost zainteresowania rozwiązaniami proekologicznymi w inżynierii, budownictwie, czy innych dziedzinach okołosrodowiskowych stała się postępująca degradacja środowiska, a co najważniejsze, wzrost świadomości znaczenia tego zjawiska, co spowodowało zdecydowane nasilenie się prób poszukiwania działań zapobiegających i kompensujących owy stan. Zdecydowany wzrost znaczenia polityki ekologicznej, zarówno na poziomie krajowym, jak i międzynarodowym, zwiększające się restrykcje i ograniczenia narzucane wobec państw⁴ spowodowały zwiększenie się popytu na technologie proekologiczne i w pewnym stopniu niejako zniwelowały barierę dyfuzyjną.

Po roku 2000 nastąpił zdecydowany przełom w popularności materiałów opartych na ich fotokatalitycznych właściwościach. Dostrzeżono ich zalety, doceniono za estetykę, parametry techniczne i przede wszystkim za przyjazność dla środowiska i wartości sprzyjające ochronie jego zdrowia. W zależności od wyboru konkretnego przymiotu specjalnego betonu, działanie redukujące zanieczyszczenia w środowisku, czy możliwości samooczyszczające, odnajduje on zastosowanie w szeregu elementów. Jako główne, najczęściej wymieniane i realizowane inwestycje z użyciem opisywanego materiału wykorzystywane są przy produkcji:

⁴ Szczególną rolę odgrywa tutaj restrykcyjna polityka ekologiczna Unii Europejskiej wprowadzająca szereg limitów i ograniczeń w ramach ochrony środowiska.

- kostki brukowej,
- ekranów akustycznych,
- drogowych barier bezpieczeństwa,
- elementów fasadowych,
- elementów dachowych,
- okładzin ścian tuneli,
- wykonywania nawierzchni drogowej [24].

Najpopularniejsze zastosowanie fotokatalitycznych właściwości to wielokrotnie wspomniana kostka brukowa, która ma na celu przyczynienie się do poprawy jakości powietrza w najbliższym otoczeniu. Ową właściwość postanowiono wykorzystać w pobliżu terenu szczególnie istotnego ze względu na wymaganą jakość powietrza, a mianowicie wokół niemieckiego przedszkola w mieście Bietigheim-Bissingen (rysunek 5). Bliskość arterii komunikacyjnej o dużym zagęszczeniu ruchu powodowała utrudnienia w pracy przedszkola ze względu na niekorzystne warunki poza nim. Co prawda, zastosowanie owej technologii nie jest w stanie zapobiec wszelkim negatywnym oddziaływaniom pochodzącym z pobliskiej arterii, lecz z pewnością jest w stanie w znacznym stopniu, szczególnie w szerszej perspektywie czasowej, wpłynąć na zdrowie dzieci przebywających w niniejszym przedszkolu.



Rysunek 5. (lewa strona) Kostka brukowa wokół przedszkola w niemieckim mieście Bietigheim-Bissingen

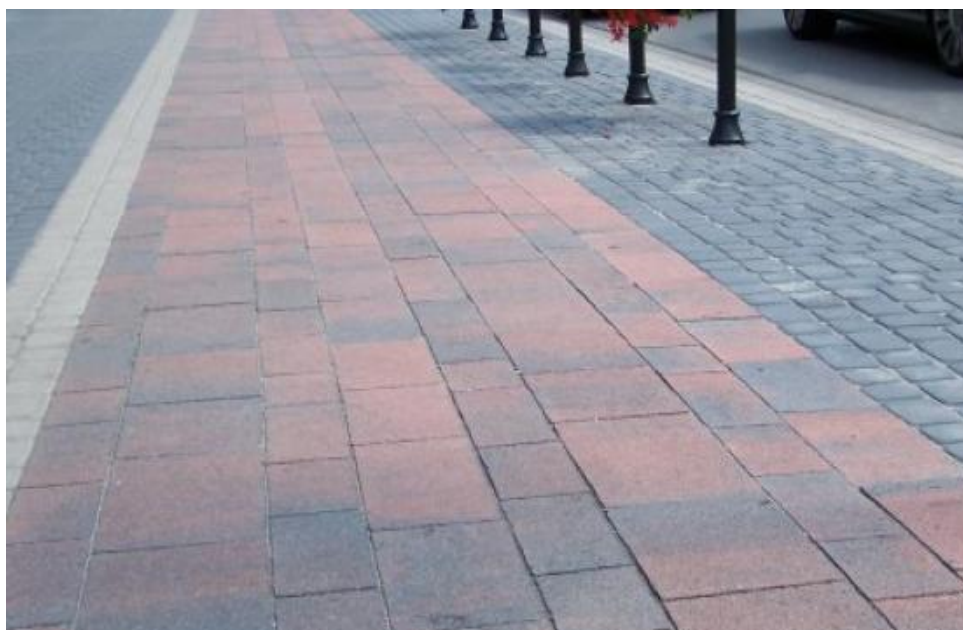
Rysunek 6. (prawa strona) Nawierzchnia ulicy via Borgo we włoskim Bergamo pokryta certyfikowaną kostką TX Active®

Źródło: [19]

Technologia TX Active® może być również wykorzystywana na samych nawierzchniach dróg, które stanowią niejako epicentrum zagrożeń. Szczególnie rozwiązanie to sprawdza się w zabytkowych miastach, bądź jego częściach ze względu na fakturę kostki,

która może nie sprawdzić się w przypadku ruchliwych arterii, a stanowi estetyczny element w przypadku ulic o ograniczonym ruchu. Z takiego rozwiązania skorzystano we włoskim mieście Bergamo we Włoszech, państwa z którego wywodzi się owa technologia. Mimo dość sporego ruchu podjęto się wymiany klasycznej asfaltowej nawierzchni ulicy via Borgo Palazzo w zabytkowym centrum Bergamo i pokryto ją fotokatalityczną kostką brukową (rysunek 6).

Realizacji inwestycji opartej na zastosowaniu cementu o właściwościach katalitycznych doczekano się również i w Polsce. Na rynku polskim funkcjonuje czterech producentów zajmujących się produkcją betonowej kostki brukowej wykonanej na bazie certyfikowanego cementu TioCem®. Obecnie, na początku roku 2015, za największą inwestycję zrealizowaną przy zastosowaniu opisywanej technologii uznaje się pokrycie betonem foto-katalitycznym 6000m² nawierzchni ścieżek rowerowych i chodników przy ulicy Witosa w Nowej Soli. Przebudowa ulicy Witosa zainicjowana przez prezydenta miasta po raz pierwszy w Polsce wskazała skalę (do tej pory wykorzystywana raczej w skali pojedynczych podwórek) i wykorzystanie nowoczesnych technologii w tak prostej rzeczy jak drogi, chodniki, czy ścieżki. Przy czym wartym podkreślenia jest, iż owy „oddychający” beton nie zastępuje drzew, jak można to zaobserwować na rysunku 8, lecz multiplikuje pozytywne oddziaływanie na jakość powietrza.



Rysunek 7. Ścieżka rowerowa w Nowej Soli w całości pokryta kostką fotokatalityczną

Źródło: Materiały dostępne na stronie: <http://ulicaekologiczna.pl/technologie/sciezka-w-nowej-soli-sama-oczyszcza-powietrze/>

[dostęp: 13.01.2015]



Rysunek 8. Zaaranżowanie pierwszego „oddychającego” chodnika w Polsce. Ulica Witosa w Nowej Soli

Źródło: Materiały dostępne na stronie: <http://www.tiocem.pl/realizacje/referencje/budownictwo-i-architektura/chodnik-i-sciezka-rowerowa-ul-witosa.html> [dostęp: 13.01.2015]

6. Wnioski

Niniejsze opracowanie ma na celu podtrzymanie, stymulację i skierowanie dyskusji na temat problemu współczesnych miast. W ostatnich latach dyskurs dotyczący zagrożeń wynikających z częściowej utraty kontroli nad rozwojem współczesnych miast, ale i nie tylko zdecydowanie zyskał na popularności. Wynika to z faktu, iż problemy te stały się codziennością wielu ludzi. Zyskały one wymiar fizyczny o silnie negatywnych konsekwencjach. Obecna sytuacja zmusza niejako do poszukiwań nowych, efektywnych rozwiązań w wielu dziedzinach życia, które są w stanie do pewnego stopnia ograniczyć owy negatywny wpływ oraz wykazać działania kompensacyjne.

Miasto rozpatrywać można pod wieloma względami. Każdy z nich łączy jednak aspekt mieszkalnictwa. Miasto stanowi konglomerat żyjących w nim ludzi. Ażeby zapewnić im conajmniej wystarczające warunki bytowe przestrzeń miejska musi wyposażona być w podstawowe elementy infrastrukturalne, architektoniczne, czy urbanistyczne. Jak już to wspomniano we wstępie, żyjemy w czasach niespotykanej do tej pory w historii dynamiki postępu, rozumianego również właśnie w kontekście budownictwa i możliwości technologicznych, które w ogromnym stopniu decydują o kształcie przyszłego miejsca

zamieszania wielu ludzi. Niesamowite wymagania zarówno techniczne, ekonomiczne, jak i rosnące restrykcje ekologiczne powodują bardzo dynamiczny rozwój materiałów i technologii w budownictwie. Dodatkowo, rozwój przemysłu wymusza niejako produkcję coraz to nowszych materiałów o określonych, wymaganych parametrach. Wiele z nowopowstających innowacyjnych rozwiązań w efektywny sposób ma szansę przyczynić się do ochrony jakości środowiska w ramach zrównoważonego budownictwa.

Swoistego rodzaju przełom w betonowej zabudowie miast stanowi określony przez autorkę mianem „oddychającego” betonu, materiał konstrukcyjny oparty na właściwościach fotokatalitycznych dwutlenku tytanu wykorzystywanych przy produkcji cementu. Jest to innowacyjny budulec o wysokich właściwościach nie tylko ekologicznych, lecz również wytrzymałościowych czy estetycznych. Dzięki niemu podczas przebiegu procesu fotokatalizy niekorzystne związki, które pochodzą w znacznej mierze ze spalin samochodowych w miastach mogą być przekształcone w nieszkodliwe dla człowieka substancje. Szczególne znaczenie odgrywa w ramach wykonywania nawierzchni drogowych ze względu na kompensację szczególnie zanieczyszczonych terenów, dzięki czemu posiad realny wpływ na wzrost jakości życia ludzi. Opisywana w pracy różnorodność jego zastosowań oraz stosunkowa niskokosztowość przesądza o zasięgu jego zainteresowania.

Jak wykazano w pracy, pomimo pejoratywnej konotacji przypisywanej owemu produktowi jest on w realny sposób w określonym stopniu wpłynąć na jakość środowiska, poprzez redukcję zanieczyszczeń w powietrzu a tym samym ograniczyć negatywny wpływ transportu na zdrowie człowieka, co jest nadrzędnym celem współczesnego planowania. Pytanie jednak czy sprawdzi się zamiast drzew jest kwestią dyskusyjną. Dostępna literatura określająca owy temat skupia się w zdecydowanej części na zaletach konkretnych produktów, rzadko kiedy opisując sam proces technologiczny, który stanowi podstawę owego rozwiązania. Faktem jest, iż zastosowanie materiału wzbogaconego cementem o fotokatalitycznych właściwościach jest w stanie zredukować określoną ilość zanieczyszczeń, liczba ta jednak pozostaje „niedookreśloną” określoną. Brak jest informacji o zasięgu pozytywnego oddziaływania tego produktu, co uniemożliwia oszacowanie jego wpływu. Ponadto, brak jest również informacji dotyczących kontynuacji i skutków procesu na którym opiera się owe rozwiązanie. Spłukiwanie potencjalnie nieszkodliwych substancji dla człowieka rodzi wątpliwości co do dalszych migracji i reakcji do których zajść może w środowisku nieopisywanym przez autorów istniejących tekstów. Niezwykle istotnym jest bowiem jest to by nie przenosić problemu na inny teren, lecz skutecznie go zneutralizować.

W szerokiej perspektywie czasowej zdecydowana większość społeczeństwa mieszkać będzie w miastach. Dlatego też wciąż poszukuje się rozwiązań, które będą w stanie sprostać temu wyzwaniu: by budować lepsze, zdrowsze, trwalsze, bardziej przyjazne, ale i funkcjonalne miasta. Warto wziąć pod uwagę, to co zostało podkreślone już wcześniej – miasto stanowi ogromne laboratorium, przestrzeń prób i błędów. Bardzo wiele błędów już popełniono. Najwyższa pora na erę prawidłowych rozwiązań, które czerpią z przeszłej sytuacji i mają szansę stać się przełomowymi w dziedzinie poprawy stanu środowiska, z którego czerpiemy wszyscy. Opisywane powyżej rozwiązanie z pewnością nie stanowi całej strategii, która jest w stanie naprawić całe lata, a nawet wieki ciężkiej pracy na obecnym zdegradowany obraz współczesnego środowiska, lecz może ma chociaż szansę stać się głosem rozsądku w kontekście postępującego kryzysu ekologicznego.

Literatura

1. Borsa M., *Gospodarka i polityka przestrzenna. Skrypt dla studentów Wyższej Szkoły Społeczno-Ekonomicznej w Warszawie*. Na prawach rękopisu. Warszawa 2004.
2. Papuziński A., *Zrównoważony rozwój od utopii do praw człowieka*. Oficyna Wydawnicza Branta, Bydgoszcz 2005.
3. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, *Nowy wieloletni program pracy EEA*. [online]. [dostęp 16 stycznia 2015]. <http://www.gios.gov.pl/artykuly/1226/Nowy-wieloletni-program-pracy-EEA>.
4. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, *Stan środowiska w Polsce. Raport 2014*. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa 2014. [online] [dostęp 16 stycznia 2015] http://www.gios.gov.pl/zalaczniki/artykuly/GIOS_raport_2014%2822MB%29.pdf
5. Kociołek-Balawejder E., Stanisławska E., *Chemia środowiska*. Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego. Wrocław 2012.
6. Ministerstwo Środowiska, *Strategia „Bezpieczeństwo Energetyczne i Środowisko” Perspektywa 2020 r.* Warszawa 2011. [online] [dostęp 16 stycznia 2015] https://www.mos.gov.pl/g2/big/2011_09/7eb2e9da4e849c0282f755ffaaf32944.pdf.
7. Kwiatkowska-Szygulska B., Mikołajczyk A., Ostrycharz D., Dziewanowski M., Hanula P., *Stan środowiska na terenie polskiej części trójkąta przygranicznego na podstawie badań prowadzonych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska* [w:] Peckiana. Wrocław 2014. s. 1-20 [online] [dostęp 19 stycznia 2015]

- http://www.senckenberg.de/files/content/forschung/publikationen/peckania/volume_2014/1_9-14_kwiatkowska.pdf.
8. Kozuchowski K., *Meteorologia i klimatologia*. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 2005.
 9. Ministerstwo Infrastruktury i Rozwoju, *Ekspertyza nt. ochrony środowiska na potrzeby aktualizacji Strategii Rozwoju Kraju 2007 – 2015*. Warszawa 2010. [online] [dostęp 19 stycznia 2015]
http://www.mir.gov.pl/rozwoj_regionalny/Polityka_rozwoju/SRK/Ekspertyzy_aktualizacja_SRK__1010/Documents/SRK_Ekspertyza.pdf
 10. White I., Che Y., *Is GRC a „Green” Building Material?* 2011. [online] [dostęp 13 stycznia 2015]
<http://www.grca.org.uk/congress/downloads/2011/3%20Is%20GRC%20a%20Green%20Building%20Material.pdf>
 11. Global Industry Analysts, *Emission Control Catalysts*. 2015. [online] [dostęp 13 stycznia 2015] <https://www.marketresearch.com/Global-Industry-Analysts-v1039/Emission-Control-Catalysts-8753278/>
 12. Materiały konferencyjne *Betony specjalne w budownictwie. Zagadnienia projektowo wykonawcze*. Katowice 29.05.2012.
 13. Daintith J., *Słownik chemii*. Wydawnictwo Prószyński i S-ka. Warszawa 2000.
 14. Odedra R. K., Parmar K. A., Arora N. K., *Photocatalytic self cleaning concrete* [w:] *International Journal for Scientific Research & Development*. 1(11). 2014. [online] [dostęp 19 stycznia 2015]
https://www.academia.edu/6904243/Photocatalytic_Self_cleaning_Concrete
 15. Dziuk D., Sokołowski M., *TioCem – Cement z przyszłością*. [w:] *Reologia w technologii betonu*. Gliwice. 2008. s. 17-24. [online] [dostęp 29 stycznia 2015]
<http://www.kaproc.rb.polsl.pl/sites/default/files/users/user7/Reologia2008.pdf>
 16. Guan, K., *Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films*. [w:] *Surface & coatings technology*. 191 (2-3), 2005, p. 155-160.
 17. Bolte G., Dienemann W., Smolik I., *Can concrete purify the air?*, Konferencja Dni betonu, Wisła, 2008.
 18. Zhao J, Yang X., *Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review*. [w:] *Building and Environment* 38 (2003) p. 645-654.

19. Kaczmarek K., Sokołowski M., *Nanocement TioCem® w produkcji kostki brukowej*. [online] [dostęp 24 stycznia 2015].
<http://www.tiocem.pl/public/download/Nanocement%20TioCem%20w%20produkcji%20kostki%20brukowej.pdf>
20. Norma PN-EN 197-1:2002 *Cement – Część 1. Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku*.
21. Materiały informacyjne koncernu Italcementi. [online]. [dostęp: 28 stycznia 2015]
<http://www.italcementigroup.com>.
22. Dalton J. S., Janes P. A., Jones N. G., Nicholson J. A., Hallam K. R., Allen G. C., *Photocatalytic Oxidation of NO_x Gases Using TiO₂: A Surface Spectroscopic Approach*. [w:] *Environmental Pollution*, 12 (2). 2002. p. 415–422.
23. Proczek R., *Chodnik zamiast drzew jako powierzchnia redukująca CO₂? Tak!* [online] [dostęp 24 stycznia 2015] <http://urbnews.pl/chodnik-powierzchnia-redukujaca-co2/>
24. Giergiczny Z., Sokołowski M., *Fotokatalityczne właściwości betonu zawierającego cement TioCem* [w:] *Nowe inicjatywy organizacyjne i technologiczne w zakresie chemii przemysłowej*. Opole : Oficyna Wydaw. Politechniki Opolskiej. Akademicki Inkubator Przedsiębiorczości, 2009, s. 73-82.

mgr inż. Łukasz Kolendo¹

Politechnika Białostocka, Zakład Informacji Przestrzennej

ul. Wiejska 45 A, 15-354 Białystok

e-mail: ¹l.kolendo@pb.edu.pl

Systemy Informacji Geograficznej w ocenie potencjału solarnego

Słowa kluczowe: *GIS, potencjał solarny, GRASS GIS, wolne oprogramowanie*

Streszczenie: Nadmierna eksploatacja zasobów przyrody, wzrost cen paliw konwencjonalnych oraz wizja zagrożenia bezpieczeństwa energetycznego stanowią przesłanki do zintensyfikowania prac nad wykorzystaniem energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych. Wśród znanych jej nośników, promieniowanie słoneczne stanowi praktycznie niewyczerpalne pokłady energii. W celu racjonalnego i efektywnego wykorzystania dostępnej energii słonecznej należy poszukiwać narzędzi do precyzyjnego obliczania zasobów helioenergetycznych dostępnych na badanym obszarze. W tej dziedzinie szerokie korzyści niosą Systemy Informacji Geograficznej oraz zaimplementowane w oprogramowaniu GIS modele fizyczne wspomagające szacowanie zasobów helioenergetycznych.

W pracy przybliżono tematykę związaną z Systemami Informacji Geograficznej. Dokonano przeglądu metod numerycznych stosowanych w środowisku oprogramowania GIS do oceny potencjału solarnego. Wskazano korzyści i ograniczenia płynące ze stosowania poszczególnych pakietów obliczeniowych. Omówiono kluczowe czynniki warunkujące przestrzenny i czasowy rozkład promieniowania słonecznego oraz określono możliwości ich parametryzacji za pomocą narzędzi GIS. Szczególną uwagę poświęcono darmowym programom z zakresu Systemów Informacji Geograficznej. Szeroko przedstawiono możliwości oferowane przez model promieniowania słonecznego *r.sun* zaimplementowany w oprogramowaniu GRASS GIS. Parametryzację wybranych czynników związanych z szacowaniem potencjału solarnego przeprowadzono na praktycznym przykładzie obejmującym swym zasięgiem obszar województwa podlaskiego.

1. Wstęp

Dynamiczny rozwój cywilizacyjny związany jest nieodzownie ze wzrostem zapotrzebowania i zużyciem energii. Zależności tej towarzyszy ciągle doskonalenie metod pozyskiwania energii w drodze jej konwersji na energię elektryczną, mechaniczną czy cieplną. Obecnie podstawą bezpieczeństwa energetycznego jest energetyka konwencjonalna, która bazuje na wykorzystaniu paliw stałych (węgla kamiennego, brunatnego i torfu), paliw płynnych (ropy naftowej, benzyny), paliw gazowych (gazu ziemnego), jak również paliw nuklearnych (uran). W polskiej energetyce wykorzystuje się głównie paliwa stałe, co przekłada się na niekorzystne zmiany stanu środowiska. Dodatkowym problemem Polski

na tej płaszczyźnie jest ograniczony zapas tych nośników energii powodujący wzrost cen i spadek bezpieczeństwa energetycznego kraju [1].

Wzrost zapotrzebowania na energię podyktowany szybkim rozwojem gospodarczym, ograniczone zasoby surowców kopalnych oraz postępująca tempie geometrycznym degradacja środowiska przyrodniczego powoduje wzrost zainteresowania energią pozyskiwaną ze źródeł odnawialnych (OZE) [2]. Zgodnie z ustawą z dnia 10 kwietnia 1997 roku prawo energetyczne, poprzez odnawialne źródło energii rozumie się:

„źródło wykorzystujące w procesie przetwarzania energię wiatru, promieniowania słonecznego, aerothermalną, geothermalną, hydrothermalną, fal, prądów i pływów morskich, spadku rzek oraz energię pozyskiwaną z biomasy, biogazu pochodzącego ze składowisk odpadów, a także biogazu powstałego w procesach odprowadzania lub oczyszczania ścieków albo rozkładu składowanych szczątków roślinnych i zwierzęcych” [3].

Podejście wykorzystania odnawialnych źródeł energii skłania do ich traktowania jako swoistego antidotum na obserwowane obecnie problemy ekologiczne. Takie założenie niesie konieczność ciągłego podejmowania solidarnych działań, takich jak podpisany w 1995 roku Protokół z Kioto, definiujący limity emisji CO₂, który z kolei nie został ratyfikowany przez Stany Zjednoczone i Chiny – największych emitentów gazów cieplarnianych. Negatywnym czynnikiem wpływającym na stale zwiększającą emisję gazów cieplarnianych jest rozwój gospodarczy, szczególnie takich państw jak Chiny, Indie, czy Brazylia. W efekcie czego w 2010 roku odnotowano rekordową emisję CO₂ na poziomie 10 mld ton, jak również niespotykane tempo wzrostu emisji w stosunku do roku ubiegłego – 5,9%. Pomimo tak niepokojących przemian wiele państw obawia się znaczących wydatków związanych z instalacją urządzeń wykorzystujących OZE. Na przeciwnym biegunie znajduje się Wspólnota Europejska, która obliguje państwa członkowskie do sukcesywnych przemian na rzecz ochrony środowiska [4]. Wyrazem realizacji polityki klimatycznej i energetycznej jest pojawienie się kilku dyrektyw w wykładni prawa Unii Europejskiej w 2009 roku. Wśród nich, kluczowe znaczenie dla ekspansji rynku energii odnawialnych ma Dyrektywa 2009/28/WE z 23 kwietnia 2009 roku [5]. Dyrektywa zakłada cel osiągnięcia 20% udziału energii ze źródeł odnawialnych w końcowym zużyciu energii brutto w 2020 roku, na poziomie UE. Zamierzenie wyznaczone dla całej UE ma być realizowane w różnym zakresie przez poszczególne państwa członkowskie. W przypadku Polski cel ten stanowi 15-procentowy udział energii z OZE w całkowitym bilansie energetycznym [6].

2. Systemy Informacji Geograficznej

Promieniowanie słoneczne jest wynikiem złożonych interakcji pomiędzy powierzchnią Ziemi i atmosferą. W skali globalnej równoleżnikowy gradient promieniowania słonecznego jest następstwem geometrii Ziemi oraz jej obrotem wokół własnej osi oraz Słońca. Z kolei w skali regionalnej oraz lokalnej badany proces jest uwarunkowany przez rzeźbę terenu, gdzie zróżnicowanie wysokości, nachylenie oraz ekspozycja powierzchni i efekt zacienia obiektami topograficznymi, determinują lokalne warunki solarne [7].

W warunkach polskich, regularne oraz ciągłe pomiary i badania promieniowania słonecznego prowadzone są przez Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej (IMGW). Instytut funkcjonuje w ramach światowej sieci meteorologicznej i realizuje pomiary zgodnie z zaleceniami Światowej Organizacji Meteorologicznej, w odniesieniu do stosowanej aparatury oraz metod pomiarowo-kalibracyjnych. Na terenie Polski rozmieszczonych jest łącznie 59 stacji meteorologicznych, wśród których znajduje się 17 stacji aktynometrycznych dokonujących ciągłych pomiarów promieniowania słonecznego. Stacje aktynometryczne zlokalizowane są w następujących miejscowościach: Białowieża, Bielsko-Biała, Chorzów, Gdynia, Jelenia Góra, Kołobrzeg, Legnica, Mikołajki, Piła, Rabka, Radzyń, Sulejów, Suwałki, Święty Krzyż, Warszawa Bielany, Zakopane oraz Zamość [8].

Efektywne wykorzystanie dostępnego w warunkach polskich potencjału solarne, wymaga uprzedniego rozpoznania jego czasowo-przestrzennej zmienności. Niewielka liczba stacji aktynometrycznych powoduje, że opracowania związane z szacowaniem zasobów helioenergetycznych Polski, powstałe w drodze interpolacji punktowych wartości badanej zmiennej, nie są w stanie uwzględnić wpływu rzeźby terenu. W rezultacie opracowania te prowadzą do znacznego stopnia generalizacji wyników i posiadają niedostateczną wartość merytoryczną do wnioskowania o opłacalności inwestycji w energetykę solarną. W związku z przestrzennym charakterem procesu promieniowania słonecznego oraz małą ilością stacji aktynometrycznych zasadne jest poszukiwanie narzędzi analitycznych pozwalających na modelowanie tego procesu. Wymagania te spełniają Systemy Informacji Geograficznej (GIS) służące do opisu, wyjaśniania i predykcji rozkładu przestrzennego zjawisk geograficznych [9].

Systemy GIS stały się w ostatnich latach jednym z podstawowych narzędzi w badaniach i analizie zjawisk geograficznych. Pod pojęciem Systemów Informacji Geograficznej należy rozumieć bazę danych przestrzennych, składającą się z informacji geograficznych i opisowych, jak również procedury pozwalające na przeprowadzenie analiz

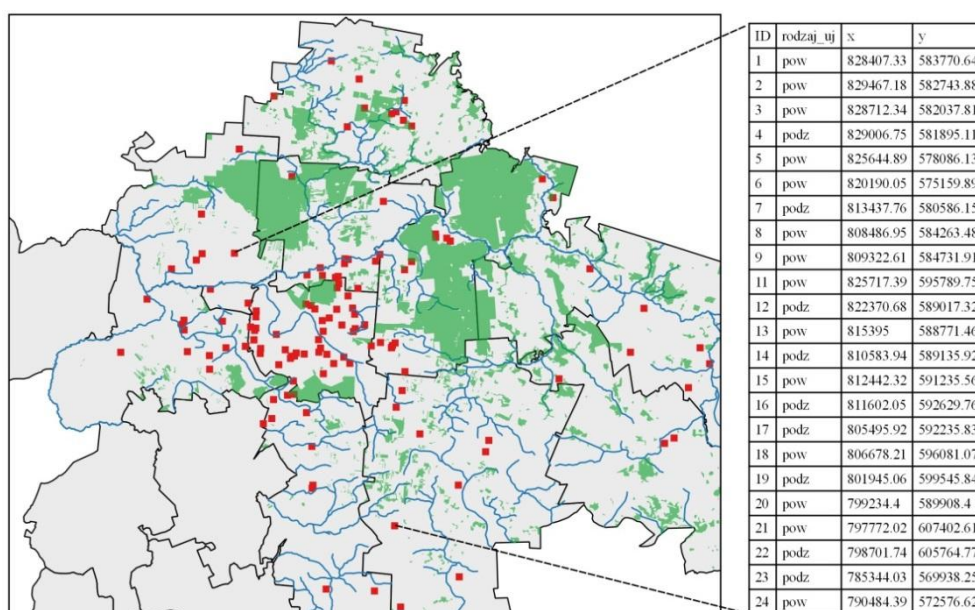
przestrzennych. Dodatkowo techniki GIS umożliwiają na zaawansowaną wizualizację wyników analiz w postaci map, wykresów, czy też perspektywicznych widoków, dzięki czemu nawet złożone zjawiska o charakterze przestrzennym są łatwiejsze do zrozumienia i interpretacji. Warto, w tym miejscu zwrócić uwagę, że za informację przestrzenną można uznać każdą informację, którą da się w jednoznaczny sposób zlokalizować na powierzchni Ziemi [10-14].

2.1. Modele danych w GIS

Wykorzystanie do analizy procesów zachodzących na powierzchni Ziemi narzędzi komputerowych, stwarza konieczność stworzenia numerycznego odpowiednika obiektu badań. Głównym problemem są ograniczone możliwości analityczne komputera, nawet przy niezwykle dynamicznym rozwoju technologii informatycznych, w porównaniu z nieskończenie złożonym charakterem powierzchni terenu i zjawisk tam zachodzących. Konieczne jest zatem takie sformułowanie pytań badawczych, które umożliwią wybranie warstw koniecznych do rozwiązania zadanego problemu przestrzennego. Pojęcie modelu jest definiowane w dwojaki sposób. Po pierwsze, model stanowi charakterystykę struktury informacji wykorzystanych do zobrazowania modelu poszczególnych elementów badanego obszaru w cyfrowym środowisku komputera. Po drugie, model definiuje sumarycznie sposób cyfrowego zobrazowania rzeczywistości [15].

W związku z tym można wyróżnić dwa podstawowe podejścia w tworzeniu tych modeli. Pierwsza możliwość zakłada, że powierzchnia Ziemi może być wyrażona za pomocą warstwowej struktury obiektów wielu klas, przy czym druga traktuje ją jako powierzchnie lub pola różnych zmiennych. W rezultacie środowisko przyrodnicze może być reprezentowane poprzez obiekty dyskretne oraz pola. Reprezentacja modelu środowiska za pomocą obiektów dyskretnych polega na wypełnieniu przestrzeni obiektami o jednoznacznie zdefiniowanych granicach, przy czym w obrębie obiektu występuje jedna i niezmienna wartość badanej zmiennej. Odmierna sytuacja występuje w przypadku pól stanowiących ciągłą reprezentację środowiska geograficznego, wyrażoną przez zmienne, których wartości mogą być zmierzone w każdym punkcie pola. Obecnie stosowane są dwie metody dostosowania reprezentacji zjawisk geograficznych do sposobu kodowania stosowanego w cyfrowym środowisku komputera. Jest to zapis w formie rastra bądź wektora. Obie metody mogą być zastosowane zarówno do cyfrowej reprezentacji pól i obiektów dyskretnych, niemniej jednak za pomocą rastra są najczęściej kodowane pola, a wektor stosuje w kodowaniu obiektów dyskretnych [9].

Podstawowym walorem wektorowego modelu danych jest jego prostota. W modelu tym wyróżnia się trzy podstawowe typy obiektów: punkty, linie oraz wieloboki, nazywane inaczej poligonami. Każdy z obiektów wektorowego modelu danych posiada geometrię oraz unikalny identyfikator, stanowiący swoisty pomost pomiędzy częścią geometryczną i opisową (atrybutową) obiektów. Nieodzownym elementem modelu wektorowego jest tablica atrybutów, której poszczególne wiersze (rekordy) stanowią kolejne obiekty w danej klasie obiektów, natomiast kolumny reprezentują ich cechy (atrybuty), przy czym mogą one być zarówno liczbowe, jak i tekstowe (rys.1) [14].



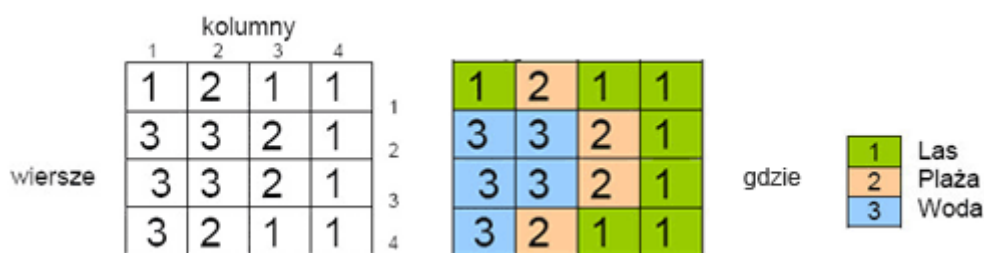
Rysunek 1. Obiekty punktowe, liniowe i powierzchniowe w wektorowym modelu danych oraz tablica atrybutów punktowej warstwy wektorowej

Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z [16]

Ilość atrybutów opisowych w danej klasie obiektów nie jest ograniczona i kolejne cechy mogą być dodawane w zależności od potrzeb użytkownika GIS. Powszechnie znanym formatem wymiany danych wektorowych jest plik *shapefile* (.shp). Pojedynczy plik *shp*, reprezentujący wektorową warstwę punktów, linii lub poligonów, składa się od 3 do 6 składowych, różniących się rozszerzeniem. W zależności od rozszerzenia pliki przechowują informację o geometrii obiektu (.shp), indeksach (.shx) oraz między innymi danych atrybutowych – plik z rozszerzeniem .dbf. W strukturze formatu *shapefile* warto zwrócić uwagę na komponenty o rozszerzeniu .prj, przechowujące niezwykle ważne informacje o rodzaju układu odniesienia i ewentualnie o odwzorowaniu [15].

Rastrowy model danych stanowi reprezentację przestrzeni geograficznej za pomocą siatki pól elementarnych, zwanych komórkami rastra lub pikselami (ang. *picture element*) (rys. 2). Położenie poszczególnych pól elementarnych jest definiowane za pomocą numeru wiersza i numeru kolumny macierzy, która w cyfrowym środowisku komputera jest reprezentacją mapy rastrowej [12]. W komórkach rastra przechowywane są wartości atrybutów w postaci liczb całkowitych lub zmiennoprzecinkowych – w zależności od przyjętego systemu kodowania [9].

Jednym z podstawowych parametrów każdej struktury rastrowej jest rozdzielczość przestrzenna, definiowana jako geometryczny rozmiar pojedynczej komórki rastra i odnosząca się do rzeczywistej odległości w terenie. Ponadto w odniesieniu do zobrazowań lotniczych i satelitarnych struktura rastrowa może mieć charakter wielokanałowy i zawierać wiele warstw w zależności o urządzenia rejestrującego [15]. Przykładowo pojedyncze zobrazowanie satelity Landsat 7 składa się z 7 warstw reprezentujących poszczególne kanały (np. kanał 4 bliskiej podczerwieni - 0,77 - 0,90 μm) [17].



Rysunek 2. Struktura rastrowego modelu danych

Źródło: [17]

Oprócz prezentowanych powyżej rastrowego i wektorowego modelu danych można wyróżnić wektorowy model sieci oraz model TIN. Pierwszy z nich służy do reprezentacji sieci rzecznych lub na przykład, sieci korytarzy ekologicznych, za pomocą sieci połączonych ze sobą odcinków linii. Model TIN (ang. *Triangulated Irregular Network*) znajduje zastosowanie w odwzorowaniu topografii terenu. Model tworzony jest przez sieć nieregularnych trójkątów, których wierzchołki posiadają zdefiniowaną wysokość [15].

2.2. Modelowanie potencjału solarnego w środowisku GIS

Systemy Informacji Geograficznej, podobnie jak w innych obszarach badawczych, znalazły również szerokie zastosowanie do modelowania procesów związanych z promieniowaniem słonecznym. Szczególne znaczenie mają zaimplementowane

w oprogramowaniu z zakresu GIS, modele fizyczne, pozwalające na efektywną ocenę potencjału solarnego, nawet na rozległych obszarach, przy jednoczesnym uwzględnieniu parametrów wynikających z ukształtowania terenu – spadków, ekspozycji, czy zacieniania, jak również parametrów atmosferycznych, takich jak zachmurzenie [7].

Jednym z pierwszych modeli przeznaczonych do obliczania ilości promieniowania słonecznego docierającego do powierzchni Ziemi jest Solar Flux, zaimplementowany w programie ArcInfo [19, 20]. Model dostarcza informacji między innymi o całkowitej wartości bezpośredniego i rozproszonego komponentu promieniowania słonecznego i czasie nasłonecznienia, na podstawie rastrowej mapy wysokości, szerokości geograficznej oraz parametru transmisyjności atmosfery. Ponadto program pozwala na uwzględnienie efektu zacieniania przez obiekty topograficzne, symulowanego z wykorzystaniem cieniowanego reliefu rzeźby terenu. Podobną inicjatywę, polegającą na zastosowaniu algorytmów do kalkulacji promieniowania słonecznego, wykorzystano w komercyjnym oprogramowaniu GIS – Genasys [21]. Przy założeniu izotropowości promieniowania rozproszonego i zastosowaniu prawa Lambert’a w odniesieniu do powierzchni terenu, model zapewniał 3-krotnie szybsze obliczenia potencjału solarnego w porównaniu z modelem Solar Flux. Kolejny z modeli związany jest z komercyjnym oprogramowaniem IDRISI. Model Solei-32 [22], wprowadzony w 1993 roku i ostatecznie zaktualizowany w 2002 roku [23], pozwala na obliczenie trzech komponentów promieniowania słonecznego (bezpośredniego, rozproszonego oraz odbitego) padającego na powierzchnie nachylone o różnej orientacji oraz wielkości nasłonecznienia i czasu wschodu słońca. Jako parametry wejściowe model zakłada: cyfrową mapę wysokości terenu, zachmurzenie, albedo oraz zmętnienie atmosfery. Model ten pozwala również na uwzględnienie efektu zacieniania przez obiekty topograficzne i roślinność.

Powyższe modele bazują na uproszczonych empirycznych formułach, przy czym dodatkowo część parametrów wejściowych w procesie modelowania potencjału solarnego nie uwzględnia zmienności przestrzennej poszczególnych czynników. Stąd znajdują one zastosowanie jedynie w skali lokalnej i nie są efektywne w ocenie zasobów helioenergetycznych na rozległych przestrzeniach geograficznych [24].

Do grupy bardziej złożonych modeli promieniowania słonecznego w środowisku GIS, umożliwiających prowadzenie złożonych kalkulacji solarnych na potrzeby biologicznych oraz ekologicznych zastosowań, można zaliczyć Solar Analyst [25] oraz SRAD [26]. Solar Analyst został stworzony jako rozszerzenie komercyjnego programu ArcView firmy ESRI (ang. *Environmental Systems Research Institute*). Model znajduje zastosowanie do

szczegółowych analiz na niewielkich obszarach i jednocześnie nie jest dostatecznie elastyczny w zakresie uwzględniania transmisyjności atmosfery. Wynika to z przyjęcia podstawowych parametrów wejściowych w postaci wartości typowych, bądź pochodzących z najbliższej stacji meteorologicznej.

SRAD zaprojektowano z kolei do modelowania złożonych interakcji pomiędzy promieniowaniem słonecznych a powierzchnią terenu i atmosferą. Pomimo przyjęcia stosunkowo prostych założeń natury fizycznej, główne czynniki warunkujące potencjał solarny mogą być wykorzystane, a model ponadto posiada zdolność respektowania przestrzennej zmienności procesów zachodzących w środowisku. Jednakże przewiduje się jego zastosowanie głównie w modelowaniu procesów zachodzących w topo i mezoskali, stąd wykorzystanie modelu SRAD na rozległych obszarach geograficznych, jest podobnie jak w przypadku pozostałych modeli, stosunkowo ograniczone [24].

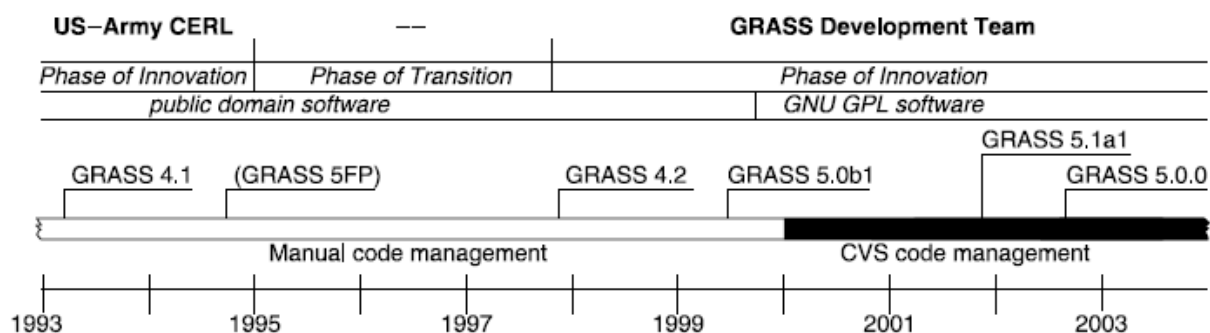
Ograniczenia w zakresie skali prowadzonych analiz odnoszące się do powyższych przykładów wskazują na wyraźną potrzebę stworzenia narzędzia analitycznego pozwalającego na złożone modelowanie potencjału solarnego, również w skali globalnej na rozległych regionach geograficznych. W tym zakresie niezwykle pomocny staje się model *r.sun* zaimplementowany w wolnym oprogramowaniu GRASS GIS (ang. *Geographic Resources Analysis Support System*). Początkowo model *r.sun* był przeznaczony do szacowania zasobów solarnych w warunkach „czystego nieba” [27], następnie projekt rozwinęto [28] w celu eliminacji ograniczeń wcześniej omawianych modeli. Model *r.sun* pozwala ocenić realne zasoby helioenergetyczne, zarówno w mikroskali (np. pojedyncza dzielnica), jak również w skali globalnej, czego przykładem może być stworzenie map potencjału solarnego państw członkowskich Unii Europejskiej [29].

3. System GRASS GIS

W niniejszej pracy wykorzystano model *r.sun* jako narzędzie analityczne do oceny potencjalnych zasobów helioenergetycznych województwa podlaskiego. Model *r.sun* stanowi jeden z modułów analitycznych systemu GRASS GIS. System ten należy do grupy oprogramowania FOSS (ang. *Free Open Source Software*), które zdobywa na całym świecie coraz większą popularność. Popularność oprogramowania FOSS można obecnie bez wątpienia odnieść do nowego światowego modelu biznesowego, gdzie instytucje wspierające powstawanie tego typu aplikacji, nie czerpią zysków bezpośrednio ze sprzedaży pakietów programowych, a jedynie odnoszą korzyści w wyniku implementacji i udzielania wsparcia dla inicjatywy FOSS [30].

GRASS jest inicjatywą *open source* [14,31] rozwijaną dzięki społeczności skupionej wokół niej, na którą składają się programisci, naukowcy, użytkownicy GIS, czy też osoby wspomagające translację interfejsu na inne języki. Początki systemu GRASS sięgają wczesnych lat osiemdziesiątych, kiedy to zapoczątkowano rozwój platformy obliczeniowej przeznaczonej do analiz przestrzennych na rastrowym modelu danych. Projekt powstał w Illinois w laboratorium CERL (ang. *U. S. Army Corps of Engineer's Construction Enginenring Research Laboratory*). Podjęcie tego typu inicjatywy było podyktowane znacznymi kosztami zakupu ówczesnego komercyjnego oprogramowania GIS, rozprawdzanego przez firmę ESRI, dodatkowo którego wymagania sprzętowe przewyższały znacznie sprawność zaplecza sprzętowego w laboratorium CERL. GRASS w odróżnieniu od konkurencji na rynku systemów GIS zapewniał wsparcie dla analiz rastrowych, podczas gdy oprogramowanie ESRI pozwalało na przetwarzanie danych w modelu wektorowym. Już na samym początku rozwiązania GIS zaproponowane przez zespół CERL zyskały popularność wśród nowych użytkowników związanych z obszarem szkolnictwa wyższego oraz administracji. W rezultacie czego GRASS był nadal rozwijany, niemniej jednak wymagało to lokowania znacznej ilości środków finansowych, co w perspektywie czasu stało się poważną barierą [32].

Wtedy to postanowiono przyjąć rozwijającą się filozofię *open source* i umożliwić społeczności GRASS na rozwój pakietu w ramach własnych potrzeb. Społeczność skupiona wokół systemu, od początku była mocno zaangażowana w projektu, w rezultacie czego ewoluowała ona w kilka wpływowych instytucji, ważnych dla obecnego kierunku rozwoju systemów GIS. Początkowo w 1992 roku zainicjowano fundację OGF (ang. *Open GRASS Foudation*), która dwa lata później zmieniła nazwę na Open GIS Foundation, w celu podkreślenia większej rangi swoich zainteresowań. Następnie ograniczenia natury prawnej oraz potrzeba rozwoju Systemów GIS w obszarze interoperacyjności i wymiany danych spowodowały przekształcenie fundacji OGF w konsorcjum OGC (ang. *Open Geospatial Consorcium*). W 1997 roku rozpoczęto wykorzystanie systemu GRASS na Uniwersytecie Baylor w Teksasie i krótko potem na Uniwersytecie w Hanowerze. Właśnie w tym niemieckim ośrodku naukowym system GRASS GIS jest do dziś rozwijany przez zespół programistów pod kierownictwem Markusa Netelera (ang. *GRASS Development Team*) (rys. 3) [33].



Rysunek 3. Fazy rozwoju systemu GRASS GIS począwszy od 1993 roku

Źródło: [34]

W obecnej formie GRASS GIS stanowi potężne i stale rozwijane narzędzie analityczne pozwalające na zaawansowane przetwarzanie danych przestrzennych. Generalnie w odniesieniu do GRASS stosowany jest termin „system” traktujący o tym, że tak naprawdę jest on zbiorem odrębnych programów (komend) uruchamianych bezpośrednio z poziomu systemu operacyjnego. Ostatnia stabilna wersja programu dostarcza ponad 400 modułów obliczeniowych tworzących specyficzną strukturę (tab. 1) [35].

Tabela 1. Struktura komend w systemie GRASS GIS

Prefix komendy	Klasa funkcji	Typ komendy
d.*	wyświetlanie	wizualizacja danych
db.*	bazy danych	zarządzanie bazą danych
g.*	ogólne	ogólne operacje na plikach
i.*	obrazy	przetwarzanie obrazów
m.*	różne	różne komendy
ps.*	postscript	tworzenie map w formacie postskryptoym
r.*	rastry	przetwarzanie danych rastrowych 2d
r3.*	rastry 3d	przetwarzanie danych rastrowych 3d
v.*	wektory	przetwarzanie danych wektorowych 2d i 3d

Źródło: [33]

3.1. Charakterystyka modelu *r.sun*

Model *r.sun* będący integralną częścią systemu GRASS GIS pozwala na obliczenie szeregu wielkości związanych z procesem promieniowania słonecznego docierającego do powierzchni Ziemi, na podstawie parametrów wejściowych wyrażonych za pomocą rastrowego modelu danych. Algorytmy obliczeniowe potencjału solarnego w modelu w pełni odzwierciedlają podejście zastosowane w Europejskim Atlasie Promieniowania Słonecznego

ESRA (European Solar Radiation Atlas) [36], [37]. Moduł daje możliwość szacowania wielkości trzech komponentów promieniowania słonecznego: bezpośredniego, rozproszonego oraz odbitego. Zakładając, że obliczenia wielkości promieniowania słonecznego w sposób bezpośredni docierającego do powierzchni Ziemi są stosunkowo proste, to już analiza udziału promieniowania rozproszonego w całkowitym bilansie solarnym jest zagadnieniem skomplikowanym i jednocześnie w różnym zakresie uwzględnianym w dostępnych modelach. Ten komponent promieniowania wykazuje silną zależność od lokalnych warunków klimatycznych oraz regionalnego ukształtowania rzeźby terenu, w rezultacie czego stanowi niejednokrotnie największe źródło błędów. Warto również wskazać na fakt, iż algorytmy obliczeniowe w modelu *r.sun* w pełni odzwierciedlają europejskie warunki klimatyczne. Trzeci komponent promieniowania słonecznego, czyli promieniowanie odbite od powierzchni nachylonych do poziomu i o różnej orientacji, stanowi niewielką część promieniowania całkowitego, co powoduje, że jest on często wyłączany z analiz [7], [38].

Moduł *r.sun* pracuje w dwóch podstawowych trybach. W trybie 1 program oblicza dla chwilowego okresu czasu mapę wielkości padania promieni słonecznych oraz natężenie promieniowania słonecznego (ang. *irradiance*) padającego na jednostkę powierzchni w określonym czasie (W/m^2). W trybie 2 są obliczane sumy natężenia promieniowania słonecznego padającego na jednostkę powierzchni w określonym przedziale czasu (ang. *irradiation*) (Wh/m^2). Dzięki możliwościom wykorzystania skryptów realizowanych w popularnych językach programowania, oba te tryby mogą być używane oddzielnie lub w kombinacji dając szerokie możliwości szacowania sum natężenia promieniowania słonecznego dla założonego interwału czasowego. Model pozwala na obliczanie map poszczególnych komponentów promieniowania słonecznego przy założeniu warunków czystego nieba (ang. *clear sky conditions*) oraz w warunkach rzeczywistych (ang. *overcast conditions*) uwzględniających dodatkowo rolę zachmurzenia [39].

Do modelowania warunków solarnych wymagane jest zapewnienie kilku podstawowych informacji. Należą do nich: wysokość nad poziomem morza, nachylenie oraz ekspozycja terenu bądź powierzchni sztucznej absorbującej promieniowanie słoneczne, numeru dnia (tryb 2) oraz lokalnego czasu słonecznego, w przypadku trybu 1 [7]. Szczegółowe informacje dotyczące parametrów wejściowych oraz wyjściowych przedstawiają tabele 2 i 3. Dodatkowo wybrane elementy zostaną szczegółowo omówione w następnym rozdziale poświęconym modelowaniu potencjalnych zasobów województwa podlaskiego.

Tabela 2. Zestawienie parametrów wejściowych w modelu *r.sun*

Parametr	Typ danych	Opis	Tryb	Jednostka	Zakres wartości
<i>elevin</i>	raster	nazwa wejściowej mapy rastrowej zawierająca wysokość terenu	1,2	metry	0 – 8900
<i>aspin</i>	raster	nazwa mapy rastrowej z wielkościami ekspozycji	1,2	stopnie dziesiętne	0 – 360
<i>aspect</i>	wartość	pojedyncza wartość ekspozycji	1,2	stopnie dziesiętne	0 – 360
<i>slopein</i>	raster	nazwa warstwy rastrowej z wielościami nachyleń	1,2	stopnie dziesiętne	0 – 90
<i>slope</i>	wartość	pojedyncza wartość nachylenia	1,2	stopnie dziesiętne	0 – 90
<i>linkein</i>	raster	nawa mapy rastrowej z wielkością współczynnika zmętnienia linkiego	1,2	-	0 – 7
<i>lin</i>	wartość	wielkość współczynnika zmętnienia linkiego (domyślnie 3.0)	1,2	-	0 – 7
<i>albedo</i>	raster	nazwa warstwy rastrowej z wielkością albedo	1,2	-	0 – 1
<i>alb</i>	wartość	wielkość albedo (domyślnie 0.2)	1,2	-	0 – 1
<i>latin</i>	raster	nazwa warstwy rastrowej z określoną szerokością geograficzną	1,2	stopnie dziesiętne	-90 – 90
<i>lat</i>	wartość	szerokość geograficzna	1,2	-	0 – 1
<i>coefbh</i>	raster	nazwa warstwy rastrowej z wielkością rzeczywistego współczynnika promieniowania bezpośredniego	1,2	-	0 – 1
<i>coefdh</i>	raster	nazwa warstwy rastrowej z wielkością rzeczywistego współczynnika promieniowania rozproszonego	1,2	-	0 – 1
<i>day</i>	wartość	numer dnia w roku	1,2	-	0 – 365
<i>declin</i>	wartość	wielkość deklinacji	1,2	radiany	-0,40928 – 0,40928
<i>time</i>	wartość	czas według lokalnego czasu słonecznego	1	godziny dziesiętne	0 – 24
<i>step</i>	wartość	krok czasowy obliczania dobowych sum promieniowania słonecznego	2	godziny dziesiętne	0,01 – 1,0
<i>dist</i>	wartość	rozdzielczość przestrzenna	1,2	bezwymiarowe	0,1 – 2,0

Źródło: [39]

Parametry wejściowe mogą zostać wprowadzone do modelu w postaci stałej wartości liczbowej, jak np. pojedyncza wartość nachylenia powierzchni lub w postaci mapy rastrowej rozkładu zmiennej – jeśli intencją użytkownika jest uwzględnienie przestrzennej zmienności nachyleń (np. w obszarze modelowania procesów ekologicznych związanych z promieniowaniem słonecznym).

Tabela 3. Zestawienie parametrów wyjściowych w modelu *r.sun*

Parametr	Opis	Tryb	Jednostka
<i>incidout</i>	nazwa warstwy rastrowej z wielkościami padania promieni słonecznych	1	stopnie dziesiętne
<i>beam_rad</i>	nazwa warstwy wyjściowej z wielkością promieniowania bezpośredniego	1	W/m2
<i>diff_rad</i>	nazwa warstwy wyjściowej z wielkością promieniowania rozproszonego	1	W/m2
<i>refl_rad</i>	nazwa warstwy wyjściowej z wielkością promieniowania odbitego od powierzchni ziemi	1	W/m2
<i>insol_time</i>	nazwa warstwy wyjściowej zawierająca długość czasu nasłonecznienia	2	minuty
<i>beam_rad</i>	nazwa warstwy wyjściowej z wielkością promieniowania bezpośredniego	2	Wh/m2
<i>diff_rad</i>	nazwa warstwy wyjściowej z wielkością promieniowania rozproszonego	2	Wh/m2
<i>refl_rad</i>	nazwa warstwy wyjściowej z wielkością promieniowania odbitego od powierzchni ziemi	2	Wh/m2

Źródło: [39]

3.2. Warunki solarne województwa podlaskiego

Niniejsza część pracy poświęcona jest praktycznemu zastosowaniu modelu *r.sun* w ocenie warunków solarnych województwa podlaskiego. Na tym etapie warto wskazać na pewne założenia przyjęte w prezentowanym procesie analitycznym. Obliczenia zasobów helioenergetycznych północno-wschodniej Polski dotyczą warunków czystego nieba i stanowią informację o potencjalnej ilości energii promieniowania słonecznego padającej na badany obszar, bez uwzględnienia znaczącej roli parametru zachmurzenia. Ponadto prezentowane wyniki w postaci map rozkładu przestrzennego napromieniowania słonecznego odnoszą się do płaszczyzny horyzontalnej. Takie podejście pozwala następnie przejść do obliczenia ilości promieniowania słonecznego padającego na płaszczyzny o różnym nachyleniu i ekspozycji, jednak te treści wykraczają poza zakres opracowania i nie będą tu prezentowane.

Efekt końcowy prowadzonych analiz stanowi mapa rocznego napromieniowania całkowitego składająca się z komponentów bezpośredniego oraz rozproszonego. W przypadku prezentacji wyników dla płaszczyzny horyzontalnej, promieniowanie całkowite nie zawiera komponentu odbitego, który występuje jedynie w następstwie interakcji wiązki promieniowania z powierzchnią nachyloną do poziomu [40]. Kolejnym założeniem jest sposób integracji wartości promieniowania w rocznym interwale czasowym. Program *r.sun* w drugim trybie pozwala na obliczenie dobowej sumy promieniowania słonecznego, stąd integracja promieniowania słonecznego w sumy miesięczne i następnie roczne wymaga

zastosowania skryptu umożliwiającego to zadanie. Ze względu na duże zbiory danych potęgujące czasochłonność obliczeń, w pracy wykorzystano definicję średniego dnia miesiąca Klein'a [8]. Autor metody stworzył model „typowego” roku składającego się ze średnich dni miesiąca oraz przypisał im średnie wartości promieniowania (tab. 4). Głównym kryterium wyboru była deklinacja słonecznej, której wartości powinny znajdować się na średnim poziomie w poszczególnych miesiącach.

Tabela 4. Zalecane średnie dni dla poszczególnych miesięcy i wartości n w każdym miesiącu

Miesiąc	n dla i -tego dnia miesiąca	Dla średniego dnia miesiąca		
		Data	n	δ
Styczeń	i	17	17	-20,9
Luty	$31 + i$	16	47	-13,0
Marzec	$59 + i$	16	75	-2,4
Kwiecień	$90 + i$	15	105	9,4
Maj	$120 + i$	15	135	18,8
Czerwiec	$151 + i$	11	162	23,1
Lipiec	$181 + i$	17	198	21,2
Sierpień	$212 + i$	16	228	13,5
Wrzesień	$243 + i$	15	258	2,2
Październik	$273 + i$	15	288	-9,6
Listopad	$304 + i$	14	318	-18,9
Grudzień	$334 + i$	10	344	23,0

*Nie zaleca się stosowania dla $|\varphi| > 66,5^\circ$

Źródło: [38]

Te podejście polegające na generowaniu sum napromieniowania dla poszczególnych miesięcy z zastosowaniem średnich dni miesiąca ma również swoje odzwierciedlenie w literaturze przedmiotu. Regułę Klein'a wykorzystano między innymi podczas szacowania potencjału fotowoltaicznego Wysp Kanaryjskich, gdzie wykonano obliczenia ilości promieniowania padającego na płaszczyznę horyzontalną oraz na płaszczyzny, których nachylenia i orientacja odpowiadały popularnym instalacjom fotowoltaicznym. Obliczenia wykonano z wykorzystaniem cyfrowego modelu terenu o rozdzielczości przestrzennej 50 x 50 m [41]. Kolejnym przykładem gdzie zastosowano regułę średnich dni, są analizy zasobów solarnych prowadzone w 14 powiatach południowo-wschodniej Kanady [42]. Takie rozwiązanie stanowi często jedyną alternatywę dla uzyskania racjonalnego czasu obliczeń, w szczególności w odniesieniu do analiz prowadzonych na rozległych terytoriach, przy zastosowaniu wysokorozdzielczych modeli wysokościowych. W kolejnych rozdziałach

przedstawione zostaną parametry wejściowe w procesie modelowania potencjalnych zasobów solarnych województwa podlaskiego.

3.2.1. Model terenu

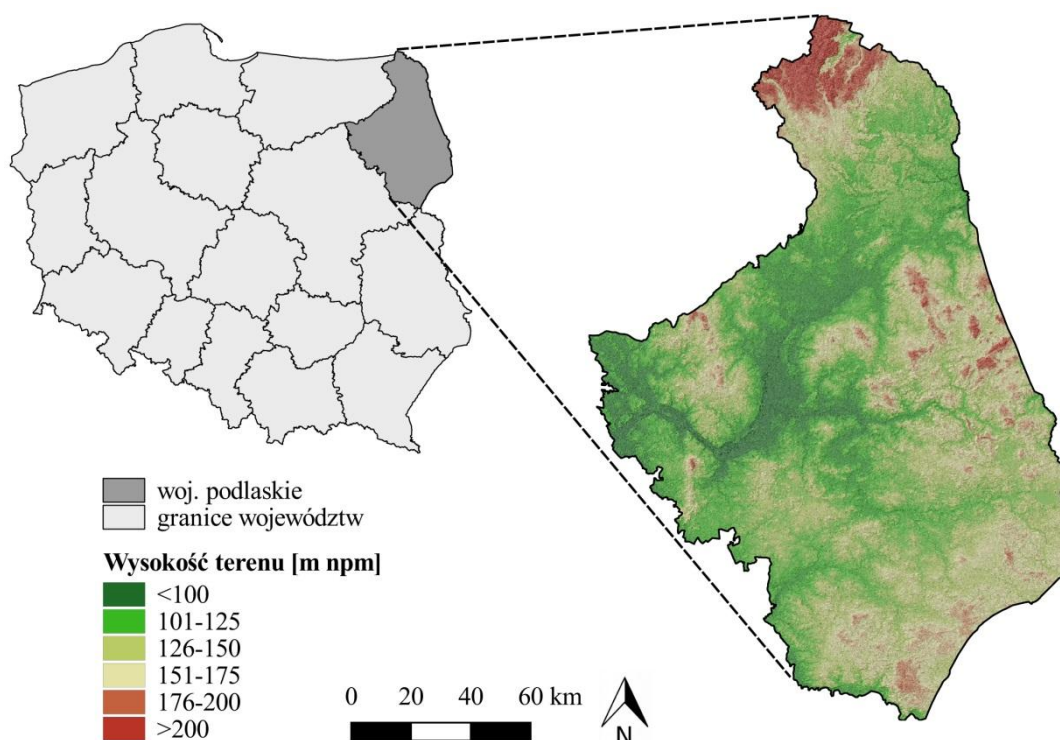
Procedura obliczeniowa prezentowana w tym rozdziale ma na celu wyznaczenie całkowitego napromieniowania w warunkach czystego nieba, zatem informacje związane z osłabieniem promieniowania słonecznego w następstwie zjawiska zachmurzenia nieba nie będą brane pod uwagę.

Rzeźba terenu odgrywa kluczową rolę z punktu widzenia oceny potencjału solarnego na badanym terenie. Stąd dostępność nowej generacji globalnej mapy wysokości pochodzącej z misji SRTM (ang. *Shuttle Radar Topography Mission*) stanowi ważny czynnik w podnoszeniu świadomości o zasobach solarnych Ziemi [29].

W niniejszej pracy wykorzystano model terenu SRTM. Cyfrowa mapa wysokości SRTM powstała w następstwie misji wahadłowca Endeavor przeprowadzonej w 2000 roku (11-22 luty) przez następujące organizacje: NASA (ang. *National Aeronautics and Space Administration*) oraz NGA (ang. *National Geospatial – Intelligence Agency*). Przedsięwzięcie miało na celu stworzenie cyfrowej mapy wysokości całej Ziemi o dużej rozdzielczości przestrzennej. W wyniku nalotu zabrano informacje wysokościowe o blisko 80% powierzchni Ziemi, a badania wykonano za pomocą pomiarów interferometrycznych. Pozwoliło to na pozyskanie olbrzymich zbiorów surowych danych, których przetwarzanie stanowiło dość złożony i pracochłonny proces. W konsekwencji stopniowo udostępniano kolejne, coraz wierniejsze opracowania wysokościowe. Dane o podwyższonej rozdzielczości przestrzennej równej 1 sekundzie, udostępniane są dla obszaru Stanów Zjednoczonych, natomiast globalne pokrycie z rozdzielczością 3 sekund (dlatego ten typ danych zwyczajowo określa się mianem SRTM 3) [15].

Po blisko 15 latach od misji wahadłowca Endeavor rozpoczęto stopniowy proces udostępniania globalnego pokrycia modelu wysokościowego w rozdzielczości 1 sekundy (około 30 m) [43]. W związku z dostępnością modelu o podwyższonej rozdzielczości w niniejszej pracy zdecydowano się na jego wykorzystanie do obliczeń potencjału solarnego. Wybór zwiększonej rozdzielczości prowadzonych analiz uzasadnia również zastosowanie reguły średniego dnia miesiąca. Dane wysokościowe SRTM dla obszaru województwa podlaskiego pobrano za pośrednictwem serwisu [44]. Następnie w procesie mozaikowania połączono wszystkie części składowe rastra pokrywającego badany obszar oraz przetransformowano go do układu współrzędnych prostokątnych płaskich „1992”,

stanowiącego element państwowego systemu odniesień przestrzennych, powstały na bazie matematycznie jednoznacznego przyporządkowania punktów na elipsoidzie odniesienia GRS 80 odpowiednim punktom na płaszczyźnie zgodnie z teorią odwzorowania Gaussa-Krügera (rys. 4) [45].



Rysunek 4. Położenie oraz cyfrowy model terenu województwa podlaskiego

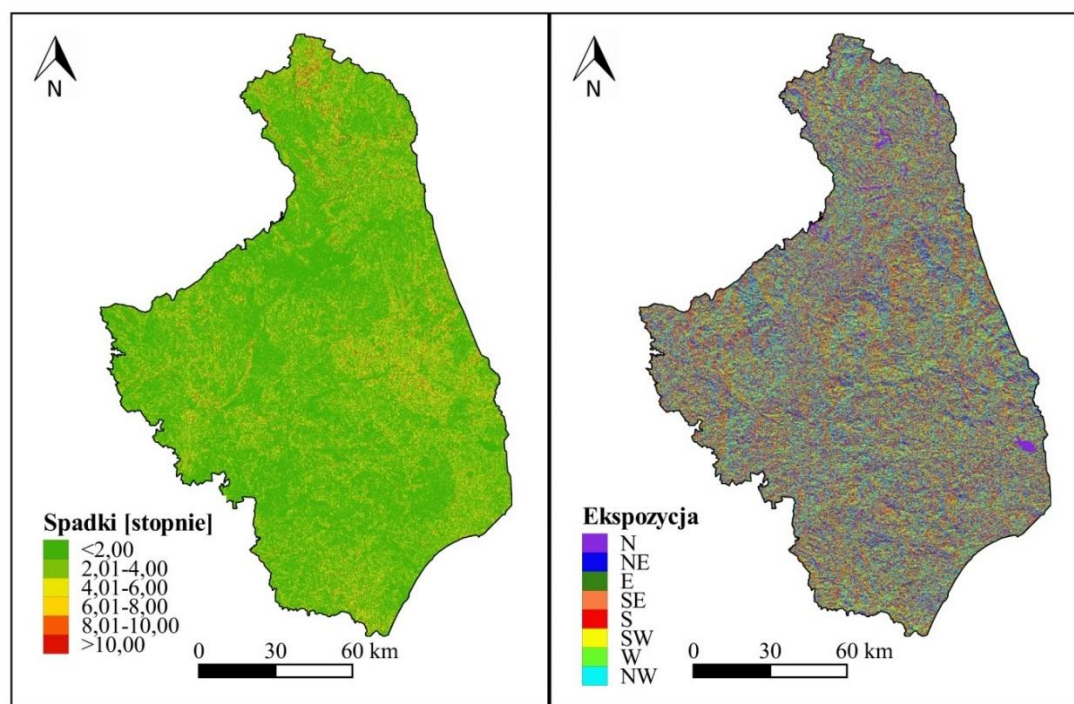
Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z [16] oraz [44]

Ukształtowanie powierzchni terenu w znaczący sposób determinuje czasowy i przestrzenny rozkład promieniowania słonecznego. Ważnym parametrem modyfikującym badany proces jest, oprócz nachyleń zboczy i ekspozycji stoków, efekt wzajemnego zacielenia wywołanego przez obiekty topograficzne. W zależności od stopnia urozmaicenia rzeźby terenu i pory roku, czynnik zacielenia może w różnym stopniu warunkować ilości docierającego promieniowania słonecznego. W skali globalnej, obszary o nieznacznym poziomie różnorodności występujących form terenu (obszary równinne, nizinne) są w mniejszym stopniu ekspozowane na proces zacielenia przez występujące obiekty topograficzne. Odmiennie zjawisko zachodzi dla terenów pagórkowatych, szczególnie górzystych, gdzie różnorodność form terenowych, ze względu na ich rozmiary i wysokość względną, jest znacznie większa. Model *r.sun* umożliwia uwzględnienie tego ważnego parametru w obliczeniach zasobów helioenergetycznych poprzez zastosowanie flagi -s.

Uwzględnienie efektu zacinienia obiektami terenowymi w znaczący sposób potęguje czasochłonność kalkulacji, jednak jego zastosowanie jest rekomendowane w karcie technicznej narzędzia *r.sun* [39]. Ponadto podwyższona rozdzielczość przestrzenna powoduje odwzorowanie większej liczby szczegółów terenowych, mogących potencjalnie powodować lokalne zacinienia obiektów sąsiadujących.

3.2.2. Spadki i ekspozycja

Ekspozycja oraz nachylenie terenu są kolejnymi czynnikami wpływającymi na proces promieniowania słonecznego (rys. 5). Parametry te są określane mianem pierwotnych atrybutów topograficznych (ang. *primary topographic attributes*), co oznacza, że mogą zostać obliczone bezpośrednio z cyfrowej mapy wysokości [15]. Ich wpływ na zjawisko promieniowania słonecznego zaznacza się bardziej w okresie pogody bezchmurnej (dla warunków czystego nieba), aniżeli w przypadku nieba zachmurzonego, podczas gdy w całkowitym bilansie dominuje promieniowanie rozproszone [29].



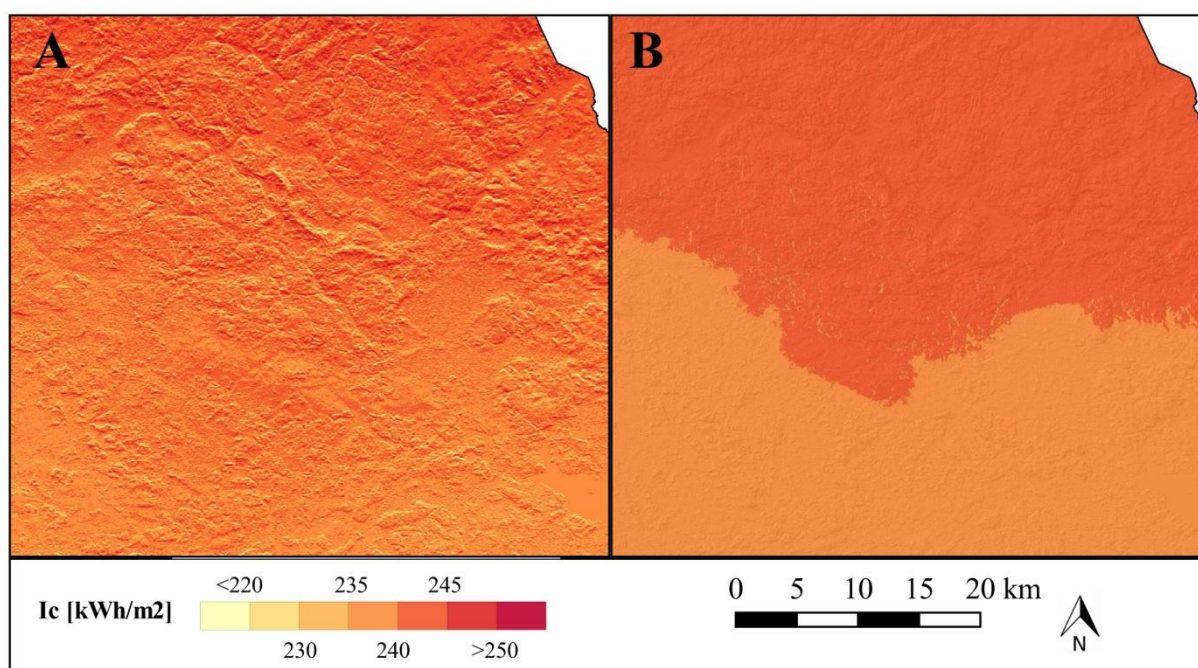
Rysunek 5. Rozkład przestrzenny spadków i ekspozycji na badanym terenie

Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z [16] oraz [44]

W procesie modelowania potencjału solarnego, w zależności od charakteru zastosowań wyników modelu, można zastosować różne podejście w zakresie parametryzacji omawianych czynników. W badaniach środowiskowych i ekologicznych, informacje na temat

promieniowania słonecznego padającego na rzeczywistą powierzchnię terenu są niezbędne do modelowania takich zjawisk jak: procesy związane z topnieniem śniegu na terenach górskich, czy też procesy fotosyntezy i ewapotranspiracji roślin. Z kolei w zastosowaniach technicznych bardziej użyteczne jest zebranie danych dotyczących promieniowania słonecznego docierającego do różnie usytuowanych powierzchni absorbera instalacji solarnej.

W celu zobrazowania odmiennego podejścia w parametryzacji nachyleń i ekspozycji w zależności od rodzaju zastosowań, wykonano analizę polegającą obliczeniu map rozkładu miesięcznej sumy gęstości promieniowania całkowitego w maju, składającego się z komponentów bezpośredniego i rozproszonego, dla wybranego obszaru województwa podlaskiego (rys. 6). Pierwsza z nich prezentuje promieniowanie padające na realną powierzchnię badanego terenu, obliczone z wykorzystaniem map spadków i ekspozycji prezentowanych na powyższym rysunku. Z kolei drugie opracowanie obrazuje promieniowanie docierające do płaszczyzny horyzontalnej, przy założeniu zerowej wartości spadku.



Rysunek 6. Rozkład przestrzenny spadków całkowitego napromieniowania w maju: A – padającego na płaszczyznę rzeczywistego terenu, B – padającego na płaszczyznę horyzontalną

Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych z [44]

Z wizualnej analizy poniższych opracowań widać, że przyjęcie odmiennego założenia parametryzacji spadków i ekspozycji w znaczący sposób determinuje rozkład przestrzenny wartości napromieniowania. W przypadku opracowania uwzględniającego naturalną rzeźbę

terenu, można zauważyć znacznie większy rozstęp pomiędzy wartością maksymalną a minimalną badanej zmiennej. Uwarunkowane jest to w szczególności ekspozycją terenu. Południowe stoki są przez większy okres czasu eksponowane na działanie promieni słonecznych, aniżeli stoki północne. W rozkładzie przestrzennym warstwy A wyraźnie zaznacza się rzeźba terenu, czego nie można stwierdzić w odniesieniu do opracowania dotyczącego promieniowania słonecznego padającego na płaszczyznę horyzontalną, którego wartości warunkowane są głównie efektem zacienia przez wyżej położone komórki na mapie rastrowej.

3.2.3. Współczynnik odbicia

Promieniowanie słoneczne docierając do powierzchni Ziemi ulega w pewnym zakresie odbiciu od obiektów, w zależności od ich właściwości refleksyjnych. Zjawisko te jest określane mianem współczynnika odbicia i stanowi stosunek promieniowania odbitego od powierzchni Ziemi do całkowitego promieniowania słonecznego na nią padającego. Współczynnik odbicia stanowi pojęcie o szerszym znaczeniu niż albedo, którego to terminu powinno się używać w odniesieniu do współczynnika odbicia zewnętrznych warstw atmosfery [46].

Współczynnik odbicia zależy od charakteru powierzchni odbijającej, od kąta padania promieni słonecznych i długości fali. W literaturze przedmiotu można znaleźć różne wartości tego parametru, wahającego się w szerokich granicach. Przykładowe wartości współczynnika odbicia dla lasu wynoszą około 0,15; obszaru piaszczystego 0,30; świeżego śniegu 0,80; natomiast dla śniegu starego 0,30. Wartości współczynnika dla powierzchni lustra wody zmieniają się w ciągu roku i są zależne od wysokości Słońca oraz poziomu sfalowania wody [47]. W większości opracowań poświęconych energetyce solarnej stosuje się uśrednione wartości współczynnika odbicia na poziomie 0,2 [38].

Model *r.sun* domyślnie przyjmuje stałą wartość współczynnika odbicia na poziomie 0,2. W niniejszej pracy zastosowanie praktyczne systemu GRASS GIS w ocenie potencjału solarne województwa podlaskiego ogranicza się jedynie do obliczeń rocznej sumy napromieniowania padającego na płaszczyznę horyzontalną. W związku z tym promieniowanie całkowite nie zawiera komponentu odbitego, który jest obecny tylko w przypadku analiz związanych z płaszczyznami nachylonymi, a co za tym idzie, parametryzacja współczynnika odbicia nie ma wpływu na wyniki obliczeń.

3.2.4. Zmętnienie atmosferyczne

Promieniowanie słoneczne w drodze do powierzchni Ziemi, ulega pewnym przeobrażeniom już w atmosferze ziemskiej, gdzie podlega procesom rozpraszania i pochłaniania w wyniku obecności aerozoli atmosferycznych oraz pary wodnej [48]. Interakcje te są określane mianem zmętnienia atmosferycznego wyrażanego poprzez współczynnik zmętnienia Linke' iego (ang. *Linke Turbidity Factor*, LTF) [49], [50]. LTF może być interpretowany jako liczba czystych, suchych atmosfer, jaka wywołałaby takie osłabienie promieniowania słonecznego jakie możemy obserwować w warunkach atmosfery rzeczywistej [51].

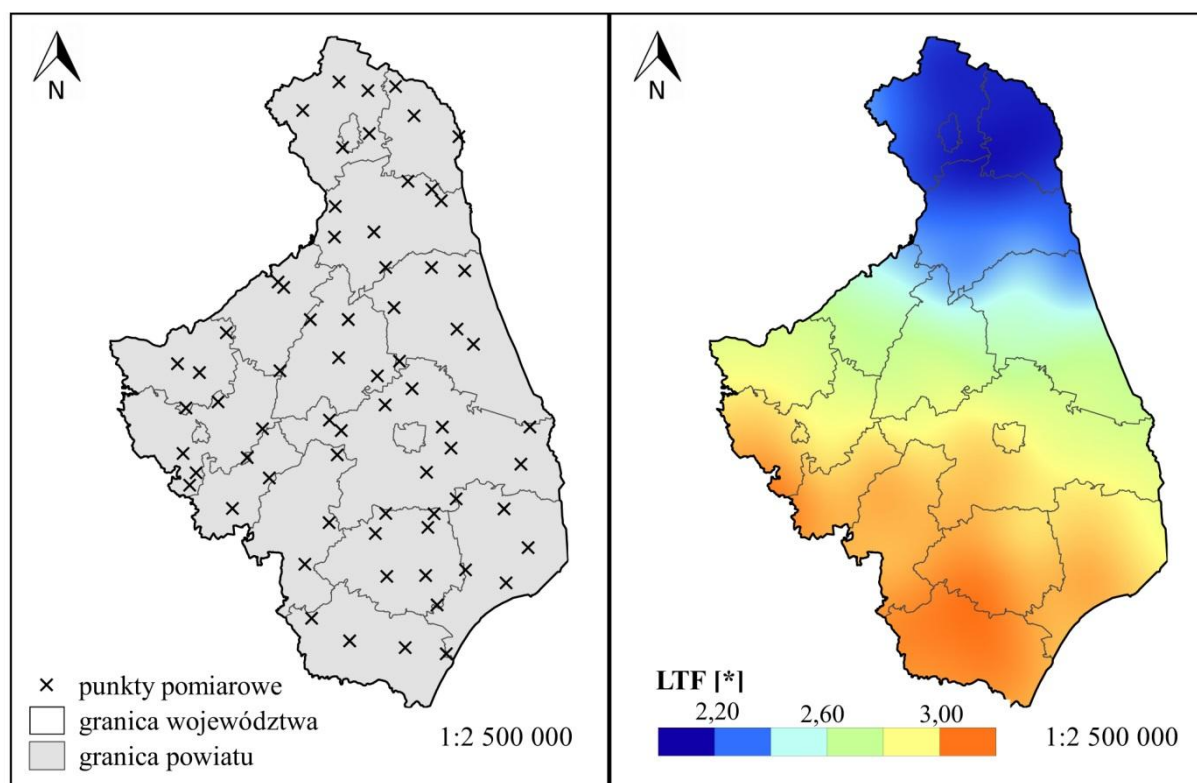
W pracy, informacje związane ze zmętnieniem atmosferycznym, pozyskano za pośrednictwem serwisu SODA, który dostarcza między innymi dane o przestrzennej zmienności LTF dla obszaru całego globu w rozdzielczości 5' x 5' [52], [53]. W tym celu na obszarze województwa w sposób losowy wyselekcjonowano 68 lokalizacji, dla których przyporządkowano miesięczne wartości współczynnika zmętnienia Linke' iego. Następnie wartości te znormalizowano z uwzględnieniem cyfrowej mapy wysokości terenu zgodnie ze wzorem [28]:

$$LTF_{n,i}=LTF_i+0,00035z \quad (1)$$

gdzie:

z – wysokość npm (m) próbkowana z numerycznego modelu terenu

Kolejno na podstawie zestawienia tabelarycznego zawierającego współrzędne punktów oraz znormalizowane miesięczne wartości współczynnika LTF utworzono punktową warstwę wektorową, której poszczególne atrybuty wykorzystano do interpolacji miesięcznych map zmętnienia atmosferycznego (rys. 7). W tym celu wykorzystano metodę interpolacji funkcjami sklejanymi *v.surf.rst* programu GRASS GIS [54], [55].



Rysunek 7. Rozmieszczenie punktów badawczych do interpolacji map LTF oraz rozkład przestrzenny wartości współczynnika zamiętnienia atmosferycznego w lutym

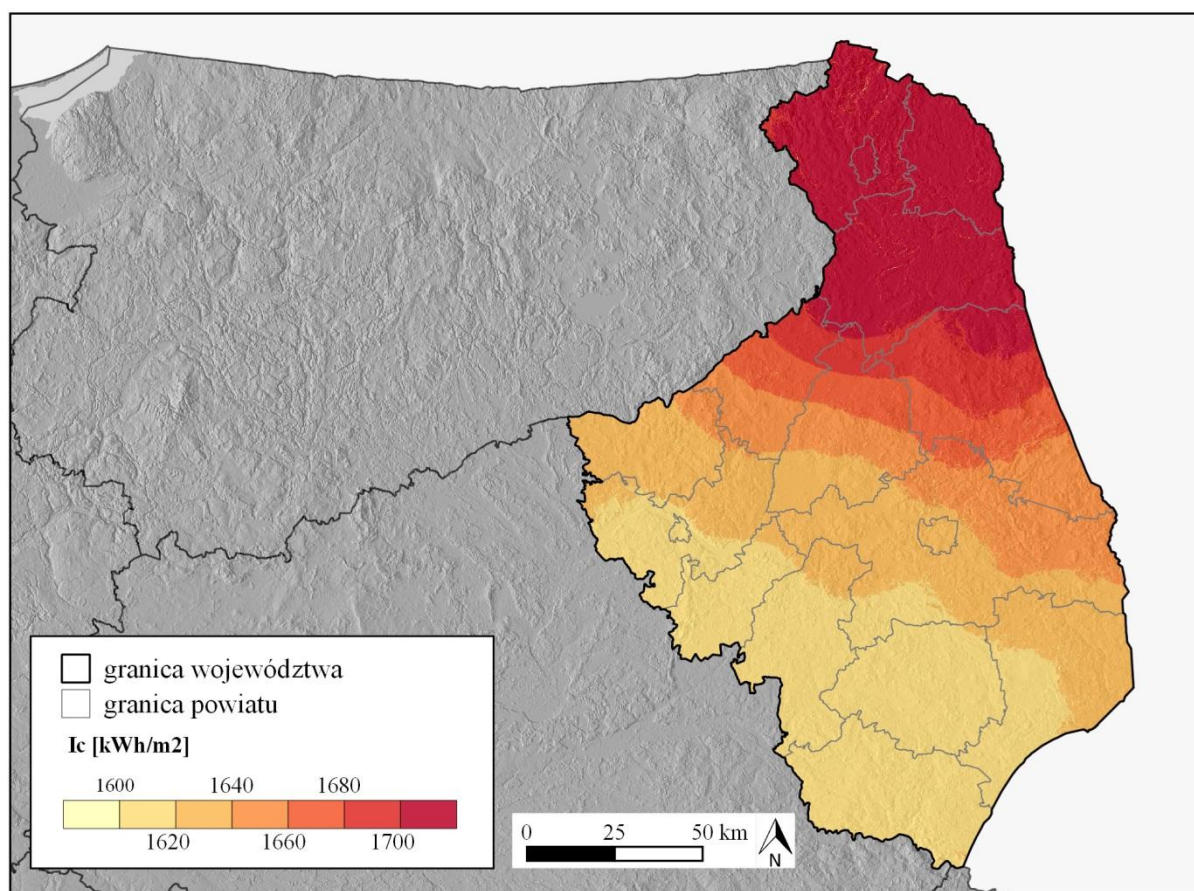
Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych [16] oraz [52]

3.2.5. Całkowite roczne napromieniowanie w warunkach czystego nieba

Po wyznaczeniu parametrów wejściowych do modelu w postaci cyfrowej mapy wysokościowej oraz miesięcznych rozkładów współczynnika zamiętnienia atmosferycznego możliwe było wyznaczenie całkowitej gęstości promieniowania słonecznego padającego na płaszczyznę horyzontalną województwa podlaskiego, w ciągu roku. Stosując regułę średniego dnia miesiąca według Klein'a wyznaczono 12 dobowych map napromieniowania całkowitego zgodnie z tabelą 4. Następnie na bazie reprezentatywnych sum dobowych obliczono miesięczne rozkłady całkowitej gęstości promieniowania słonecznego, które kolejno zagregowano w sumę rocznego rozkładu napromieniowania całkowitego (rys. 8).

W celu oceny przestrzennego rozmieszczenia potencjalnych zasobów helioenergetycznych w województwie podlaskim wykorzystano podstawowe statystyki obliczone na podstawie map rastrowych miesięcznych oraz rocznej sumy całkowitej gęstości promieniowania słonecznego. W ramach analizy obliczono następujące statystyki: całkowitą liczbę komórek (z uwzględnieniem pustych komórek – ang. *null cells*), całkowitą liczbę komórek z przypisaną informacją o wartości badanej zmiennej, wartość minimalną,

maksymalną, rozstęp, średnią arytmetyczną, odchylenie standardowe, wariancję, współczynnik zmienności, sumę wartości zmiennej, pierwszy kwartył, medianę, trzeci kwartył oraz kwantyl rzędu 0,9. W odniesieniu do badanego obszaru powyższe miary obliczono na podstawie 22 430 898,00 komórek rastrowych przechowujących informację na temat napromieniowania całkowitego.



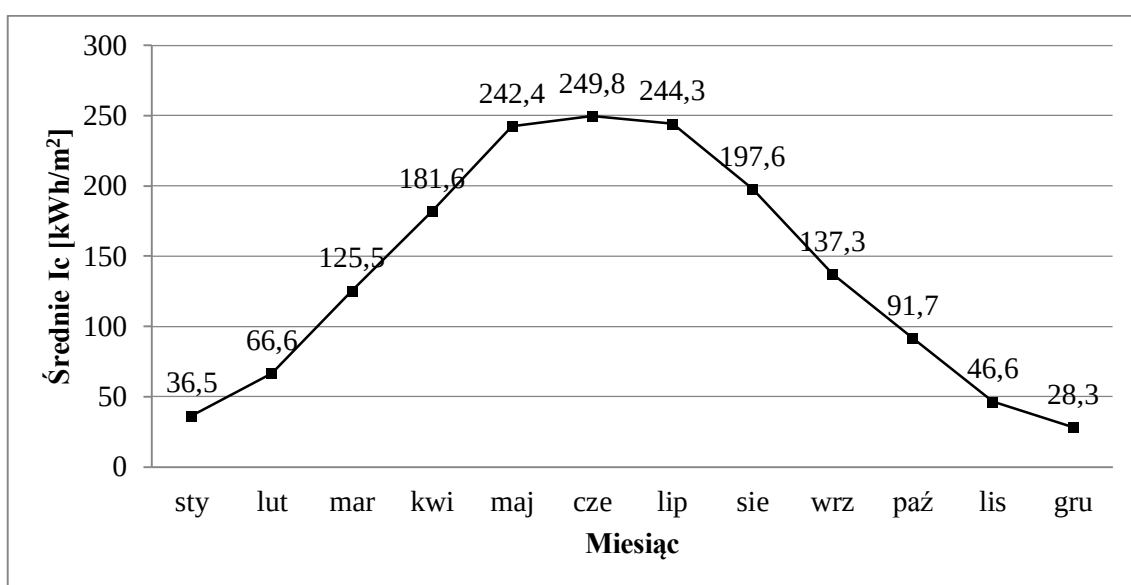
Rysunek 8. Rozkład przestrzenny całkowitego napromieniowania padającego na płaszczyznę horyzontalną w ciągu roku w województwie podlaskim

Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych [16] oraz [56]

W odniesieniu do rocznego rozkładu badanej zmiennej, najwyższe wartości napromieniowania, przekraczające $1\,700,00 \text{ kWh/m}^2$, odnotowano w północnej części województwa podlaskiego, podczas gdy w południowej części badanego obszaru wartości te nieznacznie przekraczają granicę $1\,600,00 \text{ kWh/m}^2$. Taki rozkład wartości wynika przede wszystkim z uwzględnienia w obliczeniach parametru zmiętniania atmosferycznego, którego większe wartości w ciągu roku w południowej części województwa podlaskiego, bezpośrednio przekładają się na obniżenie potencjału solarne. W ciągu całego roku średnie

napromieniowanie całkowite padające na płaszczyznę horyzontalną znajduje się na poziomie $1\,648,15 \text{ kWh/m}^2$, natomiast średnie dzienne napromieniowanie wynosi $4,52 \text{ kWh/m}^2$.

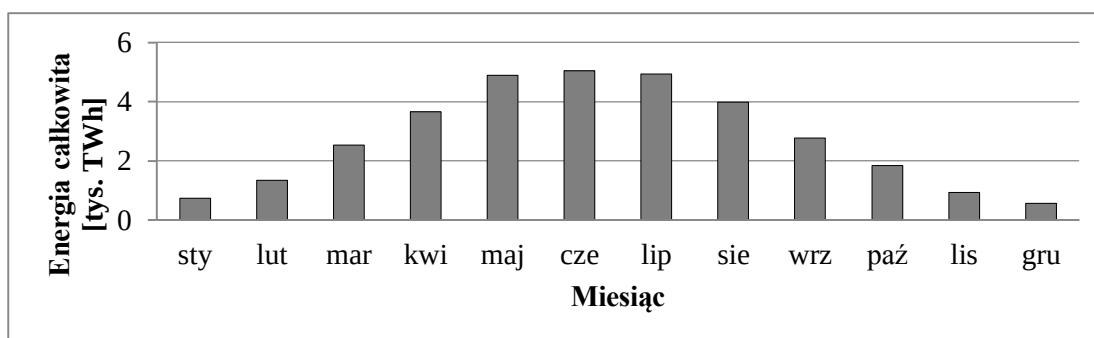
W poszczególnych miesiącach w ciągu roku, wartości napromieniowania całkowitego wykazują charakterystyczny rozkład (rys. 9). Najwyższe jego wartości odnotowano w miesiącach późnowiosennych oraz letnich (od maja do sierpnia), kiedy to średnie napromieniowanie zawiera się w przedziale od około $200,00$ do blisko $250,00 \text{ kWh/m}^2$. Odmienne sytuacja ma miejsce podczas okresu jesienno-zimowego (X-II), kiedy badana zmienna przybiera wartości w zakresie od $28,30 \text{ kWh/m}^2$ w grudniu do $91,70 \text{ kWh/m}^2$ w październiku.



Rysunek 9. Miesięczny rozkład średnich wartości całkowitego napromieniowania padającego na płaszczyznę horyzontalną w województwie podlaskim

Źródło: Opracowanie własne

Powyższe relacje znajdują również odzwierciedlenie w całkowitej ilości energii promieniowania słonecznego padającego na płaszczyznę horyzontalną województwa podlaskiego. Znając ilość rozpatrywanych komórek rastrowych w obrębie wynikowej mapy rocznego napromieniowania całkowitego oraz powierzchnię pola podstawowego równą $900,00 \text{ m}^2$, w prosty sposób można wyznaczyć potencjalne zasoby helioenergetyczne województwa podlaskiego (rys. 10).



Rysunek 10. Rozkład miesięcznych wartości całkowitej energii promieniowania słonecznego w województwie podlaskim w warunkach czystego nieba

Źródło: Opracowanie własne

Ilość energii słonecznej padającej na płaszczyznę horyzontalną badanego obszaru waha się w granicach od 571,34 TWh w grudniu do 5 043,11 TWh w czerwcu, a sumaryczne zasoby potencjalnej energii solarnej szacuje się na poziomie 33 272,58 TWh. Warto w tym miejscu zwrócić uwagę na fakt, iż prezentowane wartości energii promieniowania słonecznego odnoszą się do całej powierzchni badanego terenu. W rzeczywistości jednak taka sytuacja nie ma miejsca i dalsze wnioskowanie o realnych do wykorzystania zasobach solarnych należy poprzedzić szczegółowymi analizami przestrzennymi, mającymi na celu wyznaczenie powierzchni predysponowanych do posadowienia różnego rodzaju instalacji solarnych. Analizy te powinny obejmować, w zależności od potrzeb, dostępne powierzchnie dachów bądź fasad budynków lub też tereny otwarte. Ponadto prezentowane wyniki odnoszą się do potencjalnych zasobów solarnych, zatem dalsze kierunki badań będą obejmowały szczegółową analizę osłabienia promieniowania słonecznego w wyniku zachmurzenia.

4. Wnioski

Na podstawie treści prezentowanych w niniejszej pracy oraz analiz prowadzonych przez autora, sformułowano następujące wnioski:

1. Obecna struktura polskiej gospodarki, oparta w większości na konwencjonalnych paliwach kopalnych jest główną przyczyną pogarszającego się stanu środowiska, przez co wymaga restrukturyzacji w kierunku zwiększenia udziału energii produkowanej ze źródeł odnawialnych OZE w całkowitym bilansie energetycznym.
2. W świetle uwarunkowań prawnych obligujących państwa członkowskie UE, w tym Polskę, do podjęcia działań mających na celu zwiększenie produkcji tzw. „czystej energii”, zasadne stają się analizy przestrzenne pozwalające na ocenę zasobów energii odnawialnej.

3. Promieniowania słoneczne należy go grupy złożonych procesów naturalnych o wybitnie przestrzennym charakterze, stąd oprogramowanie z zakresu GIS staje się korzystną platformą analityczną do modelowania tego typu zjawisk.
4. Na podstawie prowadzonych analiz w cyfrowym środowisku systemu GRASS GIS oszacowano potencjalne zasoby solarne województwa podlaskiego, które kształtują się na średnim poziomie $1\,648,15\text{ kWh/m}^2$ rocznie, natomiast średnie dzienne napromieniowanie wynosi $4,52\text{ kWh/m}^2$. Całkowita ilość energii promieniowania słonecznego padającego na płaszczyznę horyzontalną w warunkach czystego nieba wynosi $33\,272,58\text{ TWh}$.
5. Prezentacja wyników analiz w formie opracowań kartograficznych pozwala na przestrzenną ocenę warunków solarnych przez potencjalnych inwestorów, a w odniesieniu do poszczególnych jednostek podziału administracyjnego pozwoli na wyznaczenie jednostek priorytetowych z punktu widzenia dostępnych zasobów solarnych.
6. Dalsze kierunki badań powinny obejmować analizę wpływu zachmurzenia na proces promieniowania słonecznego, obliczenie potencjału solarne dla powierzchni nachylonych względem poziomu i o południowej ekspozycji, jak również analizy przestrzenne polegające na wyznaczeniu powierzchni predysponowanych do posadowienia instalacji solarnych.
7. System GRASS GIS zaimplementowany tam model *r.sun* pozwala na szczegółową analizę warunków solarnych na rozległych przestrzeniach geograficznych z uwzględnieniem szeregu parametrów, w tym czynników atmosferycznych.

Literatura

1. Jastrzębska G.: *Odnawialne źródła energii i pojazdy proekologiczne*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2009.
2. Tytko R.: *Odnawialne źródła energii – wybrane zagadnienia*. Wydanie elektroniczne, Kraków 2005 [05.01.2015].
3. Ustawa z dnia 10 kwietnia 1997 r. prawo energetyczne (Dz.U. 1997 Nr 54 poz. 348).
4. Trzcińska B.: *Zielna energia w Polsce* [W:] Niedziółkowska D. (red.). Wydawnictwo CeDeWu, Warszawa 2012, s. 13-31.
5. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/We z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych.

6. Szulczyński M.: *Inwestycje w rozproszoną energetykę odnawialną jako szansa na domknięcie bilansu energetycznego Polski po roku 2016* [W:] Księżopolski M. K., Pronińska K. M., Sulowska A. E. (red.). Dom Wydawniczy Elipsa, Warszawa 2013, s.167-184.
7. Hofierka J., Šúri, M.: *A new GIS-based solar radiation model and its applications to Photovoltaic assessment*. Transactions in GIS, 8 (2)/2004, s. 175-190.
8. Chwieduk D.: *Energetyka solarna budynku*. Wydawnictwo „Arkady”, Warszawa 2011.
9. Longley P. A., Goodchild M. F., Maguire D. j., Rhind D. W.: *GIS – Teoria I praktyka*. PWN, Warszawa 2008.
10. Wojkowski J.: *Modelowanie składników bilansu promieniowania z wykorzystaniem GIS oraz zobrazowań teledetekcyjnych*. Pamiętnik Puławski, zeszyt 144/2007, s. 155-167.
11. Iwańczak B.: *Quantum GIS – Tworzenie i analiza map*. Wyd. Helion, Gliwice 2013.
12. Medyńska-Gulij B.: *Kartografia i geowizualizacja*. PWN, Warszawa 2012.
13. Magnuszewski A.: *Gis w geografii fizycznej*. PWN, Warszawa 1999.
14. Neteler M., Mitosova H.: *Open source GIS a Grass GIS Approach*. Springer, 2008.
15. Urbański J.: *GIS w badaniach przyrodniczych*. Plik pdf. Gdańsk 2002
16. <http://www.codgik.gov.pl/> [03.01.2015]..
17. <http://gisiokolice.blogspot.com/> [05.01.2015]..
18. <http://www.procad.pl/> [07.01.2015]..
19. Dubayah R., Rich P. M.: *Topographic solar radiation models for GIS*. International Journal of Geographical Information Systems, 9/1995, 405-419.
20. Hetrick W., Rich P., Weiss S.: *Modeling insolation on complex surfaces*. Proceedings of the thirteenth annual ESRI user conference, vol. 2/1993, s. 447-458.
21. Kumar L., Skidmore A. K., Knowles E.: *Modelling topographic variation in solar radiation in GIS environment*. International Journal of Geographical Information Sciences, 11(5)/1997, s. 475-497.
22. Mikláněk P.: *The estimation of energy income in grid points over the basin using simple digital elevation model*. Annales Geophysicae, European Geophysical Society, Springer, Supplement II, 11/1993.
23. Mészáros I., Mikláněk P., Parajka J.: *Solar energy income modelling in mountainous areas*. ERB and Northern European FRIEND Project 5 Conference, 2002.
24. <http://re.jrc.ec.europa.eu/> [03.01.2015].
25. Fu P., Rich P. M.: *The solar analyst 1.0 user manual*. Helios Environmental Modeling Institute, 2000.

26. Wilson J. P, gallant J. C.: Secondary topographic attributes, Terrain analysis, Principles and applications. Willey, Nowy Jork 2000.
27. Hofierka J.: *Direct solar radiation modelling within an open GIS environment*. Proceedings of the Joint European GIS Conference 1997, s. 575-584.
28. Hofierka J., Šúri M.: *The solar radiation model for open source GIS: implementation and applications*. Proceedings of the Open Source GIS – GRASS Users Conference, Włochy 2002.
29. Šúri M., Huld T., Dunlop E. D., Hofierka J.: *Solar resource modelling for energy applications* [W:] Digital Terrain Modelling. Peckham R. J., Jordan G. (red.). Wydawnictwo Springer, Berlin 2007, s. 259-272.
30. Netzel P.: *Analizy przestrzenne z wykorzystaniem GRASS*. Rozprawy Naukowe Instytutu Geografii i Rozwoju Regionalnego Uniwersytetu Wrocławskiego 15/2011, s. 7-9.
31. Neteler M., Beaudette D., Cavallini P., Lami L., Cepicky J.: *Open source approaches to spatial data handling*. Springer, Nowy Jork, s. 171-199.
32. Nowotarska M.: *Spółeczność i polonizacja GRASS* [W:] Analizy przestrzenne z wykorzystaniem GRASS. Netzel P. (red). Rozprawy Naukowe Instytutu Geografii i Rozwoju Regionalnego Uniwersytetu Wrocławskiego 15/2011, s. 9-18.
33. Nering K.: *System GRASS – Możliwości i zastosowania, część I*. Czasopismo Techniczne, Zeszyt 1/2009, s 107-119.
34. Neteler M., Mitosova H.: *GRASS as open source free software GIS: accomplishments and perspectives*. Transactions in GIS 8(2)/2004, s. 145-154.
35. Neteler M., Bowman M. H., Landa M., Metz M.: *GRASS GIS: a multi-purpose open source GIS*. Environmental Modelling and Software 31/2012, s. 124-130.
36. Rigollier Ch., Bauer O., Wald L.: *On the clear sky model of the ESRA (European Solar Radiation Atlas) with respect to the Heliosat method*. Solar Energy 68/2000, s. 33-48.
37. Scharmer K., Greif J.: *The European Solar Radiation Atlas: Volume 2, Database and Exploitation Software*. Les Presses de l'École des Mines, Paryż 2000.
38. Duffie J. A., Beckman W. A.: *Solar engineering of thermal processes*. Wiley, Stany Zjednoczone 2013.
39. <http://grass.osgeo.org/grass64/manuals/r.sun.html> [28.12.2014].
40. Hofierka J.: *Topographic solar radiation modeling for environmental applications* [W:] Encyclopedia of Sustainability Science and Technology. Meyers R. A. (red.). Springer Nowy Jork 2012.

41. Monedero J., Garcia J., Dobon F., Yanes M. A., Hernandez F.: Calculation of PV potential maps in the Canary Islands. *Hiszpania*.
42. Nguyen H. T., Pearce J. M.: *Estimating potential photovoltaic yield with r.sun and the open source Geographical Resources Analysis Support System*. Solar Energy 84/2010, s. 831-843.
43. <https://lta.cr.usgs.gov/SRTM1Arc> [20.12.2014].
44. <http://earthexplorer.usgs.gov/> [20.12.2014].
45. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 15 października 2012 r. w sprawie państwowego systemu odniesień przestrzennych (Dz.U. 2012 poz. 1247).
46. Chwieduk D.: *Modelowanie i analiza pozyskiwania oraz konwersji termicznej energii promieniowania słonecznego w budynku*. Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa 2006.
47. Wołoszyn E.: *Meteorologia i klimatologia w zarysie*. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2009.
48. Pluta Z.: *Podstawy teoretyczne fototermicznej konwersji energii słonecznej*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2000.
49. Kasten F.: *The Linke turbidity factor based on improved values of the integral Rayleigh optical thickness*. Solar Energy 3/1996, s. 239-244.
50. Polo J., Zarzalejo L.F., Martin, L., Navarro A.A., Marchante R.: *Estimation of daily Linke turbidity factor by using global irradiance measurements at solar noon*. Solar Energy 83, s. 1177-1185.
51. Vida J., Foyo-Moreno I., Alados-Arboledas L.: *Performance validation of MURAC, a cloudless sky radiance model proposal*. Energy 24/1999, s. 705-721.
52. <http://www.soda-is.com/>
53. Remund J., Wald L., Lefevre M., Ranchin T., Page.: *Worldwide Linke turbidity information*. ISES Solar World Congress, Szwecja 2003.
54. Mitasova H., Mitas L.: *Interpolation nterpolation by Regularized Spline with Tension: I. Theory and Implementation*. Mathematical Geology 25/1993, s. 641-655.
55. Mitasova H., Hofierka J.: *I Interpolation by Regularized Spline with Tension: II. Application to Terrain Modeling and Surface Geometry Analysis*. Mathematical Geology 25/1993, s. 657-667.
56. <http://srtm.csi.cgiar.org/> [18.12.2014].

mgr inż. Kamil Łodygowski¹, dr inż. Tomasz Skrzek
Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny w Radomiu
Instytut Eksploatacji Pojazdów i Maszyn
ul. B Chrobrego 45, 26-600 Radom
e-mail: ¹kamil.lodygowski@tlen.pl

Wpływ dodatku syntetycznego oleju napędowego do paliwa na emisję zanieczyszczeń z silnika o zapłonie samoczynnym z układem zasilania typu Common Rail

Słowa klucze: *biopaliwa, paliwa syntetyczne, gospodarka odpadami, silniki spalinowe*

Streszczenie: W pracy przedstawiono zagadnienia związane z zastosowaniem perspektywicznej biomieszaniny składającej się z mineralnego oleju napędowego oraz syntetycznego oleju napędowego, jako nowego składnika paliw motorowych. Wykorzystanie syntetycznego oleju napędowego, jako jednego ze składników paliwa otrzymywanego z bioodpadów, przyczyni się do spełnienia wymagań Unii Europejskiej w sprawie promowania odnawialnych źródeł energii. Przygotowano dwie mieszanki eksperymentalnego paliwa zawierającego 5% oraz 10% (vol/vol) biopaliw. Paliwo syntetyczne jest wynikiem procesu katalitycznej konwersji bioetanolu do mieszaniny węglowodorów, realizowanego według technologii ETG. Otrzymana frakcja olejowa jest mieszaniną węglowodorów mieszającą się w dowolnym stosunku z węglowodorami ropopochodnymi, całkowicie pozbawioną benzenu, alkoholi, siarki, fosforu i metali. Badania nad nową formułą paliwa zostały zrealizowane na nowej generacji silnika o zapłonie samoczynnym wyposażonym w układ zasilania typu Common Rail. Badania wykonane były w warunkach prędkościowych charakterystyk zewnętrznych dla określonych wartości prędkości obrotowych wału korbowego i pełnych obciążeń. W celu dokonania analizy ekologicznej silnika spalinowego o zapłonie samoczynnym zasilanym paliwem z dodatkiem syntetycznym podczas badań była rejestrowana emisja toksycznych składników spalin (HC, CO, NO_x, NO, SO₂), gazów uznawanych za cieplarniane (CO₂). Wykazano, że paliwa z dodatkiem syntetycznym cechują się mniejszą degradacją środowiska niż przy stosowaniu konwencjonalnych paliw. Zastosowanie mieszaniny paliw syntetycznych z mineralnym olejem napędowym ma również uzasadnienie pod względem ekonomicznym.

1. Wstęp

Silnik spalinowy ciągle pozostaje podstawowym źródłem napędu pojazdów samochodowych oraz jednostek pływających. Należy sądzić, że jeszcze długi czas będzie dominował w sektorze transportu drogowego i wodnego, mimo swoich licznych wad. Aktualnie największym determinantem rozwoju silników spalinowych jest poprawa ekologiczności, czyli osiągnięcie jak najmniejszej emisji substancji szkodliwych [1].

Od ostatnich kilkadziesiąt lat prowadzone są bardzo intensywne badania nad

zastosowaniem paliw alternatywnych do silników spalinowych np. [2-5]. Badaniami objęto między innymi takie paliwa jak: gaz propan-butan (LPG), gaz ziemny (CNG i LNG), paliwa roślinne i ich estry, oraz paliwa alkoholowe (metanol, etanol, butanol) i etery. Jednocześnie można było zaobserwować dążenie do ograniczenia emisji limitowanych składników spalin [6].

Paliwa syntetyczne cechują się mniejszą degradacją środowiska niż przy stosowaniu konwencjonalnych paliw. Dlatego też prace nad pozyskiwaniem paliw syntetycznych zaczynają się cieszyć coraz większym zainteresowaniem. Otrzymywanie długołańcuchowych węglowodorów alifatycznych, które są surowcem do wytworzenia paliwa motorowego, było od dawna przedmiotem prac badawczych i rozwojowych. Prace badawcze w tym zakresie są stale prowadzone zarówno w krajowych ośrodkach naukowych jak i zagranicznych.

Dużą nadzieję na ekonomiczne otrzymywanie paliw syntetycznych dają szczególnie: technologia katalicznej bezciśnieniowej depolimeryzacji oraz syntezy metanolu do ciekłych paliw. KDV (katalityczna bezciśnieniowa depolimeryzacja) jest procesem technologicznym, który jest w stanie różnych rodzajów surowców zawierających węglowodory wytworzyć syntetyczny olej napędowy, kerozynę oraz benzynę [2].

Zastosowanie mieszaniny paliw syntetycznych z mineralnym olejem napędowym ma uzasadnienie szczególnie pod względem ekonomicznym. Produkcja paliw syntetycznych jest droższa a tym samym mniej opłacalna pod względem stosowania masowo. Jednak stosowanie w paliwach syntetycznego dodatku przyczynia się do mniejszego szkodliwego oddziaływania na środowisko naturalne.

W porównaniu z mineralnym olejem napędowym paliwo syntetyczne zbudowane jest z cząsteczek dużo mniejszych i prościej zbudowanych. Taka struktura przyczynia się do ich dokładniejszego, czystszej spalania. Rozbijanie małych cząsteczek wytwarza mniej związków pośrednich, będących przyczyną niekorzystnych substancji w spalinach [7].

Powstawanie odpadów to coraz poważniejszy problem w skali światowej ze względu na rosnącą liczbę ludności, zwiększającą się produkcja przedmiotów i opakowań oraz coraz szybszy postęp technologiczny, który skraca długość życia dóbr konsumpcyjnych, szczególnie tych powszechnego użytku.

W Polsce unieszkodliwianie odpadów odbywa się głównie poprzez składowanie - sposób najmniej korzystny dla środowiska. Jedną z metod silnie lobbowaną jest budowanie spalarni odpadów i unieszkodliwianie ich poprzez proces termiczny i uzyskiwanie ciepła odpadowego. Ciągłe zbyt małe zainteresowanie jest jednak procesami przetwarzania odpadów polimerowych lub organicznych do paliw syntetycznych. Paliwa takie mogą być stosowane

jako paliwa motorowe lub jako opał do ogrzewania.

Odzyskiwanie i przetwarzanie odpadów z tworzyw sztucznych i biomasy redukuje ilość odpadów na składowiskach. Wreszcie, wykorzystywanie surowców, które są nośnikami energii, jest elementem oszczędnego gospodarowania energią. Podstawową zasadą odzysku i przetwarzania odpadów jest maksymalizacja ich wykorzystania, przy najmniejszym nakładzie surowcowym i energetycznym potrzebnym do ich wytworzenia.

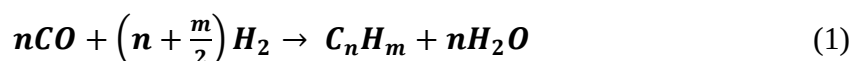
W artykule przedstawiono wyniki badań zasilania badawczego silnika o zapłonie samoczynnym AVL mieszaninami syntetycznego oleju napędowego z mineralnym olejem napędowym. Odniesione są one do przypadku zasilania tego samego silnika olejem napędowym pochodzącym z przeróbki ropy naftowej. W celu dokonania analizy ekologicznej silnika spalinowego o zapłonie samoczynnym zasilanym paliwem z dodatkiem syntetycznym podczas badań była rejestrowana emisja toksycznych składników spalin (HC, CO, NO_x), gazów uznawanych za cieplarniane (CO₂) oraz zużycie paliwa.

2. Paliwo syntetyczne

Technologia przetworzenia biomasy (BtL), węgla (CtL), metanu (GtL), odpadów (WtL) do paliw ciekłych jest procesem dwuetapowym. W pierwszym etapie następuje termochemiczne przetworzenie produktu pierwotnego (biomasy, węgla, metanu, odpadów) do syngazu. Wynikiem tego etapu jest powstanie gazu składającego się z tlenków węgla CO, wodoru H i smoły. Gaz musi najpierw zostać oczyszczony ze smoły i sprężony do 20-70 atmosfer. Obie te czynności mogą być kosztowne. Sprężony syngaz przepływa przez specjalnie zaprojektowane katalizator stały, który jest niezbędny do przeprowadzenia konkretnych reakcji chemicznych [7].

Konwersję syngazu do węglowodorów nazywa się powszechnie syntezą Fischera-Tropscha. Nazwa ta pochodzi od nazwisk dwóch chemików z Instytutu Cesarza Wilhelma do Badań Węgla, którzy w roku 1926 opatentowali Sposób uzyskiwania wielocząłkowych węglowodorów parafinowych z tlenków węgla i wodoru na drodze katalitycznej.

Proces ten polega na reakcjach katalitycznych prowadzących do wytworzenia węglowodorów z mieszaniny tlenku węgla i wodoru:



Cetan otrzymuje się, więc w reakcji:



Podczas syntezy powstają niewielkie ilości związków tlenowych takich jak alkohole, ale głównym produktem ubocznym jest woda

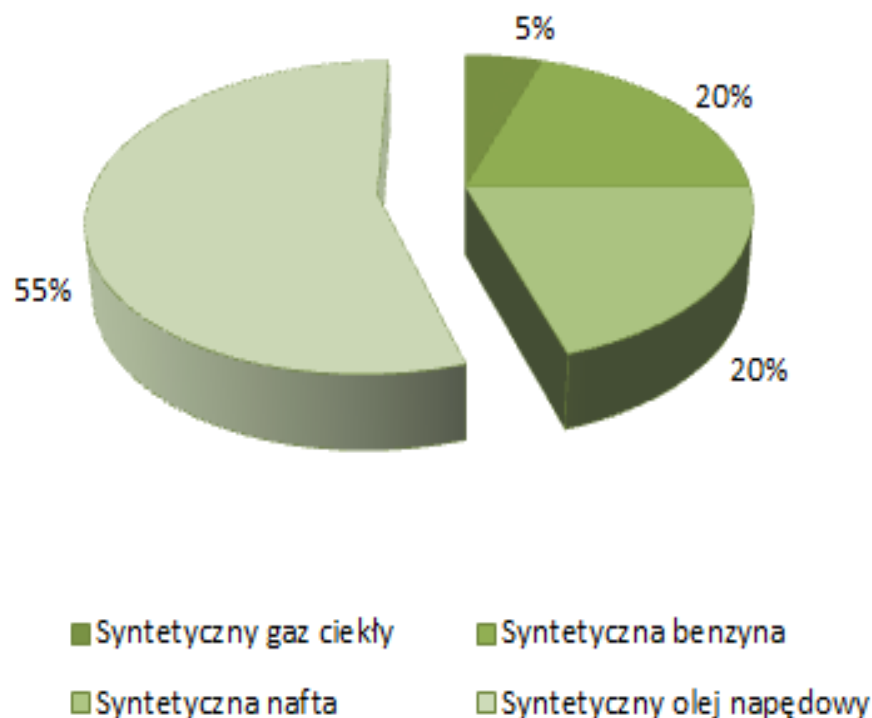
Synteza F-T przebiega przy niskim ciśnieniu i w temperaturze 170 – 200 °C w obecności katalizatora kobaltowego. Z kolei jeżeli stosuje się katalizator żelazowy parametry te przyjmują już wartości odpowiednio: ciśnienie 2 – 3 MPa i temperatura 200 – 350 °C [8]. Ogólnie w syntezie F-T katalizatorami mogą być wszystkie metale należące do grupy VIII układu okresowego. Jednak ich skuteczność maleje od Ru do Pt. Względy ekonomiczne sprowadzają, że najszersze zastosowanie mają katalizatory żelazowe, kobaltowe i niklowe [9].

Syntezie węglowodorów towarzyszy wiele innych procesów. Jednym z istotniejszych jest reakcja tlenku węgla z parą wodną (konwersja gazu wodnego). Wynikiem jest wydzielenie wodoru, co jest korzystne w przypadku gdy proporcja CO do H₂ w syngazie jest poniżej wartości optymalnej [9].

Ważną kwestią jest odseparowanie CO₂, który nie jest substratem syntezy. Prowadzi się jednak poszukiwania nad katalizatorem, który uczyniłby z dwutlenku węgla substrat. Wyeliminowanie odpadowego CO₂ przyczyniłoby się do pełniejszego wykorzystania potencjału biomasy i odpadów w ograniczaniu emisji dwutlenku węgla do atmosfery [9].

Podczas syntezy F-T wytwarzana jest sporo ilość ciepła. W celu prawidłowego przebiegu procesu temperatura ta musi być kontrolowana i odpowiednio sterowana. Jedynie utrzymanie jej w określonych granicach pozwala na użytkowanie katalizatora prawidłowo z zachowaniem jego aktywności i selektywności przez długi okres.

Udział poszczególnych produktów syntezy przedstawiony został na rysunku 1. Z prezentowanego diagramu wynika, iż dominującym efektem procesu jest właśnie olej napędowy stanowiący nawet 55% całości.

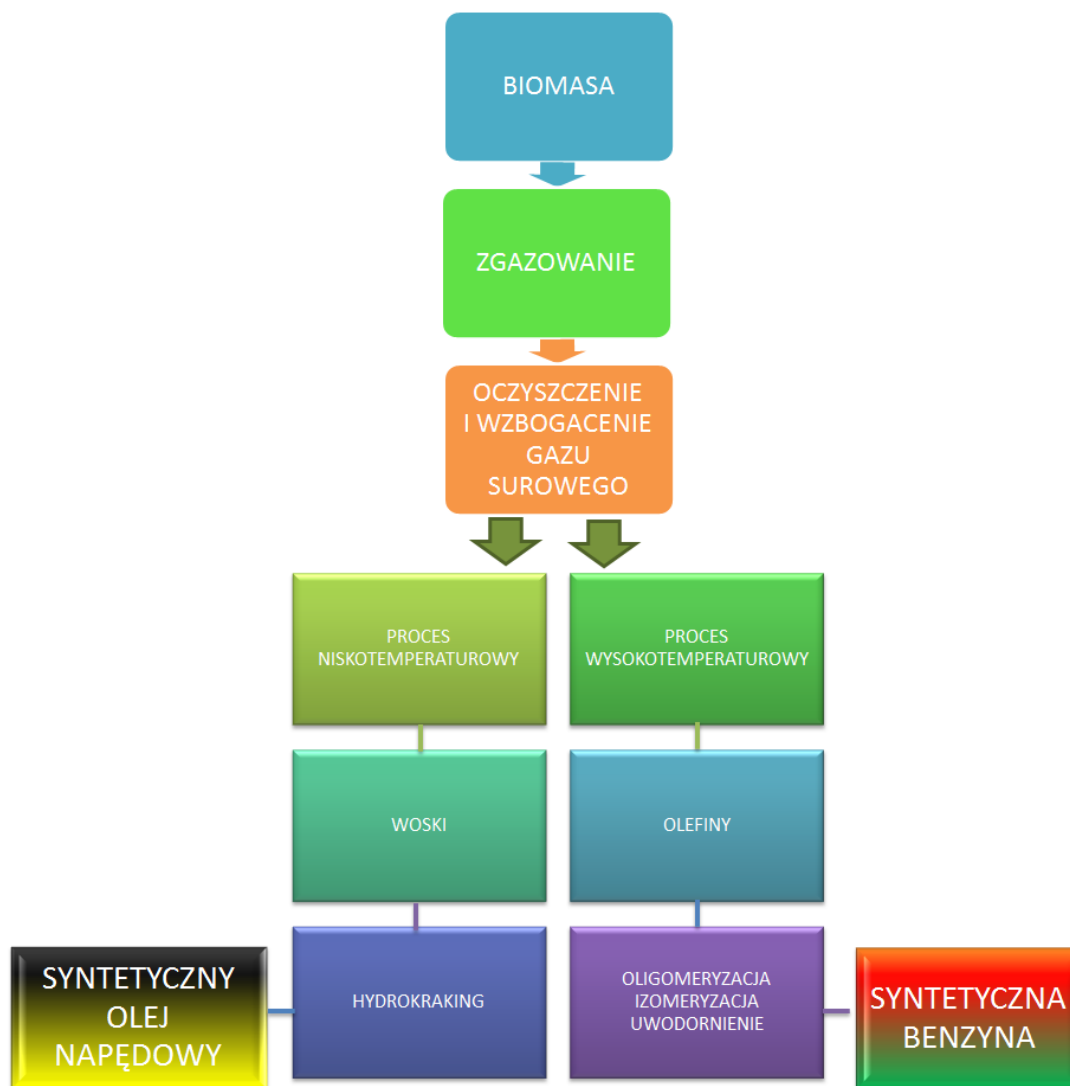


Rysunek 1. Udział syntetycznych produktów z syngazu, na podstawie

Źródło: [7]

Produkcja paliw syntetyczny z biomasy BtL (biomass-to-liquids) jest procesem wieloetapowym. Najważniejszym etapem jest otrzymanie syngazu – zgazowanie biomasy, czyli substratów tlenku węgla i wodoru. Otrzymany gaz surowy poddany zostaje oczyszczeniu, by w kolejnym już etapie - w syntezie F-T przekonwertować go do węglowodorów. Końcowy proces to wzbogacenie i uszlachetnienie produktu.

Na rysunku 2 został pokazany schemat koncepcji produkcji paliwa syntetycznego w technologii BtL. Reaktory pracują w zakresie ciśnień od 10 do 40 barów. Do wytworzenia odpowiedników oleju napędowego wskazany jest proces niskotemperaturowy (200 – 240 °C) w reaktorze zawiesinowym z katalizatorem kobaltowym [9].



Rysunek 2. Schemat technologii wytwarzania paliw syntetycznych z biomasy

Źródło: [7]

Węglowodory syntetyczne o liczbie atomów węgla powyżej 20, które zostały poddane procesowi hydrokrakingu, stanowią odpowiednik oleju napędowego. Posiadają one mianowicie podobne właściwości fizykochemiczne.

Paliwo syntetyczne ma wysoką liczbę cetanową >75 , niską zawartość węglowodorów aromatycznych $< 0,3\%$ i węglowodorów wielopierścieniowych $<0,01\%$, brak związków siarki, oraz bardzo dobrą odporność na utlenianie, nie reaguje również z elastomerami [9]. Spełnione są zatem cechy normowanego oleju napędowego. Dzięki tym cechom do magazynowania jak również dystrybucji paliw syntetycznych można wykorzystać infrastrukturę przeznaczoną do mineralnych olejów napędowych.

Cechą niekorzystną jest mniejsza smarowność paliwa syntetycznego ze względu na niewielką zawartość związków polarnych i siarki. Duży udział liniowych parafin wpływa

negatywnie na właściwości niskotemperaturowe. Również wartość energetyczna jest niższa w przeliczeniu na jednostkę objętości w porównaniu z konwencjonalnym paliwem [9].

3. Wybrane właściwości fizykochemiczne paliw

W czasie badań silnik spalinowy AVL pracował wg charakterystyki zewnętrznej i zasilano go trzema paliwami: olejem napędowym zgodnym z normą PN-EN 590:2011 i mieszaninami mineralnego oleju napędowego z paliwem syntetycznym. Paliwa do badań skomponowano z zastosowaniem następujących udziałów objętościowych komponentów zmieszanych w proporcji (%V/V) z mineralnym olejem napędowym:

- 95% ON + 5% SYNON – określany jako 5SYNON
- 90% ON + 10% SYNON – określany jako 10SYNON

Mieszaniny te były klarowne, bez osadów. Przechowywane przez kilka dni w temperaturze pokojowej nie wykazały żadnych cech rozwarstwienia.

Olej napędowy, został wyprodukowany przez Polski Koncern Naftowy Orlen S.A. Jest to paliwo węglowodorowe, przeznaczonym do zasilania szybkoobrotowych silników o zapłonie samoczynnym, w którym zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych FAME stanowi do 7% objętości (%V/V). Charakteryzuje się on niską zawartością węglowodorów aromatycznych, małą zawartością zanieczyszczeń stałych, podwyższoną liczbą cetanową [10]. Drugim paliwem wykorzystanym w badaniach było paliwo syntetyczne. Paliwo syntetyczne jest wynikiem procesu katalitycznej konwersji alkoholi do mieszaniny węglowodorów, realizowanego według technologii ETG. Proces prowadzony jest w podwyższonej temperaturze (270-350°C) i ciśnieniu 20 bar przy udziale katalizatora. Otrzymana frakcja olejowa jest mieszaniną węglowodorów mieszającą się w dowolnym stosunku z węglowodorami ropopochodnymi.

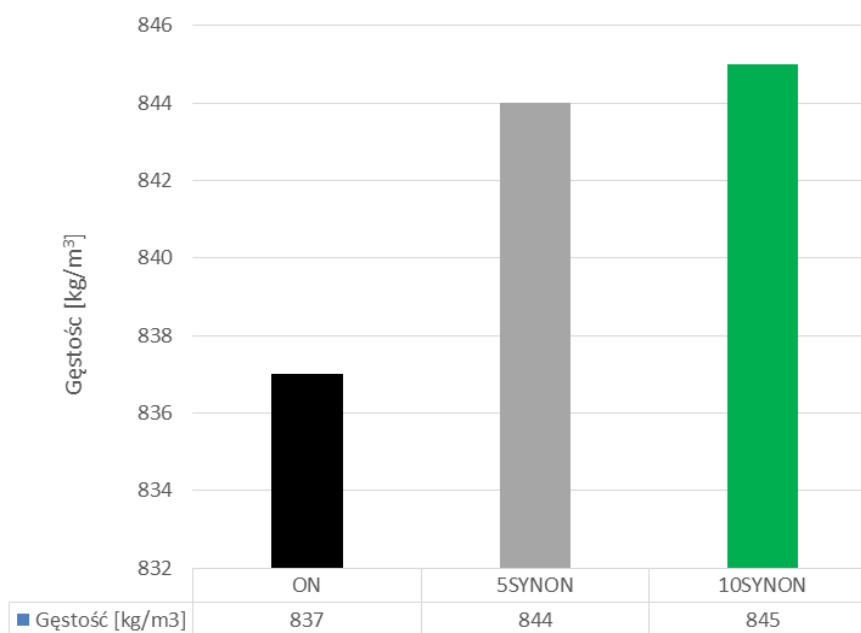
Zamieszczona poniżej tabela 1 zawiera porównanie wybranych właściwości fizykochemicznych paliw będących przedmiotem badań. Określenie podstawowych właściwości fizykochemicznych paliw (wytworzonych wg założeń autora) wykonano za pomocą badań laboratoryjnych, zgodnie z określonymi normami.

Tabela 1. Podstawowe właściwości fizykochemiczne paliw silnikowych wykorzystanych w badaniach

Parametr	Jednostka	ON	SYNON 100%	10% SYNON	5% SYNON
Indeks cetanowy	-	51	20	-	-
Gęstość w 15°C	kg/m ³	842	907	845	844
Temperatura zapłonu	C	63	60	62	64
Lepkość w temp. 40°C	mm ² /s	2,5	-	-	-
Zawartość FAME	% (v/v)	7	0	6,3	6,65
Wartość opałowa	MJ/kg	43,9	42,5	43,2	43,7

Źródło: [6]

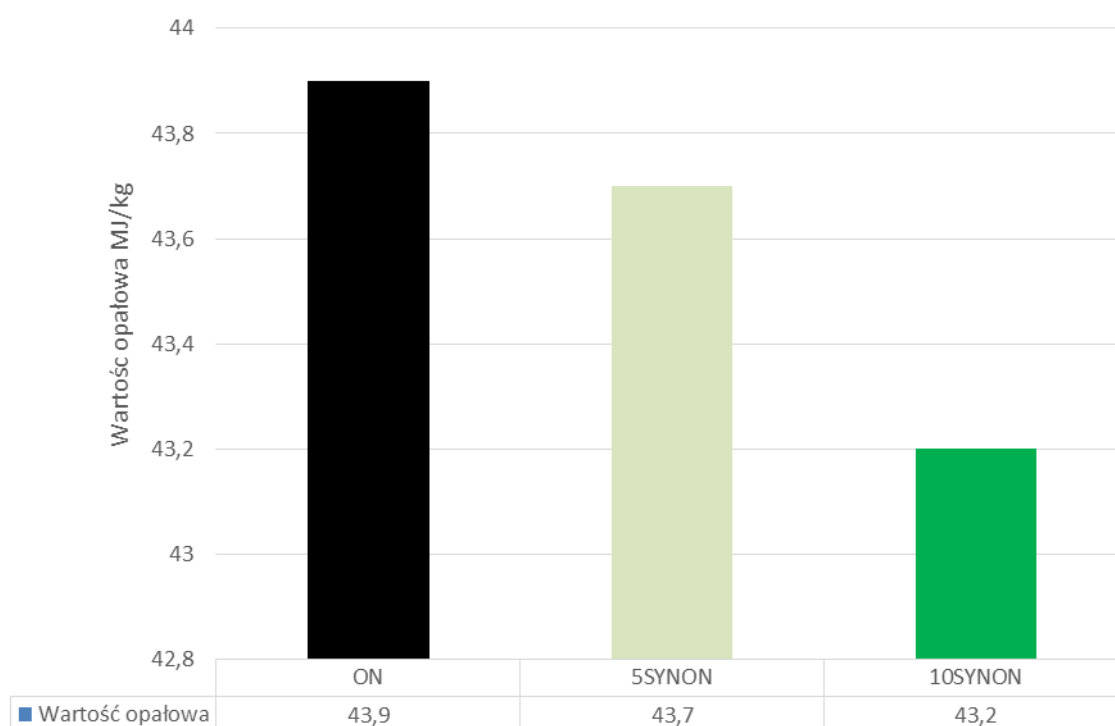
Gęstość paliwa jako, że jest to stosunek masy cieczy do jej objętości stanowi ważną informację pod względem parametrów sterowania zasilania silnika. Dostarcza przede wszystkim informacje do obliczania dawki wtrysku paliwa. Paliwa są przeważnie dostarczane objętościowo. Znając gęstość i masę można w łatwy sposób obliczyć objętość danej fazy wtrysku, jak również sumaryczną ilość paliwa dostarczonego do cylindra. Ponieważ objętość zależy od temperatury i ciśnienia, również gęstość zależy od tych parametrów – ze wzrostem temperatury i ze spadkiem ciśnienia gęstość maleje.

**Rysunek 3. Gęstość paliw syntetycznych w porównaniu do mineralnego oleju napędowego**

Źródło: Opracowanie własne

Gęstość używana jest również do obliczania wartości kalorycznej paliwa (ponieważ świadczy o zawartości wodoru w paliwie) a także jego CCAI (Calculated Carbon Aromaticity Index) charakteryzującego jakość procesu zapłonu. Do pomiarów gęstości ciekłych paliw użyto: areometru i przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 3675 (temperatura 15°C, jednostka kg/m³).

W ogromnej większości paliwa są substancjami palnymi, czyli substancjami zdolnymi do reakcji egzotermicznej z powietrzem po zainicjowaniu (zapaleniu). Dla powszechnie używanych paliw stosowane są parametry umożliwiające porównanie ilości energii, jaka może być uwolniona w wyniku tej reakcji.



Rysunek 4. Porównanie wartości opałowych dla paliw syntetycznych z mineralnym olejem napędowym

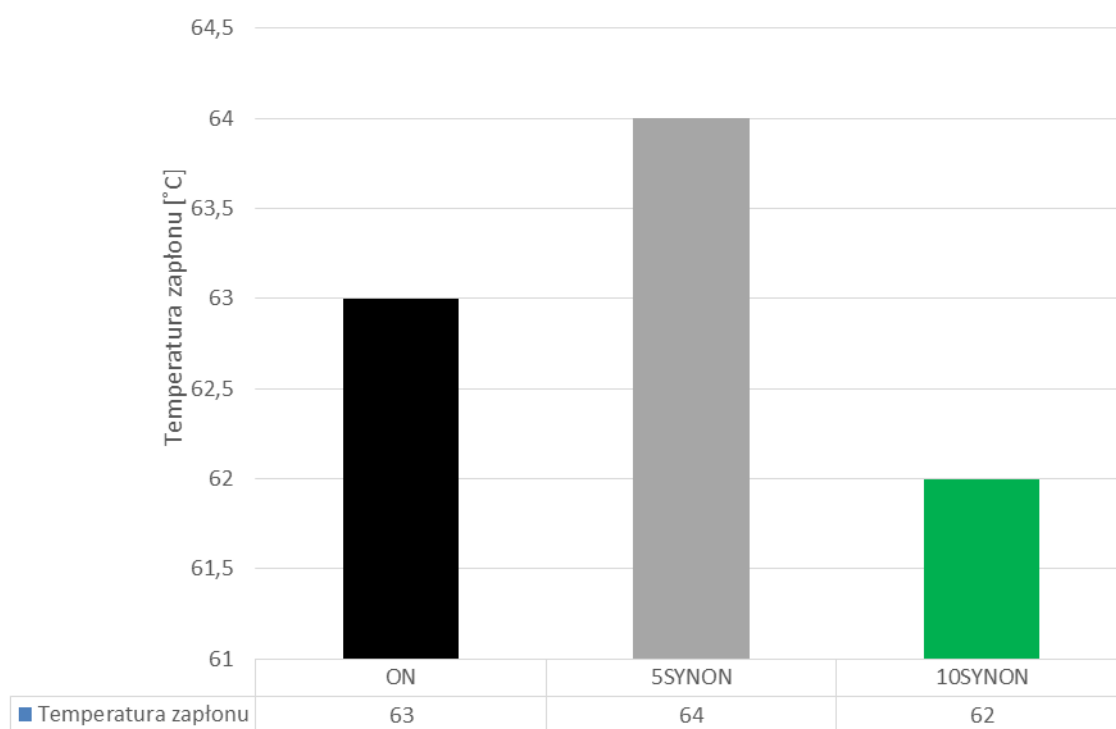
Źródło: Opracowanie własne

Wartość opałowa jest to ilość ciepła, która wydziela się przy całkowitym spalaniu jednostki masy paliwa gdy proces spalania jest prowadzony w stałej objętości w atmosferze sprężonego tlenu przy założeniu, że temperatura paliwa przed spalaniem temperatura produktów spalania wynosi 20°C, produkty spalania CO₂ i SO₂ znajdują się w stanie gazowym, azot nie uległ utlenieniu a woda zawarta w paliwie przed spalaniem i utworzona podczas spalania wskutek utlenienia wodoru znajduje się w stanie pary.

Wyznaczenie wartości opałowej może służyć do prognozowania zużycia paliwa, określenia sprawności oraz ilości emitowanych gazów spalinowych. Podstawowym

składnikiem oleju napędowego są węglowodory i to one determinują wielkość wartości opałowej. Z kolei wielkość wartości opałowej węglowodorów zależy od liczby atomów wodoru i węgla oraz budowy cząsteczki. Wartość opałowa jest większa jeżeli wartość stosunku H/C jest również większa, ponieważ najbardziej energetycznym pierwiastkiem jest wodór (120MJ/kg).

Temperaturą zapłonu nazywamy najniższą temperaturę, w której badana substancja (ogrzewana w ściśle określony sposób) wydziela ilość produktów gazowych wystarczającą do wytworzenia z powietrzem mieszaniny zapalającej się przy zbliżeniu płomienia (czyli w wyniku zapłonu punktowego).



Rysunek 5. Porównanie temperatury zapłonu dla paliw syntetycznych i mineralnego oleju napędowego

Źródło: Opracowanie własne

4. Stanowisko badawcze

Badania były przeprowadzone na hamowni silnikowej Instytutu Eksploatacji Pojazdów i Maszyn Uniwersytetu Technologiczno-Humanistycznego w Radomiu. Stanowisko badawcze wyposażone było w jednocylindrowy silnik o zapłonie samoczynnym AVL 5402 i system do analizy emisji składników spalin.

Widok stanowiska badawczego z silnikiem badawczym połączonym z hamulcem elektrowirowym przedstawia rysunek 6. Badany silnik jest jednocylindrową jednostką

o zapłonie samoczynnym z wtryskiem bezpośrednim do komory spalania typu Common Rail. Specyfikację techniczną silnika zawiera tabela 2.



Rysunek 6. Widok ogólny stanowiska badawczego

Źródło: Źródło własne

Tabela 2. Specyfikacja techniczna silnika AVL 5402

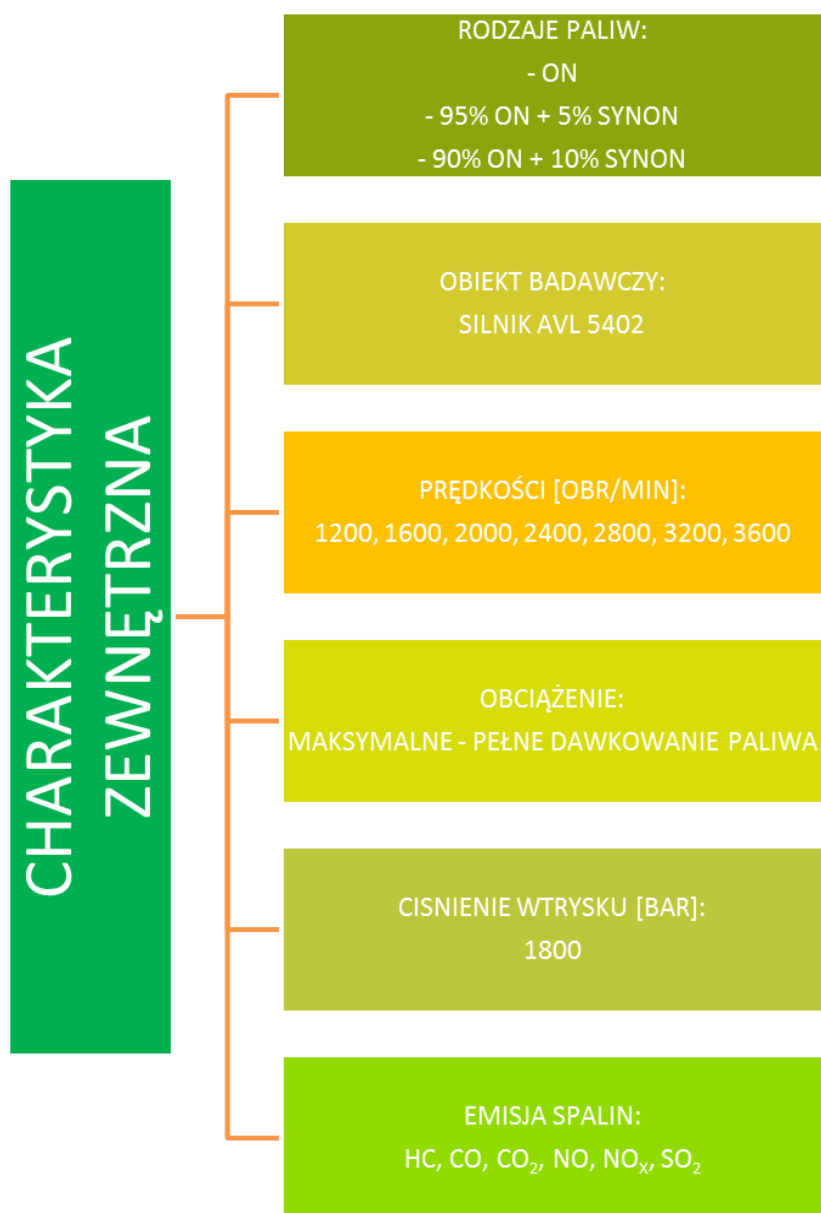
Parametr	Wartość
Liczba i układ cylindrów	1-cylindroy, pionowy
Średnica cylindra [mm]	85,01
Skok tłoka [mm]	90
Pojemność skokowa [cm ³]	511
Stopień sprężania	17,5
Moc znamionowa [kW]	8
Typ silnika	5402 AVL
Ilość zaworów na cylinder	4
Układ rozrządu	DOHC
Ciśnienie w listwie Common Rail [bar]	1800
System wtrysku paliwa	bezpośredni do cylindra
Rodzaj układu wtryskowego paliwa	Common Rail - Bosch
Wtryskiwacze typ	DLLA 162 P2160
Kąt początku tłoczenia paliwa [°OWK]	wg mapy
Zawór recyrkulacji spalin	zamknięty
Doładowanie	brak

Źródło: Opracowanie własne

5. Metodyka badań

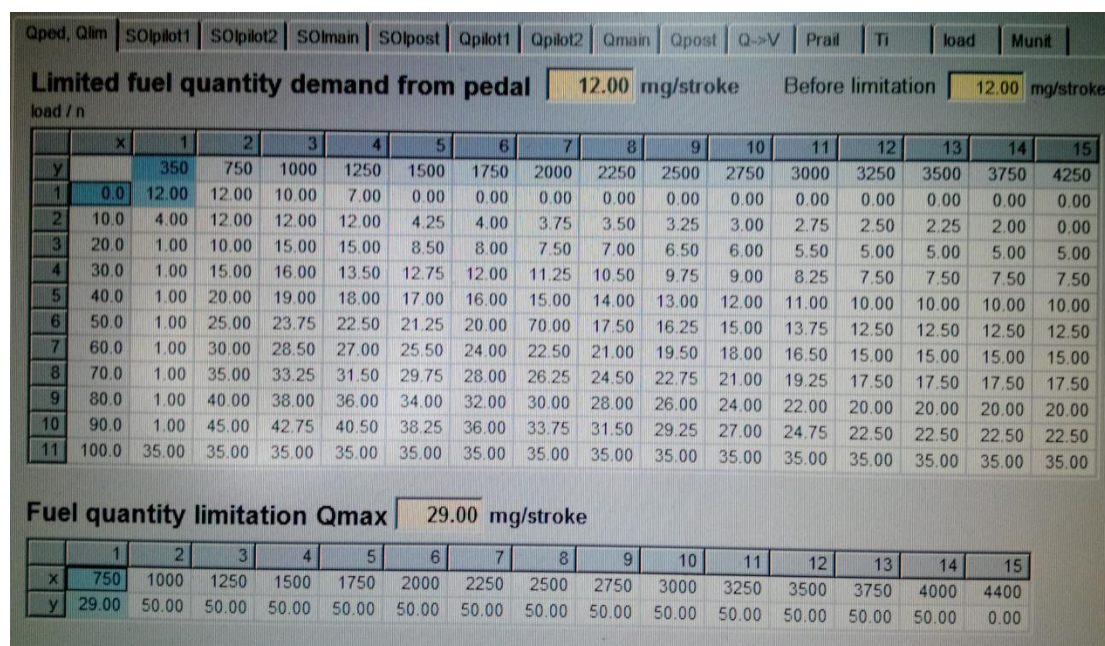
Wszystkie pomiary zostały przeprowadzone dla prędkościowych charakterystyk zewnętrznych dla wybranych prędkości obrotowych wału korbowego. Silnik we wszystkich punktach pomiarowych pracował z maksymalnym obciążeniem (pełne dawkowanie paliwa).

Silnik posiadał nominalne nastawy wartości ciśnienia wtrysku paliwa (1800 bar) i kąt dynamicznego początku tłoczenia paliwa α_{dpt} wg mapy sterowania silnika opracowanej na potrzeby niniejszych badań. Dodatkowo prócz pomiaru mocy w trakcie badań rejestrowano zawartości CO, CO₂, NO, NO_x, HC, SO₂ w spalinach.



Rysunek 7. Schemat ilustrujący zakres zrealizowanych badań

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 8. Przykładowy widok mapy sterownia pracą silnika

Źródło: Źródło własne

6. Wyniki badań i dyskusja

Charakterystyka silnika jest graficznym sposobem przedstawienia zależności pomiędzy wskaźnikami pracy silnika. Głównymi zaletami charakterystyk silnika jest umożliwienie oceny pracy silnika. Daje również możliwość analizy pracy silnika i wpływać na poprawę funkcjonowania silnika. Charakterystyki takie stanowią wygodny sposób przedstawienia właściwości silnika i mają możliwość rozpatrywania tych właściwości w różnych układach współrzędnych [11].

Tworzenie charakterystyk silników są znormalizowane m. in. przez normę PN-88/S-02005 oraz BN-79/1374-03 a ich różnorodność jest bardzo duża począwszy od typowych charakterystyce prędkościowych, obciążeniowych przez charakterystyki regulacyjne a skończywszy na charakterystykach uniwersalnych.

Jedną z najważniejszych charakterystyk wykreślanych dla potrzeby określenia pracy silnika jest charakterystyka zewnętrzna. Przedstawia ona wykres zależności mocy od prędkości obrotowej silnika podczas zasilania pełną dawką paliwa. Stan taki odpowiada pełnej nastawie pompy wtryskowej w silnikach ZS a w silnikach ZI pełnemu otwarciu przepustnicy (czyli na pełnym gazie). Odmienne właściwości fizykochemiczne paliw takie jak: gęstość, lepkość wartość opałowa wpływają na objętościowe dawkowania paliwa, a co za tym idzie jaka będzie wartość energetyczna przy ich spalaniu. Z tego względu charakterystyka ta jest dobrym sposobem oceny wpływu użytego paliwa na zmianę mocy, momentu oraz efektywności pracy.

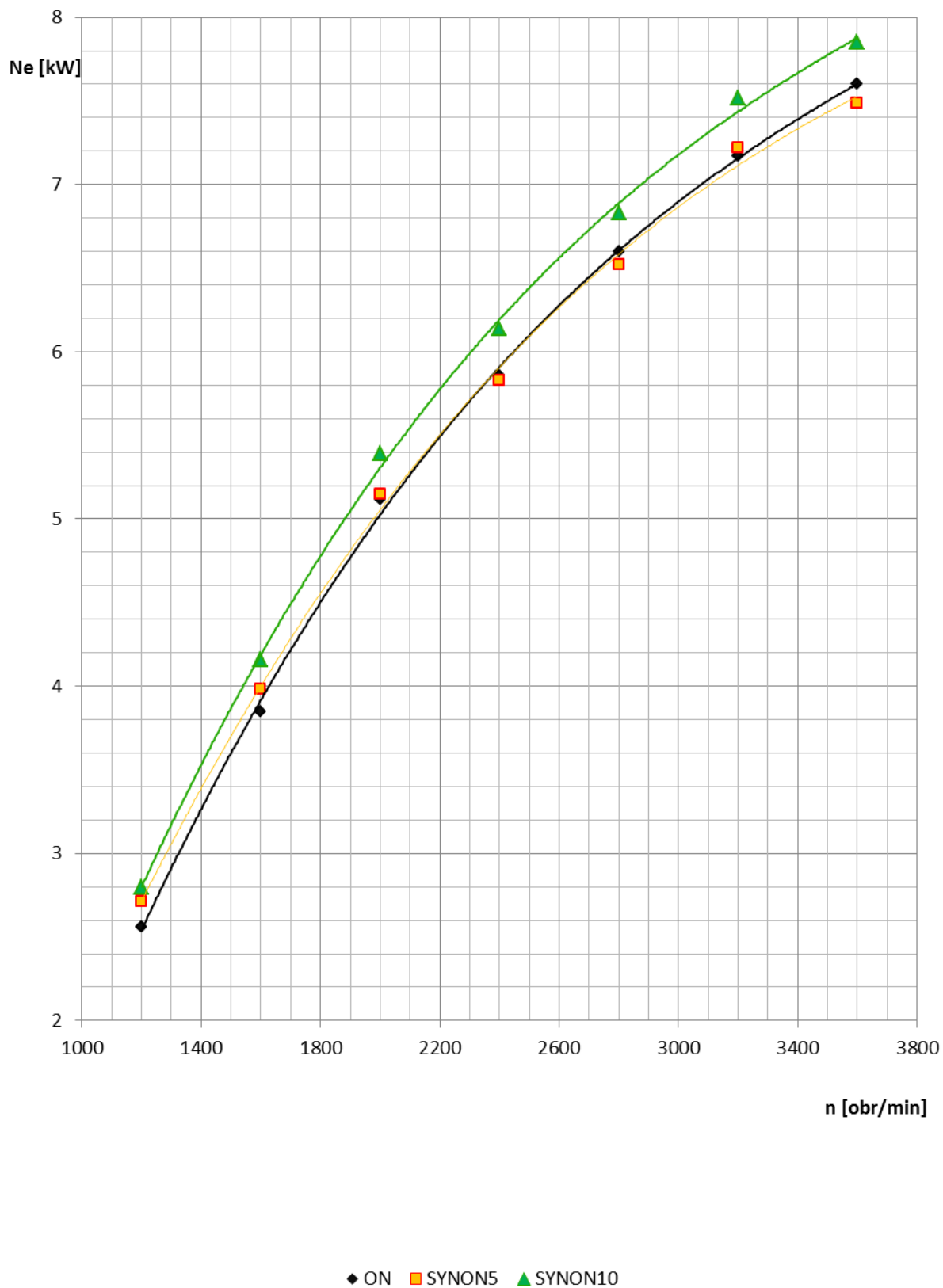
Charakterystyka ta przebiega od najmniejszych prędkości obrotowych, przy których silnik jest jeszcze zdolny do normalnej pracy aż do prędkości obrotowej znamionowej, na którą silnik został zaprojektowany, lub w pewnych wypadkach do prędkości kilka procent większej od znamionowej.

Sporządzony wykres zależności mocy od prędkości obrotowej uzupełni się krzywą momentu obrotowego $M_o = f(n)$.

Sposób sporządzenia charakterystyki zewnętrznej został przedstawiony w normie BN-79/1374-03 i przewiduje się ją tworzyć na podstawie pomiarów silnika, w czasie których nastawy pompy wtryskowej i kąta wyprzedzenia wtrysku w silniku o ZS, pozostają niezmienione w całym zakresie prędkości obrotowej silnika, bądź też są zmieniane samoczynnie, tak jak podczas normalnej pracy silnika.

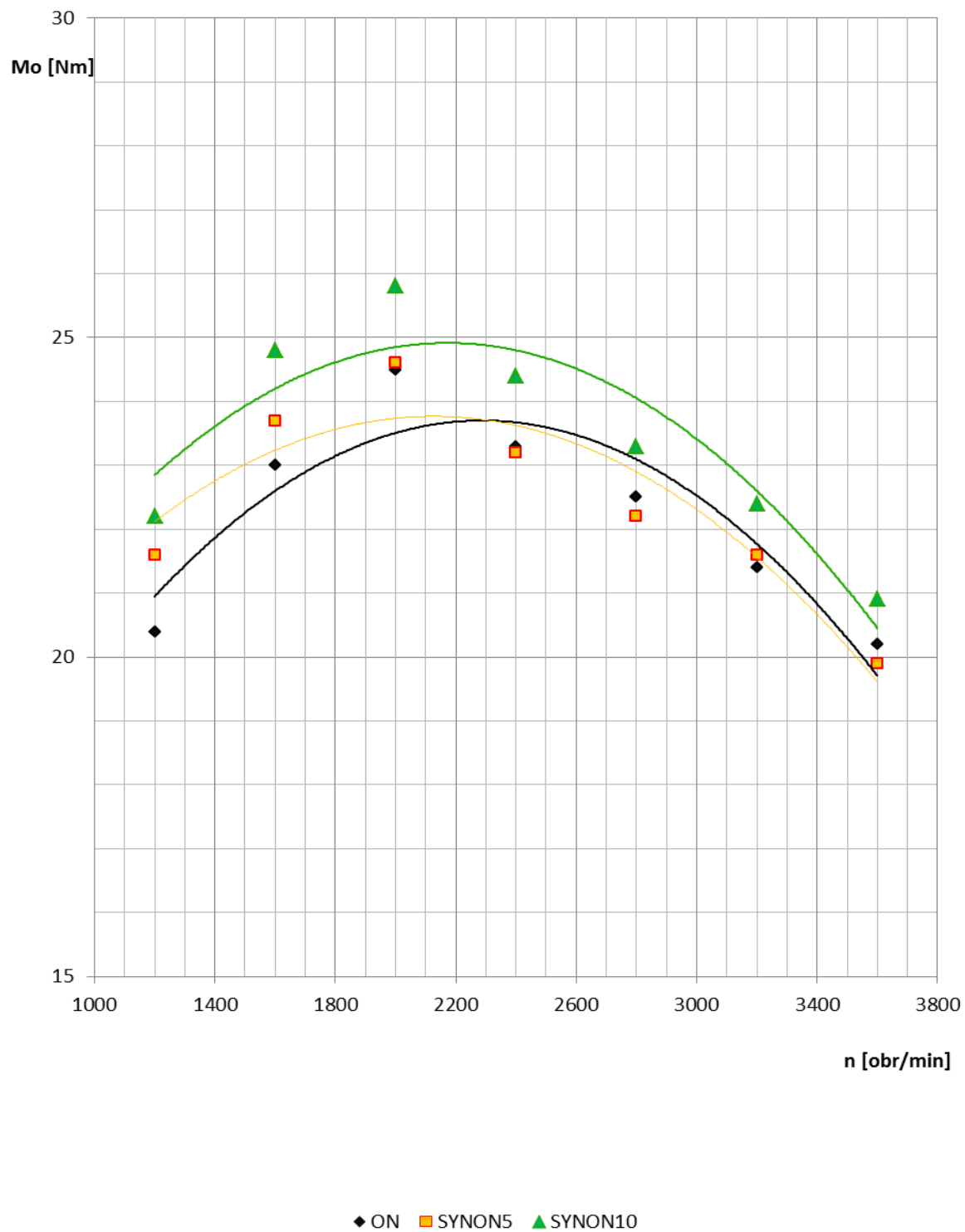
Z analizy charakterystyki zewnętrznej silnika wynika, że przy tej samej mocy oraz znamionowej prędkości obrotowej, może on mieć różny przebieg krzywej momentu obrotowego, a więc silnik będzie wykonywał różną pracę w zakresie użytecznych prędkości obrotowych. Wynika to z właściwości spalinowego silnika tłokowego, w którym moment obrotowy maksymalny $M_{o_{max}}$ jest większy od momentu występującego przy znamionowej prędkości obrotowej wału korbowego (przynajmniej w pewnym zakresie prędkości obrotowej) [11].

Na rysunku 9 i 10 przedstawiono odpowiednio moc efektywną i moment obrotowy jaki osiągał badany silnik na poszczególnych rodzajach paliw. Zaobserwować można pozytywny przyrost mocy i momentu obrotowego dla paliw z dodatkiem syntetycznym w stosunku do paliwa mineralnego.



Rysunek 9. Porównanie mocy efektywnej silnika AVL zasilanego mineralnym olejem napędowym, oraz mieszaninami oleju napędowego z syntetycznym olejem napędowym, pracującego przy pełnym obciążeniu

Źródło: Opracowanie własne



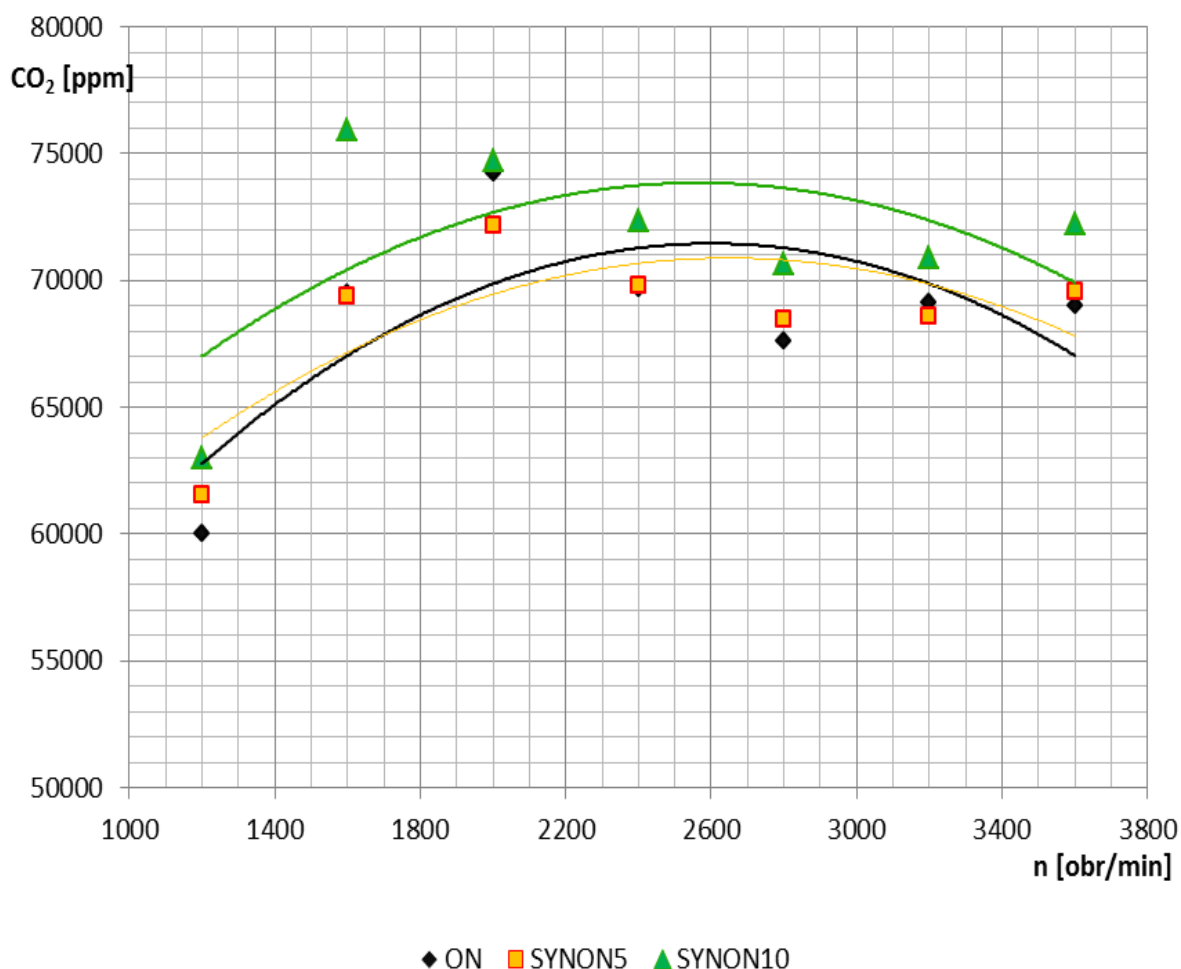
Rysunek 10. Porównanie momentu obrotowego silnika AVL zasilanego mineralnym olejem napędowym, oraz mieszaninami oleju napędowego z syntetycznym olejem napędowym, pracującego przy pełnym obciążeniu

Źródło: Opracowanie własne

W trakcie sporządzania charakterystyki zewnętrznej rejestrowano zawartość CO, CO₂, HC i NO, NO_x, SO₂ w spalinach. Poniżej w postaci wykresów zostały zilustrowane zarejestrowane wyniki badań. Stwierdzono, że na poziom emisji poszczególnych składników wyraźny wpływ wywiera skład badanych paliw – udział paliwa syntetycznego.

Dwutlenek węgla (CO₂), tlenek węgla (CO) oraz niespalone węglowodory CmHn i aldehydy CmHnO (oznaczone wspólnym symbolem HC) wchodzą w skład produktów niecałkowitego spalania, które zachodzi w rzeczywistym silniku spalinowym.

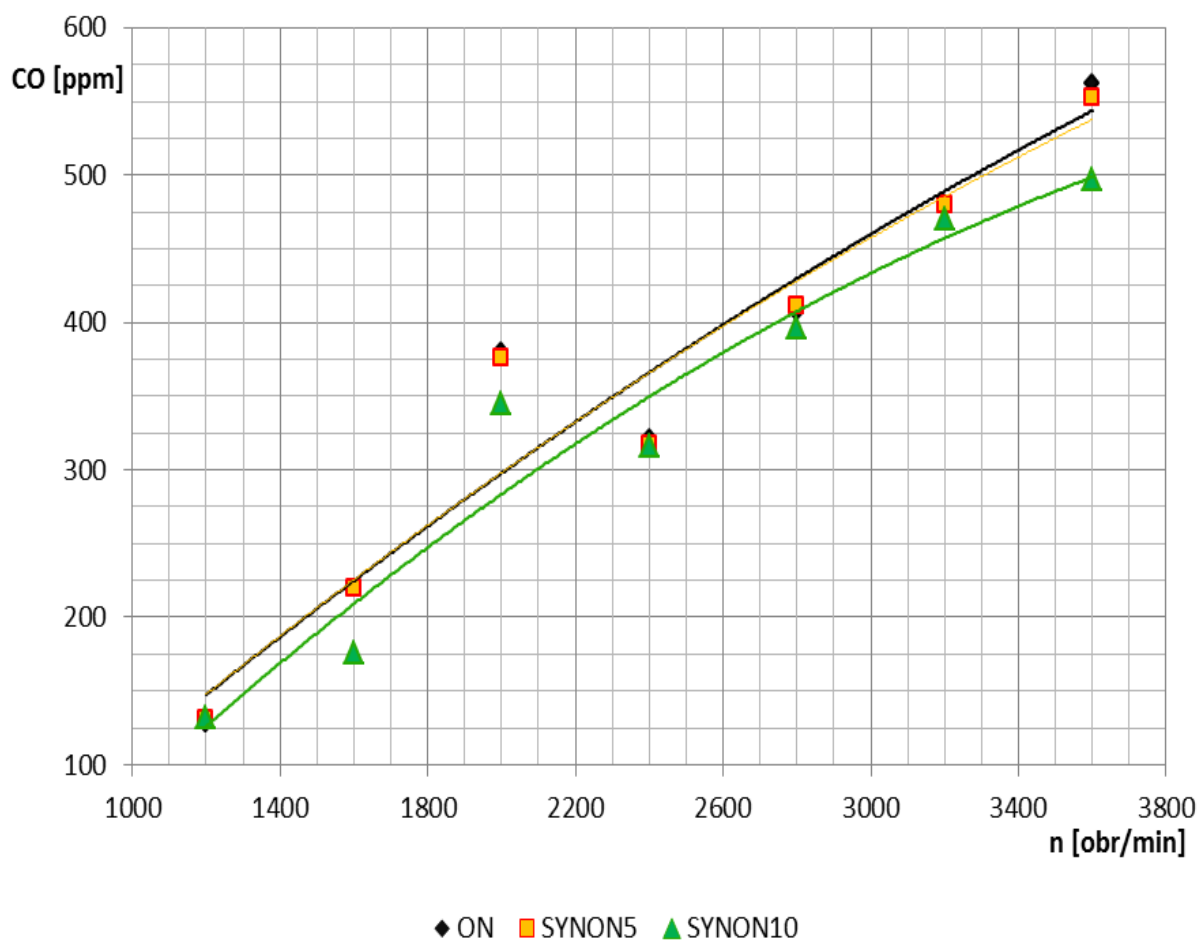
Na zwiększenie emisji dwutlenku węgla wraz ze wzrostem udziału syntetycznego paliwa ma wpływ odmienny skład węglowodorów tworzący paliwo. Emisja dwutlenku węgla (rysunek 11) rośnie wraz z udziałem paliwa syntetycznego, co wskazuje na pełniejsze spalanie mieszanki w cylindrze. Potwierdzeniem tego jest również niższa emisja niespalonych węglowodorów (rysunek 13).



Rysunek 11. Porównanie emisji CO₂ z silnika AVL zasilanego mineralnym olejem napędowym, oraz mieszaninami oleju napędowego z syntetycznym olejem napędowym, pracującego przy pełnym obciążeniu

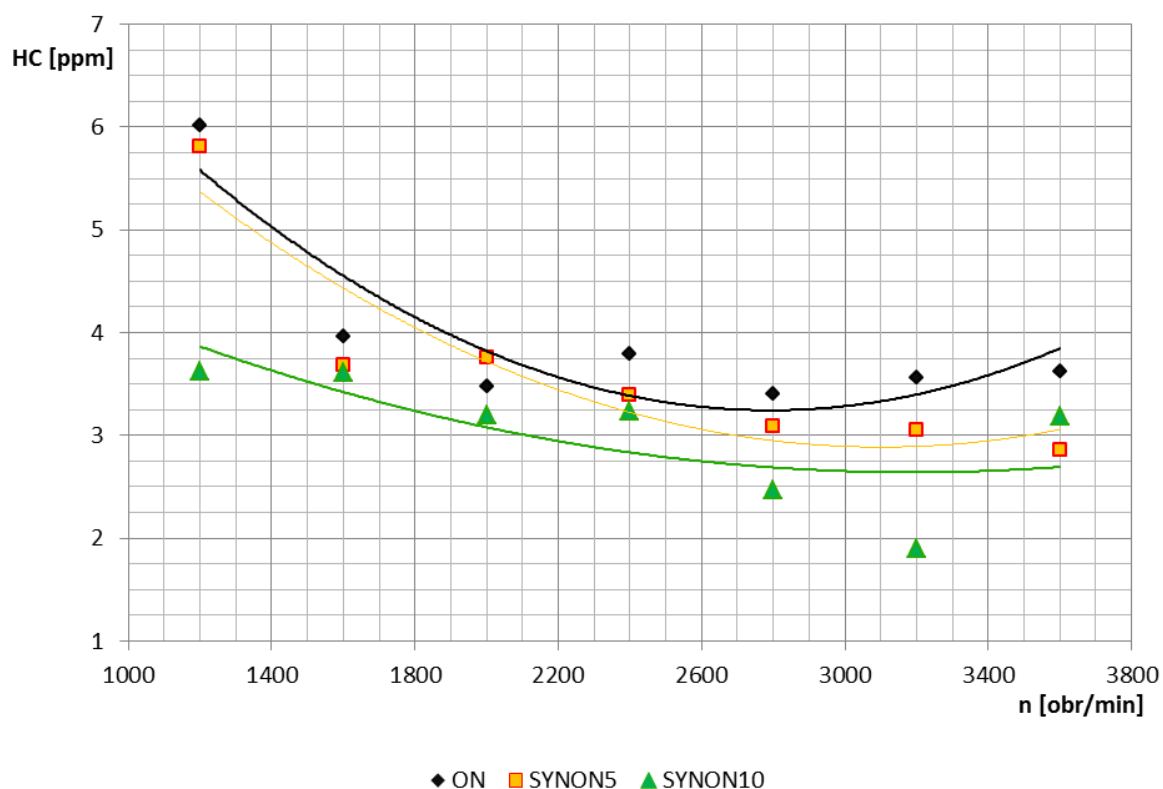
Źródło: Opracowanie własne

Emisja tlenków węgla w silnikach o zapłonie samoczynnym jest niewielka ze względu na spalanie paliwa w nadmiarze powietrza. Możliwe jest jednak zwiększenie emisji na skutek zaburzeń procesu spalania spowodowane złymi właściwościami fizykochemicznymi paliwa. Analiza wykresu na rysunku 12 pokazuje, że w przypadku badanych paliw nie zanotowano wyraźnych zmian w emisji tlenku węgla co potwierdza, że właściwości fizykochemiczne paliw są odpowiednie.



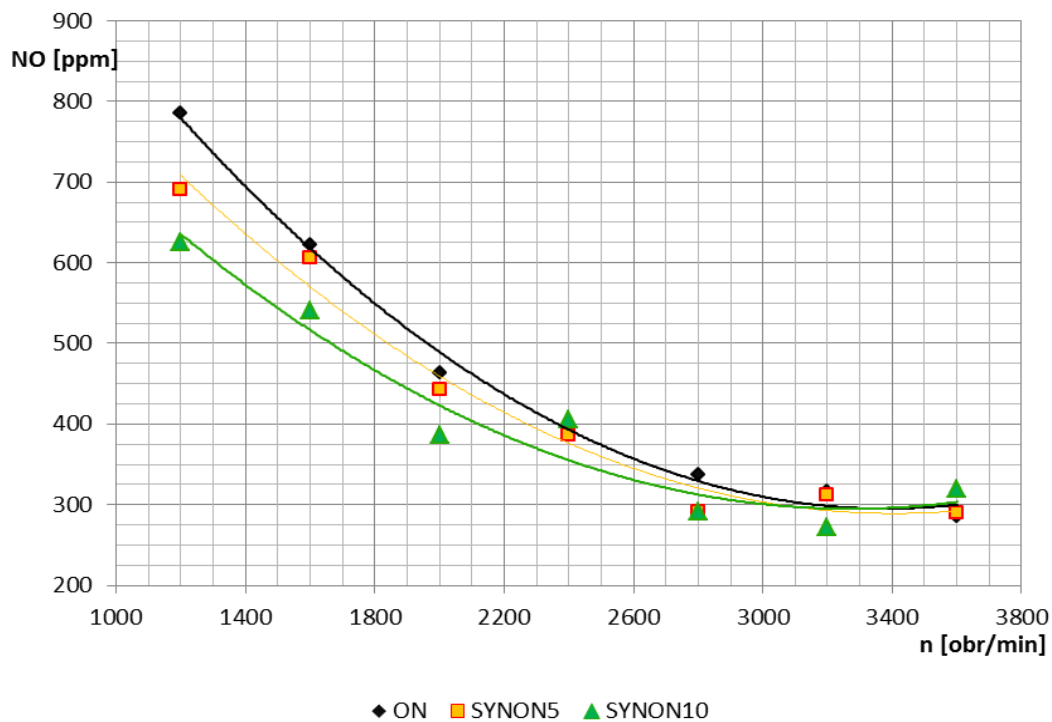
Rysunek 12. Porównanie emisji CO z silnika AVL zasilanego mineralnym olejem napędowym, oraz mieszaninami oleju napędowego z syntetycznym olejem napędowym, pracującego przy pełnym obciążeniu

Źródło: Opracowanie własne



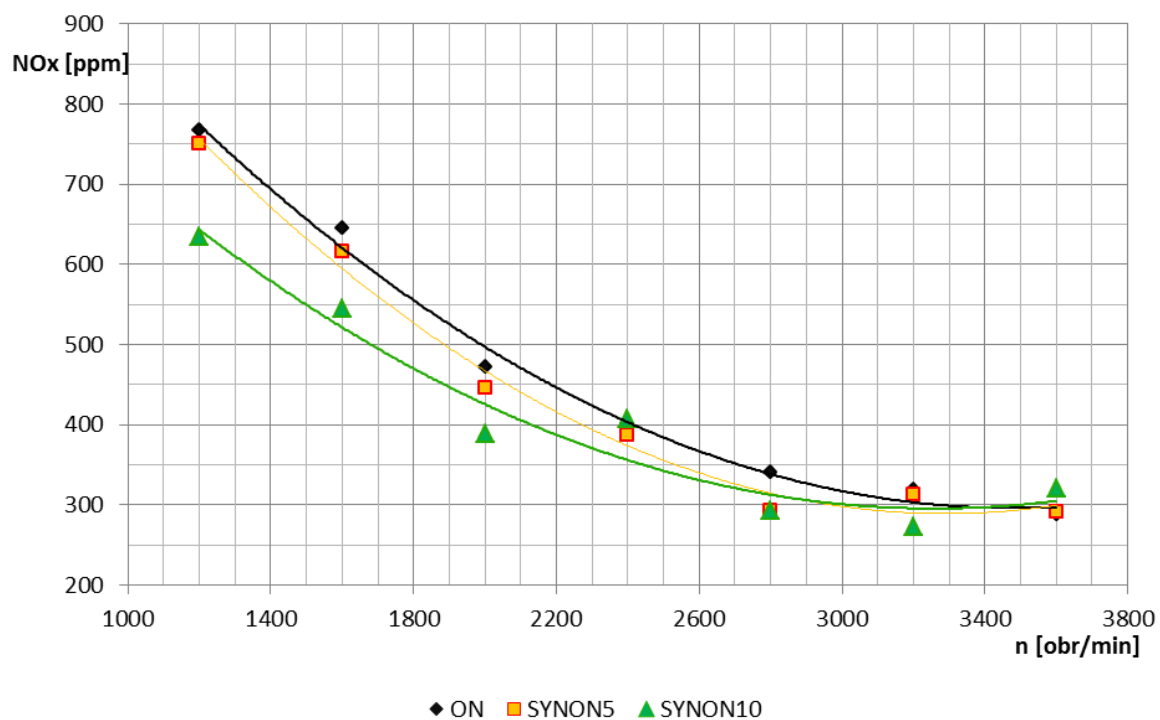
Rysunek 13. Porównanie emisji HC z silnika AVL zasilanego mineralnym olejem napędowym, oraz mieszaninami oleju napędowego z syntetycznym olejem napędowym, pracującego przy pełnym obciążeniu

Źródło: Opracowanie własne



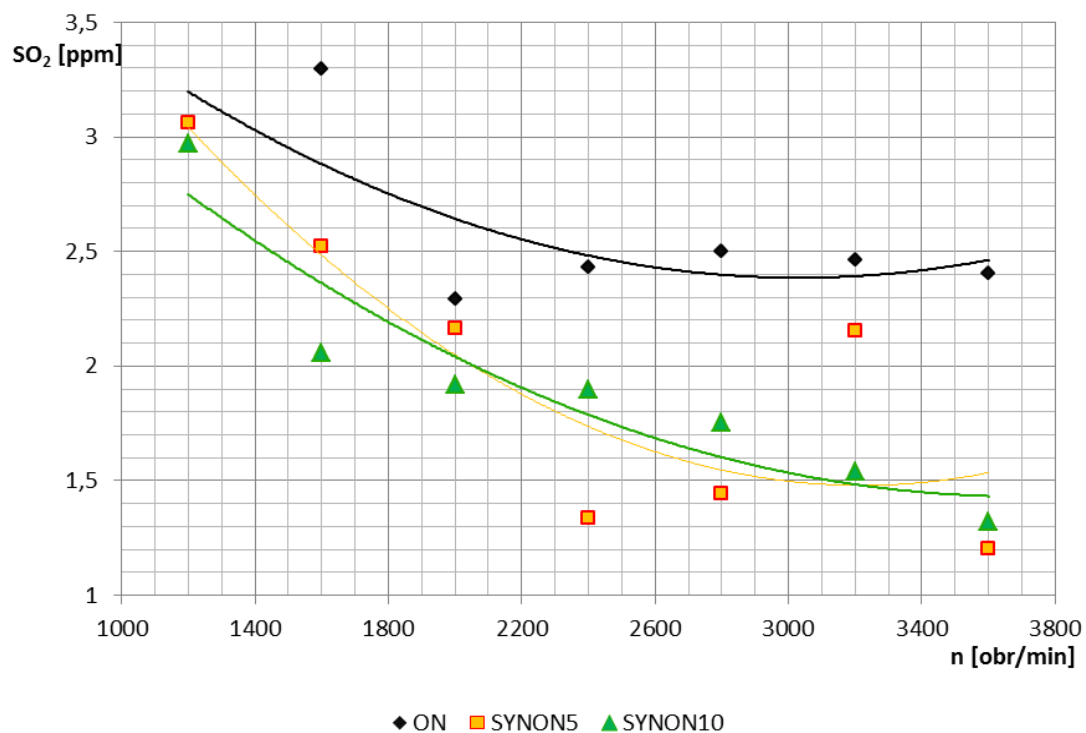
Rysunek 14. Porównanie emisji NO z silnika AVL zasilanego mineralnym olejem napędowym, oraz mieszaninami oleju napędowego z syntetycznym olejem napędowym, pracującego przy pełnym obciążeniu

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 15. Porównanie emisji NO_x z silnika AVL zasilanego mineralnym olejem napędowym, oraz mieszaninami oleju napędowego z syntetycznym olejem napędowym, pracującego przy pełnym obciążeniu

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 16. Porównanie emisji SO₂ z silnika AVL zasilanego mineralnym olejem napędowym, oraz mieszaninami oleju napędowego z syntetycznym olejem napędowym, pracującego przy pełnym obciążeniu

Źródło: Opracowanie własne

Silnik o zapłonie samoczynnym spala paliwo w warunkach nadmiaru powietrza (mieszanina uboga). W takich warunkach emisja tlenu węgla i niespalonych węglowodorów jest znikomą małą. Analiza wykresów na rysunku 13, 14 i 15 pokazuje, że użycie dodatku syntetycznego wpływa pozytywnie na ograniczenie emisji HC, NO, NO_x.

Przyczyną powstania tlenków azotu jest gwałtowny proces łączenia się atomów tlenu z azotem w wysokich temperaturach. Wraz ze wzrostem udziału paliwa syntetycznego odnotowano spadek emisji tlenków azotu (rysunek 14 i 15) co wskazuje na niższą temperaturę płomienia, uzyskiwanego podczas spalania.

Dwutlenek siarki SO₂ jest wynikiem zanieczyszczenia paliwa siarką. Wymuszenie ograniczenia zawartości siarki przez normę PN-EN 590 wpływa na to, że spalanie oleju napędowego nie wiąże się już z tak dużą emisją tlenków siarki do atmosfery. Paliwa syntetyczne ze względu na swój skład [7] emitują mniej dwutlenku siarki do atmosfery co ilustruje wykres na rysunku 16.

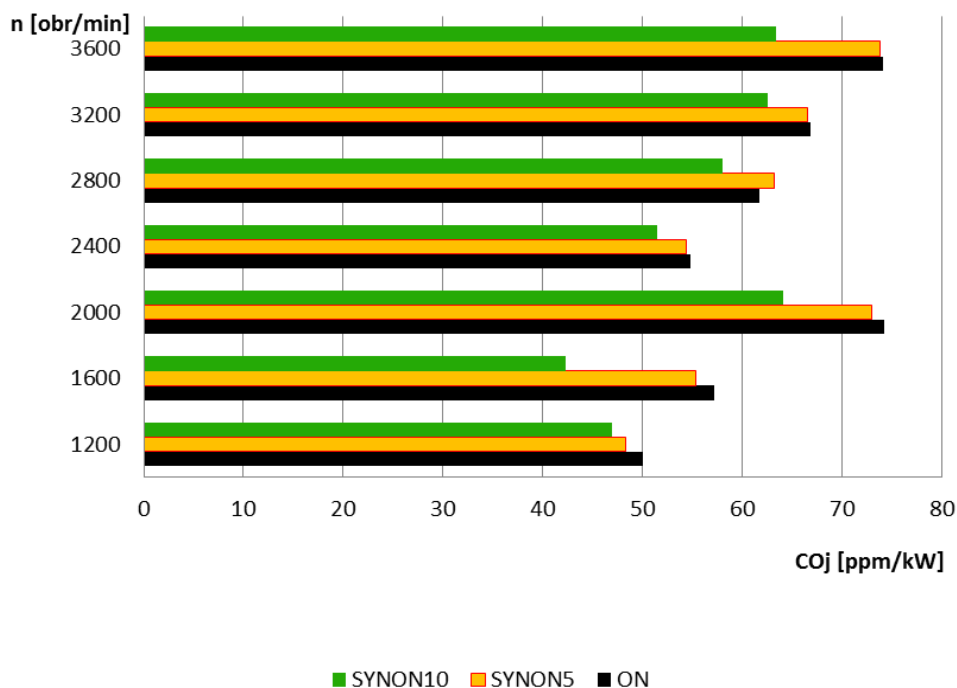
Wobec faktu, że stosowane paliwa charakteryzują się różnymi wartościami opałowymi, właściwszym jest porównanie na podstawie jednostkowej emisji poszczególnych składników spalin ($X_j[\text{ppm/kW}]$, gdzie X to odpowiednio CO, CO₂, HC i NO, NO_x, SO₂).

Diagramy słupkowe poniżej ilustrują emisje poszczególnych składników spalin z silnika spalinowego zasilanego badanymi paliwami. Obserwuje się poprawę jednostkowej emisji spalin dla każdego składnika przy zwiększeniu udziału paliwa syntetycznego. Wynika to z faktu uzyskania przez mieszaniny większej mocy efektywnej podczas wyznaczania charakterystyki zewnętrznej.

Na rysunku 17 przedstawiono jednostkową emisję tlenu węgla. Widać ewidentnie, że przy zwiększonym udziale paliwa syntetycznego (SYNON10) jednostkowa emisja gwałtownie spada. Wyniki tych badań są potwierdzeniem zaprezentowanych w [6] badań zrealizowanych na silniku z zapłonem samoczynnym starszej generacji.

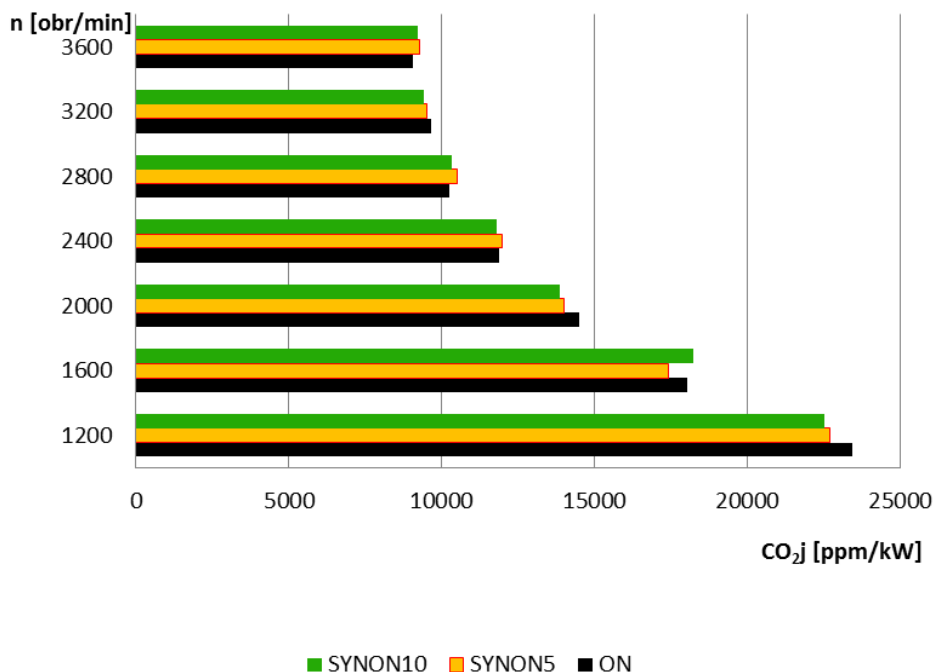
Rysunek 18 pokazuje, że mimo że emisja dwutlenku węgla dla paliw z dodatkiem syntetycznym była większa, to już w przeliczeniu na jednostkę otrzymanej mocy, maleje wraz ze wzrostem udziału paliwa syntetycznego.

Rysunki 19 i 20 są potwierdzeniem wcześniej publikowanych wyników [6] badań realizowanych na silniku z zapłonem samoczynnym z wtryskiem bezpośrednim i pompą rozdzielczą.



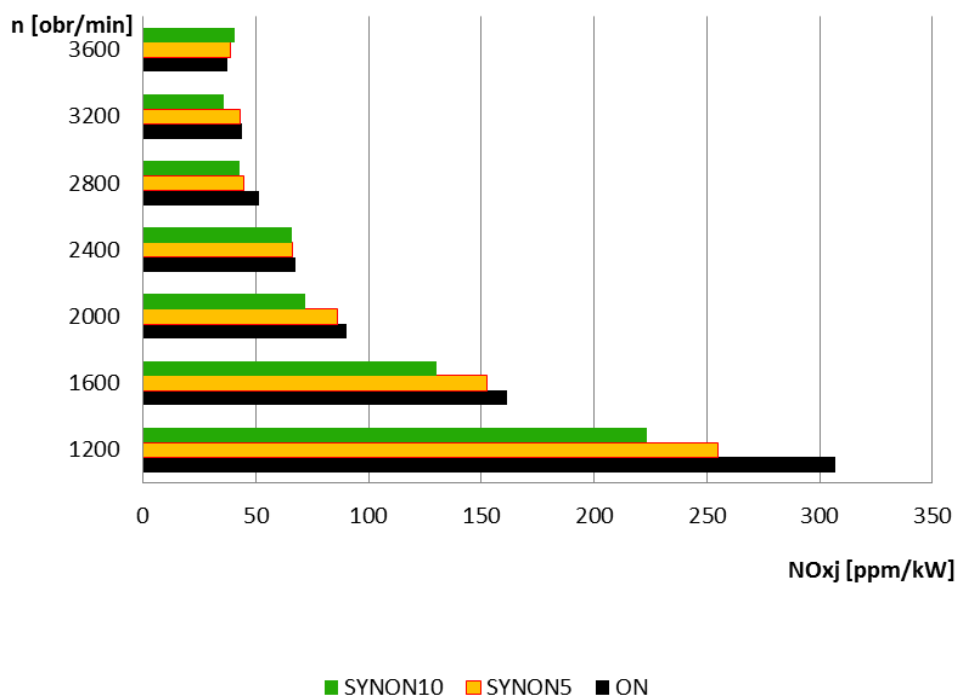
Rysunek 17. Porównanie jednostkowej emisji CO z silnika AVL zasilanego mineralnym olejem napędowym, oraz mieszaninami oleju napędowego z syntetycznym olejem napędowym, pracującego przy pełnym obciążeniu

Źródło: Opracowanie własne



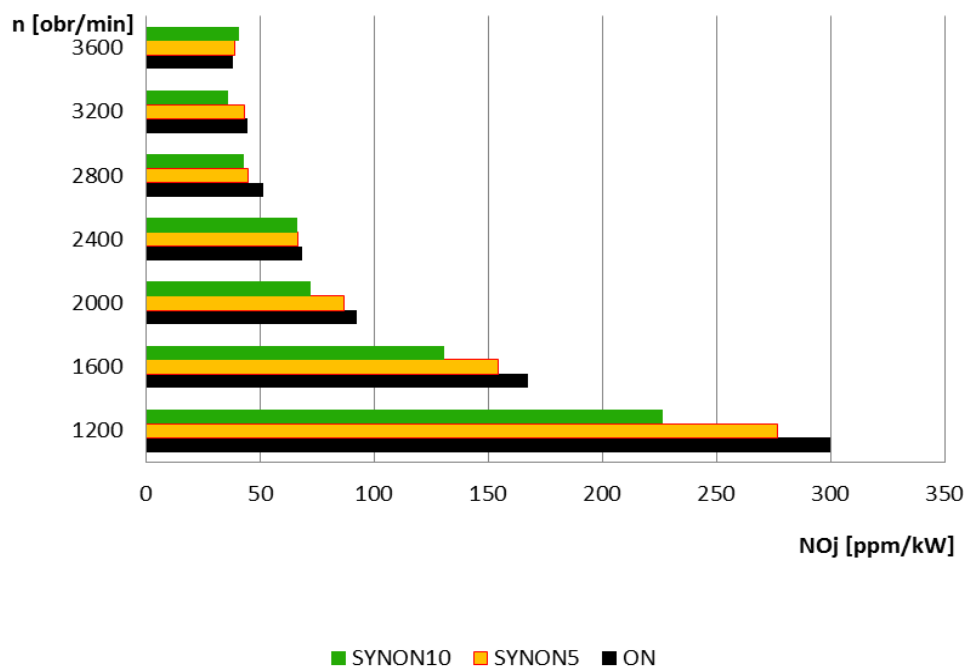
Rysunek 18. Porównanie jednostkowej emisji CO₂ z silnika AVL zasilanego mineralnym olejem napędowym, oraz mieszaninami oleju napędowego z syntetycznym olejem napędowym, pracującego przy pełnym obciążeniu

Źródło: Opracowanie własne



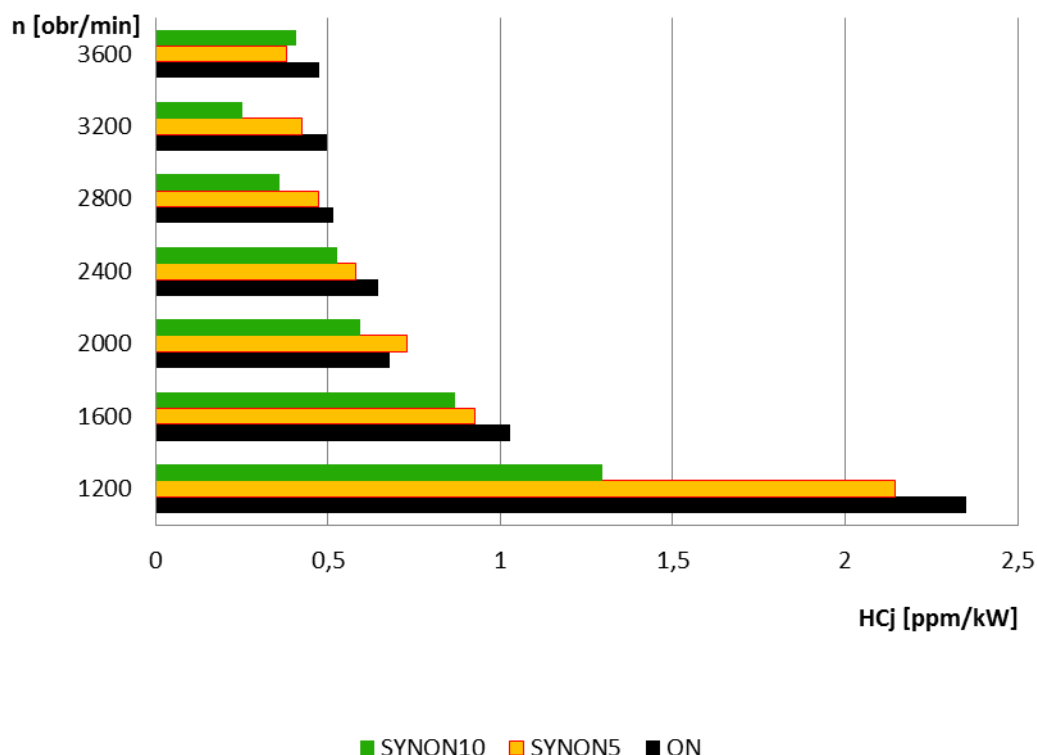
Rysunek 19. Porównanie jednostkowej emisji NO_x z silnika AVL zasilanego mineralnym olejem napędowym, oraz mieszaninami oleju napędowego z syntetycznym olejem napędowym, pracującego przy pełnym obciążeniu

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 20. Porównanie jednostkowej emisji NO z silnika AVL zasilanego mineralnym olejem napędowym, oraz mieszaninami oleju napędowego z syntetycznym olejem napędowym, pracującego przy pełnym obciążeniu

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 21. Porównanie jednostkowej emisji HC z silnika AVL zasilanego mineralnym olejem napędowym, oraz mieszaninami oleju napędowego z syntetycznym olejem napędowym, pracującego przy pełnym obciążeniu

Źródło: Opracowanie własne

7. Wnioski

Przeprowadzone badania i analiza wyników pozwoliła na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Przeprowadzone badania potwierdziły, że do zasilania silników spalinowych o zapłonie samoczynnym można stosować mieszaniny mineralnego oleju napędowego z syntetycznym;
2. Odnotowano poprawę emisji toksycznych składników spalin (NO_x , HC, SO_2 , CO);
3. Została odnotowana poprawa właściwości trakcyjnych silnika – większa moc i moment obrotowy przy zasilaniu mieszaniną paliwa mineralnego z syntetycznym.
4. Pokazano, że paliwo z domieszką syntetycznego oleju napędowego ma przesłanki do uznania jako ekopaliwo;
5. Została potwierdzona hipoteza zwiększenia ekologiczności paliw silnikowych poprzez zastosowanie dodatku paliwa syntetycznego.

6. Uzyskane wyniki uzasadniają konieczność przeprowadzenia dalszych badań pozwalających na ocenę parametrów ekologicznych silnika zasilanego tymi paliwami.

Literatura

1. Łodygowski K.: *Zastosowanie ogniw paliwowych typu PEMFC jako źródło napędu pojazdu samochodowego*. Oficyna wydawnicza Black Horse, Poznań 2013.
2. Labeckas G., Slavinskas S.: *Performance and emission characteristics of a direct injection diesel engine operating on KDV synthetic diesel fuel*. Energy Conversion and Management; Volume 66, February 2013, Pages 173–188.
3. Lotko W.: *Zasilanie silników wysokoprężnych mieszaninami paliwa rzepakowego z olejem napędowym*. Wydawnictwo Politechnika Radomska, Radom 2008.
4. Lotko W., Górski K., Longwic R.: *Nieustalone stany pracy silnika wysokoprężnego zasilanego olejem napędowym z eterem etylo-tert butylowym*. WKŁ, Warszawa 2010.
5. Lotko W., Górski K.: *Zasilanie silnika wysokoprężnego mieszaninami ON i EETB*. WNT Warszawa 2011.
6. Górski K., Lotko W., Łodygowski K.: *Ekologiczne aspekty silnika o zapłonie samoczynnym zasilanego mieszaniną mineralnego oleju napędowego z syntetycznym olejem napędowym*. Logistyka 06/2014.
7. Łodygowski K.: *Paliwa syntetyczne do zasilania silników spalinowych z zapłonem samoczynnym*. TTS Technika Transportu Szynowego, 2013/10.
8. Sitnik L.: *Ekopaliwa silnikowe*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2004.
9. Klimiuk E., Pawłowska M., Pokój T.: *Biopaliwa. Technologie dla zrównoważonego rozwoju*. Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2012.
10. PKN Orlen S.A.: *Charakterystyka oleju napędowego Ekodiesel Ultra*. <http://www.ornlen.pl/PL/DlaBiznesu/Paliwa/OlejeNapadowe/>, 25-12-2014.
11. Drozd Cz., Sroka Z.: *Silniki spalinowe – laboratorium*. Oficyna wyd. PWr., Wrocław 1998.

mgr Agnieszka Mróz¹, mgr Marzena Cejner, mgr Aleksandra Bogusz²

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii

Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej

²Zakład Chemii Środowiskowej

Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin

e-mail: ¹aga.mroz87@gmail.com

Zastosowanie nanorurek węglowych w analityce środowiskowej

Słowa kluczowe: *nanorurki węglowe, modyfikacja nanorurek węglowych, zastosowanie nanorurek węglowych, analityka środowiska, technika SPE*

Streszczenie: Odkrycie nowych materiałów ma zawsze znaczący wpływ na rozwój nowych metod i rozwiązań aparaturowych w analizie chemicznej. Na podstawie licznej literatury, praca przedstawia zastosowania nanorurek węglowych o wyjątkowych właściwościach fizykochemicznych w analityce środowiskowej. Najwięcej prac naukowych dotyczy zastosowania nanorurek węglowych jako czujników gazów, elektrod w elektrochemii, adsorbentów w technice SPE, faz stacjonarnych w chromatografii gazowej oraz cieczowej. W pracy przedstawiono również charakterystykę nanorurek węglowych oraz sposoby ich modyfikacji: utlenianie oraz funkcjonalizację.

1. Wstęp

Wysoka aktywność człowieka związana głównie z rozwojem cywilizacyjnym oraz postępującym uprzemysłowieniem sprawia, iż zawartość związków organicznych i nieorganicznych, często o działaniu toksycznym, we wszystkich składnikach ekosystemu nadal wzrasta, co może negatywnie wpływać na środowisko, a co za tym idzie na prawidłowy rozwój organizmów żywych. W związku z czym istotny z punktu widzenia zdrowia człowieka oraz ochrony środowiska jest monitoring i kontrola zawartości toksycznych substancji w próbkach środowiskowych lub ich eliminowanie ze środowiska poprzez adsorpcję na materiałach stałych.

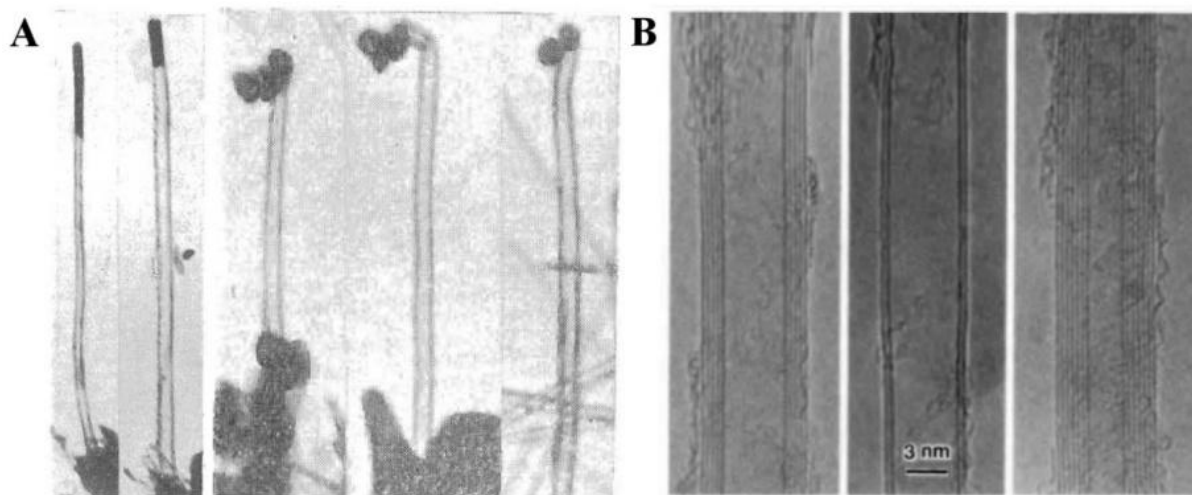
Z drugiej jednak strony bardzo niska ich zawartość, bądź też występowanie silnych efektów interferencyjnych pochodzących ze skomplikowanej matrycy próbek powoduje, że oznaczenie jest często niemożliwe. Koniecznym staje się więc zastosowanie dodatkowego etapu w procedurze analitycznej, zapewniającego selektywne wydzielenie oraz wzbogacenie analitu przed jego właściwym oznaczeniem. Jednym ze sposobów takiego postępowania jest zastosowanie technik ekstrakcyjnych, głównie ekstrakcji do fazy stałej (SPE), wykorzystującej zjawisko adsorpcji pierwiastków śladowych na adsorbentach. Ze względu na

specyficzne właściwości fizykochemiczne oraz łatwość modyfikacji powierzchni w technice SPE na szczególną uwagę zasługują nanorurki węglowe.

W pracy przedstawiono charakterystykę nanorurek węglowych ze szczególnym uwzględnieniem ich właściwości adsorpcyjnych oraz szczegółowo omówiono ich zastosowanie w analizie środowiskowej.

2. Nanorurki węglowe

Nanorurki węglowe to nowoczesne materiały węglowe, które w ostatnich latach przyciągają dużą uwagę nie tylko w wielu innowacyjnych gałęziach przemysłu, ale także w chemii analitycznej. Nanorurki węglowe (CNTs – Carbon Nanotubes), powstają w określonych warunkach łuku elektrycznego. Uważa się, że po raz pierwszy dostrzegł (lecz nie przeprowadził ich syntezy) japoński naukowiec S. Iijima [1]. Nie jest to pierwsze doniesienie o tych strukturach, ponieważ już w roku 1952 rosyjscy naukowcy opublikowali pierwszą pracę dotyczącą nanorurek węglowych [2]. Jednak informacja ta nie zdobyła rozgłosu, bo praca została opublikowana tylko w rosyjskim czasopiśmie. Okrycie tych materiałów, podobnie jak odkrycie fulerenów miało charakter przypadkowy. Olbrzymie zainteresowanie nanorurkami węglowymi rozpoczęło się po opublikowaniu przez S. Iijimę w 1991 roku w czasopiśmie „*Nature*” pracy na temat tych materiałów. Na Rysunku 1 przedstawiono pierwsze zdjęcia nanorurek węglowych. Dokładna analiza wcześniejszej literatury świadczy, że nanorurki już wcześniej były zauważalne na zdjęciach mikroskopowych, choć miały wtedy nieco inne nazwy. Przykładem tego są m.in. artykuły Endo i Koyama oraz Oberlina w czasopiśmie „*Jurnal of Crystal Growth*”. Endo publikował owe artykuły w czasie, kiedy pracował we Francji nad swą pracą doktorską. Z tego powodu francuscy naukowcy również przypisują sobie odkrycie nanorurek węglowych [3, 4].



Rysunek 1. Pierwsze zdjęcia nanorurek węglowych: A - L. Radushkevich (1952 r.), B - S. Iijima (1991 r.)

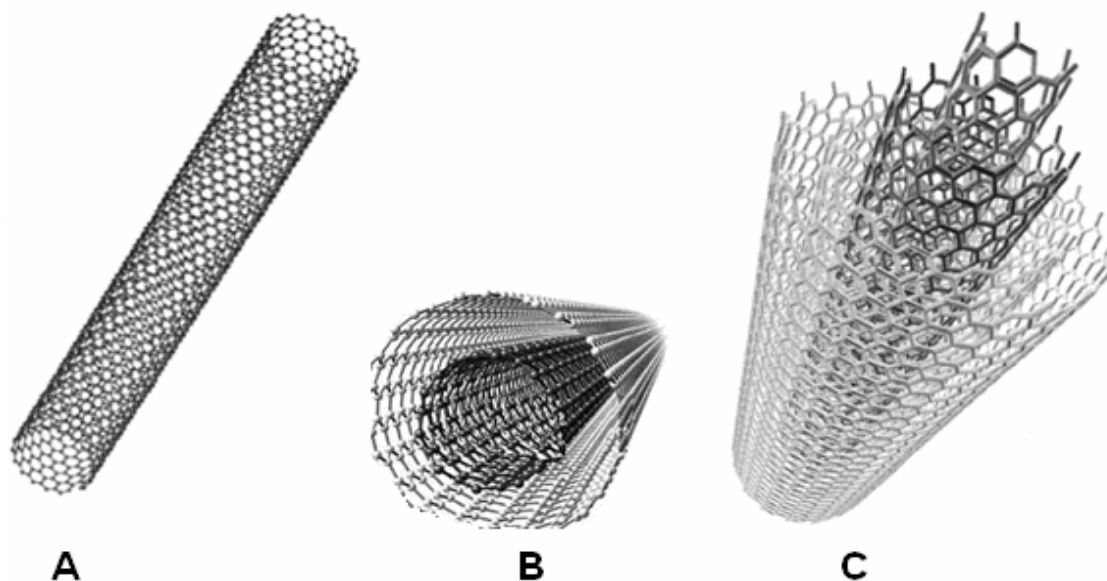
Nanorurki węglowe mają wiele cennych właściwości takich jak duża powierzchnia właściwa, wysoki współczynnik sprężystości podłużnej, odporność na rozciąganie, wysoka przewodność cieplna, zdolność magazynowania, specyficzna morfologia czy właściwości elektronowe. Wszystkie te cechy powodują, że nieznane wcześniej struktury węglowe znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach nauki [3, 5].

2.1. Charakterystyka i otrzymywanie nanorurek węglowych

Nanorurki węglowe mogą być opisane jako zwinięte arkusze grafenu. Warstwa grafenowa to pojedyncza warstwa grafitowa [6, 7]. Nanorurki węglowe posiadają szerokość rzędu nanometrów, natomiast ich długość może wynosić nawet kilka mikrometrów. Ze względu na ilość zwiniętych arkuszy grafenu, nanorurki węglowe można podzielić na jednościenne (SWCNTs – singlewalled carbon nanotubes), dwuścienne (DWCNTs – doublewalled carbon nanotubes) i wielościenne (MWCNTs – multiwalled carbon nanotubes) (Rysunek 2). Jednościenne nanorurki węglowe zbudowane są z pojedynczych, zwiniętych w tuby płaszczyzn grafenowych, których średnice wynoszą 0,4 - 2 nm. Nanorurki wielościenne to współosiowo zwinięte w rurkę płaszczyzny grafenowe, z których każda może charakteryzować się innym typem struktury. Warstwy oddalone są od siebie o 0,34 nm, ich średnice wynoszą 2 – 100 nm. W porównaniu z nanorurkami jednościennymi, zawierają dużo defektów ściennych. Długość nanorurek węglowych może wynosić nawet kilkanaście mikrometrów.

Nanorurki węglowe zostały odkryte w sposób przypadkowy, jednak okazało się, że mają wiele cennych właściwości i znajdują szereg zastosowań. W związku z tym należało opracować dogodne metody ich otrzymywania. Ważne stało się, aby wytwarzać ich dużo, w czystej postaci, równocześnie nie zapominając o kosztach. Do tej pory powstał już szereg metod syntezy nanorurek węglowych:

- metoda elektrołukowa,
- metoda katalitycznej pirolizy węglowodorów (CVD),
- metoda laserowa,
- metoda elektrolityczna,
- metoda ciśnieniowa,
- synteza spaleniowa,
- metoda płomieniowa.



Rysunek 2. Nanorurki węglowe: A - jednościenne, B - dwuścienne, C - wielościenne

Obecnie możliwa jest wytwarzanie nanorurek węglowych o ściśle określonych parametrach, takich jak liczba ścian, odległość wzajemna ścian, średnica i długość.

W zastosowaniach analitycznych najczęściej zastosowanie odnajdują nanorurki wielościenne. Odnotowano niewiele prac związanych z zastosowaniem nanorurek jednościennych [8, 9]. SWCNTs posiadają mniejsze średnice oraz większą pojemność właściwą niż MWCNTs. Mogłoby się wydawać więc, że SWCNTs powinny zapewniać wysoką efektywność adsorpcji analitów. Istnieje jednak kilka ograniczeń, które przyczyniają się do mniejszego zastosowania SWCNTs w porównaniu z MWCNTs w analityce środowiska [10]:

- synteza SWCNTs jest skomplikowana i pracochłonna,
- SWCNTs są bardziej odporne na działanie kwasów stosowanych w celu poprawy ich właściwości,
- MWCNTs mają lepsze właściwości fizyczne, takie jak wytrzymałość oraz przewodnictwo cieplne i elektryczne.

2.2 Oczyszczanie i modyfikacja nanorurek węglowych

Rodzaje nanorurek węglowych, jakie można zastosować w analityce środowiskowej to nanorurki surowe, utlenione lub modyfikowane (funkcjonalizowane). Nanorurkami surowymi nazywa się nanorurki węglowe bezpośrednio po syntezie. Żeby otrzymać nanorurki utlenione, należy surowe nanorurki poddać procesowi utleniania, do czego można zastosować różnego

rodzaju metody. Nanorurki modyfikowane to najczęściej nanorurki utlenione, które poddano dalszym modyfikacjom. Nanorurki modyfikowane można również otrzymać przez bezpośrednią modyfikację nanorurek surowych, co będzie omówione w dalszej części pracy.

Nanorurki węglowe surowe przed zastosowaniem powinny być oczyszczone w celu pozbycia się węgla amorficznego obecnego na ich powierzchni oraz ewentualnych resztek katalizatora użytego do ich syntezy. Obecne metody polegają na procesach fizycznych i chemicznych (takich jak chemiczne utlenianie) lub na połączeniu fizycznych i chemicznych technik [11]. Procedury oczyszczania fizycznego oparte są na różnicach we właściwościach fizycznych (na przykład rozmiar, masa, elektryczne i magnetyczne właściwości, itp) między zanieczyszczeniami i nanorurkami węglowymi. Powszechnie stosowanymi metodami są filtracja, wirowanie, działanie ultradźwiękami, oczyszczanie magnetyczne, mikrofiltracja oraz wygrzewanie. Oczyszczanie oparte na procesach fizycznych jest mało efektywne, jednorazowo można oczyścić małą ilość nanorurek węglowych. Ponad to surowe nanorurki węglowe są słabo rozpraszalne w rozpuszczalnikach polarnych, a zastosowanie oczyszczania chemicznego w przeciwieństwie do fizycznego może znacznie poprawić ich dyspersję [12].

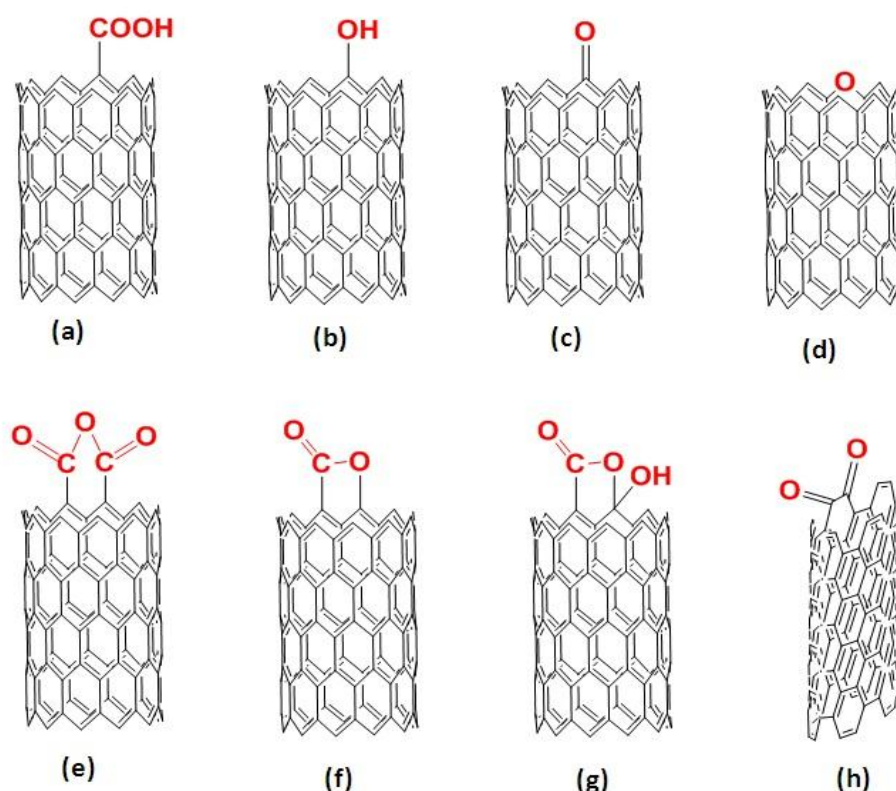
Główną zaletą chemicznego utleniania jest prostota, należy jednak zauważyć, że proces utleniania wpływa na strukturę nanorurek poprzez wprowadzanie tlenowych grup funkcyjnych oraz może powodować ubytki w ścianach bocznych. Chemiczne utlenianie można prowadzić w fazie gazowej i ciekłej oraz elektrochemicznie [11]. Czyszczenie za pomocą fazy gazowej polega na zastosowaniu utleniającej mieszanki różnych gazów z tlenem lub ozonem w kontakcie z surową nanorurką. Utlenieniu ulega wówczas węgiel amorficzny i warstwy grafitu otaczające cząstki katalizatora (tzw. cebulki). Utlenianie w fazie gazowej wykorzystuje fakt, że różne są szybkości termicznego utleniania nanorurek i innych cząstek węglowych [13].

Czyszczenie za pomocą fazy ciekłej (na mokro) polega na działaniu na surowy materiał różnego rodzaju utleniającymi cieczami, np. stężonym kwasem azotowym(V) w temperaturze jego wrzenia (120°C), stężonym kwasem chlorowym(VII), perhydrolem, manganianem(VII) potasu, stężonym kwasem siarkowym(VI) lub mieszaninami tych kwasów. Usuwane są również resztki katalizatorów i ich nośniki. Podczas czyszczenia na mokro pojawia się problem z czasochłonną filtracją koloidalnych zawiesin nanorurek węglowych, w celu usunięcia zastosowanych podczas czyszczenia reagentów (kwasów i zasad) [3].

Proces utleniania umożliwia sukcesywne oczyszczenie i ulepszenie chemicznych właściwości powierzchni, powodując pojawienie się na powierzchni nanorurek węglowych

grup zawierających tlen, głównie karboksylowych i hydroksylowych, ale także karbonylowych, eterowych czy estrowych (Rysunek 3). Ich obecność przyczynia się do poprawienia reaktywności nanorurek węglowych - stają się one miejscami aktywnymi i ułatwiają dalszą funkcjonalizację nanostruktur.

Bardzo często utlenianie w fazie ciekłej prowadzi do większego zniszczenia nanorurek, niż podczas procesów w fazie gazowej. Z tego powodu bardzo istotny jest dobór nie tylko rodzaju i stężenia odczynnika utleniającego, ale również czasu i temperatury procesu oczyszczania. Jak wykazują liczne badania, używanie zbyt drastycznych parametrów procesu może spowodować znaczne skracanie i liczne defekty struktury, natomiast zbyt łagodne warunki przyczynią się do powstania niewystarczającej ilości grup zawierających tlen na powierzchni CNTs.

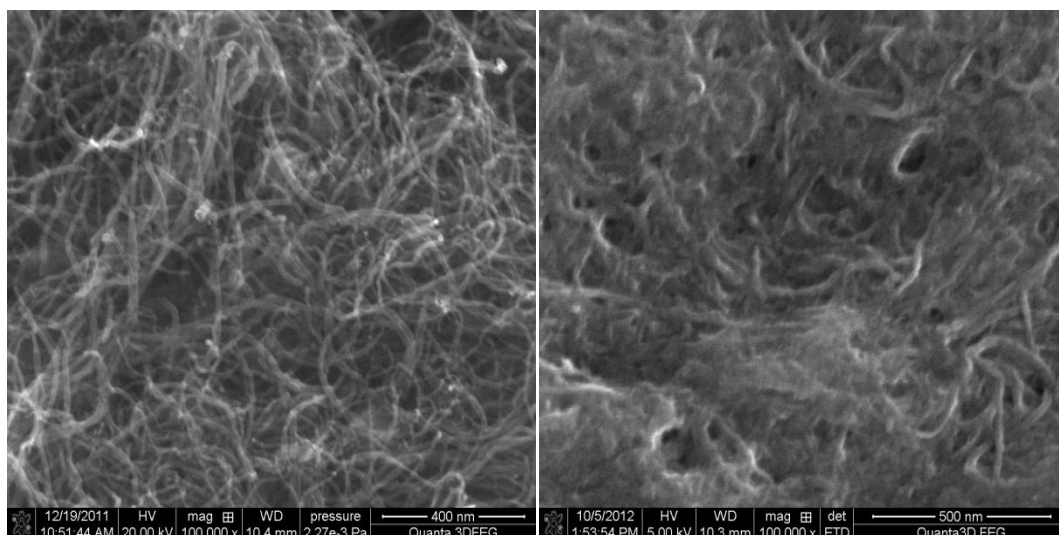


Rysunek 3. Rodzaje tlenowych grup funkcyjnych na utlenionej powierzchni CNTs

Na Rysunku 4 przedstawiono zdjęcia wielościennych nanorurek węglowych niemodyfikowanych oraz utlenionych stężonym kwasem azotowym(V) pod wysokim ciśnieniem. Można zauważyć, że zastosowanie stężonego kwasu HNO_3 prowadzi do posklejania, a nawet do zniszczenia struktury nanorurek węglowych. Należy więc pamiętać, że istnieją pewne kompromisowe i satysfakcjonujące rozwiązania, które wyznacza się

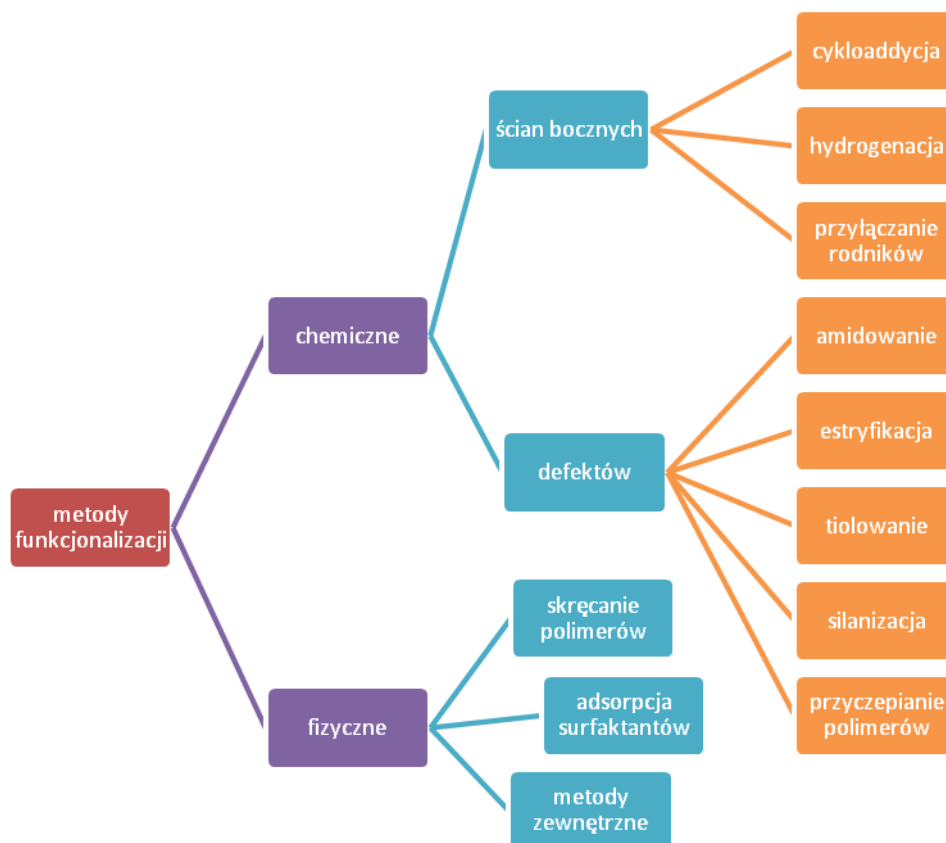
eksperymentalnie dla danej metody modyfikowania nanomateriału [8, 9, 14].

Do kolejnych metod oczyszczania należą metody oparte na procesach fizykochemicznych, tzw. metody wieloetapowe, które łączą pozytywne aspekty fizycznego i chemicznego oczyszczania i są najbardziej efektywne w oczyszczaniu nanorurek węglowych z węgla amorficznego oraz zanieczyszczeń metalicznych. Najbardziej wydajnymi technikami są mikrofiltracja-utlenianie oraz działanie ultradźwiękami-utlenianie [15].



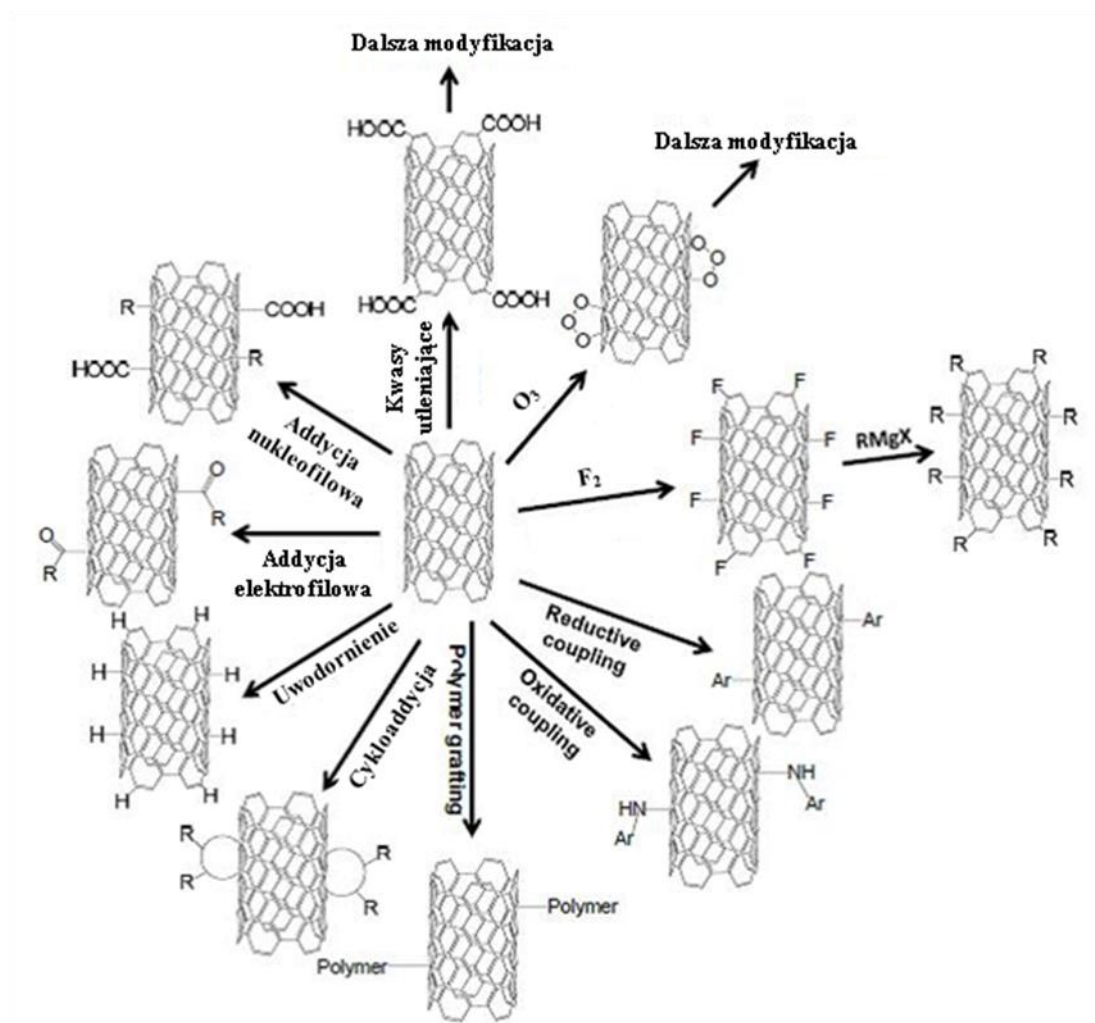
Rysunek 4. Zdjęcia SEM niemodyfikowanych i utlenionych ciśnieniowo stężonym kwasem azotowym(V) nanorurek węglowych

Nanorurki węglowe w zależności od dalszego ich zastosowania mogą być w różny sposób funkcjonalizowane. Proces ten polega na przeprowadzaniu reakcji chemicznych lub wykorzystaniu różnego rodzaju oddziaływań fizycznych, mających na celu związanie z bocznymi ścianami CNTs danych grup funkcyjnych. Schemat tego typu działań przedstawia Rysunek 5.



Rysunek 5. Strategie funkcjonalizacji CNTs

Chemiczna funkcjonalizacja ma miejsce, gdy między atomami węgla obecnymi w strukturze nanorurek węglowych i grupą funkcyjną wytwarza się wiązanie kowalencyjne, może być ona osiągnięta na dwa sposoby: przez bezpośrednią funkcjonalizację ścian bocznych nanorurek węglowych lub przez przyłączenie grup funkcyjnych do utlenionych CNTs, poprzez wykorzystanie grup karboksylowych i defektów powstałych w procesie utleniania (Rysunek 6). W przypadku pierwszej metody chemicznej funkcjonalizacji ważne jest użycie odczynnika o odpowiednio dużej reaktywności. Przykładem może być fluorowanie, podczas którego wytwarza się wiązanie C-F. W następnych etapach fluor może być zastępowany różnego rodzaju grupami np. hydroksylowymi czy aminowymi. Inne przykłady bezpośredniej funkcjonalizacji ścian bocznych to hydrogenacja, aaddycja i przyłączanie rodników.

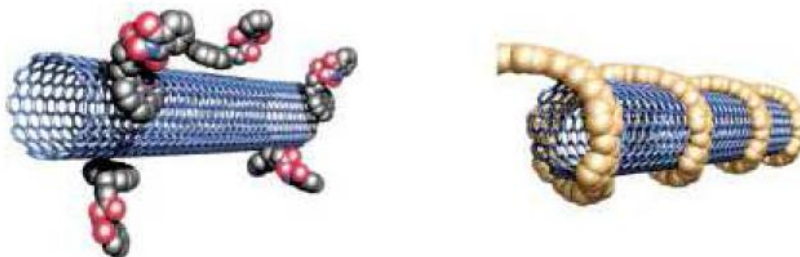


Rysunek 6. Sposoby funkcjonalizacji powierzchni CNTs

Drugi sposób, funkcjonalizacja defektowa, polega na tym, że w pierwszym etapie CNTs są utlenianie, co skutkuje pojawieniem się na ich powierzchni różnych grup funkcyjnych zawierających tlen mające zdolność ulegania reakcjom amidowania, tiolowania, estryfikacji i silanizacji, które mogą być przeprowadzone w zależności od potrzeb analitycznych. W celu funkcjonalizacji CNTs mogą być także łączone z tlenkami metali i polimerami tworząc nanokompozyty. Wykorzystując znane reakcje, jakim ulegają grupy karboksylowe i hydroksylowe funkcjonalizacji można poddać już utlenione nanorurki, w celu uzyskania materiału o pożądanych właściwościach. Utlenione nanorurki węglowe mogą być funkcjonalizowane w dalszym stopniu, aby zwiększyć ich selektywność podczas sorpcji poszczególnych jonów metali na ich powierzchni.

Fizyczna funkcjonalizacja nanorurek węglowych nie jest oparta na wiązaniach kowalencyjnych, lecz wykorzystuje siły Van der Waalsa, oddziaływania elektrostatyczne π - π

lub wiązania koordynacyjne, w niektórych przypadkach jednocześnie występuje kilka z nich. Przykładami tego typu procesu są zawijanie się polimerów wokół nanorurek węglowych, adsorpcja jonowych i niejonowych surfaktantów na powierzchni CNTs, a także metody zewnętrzne, polegające na umieszczaniu nanocząstek i molekuł w miejscach defektów powierzchni nanorurek węglowych, przez wykorzystanie efektów kapilarnych. Funkcjonalizacja fizyczna pokazana jest na Rysunku 7.



Rysunek 7. Nanorurki węglowe funkcjonalizowane fizycznie poprzez adsorpcję surfaktantów i zawijanie polimerów

3. Zastosowanie nanorurek węglowych w analityce środowiskowej

Nanorurki węglowe ze względu na swoje wyjątkowe właściwości fizykochemiczne znajdują szereg zastosowań w analityce chemicznej:

- czujniki (sensory) gazów i śladowych ilości zanieczyszczeń
- elektrochemia
- SPE
- chromatografia

3.1. Czujniki

Nanorurki węglowe okazują się bardzo pomocne w wykrywaniu substancji chemicznych i biochemicznych w atmosferze, dzięki czemu stały się wartościowym elementem czujników środowiskowych. Czujniki te mogą mieć szerokie zastosowanie w ekologii, ochronie zdrowia, przemyśle samochodowym oraz w zastosowaniach domowych, jednak ich potencjał nie został jeszcze w pełni wykorzystany.

W konstrukcji czujników gazów wykorzystywane są niektóre nietypowe właściwości elektryczne nanorurek węglowych [16]. W stosowanych do tej pory czujnikach wykorzystywano różne mechanizmy interakcji analitów z nanorurkami węglowymi oraz różny sposób przygotowania nanorurek węglowych. Zmiany rezystancji warstwy CNT

stosowano do wykrywania dwutlenku azotu, amoniaku oraz wodoru [17-22]. Stosowanie powłok polimerowych znacznie poprawia selektywność i czułość. Stwierdzono, że pokrycie polietylenoiminą umożliwiło wykrycie dwutlenku azotu bez interferencji pochodzących od amoniaku, natomiast pokrycie Nafionem umożliwiło selektywne wykrywanie amoniaku.

W pracy [23] badano zmiany przewodności w półprzewodzących jednościennych nanorurkach węglowych w obecności niewielkich ilości toksycznych gazów: dwutlenku azotu NO_2 i amoniaku NH_3 . Stworzono system, w którym nanorurki były podłączone po obu swych stronach do metalicznych kontaktów tytanowych lub złotych. Gwałtowny wzrost przewodności o trzy rzędy wielkości został zaobserwowany w 10 s po umieszczeniu czujnika w atmosferze 200 ppm NO_2 , podczas gdy przewodność zmniejszyła się o dwa rzędy wielkości po 2 minutach w 1% parach NH_3 . Sensory te charakteryzują się więc wyższą czułością i szybszą odpowiedzią w temperaturze pokojowej niż dotychczas poznane sensory półprzewodnikowe. Odpowiedzi te są wynikiem transferu ładunku między półprzewodzącymi nanorurkami oraz dawką elektronów NH_3 lub biorcą NO_2 .

Wykrywanie tlenku węgla czujnikami bazującymi na nanorurkach węglowych wykorzystuje fakt elektrochemicznego utleniania tlenku węgla na powierzchni nanorurek węglowych [24].

W literaturze odnotowano zastosowanie niekowalencyjnie funkcjonalizowanych nanorurek węglowych do wiązania specyficznych białek i wykrywania klinicznie istotnych biocząsteczek, np. przeciwciał związanych z ludzkimi chorobami immunologicznymi [25].

3.2. Elektrochemia

Nanorurki węglowe znajdują zastosowanie w elektrochemii, a konkretnie jako składniki nowoczesnych elektrod. W literaturze odnotowano wiele doniesień na temat zastosowania nanorurek węglowych jako materiałów elektrod lub modyfikacji konwencjonalnych elektrod nanorurkami węglowymi. Nanorurki węglowe zostały po raz pierwszy wprowadzone do pomiarów elektrochemicznych przez Britto i współpracowników w 1996 roku. Badania te wykazały odwracalność procesu utleniania dopaminy przy zastosowaniu nanorurek węglowych jako elektrody, zarówno w pomiarach amperometrycznych, jak i woltamperometrycznych. Okazało się, że nanorurki węglowe posiadają wiele zalet i przyczyniają się między innymi do znacznej poprawy powierzchni właściwej elektrod względem wymiarów, do wzmocnienia transportu elektronów oraz do odwracalności procesów elektrodowych [26].

Modyfikację elektrod nanorurkami węglowymi można uzyskać różnymi sposobami,

np. przez odparowanie na powierzchni elektrody zawiesiny nanorurek węglowych w bromoformie [26], etanolu [27], N,N-dimetyloformamidzie [27, 28]. Innymi metodami może być przyłączanie nanorurek węglowych w żelu związku organicznego [29] lub przez wytworzenie pasty zawierającej nanorurki węglowe oraz olej mineralny [30,31].

Nanorurki węglowe naniesione na powierzchnię mikroelektrody platynowej modyfikowanej 3-markaptopropyltrietoksylanem zostały zastosowane do selektywnego amperometrycznego oznaczania hormonów w korzeniach roślin różnych gatunków [32].

3.3. Technika ekstrakcji do fazy stałej

W ciągu ostatnich kilku dekad nastąpił bezprecedensowy rozwój analitycznych technik pomiarowych, takich jak chromatografia, spektroskopia i mikroskopia. Jednak nawet posiadanie tak nowoczesnych urządzeń z zakresu technik instrumentalnych nie jest zawsze wystarczające do bezpośredniej analizy próbek środowiskowych i biologicznych ze względu na niskie zawartości analitów i interferencje pochodzące od matrycy. Od analityków wymaga się oznaczania co raz niższych zawartości analitów w różnego rodzaju w skomplikowanych próbkach. Niestety, w przypadku próbek o trudnej i skomplikowanej matrycy, często mamy do czynienia z interferencjami, które zakłócają poprawność oznaczenia lub całkowicie uniemożliwiają oznaczenie. Czasem także zdarza się, że stężenie danej substancji jest zbyt niskie, aby oznaczyć ją ilościowo.

Wzbogacanie i/lub oddzielanie analitów od matrycy próbki jest więc ważnym etapem w różnych analitycznych procedurach stosowanych do oznaczania analitów na poziomie śladowym. Wśród najbardziej obiecujących technik wzbogacania/oddzielania analitów w chemii analitycznej jest technika ekstrakcji do fazy stałej (SPE), w której można zastosować wiele różnego rodzaju adsorbentów, a w ostatnich latach co raz więcej uwagi poświęca się nanomateriałom, w tym nanorurkom węglowym.

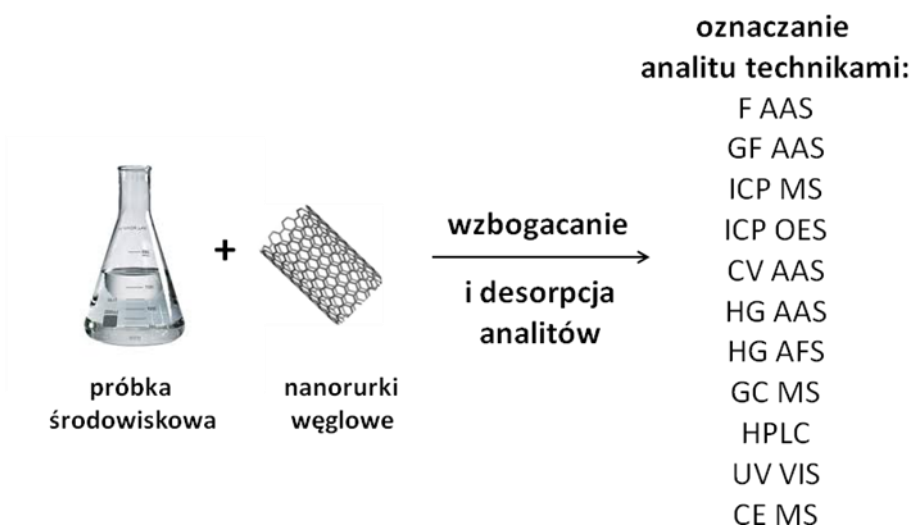
Bardzo często jeden lub więcej etapów obróbki wstępnej próbki jest niezbędnych w celu uzyskania wiarygodnych wyników. Ponieważ przygotowanie próbki wciąż pochłania najwięcej czasu, podejmowane są próby w celu poprawy tego etapu w zakresie szybkości, niezawodności i czułości. Nanorurki węglowe przyciągnęły szczególną uwagę naukowców w ostatnich latach, głównie ze względu na ich unikalne właściwości cieplne, mechaniczne, elektroniczne i biologiczne.

Proces oddzielenia analitu od matrycy i jego wzbogacania na nanorurkach węglowych może być prowadzony na dwa sposoby. Pierwszy z nich polega na bezpośrednim umieszczeniu CNTs w roztworze lub zawiesinie próbki. Dany pierwiastek jest adsorbowany

na miejscach aktywnych na powierzchni sorbentu podczas przepływu lub pozostając w kontakcie z roztworem przez dany okres czasu. To, jak długo będzie zachodziła adsorpcja, zależy od charakteru próbki i osadzanego pierwiastka - aby ją przyspieszyć i zwiększyć jej stopień, często stosuje się funkcjonalizację powierzchni nanorurek węglowych, zwiększającą ich powinowactwo do danej substancji i skracającą czas ustalenia równowagi. Modyfikacja nanorurek węglowych przyczynia się także do poprawy selektywności adsorpcji. W następnym etapie CNTs z uchwycionym analitem jest oddzielany od reszty próbki poprzez wirowanie lub separację magnetyczną i prowadzona jest desorpcja, po czym można przejść do pomiaru odpowiednią metodą. Drugi, bardziej popularny sposób, polega na upakowaniu nanorurek węglowych w mikrokolumnach. Matryca próbki wraz z jej składnikami jest wmywana podczas przepuszczania roztworu przez złożę, a zatrzymywany analit jest w następnym etapie eluowany do bezpośredniego oznaczenia. Druga z metod jest częściej wykorzystywana ze względu na krótszy czas, prostotę procedury, lepszą czułość i granicę wykrywalności, większy współczynnik wzbogacenia, mniejsze ryzyko kontaminacji i utraty analitu w porównaniu z pierwszą.

Technikę SPE z zastosowaniem nanorurek węglowych można stosować w procedurze oznaczania zarówno substancji organicznych, np. zanieczyszczeń, jak również substancji nieorganicznych, np. zanieczyszczeń środowiska metalami (Tabela 1).

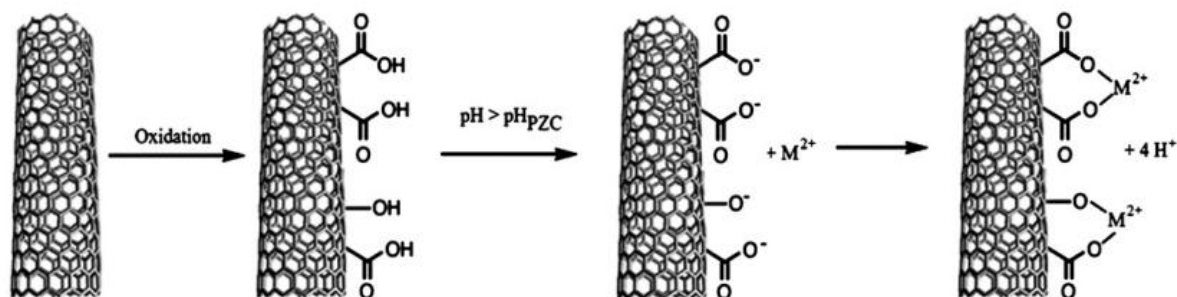
Dzięki modyfikacjom, nanorurki węglowe mogą być z powodzeniem stosowane we wzbogacaniu i analizie pierwiastków śladowych w próbkach biologicznych [33], środowiskowych [34], geologicznych [35] czy w analizie różnych rodzajów wód – z wodociągów, jezior, rzek, wód mineralnych czy ścieków [36, 37, 38]. Generalnie procedura zagęszczania pierwiastków polega na przepuszczeniu badanego roztworu przez złożę zawierające przygotowane wcześniej nanorurki węglowe. Następnie zagęszczone pierwiastki są stamtąd wmywane i analizowane przy użyciu dostępnych technik analitycznych (F AAS – absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją w płomieniu, GF ASS – absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją w kuwecie grafitowej, ICP MS – spektrometria mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną, ICP OES – emisyjna spektrometria optyczna z plazmą indukcyjnie sprzężoną, CV AAS – absorpcyjna spektrometria atomowa z generowaniem zimnych par rtęci, HG AAS – absorpcyjna spektrometria atomowa z generowaniem wodorków, AFS – spektrometria fluorescencji atomowej, GC MS – chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas, HPLC – wysokosprawna chromatografia cieczowa, UV VIS – spektrofotometria, CE MS – elektroforeza kapilarna sprzężona ze spektrometrią mas) (Rysunek 8).



Rysunek 8. Schemat wzbożania analitów przed ich dalszym oznaczeniem

Oczywiście, jak to zwykle bywa w technice SPE, tak i zastosowanie nanorurek węglowych do adsorpcji analitów wymaga optymalizacji szeregu parametrów, np. ilości nanorurek węglowych, wpływu pH roztworu analitu, objętości próbki, jaka może być zastosowana, rodzaj i stężenia eluenta, czyli odczynnika, który należy zastosować, aby zdesorbować anality po adsorpcji oraz wiele innych. Stwierdzono, że adsorpcja analitów nieorganicznych, czyli jonów metali jest silnie zależna od pH roztworu. Zaczęto więc badać ładunek na powierzchni nanorurek węglowych w zależności od pH roztworu. Punkt ładunku zerowego (PZC) jest to wartość pH, przy którym powierzchnia roztworu lub zawiesiny ciała stałego w wodzie ma elektryczny ładunek zerowy. Jest to związane z tym, że suma powierzchniowych ładunków dodatnich i ujemnych jest równa zero. Jeżeli pH zawiesiny ciała stałego jest powyżej punktu zerowego ładunku oznacza to, że jego powierzchnia jest naładowana ujemnie i posiada zdolność do adsorbowania kationów oraz bierze udział w reakcji ich wymiany. Natomiast gdy pH jest mniejsze od PZC, wówczas powierzchnia jest naładowana dodatnio i posiada zdolność do wymiany anionów. Wartość pH, przy którym znajduje się wartość punktu zerowego ładunku danej substancji zależy jej od charakteru powierzchni. Oznacza to, że nanorurki węglowe modyfikowane różnymi sposobami mogą posiadać różną wartość PZC. Bardzo często PZC nanorurek węglowych wynosi około 6, a więc ich powierzchnia naładowana jest wtedy ujemnie. W takich warunkach prowadzi się więc proces adsorpcji (Rysunek 9). W pH mniejszym od dwóch prowadzona jest desorpcja jonów metali. Oczywiście uzyskanie całkowitej desorpcji analitów jest istotne nie tylko z analitycznego punktu widzenia, ale również ekonomicznego. Takie nanorurki węglowe

można zastosować wielokrotnie do procesu adsorpcji analitów, co znacznie zmniejsza koszty.



Rysunek 9. Schemat adsorpcji kationów metali na nanorurkach węglowych

Duża powierzchnia właściwa i pojemność adsorpcyjna powodują, że nanorurki węglowe doskonale sprawdzają się w tego typu działaniach, zwiększając czułość, selektywność, poprawiając granicę wykrywalności i oznaczalności oraz eliminując interferencje. Należy jednak pamiętać, że nanorurki węglowe używane do wzbogacania i separacji od matrycy ultraśladowych ilości pierwiastków powinny charakteryzować się niezwykle wysoką czystością, szczególnie jeśli celem analizy są próbki medyczne, środowiskowe lub żywności [39].

Odnotowano również zastosowanie nanorurek węglowych jako faz stacjonarnych stosowanych w chromatografii cieczowej (LC) oraz gazowej (GC).

Chromatografia gazowa oraz cieczowa z zastosowaniem modyfikowanych nanorurek węglowych jako faz stacjonarnych wykazuje znacznie lepszą selektywność wykrywania związków. Speltini i współpracownicy [40], badali oddzielanie estrów i węglowodorów chloroaromatycznych stosując zmodyfikowane chemicznie MWCNTs jako fazy stacjonarne.

Nanorurki węglowe wykazują zdolność adsorpcji gazów, do których można zaliczyć: gazy szlachetne, azot, tlen, tlenek węgla, dwutlenek węgla, dwutlenek azotu, amoniak, parę wodną, metan, acetylen, aceton, tetrachlorek węgla, metanol, etanol i wiele innych. Adsorpcja gazu powoduje zmiany w chemicznych i/lub fizycznych właściwościach CNTs, które są proporcjonalne do zaadsorbowanej ilości substancji. Pozwala to na wytworzenie bardzo czułych czujników o małych rozmiarach z dużą powierzchnią i szybką odpowiedzią. Tego typu sensory wytworzone z nanorurek węglowych mogą ułatwić monitorowanie środowiska, oraz kontrolę wielu procesów chemicznych [41].

Nanorurki węglowe można zastosować do adsorpcji substancji organicznych, zarówno polarnych, jak i niepolarnych. Do adsorpcji substancji niepolarnych bardzo dobrze nadają się surowe nanorurki węglowe. Adsorpcja substancji polarnych wymaga funkcjonalizacji

nanorurek węglowych. Nanorurki węglowe są w stanie usunąć dioksyny z produktów spalania odpadów komunalnych, chemicznych czy medycznych. Efektywność sorpcji dioksyn jest znacznie wyższa niż w przypadku takich sorbentów jak, węgiel aktywny, tlenek glinu, zeolity czy krzemiany. Stwierdzono, że nanorurki węglowe adsorbują dioksyny około 10^{14} razy lepiej niż węgiel aktywny, a dioksyny mogą być z łatwością usunięte z adsorbenta przez odpowiedni program temperaturowy. Silne powinowactwo nanorurek węglowych do dioksyn związane jest z interakcją dwóch pierścieni dioksyn z powierzchnią nanorurek węglowych. Adsorpcję różnego rodzaju związków organicznych na nanorurkach węglowych przedstawiono w Tabeli 1. Nanorurki węglowe zastosowano do adsorpcji różnego rodzaju pestycydów, narkotyków, ftalanów, związków fenolowych oraz wielu innych przed ich oznaczeniem technikami chromatografii gazowej (GC), wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC), elektroforezy kapilarnej (CE) lub spektrofotometrii UV VIS.

Tabela 1. Zastosowanie nanorurek węglowych w technice ekstrakcji do fazy stałej substancji organicznych i nieorganicznych

Analit	Matryca	Metoda oznaczenia	LOD	Uwagi	Lit.
Pestycyd sulfotep	Osady ściekowe	GC MS	1 – 7 pg/g	–	42
Pestycydy atrazyna i symazyna	Rzeka, ścieki	HPLC	33 i 9,0 ng/L	Przed zastosowaniem CNT były suszone w 80°C przez 2 godz.	43
Dichlorodiphenyltri chloroethane 1,1-Dichloro-2,2-bis-(4-chlorophenyl)ethane 1,1-Dichloro-2,2-bis-(4-chlorophenyl)ethane	Woda kranowa, zbiornik wodny	HPLC	4,0 – 13 ng/L	Przed zastosowaniem CNT były suszone w 80°C przez 2 godz.	44
Barbiturany	Wieprzowina	GC MS/MS	0,2 – 0,1 µg/kg	Barbiturany były ekstrahowane z zastosowaniem ultradźwięków i derywatyzowane po procedurze SPE	45
Tetracykliny	Woda powierzchniowa	CE MS	0,30 – 0,69 µg/L	Tylko MWCNT zapewniały dokładne wyniki	46
Podstawowe białka (hemoglobina i cytochromy)	Ludzka krew	Spektrofotometria UV–VIS	60 – 120 µg/L	Nanorurki utlenione, technika mikro-SPE	47
Chlorofenole	Próbki wody	–	0,3 – 8 µg/L	–	48
Fenole	Woda morska i kranowa	–	0,9 – 3,8 µg/L	–	49
Antydepresanty	Mocz	–	12,3 – 90,1 µg/L	–	50
Aminy	Woda	GC MS	0,005 – 0,016 µg/L	–	51

Diazynon	Woda kranowa	HPLC	0,06 µg/L	EF = 200	52
Fungicydy	Woda kranowa	HPLC UV	0,003 – 007 µg/L	–	53
Antybiotyki	Jezioro, rzeka, ścieki	HPLC FD	80 – 90 µg/L	–	54
Węglowodory aromatyczne	Woda kranowa i ścieki	GC MS	0,011 µg/L	Mikro-SPE	55
Ag(I)	Próbki geologiczne i woda	F AAS	0,60 µg/L	EF=50, MWCNT utlenione	56
Au(III)	Próbki geologiczne i woda	F AAS	0,15 µg/L	EF=75 MWCNT utlenione	57
Bi(III)	Jezioro, rzeka, morze	HG AFS	0,8 ng/L	–	58
Cu(II)	Śnieg, ścieki przemysłowe	F AAS	0,15 µg/L	MWCNT utlenione	59
Hg(II)	Rzeka, jezioro, woda kranowa	CV AFS	1,2 ng/L	EF=39 MWCNT surowe	60
Pb(II)	Wody	HG AFS	2,8 ng/L	EF=26, MWCNT utlenione	61
Specjacja Mn(II, VII)	Wody środowiskowe	ICP MS	0,031 µg/L 0,054 µg/L	EF=60, SWCNT utlenione	62
Co(II)	Woda kranowa i rzeczna	F AAS	0,55 µg/L	EF=40 CNTs utlenione i modyfikowane 1-(2-pirydylazo)-2-naftolem	63
Se(IV)	Woda kranowa i rzeczna	HG AFS	0,013 µg/L	Fe ₃ O ₄ /utlenione-MWCNTs	64

4. Podsumowanie

Nanorurki węglowe fascynują naukowców od samego początku ich odkrycia. Te stosunkowo nowe nanomateriały znajdują dziś szereg zastosowań, nie tylko w przemyśle, ale również w szeroko pojętej analityce środowiskowej, np. jako fazy stacjonarne w technice SPE do:

- ✓ adsorpcji, odzysku substancji z próbek środowiskowych,
- ✓ wzbogacania analitów przed ich dalszym oznaczeniem, co poprawia znacznie granice wykrywalności
- ✓ oddzielenia analitów od skomplikowanej matrycy próbek, co umożliwia przeprowadzenie wiarygodnego pomiaru analitycznego.

Nanorurki węglowe ze względu na swoje wyjątkowe właściwości, wykazują powinowactwo do różnego rodzaju substancji: organicznych i nieorganicznych, polarnych oraz niepolarnych. Należy zaznaczyć również fakt, iż nanorurki węglowe ze względu na ich niewielką ilość, jaką można zastosować w technice SPE stwarzają możliwość miniaturyzacji tej techniki do mikroekstrakcji do fazy stałej (SPME). W tym momencie trwają liczne badania naukowe nad zastosowaniem nanorurek węglowych w analityce środowiskowej, o czym świadczą tak liczne prace z tej dziedziny nauki. Obecnie niewiele jest opracowanych i skomercjalizowanych procedur wykorzystujących nanorurki węglowe. Po pierwsze wynika to z ich niedostatecznego poznania, a po drugie z nie do końca udowodnionego potencjału analitycznego. Chociaż nie stwierdzono negatywnego wpływu nanorurek węglowych na środowisko, to należy kontrolować ich długotrwałe oddziaływanie na środowisko, a co za tym idzie, na zdrowie organizmów żywych.

Rozwój nauki w zakresie funkcjonalizacji materiałów, w tym przypadku nanorurek węglowych jak również rozwój w zakresie techniki, tzn. miniaturyzacji procesów przyczynią się do poszerzenia zastosowań nanorurek węglowych w technice SPE. Bardzo możliwe, że w niedalekiej przyszłości będziemy uczestniczyć w pojawieniu się wielu nowych i interesujących publikacji z tej interesującej dziedziny jaką jest chemia analityczna.

Literatura

1. Scheibe B., Lukaszczuk P., Rummeli M.H., Kalenczuk R.J., Borowiak-Palen E.: *Single-walled carbon nanotubes fractionation via electrophoresis*. Polish Journal of Chemical Technology, 13 (2011) 1.

2. Lukaszczuk P., Rummeli M.H., Knupfer M., Kalenczuk R.J., Borowiak-Palen E.: *Surfactant free fractions of metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes via optimised gel chromatography*. Materials Research Bulletin 47 (2012) 687
3. Huczko A.: *Nanorurki węglowe czarne diamenty XXI wieku*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2004.
4. Huczko A., Bystrzejewski M.: *Fulereny 20 lat później*. Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa 2007.
5. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Avouris Ph.: *Carbon Nanotubes*. Springer 2000.
6. Pyrżyńska K.: *Application of carbon sorbents for the concentration and separation of metal ions*. Analytical Sciences, 23 (2007) 631.
7. Przygocki W., Włochowicz A.: *Fulereny i nanorurki - własności, zastosowanie*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
8. Lu C., Chiu H.: *Adsorption of zinc(II) from water with purified carbon nanotubes*. Chemical Engineering Science, 61 (2006) 1138.
9. Lu C., Chiu H., Liu C.: *Removal of Zinc(II) from Aqueous Solution by Purified Carbon Nanotubes: Kinetics and Equilibrium Studies*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45 (2006) 2850.
10. Herrero Latorre C., Alvarez Mendez J., Barciela García J., Garcia Martin S., Pena Crecente R.M.: *Carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbents prior to atomic spectrometric determination of metal species: A review*. Analytica Chimica Acta 749 (2012) 16.
11. Pillai S.K., Ray S.S., Moodley M.: *Purification of Multi-Walled Carbon Nanotubes*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 8 (2008) 6187.
12. Bandow S., Rao A.M., Willimas K.A, Thess A., Smalley R.E., Eklund P.C.: *Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Microfiltration*. The Journal of Physical Chemistry B 101 (1997) 8839.
13. Park Y.S., Choi Y.C, Kim K.S.: *High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing*. Carbon, 39 (2001) 655.
14. Stobinski L., Lesiak B., Köver L., Tóth J., Biniak S., Trykowski G., Judek J.: *Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods*. Journal of Alloys and Compounds 501 (2010) 77.
15. Hou P.X., Liu C, Cheng H.M.: *Purification of carbon nanotubes*. Carbon 46 (2008) 2003.
16. Dai L.M., Soundarrajan P., Kim T.: *Sensors and sensor arrays based on conjugated polymers and carbon nanotubes*. Pure and Applied Chemistry, 74 (2002) 1753.

17. Valentini L., Cantalini C., Lozzi L., Armanetano I., Kenny J.M., Santucci S.: *Reversible oxidation effects on carbon nanotubes thin films for gas sensing applications*. Materials Science and Engineering, C 23 (2003) 523.
18. Valentini L., Cantalini C., Lozzi L., Armanetano I., Kenny J.M., Santucci S.: *NO₂ gas sensitivity of carbon nanotubes obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition*. Sensors and Actuators B 93 (2003) 333.
19. Valentini L., Cantalini C., Lozzi L., Armanetano I., Kenny J.M., Santucci S.: *Carbon nanotubes as new materials for gas sensing applications*. Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 1405.
20. Qi P., Vermesh O., Grecu M., Javey A., Wang Q., Dai H., Peng S., Cho K.J.: *Toward large arrays of multiplex functionalized carbon nanotube sensors for highly sensitive and selective molecular detection*, Nano Letters 3 (2003) 347,
21. Ahn K.S., Kim J.H., Lee K.N., Kim C.O., Hong J.P.: *Multi-wall carbon nanotubes as a high-efficiency gas sensor*. Journal of the Korean Physical Society 45 (2004) 158.
22. Valentini L., Bavastrello V., Stura E., Armanetano I., Nicolini C., Kenny J.M.: *Sensors for inorganic vapor detection based on carbon nanotubes and poly(o-anisidine) nanocomposite material*. Chemical Physics Letters 383 (2004) 617.
23. Kong J., Franklin N.R., Zhou C., Chapline M.G., Peng S., Cho K., Dai H.: *Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors*. Science, 287 (2000) 622.
24. He J.B., Chen Ch.L., Liu J.H.: *Study of multi-wall carbon nanotubes self-assembled electrode and its application to the determination of carbon monoxide*. Sensors and Actuators B – Chemical 99 (2004) 1.
25. Chen R.J., Bangsaruntip S., Drouvalakis K.A., Kam N.W.S., Shim M., Li Y., Kim W., Utz P.J., Dai H.: *Noncovalent functionalization of carbon nanotubes for highly specific electronic biosensors*. Proceedings of the National Academy of Sciences 100 (2003) 4984.
26. Britto P.J., Santhanam K.S.V., Ajayan P.M.: *Carbon nanotube electrode for oxidation of dopamine*. Bioelectrochemistry and Bioenergetics 41 (1996) 121.
27. Hun C.G., Wang W.L., Wang S.X., Zhu W., Li Y.: *Investigation on Electrochemical Properties of Carbon Nanotubes*. Diamond and Related Materials 12 (2003) 1295.
28. Wang S.F., Xu Q.: *Square Wave Voltammetry Determination of Brucine at Multiwall Carbon Nanotube Modified Glassy Carbon Electrodes*. Analytical Letters 38 (2005) 657.

29. Zhao Y., Gao Y., Zhan D., Liu H., Zhao Q., Kou Y., Shao Y., Li M., Zhuang Q., Zhu Z.: *Selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid by a carbon nanotubes-ionic liquid gel modified electrode*. Talanta 66 (2005) 51.
30. Valentini F., Amine A., Orlanducci S., Terranova M.L., Palleschi G.: *Carbon nanotube purification: preparation and characterization of carbon nanotube paste electrodes*. Analytical Chemistry 75 (2003) 5413.
31. Antiochia R., Lavagnini I., Magno F., Valentini F., Palleschi G.: *Single wall carbon nanotube paste electrodes: a comparison with carbon paste, platinum and glassy carbon electrodes via cyclic voltammetric data*. Electroanalysis 16 (2004) 1451.
32. Mancuso S., Marras A.M., Magnus V., Baluska F.: *Noninvasive and continuous recordings of auxin fluxes in intact root apex with a carbon nanotube-modified and self-referencing microelectrode*. Analytical Biochemistry 341 (2003) 344.
33. Chen S., Liu C., Yang M., Lu D., Zhu L., Wang Z.: *Solid-phase extraction of Cu, Co and Pb on oxidized single-walled carbon nanotubes and their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of Hazardous Materials 170 (2009) 247.
34. Zhao X., Song N., Jia Q., Zhou W.: *Determination of Cu, Zn, Mn, and Pb by microcolumn packed with multiwalled carbon nanotubes on-line coupled with flame atomic absorption spectrometry*. Microchimica Acta 166 (2009) 329.
35. Liang P., Zhao E., Ding Q., Du D.: *Multiwalled carbon nanotubes microcolumn preconcentration and determination of gold in geological and water samples by flame atomic absorption spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B 63 (2008) 714.
36. Stafiej A., Pyrzynska K.: *Solid phase extraction of metal ions using carbon nanotubes*. Microchemical Journal 89 (2008) 29.
37. Shamspur T., Mostafavi A.: *Application of modified multiwalled carbon nanotubes as a sorbent for simultaneous separation and preconcentration trace amounts of Au(III) and Mn(II)*. Journal of Hazardous Materials 168 (2009) 1548.
38. Chen S., Zhu L., Lu D., Cheng X., Zhou X.: *Separation and chromium speciation by singlewall carbon nanotubes microcolumn and inductively coupled plasma mass spectrometry*. Microchimica Acta 169 (2010) 123.
39. Jiang X., Huang K., Deng D., Xia H., Hou X., Zhng C.: *Nanomaterials in analytical atomic spectrometry*. Trends in Analytical Chemistry 39 (2012) 38.
40. Speltini A., Merli D., Quartarone E., Profumo A.: *Separation of alkanes and aromatic compounds by packed column gas chromatography using functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes as stationary phases*. Journal of Chromatography A 17 (2010) 2918.

41. Przygocki W., Włochowicz A.: *Fulereny i nanorurki węglowe*. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
42. Basheer C., Alnedhary A.A., Rao B.S.M., Valliyaveetil S., Lee H.K.: *Development and application of porous membrane-protected carbon nanotube micro-solid phase extraction combined with gas-chromatography / mass spectrometry*. Analytical Chemistry 78 (2006) 2853.
43. Zhou Q., Xiao J., Wang W., Liu G., Shi Q., Wang J.: *Determination of atrazine and simazine in environmental water samples using multiwalled carbon nanotubes as the adsorbents for preconcentration prior to high performance liquid chromatography with diode array detector*. Talanta 68 (2006) 1309.
44. Zhou Q., Xiao J., Wang W.: *Using multi-walled carbon nanotubes as solid phase extraction adsorbents to determine dichlorodiphenyltrichloroethane and its metabolites at trace level in water samples by high performance liquid chromatography with UV detection*. Journal of Chromatography A 1125 (2006) 152.
45. Zhao H., Wang L., Qiu Y., Zhou Z., Zhong W., Li X.: *Multiwalled carbon nanotubes as a solid-phase extraction adsorbent for the determination of three barbiturates in pork by ion trap gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC/MS/MS) following microwave assisted derivatization*. Analytica Chimica Acta 586 (2007) 399.
46. Suárez B., Santos B., Simonet B.M., Cárdenas S., Valcárcel M.: *Solid-phase extraction-capillary electrophoresis-mass spectrometry for the determination of tetracyclines residues in surface water by using carbon nanotubes as sorbent material*. Journal of Chromatography A 1175 (2007) 127.
47. Du Z., Yu Y.L., Chen X.W., Wang J.H., Chem. -Eur. J. 13 (2007) 9679.
48. Jimenez-Soto, J.M., Cardenas S., Valcarcel M.: *Evaluation of carbon nanocones/disks as sorbent material for solid-phase extraction*. Journal of Chromatography A 1216 (2009) 5626.
49. Li Q., Wang X., Yuan D.: *Preparation of solid-phase microextraction coated with single-walled carbon nanotubes by electrophoretic deposition and its application in extracting phenols from aqueous samples*. Journal of Chromatography A 1216 (2009) 1305.
50. Cruz-Vera M., Lucena, R., Cardenas, S., Valcarcel M.: *Combined use of carbon nanotubes and ionic liquid to improve the determination of antidepressants in urine samples by liquid chromatography*. Analytical and Bioanalytical Chemistry 391 (2008) 1139.

51. Jurado-Sanchez B., Ballesteros E., Gallego M.: *Comparison of several solid-phase extraction sorbents for continuous determination of amines in water by gas chromatography –mass-spectrometry*. Talanta 9 (2009) 613 .
52. Katsumata H., Matsumoto T., Kaneko S., Suzuki T., Ohta K.: *Preconcentration of diazinon using multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction adsorbents*. Microchemical Journal 88 (2008) 82.
53. Zhou Q., Xiao J., Ding Y.: *Sensitive determination of fungicides and prometryn in environmental water samples using multiwalled carbon nanotubes solid-phase extraction cartridge*. Analytica Chimica Acta 602 (2007) 223.
54. Sun N., Han Y., Yan H., Song Y.: *A self-assembly pipette tip graphene solid-phase extraction coupled with liquid chromatography for the determination of three sulfonamides in environmental water*. Analytica Chimica Acta 810 (2014) 25.
55. Hüffer T., Osorio X.L., Jochmann M.A., Schilling B., Schmidt T.C.: *Multi-walled carbon nanotubes as sorptive material for solventless in-tube microextraction (ITEX2) – a factorial design study*. Analytical and Bioanalytical Chemistry 405 (2013) 8387.
56. Ding Q., Liang P., Song F., Xiang A.: *Separation and preconcentration of silver ion using multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction sorbent*. Separation Science and Technology 41 (2006) 2723.
57. Liang P., Zhao E., Ding Q., Du D.: *Multiwalled carbon nanotubes microcolumn preconcentration and determination of gold in geological and water samples by flame atomic absorption spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B 63 (2008) 714.
58. Wu H., Wang X., Xu C., Lu J., Tian J., Ma J.: *Multi-walled carbon nanotube-packed micro-column for on-line sorption and determination of bismuth in environmental water samples by hydride generation atomic fluorescence spectrometry*. Atomic Spectroscopy 31 (2010) 14.
59. Xiao J.P., Zhou Q.X., Bai H.H.: *Application of multiwalled carbon nanotubes treated bypotassium permanganate for determination of trace cadmium prior to flame atomic absorption spectrometry*. Journal of Environmental Sciences 19 (2007) 1266.
60. Shang H.O., Atomic Spectroscopy 28 (2007) 35.
61. Wu H., Wen H., Han B., Du B., Lu J., Tian J.: *Simple micro-column with multi-walled carbon nanotubes for on-line preconcentration and determination of lead in natural water by hydride generation atomic fluorescence spectrometry*. Microchimica Acta 166 (2009) 41.

62. Chen S., Zhu L., Chen X., Wang X., Zhou X.: *Simultaneous determination of Mn(II) and Mn(VII) by single-wall carbon nanotubes preconcentration hyphenated with ICP-MS. Atomic Spectroscopy* 32 (2011) 12.
63. Afzali D., Mostafavi A.: *Potential of modified multiwalled carbon nanotubes with 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol as a new solid sorbent for the preconcentration of trace amounts of cobalt(II) ion. Analytical Sciences* 24 (2008) 1135.
64. Wang Y., Xie J., Wu Y., Hu X., Yang C., Xu Q.: *Determination of trace amounts of Se(IV) by hydride generation atomic fluorescence spectrometry after solid-phase extraction using magnetic multi-walled carbon nanotubes. Talanta* 112 (2013) 123.

mgr inż. Iwona Kinga Piszczatowska¹

Politechnika Białostocka, Katedra Systemów Inżynierii Środowiska

ul. Wiejska 45A, 15 - 351 Białystok

e-mail: ¹ipiszczatowska@wobi.pl

Możliwość wykorzystania osadu ściekowego jako nawozu organicznego na przykładzie nawozu GRANBIAL

Słowa kluczowe: *osad, oczyszczalnia ścieków, suszarnia, nawóz organiczny, Granbial*

Streszczenie: W trakcie oczyszczania ścieków na różnych etapach powstają osady, które tworzą bazę do wyprodukowania nawozu organicznego. Instalacją do jego produkcji jest cały proces technologiczny białostockiej oczyszczalni ścieków. Produktem wejściowym do produkcji nawozu organicznego są ścieki komunalne dopływające poprzez system kanalizacji rozdzielczej i ogólnospławnej. W celu zastosowania osadu ściekowego jako nawozu organicznego należy spełnić szereg wymagań regulowanych przepisami prawa. Obecnie aktem prawnym dotyczącym warunków i trybu wprowadzania do obrotu nawozów jest Ustawa o nawozach i nawożeniu. Osad ściekowy powstający w białostockiej oczyszczalni ścieków, aby stać się nawozem, musiał też spełnić wyspecyfikowane wymagania jakościowe oraz zostać poddany ocenie przydatności rolniczej.

W przeprowadzonych w Instytucie Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa doświadczeniach wegetacyjnych wykazano pozytywny wpływ nawozu Granbial na wzrost i plonowanie roślin oraz wzrost zawartości przyswajalnego fosforu w glebie. Instytut Ogrodnictwa także potwierdził pozytywny wpływ osadu ściekowego, jako nawozu organicznego, na wzrost i jakość roślin. Ponadto Państwowy Instytut Weterynaryjny, po przeprowadzeniu badań fizycznych, fizykochemicznych i chemicznych próbki wysuszonego osadu, wydał opinię, że produkowany w białostockiej oczyszczalni ścieków nawóz organiczny przy prawidłowym jego stosowaniu jest bezpieczny dla zdrowia zwierząt.

Dzięki zastosowaniu osadu ściekowego jako nawozu zapewniony zostaje proces ciągłego krążenia w przyrodzie związków i pierwiastków chemicznych, obieg materii w przyrodzie zostaje domknięty.

1. Wstęp

Nawóz Granbial [Rysunek 1] produkowany jest w białostockiej oczyszczalni ścieków. Instalacją do jego wytwarzania jest cały proces technologiczny oczyszczalni. Ścieki komunalne stanowiące produkt wejściowy do produkcji nawozu Granbial dopływają poprzez system kanalizacji rozdzielczej i ogólnospławnej z terenu miasta Białegostoku i gmin przyległych do granic administracyjnych miasta (gminy: Wasilków, Dobrzyniewo Duże, Choroszcz, Juchnowiec Kościelny, Supraśl, Zabłudów). Ścieki z gospodarstw domowych i innych podmiotów, a także z zakładów przemysłowych odprowadzane są do kanalizacji miejskiej, średnio w ilości około 71 500 m³/d. W składzie ścieki bytowo-gospodarcze stanowią 94 %, a przemysłowe 6%. Oczyszczane są one na podstawie umów zawieranych

z odbiorcami świadczonych usług. Zakłady przemysłowe wprowadzające ścieki do kanalizacji miejskiej objęte są kontrolą jakościową. W Białymstoku dominuje przemysł spożywczy: owocowo - warzywny, spirytusowy, piwowarski i mięsny. Kanalizacją ogólnospławną dopływają również wody infiltracyjne i opadowe, które podczas intensywnych opadów deszczowych lub w okresach roztopowych mieszają się ze ściekami komunalnymi.



Rysunek 1. Nawóz Granbial

Źródło: Wodociągi Białostockie Sp. z o.o.

Ścieki trafiające na oczyszczalnię poddawane są wielu procesom technologicznym opartym głównie na mechaniczno - biologicznych metodach oczyszczania. W trakcie oczyszczania ścieków na różnych etapach powstają osady, które tworzą bazę do wyprodukowania nawozu organicznego Granbial.

Na etapie oczyszczania mechanicznego w osadnikach wstępnych oddzielana jest zawiesina łatwoopadalna, czyli osad surowy. Kolejnym miejscem powstawania osadu - osadu czynnego nadmiernego - są komory osadu czynnego, gdzie ścieki poddawane są działaniu mikroorganizmów oczyszczających ścieki. W trakcie samego procesu następuje przyrost biomasy osadu i właśnie ten nadmiar musi być wyprowadzony z układu. Osady surowe zagęszczane są w zagęszczaczach grawitacyjnych, pełniących rolę fermentorów. Po zagęszczeniu osady surowe kierowane są do przepompowni II⁰ i wspólnie z zagęszczonymi mechanicznie osadami czynnymi nadmiernymi wypompowywane są w sposób ciągły do

komór fermentacyjnych. Proces fermentacji metanowej prowadzony jest w temperaturze 35-37° C przez około 40 dni. Cała zawartość komór jest przez cały czas mieszana i ogrzewana. Współczynnik wymieszania wynosi ok. 10 wymian objętości komory w ciągu doby. Osady przefermentowane doprowadzane są do stacji mechanicznego odwadniania osadów wyposażonej w prasy taśmowe. Po odwodnieniu do ok. 20 % s.m. osady kierowane są do suszarni osadów kontaktu pośredniego. Osad suszony jest na tacach grzejnych o temperaturze ok. 205-270° C. Temperatura granulek po suszeniu wynosi ok. 100° C. Osad wysuszony odprowadzany jest do silosu magazynowego, a następnie do boksów magazynowych.

2. Uwarunkowania prawne

Obecnie aktem prawnym dotyczącym warunków i trybu wprowadzania do obrotu nawozów jest Ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu (Dz.U.2007.147 poz. 1033).

Zgodnie z definicją tej Ustawy [1] nawozy to produkty przeznaczone do dostarczania roślinom składników pokarmowych lub zwiększania żyzności gleb, którymi są nawozy mineralne, nawozy naturalne, nawozy organiczne i nawozy organiczno-mineralne. Granbial, jako nawóz organiczny, zgodnie z definicją Ustawy powinien być wyprodukowany z substancji organicznej lub z mieszanin substancji organicznych, w tym kompostu.

Osad ściekowy powstający w białostockiej oczyszczalni ścieków, aby stać się nawozem, musiał też spełnić wyspecyfikowane wymagania jakościowe. Zarówno zawartość składników pokarmowych w nawozie oraz jego parametry chemiczne, fizyczne i fizykochemiczne deklarowane przez producenta - czyli „Wodociągi Białostockie” Sp. z o.o. musiały być zgodnie z tymi, które są określone w Ustawie i wydanych do niej Rozporządzeń. [2], [3].

Kolejnym krokiem zmieniającym osad w nawóz było uzyskanie pozwolenia, na wprowadzenie do obrotu. Takie pozwolenie powinny posiadać wszystkie nawozy oraz środki wspomagające uprawę roślin. Wydawane jest ono w drodze decyzji przez Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi.

We wniosku o wydanie pozwolenia na wprowadzenia nawozu do obrotu producent podaje oprócz standardowych informacji zawierających nazwę i adres wnioskodawcy; numer identyfikacji podatkowej, numer w rejestrze przedsiębiorców w Krajowym Rejestrze także nazwę i rodzaj nawozu. Do wniosku należało dołączyć wyniki badań nawozu, określone w Ustawie opinie, projekt instrukcji stosowania i przechowywania nawozu

oraz zaświadczenie albo oświadczenie o wpisie do rejestru przedsiębiorców w Krajowym Rejestrze Sądowym potwierdzające prowadzenie działalności gospodarczej w zakresie wprowadzania do obrotu nawozów. Oświadczenie takie składa się pod rygorem odpowiedzialności karnej za składanie fałszywych zeznań.

Minister Rolnictwa i Rozwoju Wsi wydaje decyzję w sprawie pozwolenia na wprowadzenie do obrotu nawozu po uzyskaniu opinii upoważnionych jednostek, wymienionych w Rozporządzeniu w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [4], wydanych na podstawie przeprowadzonych badań. Opinie te potwierdzają, że:

- nawóz jest przydatny do nawożenia roślin lub gleb lub rekultywacji gleb, w tym dostarcza roślinom składników pokarmowych, wpływając na wzrost plonu lub na stan odżywienia roślin w sposób istotny lub na poprawę jakości plonu lub cech użytkowych roślin oraz zwiększa żyzność gleb,
- spełnia minimalne oraz deklarowane wymagania jakościowe,
- nie zawiera zanieczyszczeń w ilości przekraczającej ich dopuszczalne wartości określone w przepisach,
- nie stanowi zagrożenia zdrowia ludzi lub zwierząt lub środowiska po zastosowaniu zgodnie z instrukcją stosowania i przechowywania.

Szczegółową dokumentację dotyczącą nawozu przygotowuje producent i dostarcza upoważnionej jednostce organizacyjnej przeprowadzającej badania oraz wydającej opinie.

3. Skład jakościowy wysuszonego osadu

Wysuszony osad pochodzący ze ścieków, aby stać się nawozem musiał spełnić warunki jakościowe zgodne z Rozporządzeniem Ministra Środowiska [3] oraz Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi [2]. W rozporządzeniach tych wymienione są wartości, jakie muszą być zachowane przy stosowaniu komunalnych osadów ściekowych w rolnictwie, rozumianym jako uprawa wszystkich płodów rolnych wprowadzanych do obrotu handlowego, włączając w to uprawy przeznaczone do produkcji pasz oraz dopuszczalne wartości zanieczyszczeń w nawozach organicznych.

Zestawienie wyżej wymienionych wymagań w porównaniu do wyników badań uzyskanych z próbki osadu pobranej w suszarni osadów białostockiej oczyszczalni ścieków przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie dopuszczalnych wartości z Rozporządzeń: [2] i [3] w porównaniu do przykładowych wyników uzyskanych z próby

Lp.	Parametr		Jednostka	Dopuszczalne wartości przy stosowaniu osadów w rolnictwie [3]	Dopuszczalne wartości zanieczyszczeń w nawozach [2]	Wyniki w badanej próbce
1.	odczyn		pH	n.n.	n.n.	7,6
2.	zwartość suchej masy		% s. m.	n.n.	n.n.	88,5
3.	zawartość substancji organicznej		% s. m.	n.n.	nie mniej niż 30	58,7
4.	azot ogólny		% s. m.	n.n.	nie mniej niż 0,3	4,53
5.	azot amonowy		% s. m.	n.n.	n.n.	0,28
6.	fosfor ogólny		% s. m.	n.n.	nie mniej niż 0,2	3,39
7.	wapń		% s. m.	n.n.	n.n.	4,32
8.	magnez		% s. m.	n.n.	n.n.	0,66
9.	metale ciężkie	kadm	mg/ kg s. m.	20	5	1,22
10.		miedź	mg/ kg s. m.	1.000	n.n.	216
11.		nikiel	mg/ kg s. m.	300	60	29,2
12.		ołów	mg/ kg s. m.	750	140	21,8
13.		cynk	mg/ kg s. m.	2.500	n.n.	1177
14.		rtęć	mg/ kg s. m.	16	2	0,94
15.		chrom	mg/ kg s. m.	500	100	79,5
16.	bakterie z rodzaju Salmonella		obecność w 100 g osadu	nie wyizolowano	nie wyizolowano	nie wyizolowano
17.	liczba żywych jaj pasożytów jelitowych		szt. / kg s. m.	0	0	0

n. n. - nie normuje się

Źródło: Opracowanie własne

4. Ocena przydatności rolniczej wysuszonego osadu

W 2011 r. w Instytucie Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa Państwowego Instytutu Badawczego w Puławach na zlecenie „Wodociągów Białostockich” Sp. z o.o. przeprowadzona została ocena [5] przydatności rolniczej nawozu organicznego Granbial.

Badania przeprowadzone zostały w hali wegetacyjnej Instytutu Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa w doświadczeniu wazonowym z użyciem wazonów Mitscherlicha w okresie od kwietnia do lipca. Jako rośliny testowe zastosowano kukurydzę odmiany Bosman oraz trawę - życicę wielokwiatową odmiany Lotos. Jako istotę badania potraktowano obserwację plonowania roślin, a następnie właściwości agrochemiczne gleby.

4.1. Doświadczenie z kukurydzą

Podłożem zastosowanym do uprawy była mieszanka 6 kg. gleby z 1 kg. piasku. Gleba charakteryzowała się kwaśnym odczynem - $\text{pH}_{\text{KCl}} = 4,4$; średnią zawartością fosforu na poziomie 15,9 mg P_2O_5 / 100 g gleby oraz bardzo niską zawartością potasu - 4,1 mg K_2O / 100 g gleby.

Uprawę założono w dziewięciu wazonach, w każdym zastosowano przedsiewnie w postaci wapnowania, nawożenia 1,0 g potasu (K_2O), 0,5 g magnezu (MgO) oraz pożywkę mikroelementową. Następnie na tym tle zastosowano wzrastające dawki nawozu Granbial oraz nawożenie mineralne jako uzupełnienie, zgodnie z podanym niżej schematem:

- wazon nr 1- próba kontrolna
- wazon nr 2 - nawóz mineralny (1/2 N+P)
- wazon nr 3 - nawóz mineralny (N+P)
- wazon nr 4 - nawóz Granbial (100g)
- wazon nr 5 - nawóz Granbial (150g)
- wazon nr 6 - nawóz Granbial (200g)
- wazon nr 7 - nawóz Granbial (100g) +1/2N+P
- wazon nr 8 - nawóz Granbial (150g) +1/2N+P
- wazon nr 9 - nawóz Granbial (200g) +1/2N+P

Dawka azotu mineralnego, oznaczona jako N wyniosła 2g N /wazon (1/2 N wyniosła 1g N /wazon), natomiast dawka fosforu mineralnego oznaczona jako P wyniosła 1,5 g P_2O_5 /wazon w formie fosforanu potasu.

Przebieg doświadczenia był następujący:

- **1 dzień doświadczenia:** zakładanie doświadczenia, przygotowano 9 wazonów Mitscherlicha z mieszką 6 kg gleby i 1 kg piasku w każdym wazonie oraz zastosowano pożywkę podstawową i nawóz organiczny zgodnie z podanym wcześniej schematem doświadczenia (19.04.2011 r.);
- **8 dzień doświadczenia:** wysianie 12 sztuk kukurydzy odmiana Bosman w każdym wazonie (26.04.2011 r.);
- **21 dzień doświadczenia:** przerywka kukurydzy do 7 sztuk w wazonie (09.05.2011 r.);
- **23 dzień doświadczenia:** zastosowanie pożywki azotowej w ilości 0,5 g N w wazonach nr: 2,3,7,8,9 (11.05.2011 r.);
- **30 dzień doświadczenia:** przerywka kukurydzy do 5 sztuk w wazonie (18.05.2011 r.);
- **44 dzień doświadczenia:** zastosowanie pożywki potasowej w ilości 0,5 g K_2O w wazonach 1,2,3 oraz pożywki fosforowo - potasowej w ilości 0,75 P_2O_5 i 0,5 g K_2O

w wazonach 4,5,6,7,8,9 (01.06.2011 r.);

- **45 dzień doświadczenia:** oprysk kukurydzy środkiem owadobójczym Fostac 100 EC przeciwko mszycy (02.06.2011 r.);
- **50 dzień doświadczenia:** zastosowanie pożywki azotowej 0,5 g N w wazonie nr 3 (07.06.2011);
- **53 dzień doświadczenia:** oprysk kukurydzy środkiem owadobójczym Fostac 100 EC (10.06.2011 r.);
- **71 dzień doświadczenia:** zastosowanie pożywki azotowej 0,5 g N w wazonie nr 3 (28.06.2011r.);
- **91 dzień doświadczenia:** zbiór kukurydzy (18.07.2011 r.);
- **93 dzień doświadczenia:** pobieranie próbek glebowych, obliczanie średnich obiektowych (20.07.2011 r.).

Zanotowano poszczególne fazy rozwojowe kukurydzy:

- **13 dzień doświadczenia:** wykiełkowanie kukurydzy (01.05.2011 r.)
- **16 dzień doświadczenia:** 1 liść (04.05.2011 r.);
- **18 dzień doświadczenia:** 2 liść (06.05.2011 r.);
- **21 dzień doświadczenia:** 3 liść (09.05.2011 r.);
- **25 dzień doświadczenia:** 5 liść (13.05.2011 r.);
- **29 dzień doświadczenia:** 7 liść (17.05.2011 r.);
- **80 dzień doświadczenia:** wyrzucanie wiechy (07.07.2011 r.);
- **86 dzień doświadczenia:** kwitnienie wiechy (13.07.2011 r.).



Rysunek 2. Wpływ nawożenia na wzrost kukurydzy - 69 dzień doświadczenia (wazon 1 - kontrola, wazon 2 - nawożenia mineralne (1/2 N+P), wazon 7 - nawożenie organiczne i mineralne - Granbial (100g) +1/2N+P)

Źródło: IUNG-PIB

Jak pokazano na Rysunku 2, nawóz organiczny Granbial korzystnie wpłynął na wzrost oraz plonowanie kukurydzy. Również plony suchej masy w obiektach nawożonych osadem ściekowym były 3-4 krotnie wyższe niż plon w obiekcie bez nawożenia – kontrolnym [Tabela 2.].

Tabela 2. Plon kukurydzy odmiany Bosman

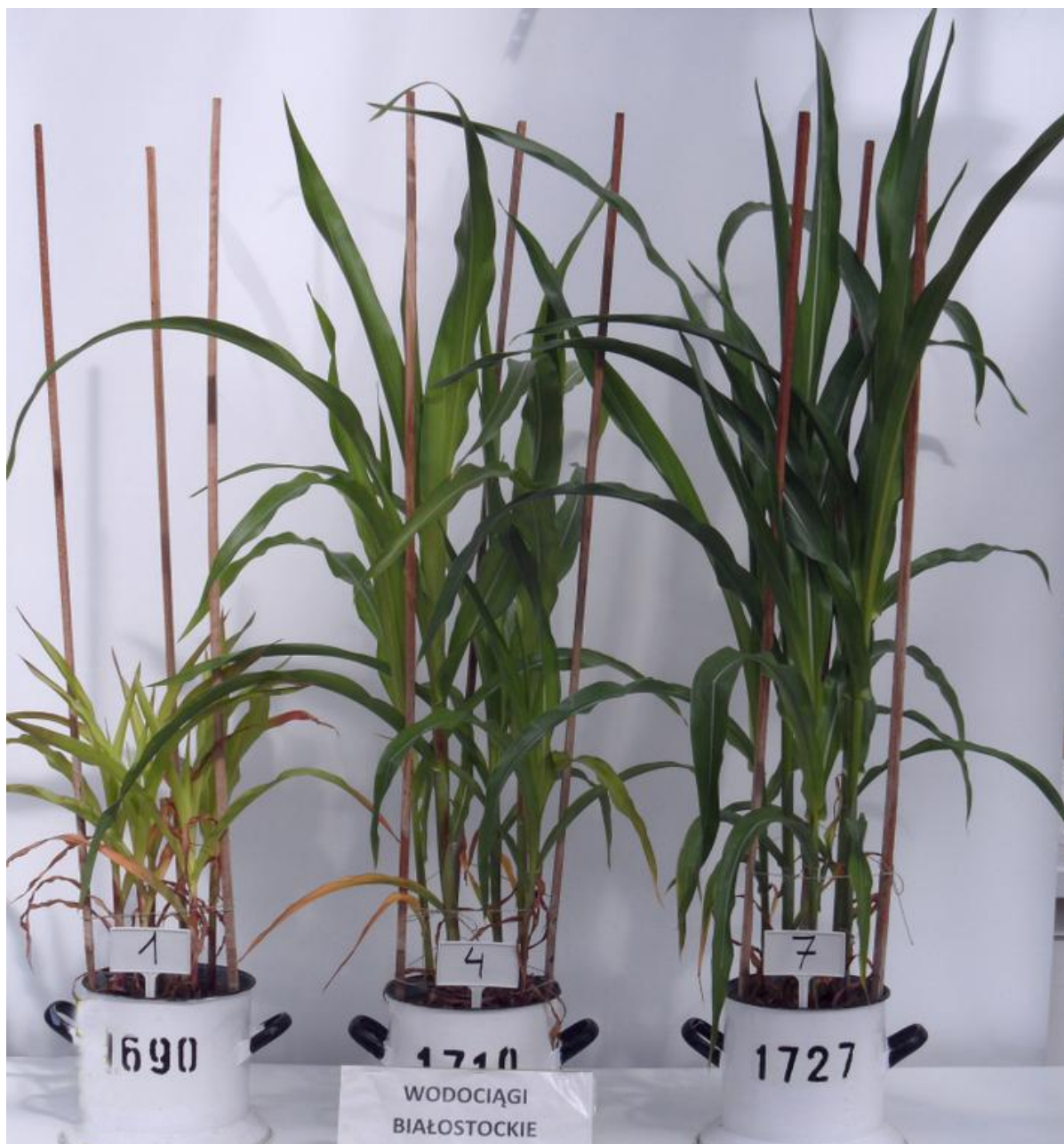
Nr wazonu	Kombinacja	Świeża masa [g]	Sucha masa [g]	Przyrost plonu (sucha masa w stosunku do kontroli) [%]
1	kontrola	130,7	25,7	-
2	nawóz mineralny (1/2 N+P)	338,3	80,6	213,6
3	nawóz mineralny (N+P)	465,8	105,7	311,3
4	nawóz Granbial (100g)	396,2	97,5	279,4
5	nawóz Granbial (150g)	471,6	115,7	350,2
6	nawóz Granbial (200g)	572,3	126,9	393,8
7	nawóz Granbial (100g) +1/2N+P	579,8	131,2	410,5
8	nawóz Granbial (150g) +1/2N+P	670,3	140,6	447,1
9	nawóz Granbial (200g) +1/2N+P	721,8	150,7	486,4

Źródło: IUNG-PIB

W wazonie nr 6 z dawką nawozu organicznego 200 g - największą - plon suchej masy kukurydzy był istotnie niższy niż w wazonie nr 4, gdzie zastosowano najniższą dawkę nawozu - 100 g. Wyższe dawki Granbialu 150 g i 200 g zadziałały znacznie lepiej niż nawozy mineralne w wazonie nr 2 (1/2 N+P) i nie gorzej niż nawożenie mineralne w wazonie nr 3, gdzie zastosowano pełną dawkę N+P. Przyrosty plonu zaobserwowane w wazonach nr 5 i 6 w stosunku do plonu w wazonie 2 okazały się statystycznie istotne .

Nawożenie mineralne zastosowane na tle nawożenia organicznego nawozem Granbial spowodowało istotne przyrosty plonu w porównaniu do obiektów, w których zastosowano wyłącznie nawożenie mineralne.

Porównanie takie przedstawiono w zestawieniu na Rysunku 3 - wazon nr 4 i 7, wazon nr 5 i 8, wazon nr 6 i 9. Rysunki 3, 4 i 5 widocznie przedstawiają, że nawożenie wyłącznie mineralne daje słabszy efekt niż nawożenie organiczne i mineralne.



Rysunek 3. Wpływ nawożenia na wzrost kukurydzy (wazon 1 - kontrola, wazon 4 - nawożenie organiczne GRANBIAL (100g), wazon 7 - nawożenie organiczne i mineralne - Granbial (100g) +1/2N+P)

Źródło: IUNG-PIB

Przeprowadzone doświadczenie pokazało także, iż w wazonach w których użyto nawóz Granbial kukurydza była lepiej odżywiona azotem niż ta posadzona w wazonie kontrolnym oraz w wazonie z połową dawki azotu mineralnego. Stężenie azotu w roślinach zwiększało się w miarę zwiększania dawki nawozu Granbial połączonego z dawką azotu mineralnego. [Tabela 3]. Stężenie fosforu i potasu w roślinach obniżało się ze wzrostem dawki, co zostało spowodowane rozcieńczeniem składników na skutek dużego przyrostu masy roślin.



Rysunek 4. Wpływ nawożenia na wzrost kukurydzy (wazon 1 - kontrola, wazon 2 - nawożenia mineralne (1/2 N+P), wazon 9 - nawożenie organiczne i mineralne - Granbial (200g) +1/2N+P)

Źródło: IUNG-PIB

Zaobserwowano pobieranie azotu i fosforu z plonem wielokrotnie większe w wazonach z nawożeniem organicznym w porównaniu do wazonu kontrolnego. Natomiast pobieranie azotu w wazonie z dawką 100 g nawozu Granbial było takie samo jak w wazonie z połową dawki azotu mineralnego. W wazonach z dawką Granbialu 150 g. i 200 g.

pobieranie azotu było zbliżone do pobrania w wazonie z pełną dawką azotu mineralnego. W przypadku fosforu pobranie było większe w wazonach z nawożeniem Granbialem.



Rysunek 5. Wpływ nawożenia na wzrost kukurydzy - (wazon 1 - kontrola, wazon 4 - nawożenie organiczne Granbial (100g), wazon 5 - nawożenie organiczne Granbial (150g))

Źródło: IUNG-PIB

Tabela 3. Zawartość składników mineralnych oraz pobranie składników mineralnych przez kukurydzę

Nr wazonu	Kombinacja	Zawartość pobranych składników mineralnych [%]			Pobranie składników mineralnych [g]		
		N	P	K	N	P	K
1	kontrola	0,48	0,120	2,94	0,123	0,031	0,756
2	nawóz mineralny (1/2 N+P)	0,61	0,058	1,55	0,492	0,047	1,249
3	nawóz mineralny (N+P)	0,76	0,081	1,79	0,803	0,086	1,892
4	nawóz Granbial (100g)	0,50	0,105	1,40	0,488	0,102	1,365
5	nawóz Granbial (150g)	0,67	0,090	1,21	0,775	0,104	1,400
6	nawóz Granbial (200g)	0,84	0,084	1,00	1,066	0,107	1,269
7	nawóz Granbial (100g) +1/2N+P	0,86	0,090	1,17	1,128	0,118	1,535
8	nawóz Granbial (150g) +1/2N+P	0,90	0,084	0,94	1,265	0,118	1,322
9	nawóz Granbial (200g) +1/2N+P	0,96	0,090	0,91	1,447	0,136	1,371

Źródło: IUNG-PIB

Jeżeli chodzi o właściwości agrochemiczne gleby [Tabela 4], to po zbiorze kukurydzy nie stwierdzono różnic zarówno w odczynie gleb pomiędzy wazonami, jak i w zawartości próchnicy. Nawóz Granbial spowodował natomiast wyraźny wzrost (w porównaniu z wazonem kontrolnym) zawartości przyswajalnego fosforu w glebie.

Tabela 4. Właściwości chemiczne gleby po zbiorze kukurydzy

Nr wazonu	Kombinacja	pH _{KCl}	P ₂ O ₂	K ₂ O	Mg _{przyszw.}	Próchnica [%]
			zawartość [mg/100g gleby]			
1	kontrola	6,88	5,7	3,8	2,9	0,72
2	nawóz mineralny (1/2 N+P)	6,96	17,6	2,2	3,0	0,72
3	nawóz mineralny (N+P)	7,07	27,5	3,4	3,1	0,63
4	nawóz Granbial (100g)	6,98	17,8	2,3	3,9	0,78
5	nawóz Granbial (150g)	6,92	21,0	2,7	4,0	0,76
6	nawóz Granbial (200g)	6,98	30,6	3,6	4,4	0,78
7	nawóz Granbial (100g) +1/2N+P	7,02	26,7	2,8	4,0	0,72
8	nawóz Granbial (150g) +1/2N+P	6,89	21,0	2,6	3,7	0,76
9	nawóz Granbial (200g) +1/2N+P	7,03	20,4	3,2	3,9	0,72

Źródło: IUNG-PIB

4.2. Doświadczenie z trawą - życią wielokwiatową odmiany LOTOS

Analogicznie jak w poprzednim doświadczeniu podłożem zastosowanym do uprawy była mieszanka 6 kg. gleby z 1 kg. piasku. Gleba charakteryzowała się kwaśnym odczynem - $\text{pH}_{\text{KCl}} = 4,4$; średnią zawartością fosforu na poziomie 15,9 mg P_2O_5 / 100 g gleby oraz bardzo niską zawartością potasu - 4,1 mg K_2O / 100 g gleby.

Uprawę założono w dziewięciu wazonach, w każdym zastosowano przedsięwzięcie w postaci wapnowania, nawożenia 1,0 g potasu (K_2O), 0,5 g magnezu (MgO) oraz pożywkę mikroelementową. Następnie na tym tle zastosowano wzrastające dawki nawozu Granbial oraz nawożenie mineralne jako uzupełnienie, zgodnie z podanym niżej schematem:

- wazon nr 1- próba kontrolna
- wazon nr 2 - nawóz mineralny (1/2 N+P)
- wazon nr 3 - nawóz mineralny (N+P)
- wazon nr 4 - nawóz Granbial (100g)
- wazon nr 5 - nawóz Granbial (150g)
- wazon nr 6 - nawóz Granbial (200g)
- wazon nr 7 - nawóz Granbial (100g) +1/2N+P
- wazon nr 8 - nawóz Granbial (150g) +1/2N+P
- wazon nr 9 - nawóz Granbial (200g) +1/2N+P

Dawka azotu mineralnego, oznaczona jako N wyniosła 2g N /wazon (1/2 N wyniosła 1g N /wazon), natomiast dawka fosforu mineralnego oznaczona jako P wyniosła 1,5 g P_2O_5 /wazon w formie fosforanu potasu.

Przebieg doświadczenia był następujący:

- **1 dzień doświadczenia:** zakładanie doświadczenia, przygotowano 9 wazonów Mitscherlicha z mieszką 6 kg gleby i 1 kg piasku w każdym wazonie oraz zastosowano pożywkę podstawową i nawóz organiczny zgodnie z podanym wcześniej schematem doświadczenia (19.04.2011 r.);
- **7 dzień doświadczenia:** wysianie 45 sztuk życicy wielokwiatowej odmiany LOTOS w każdym wazonie (27.04.2011 r.);
- **22 dzień doświadczenia:** przerywka trawy do 35 sztuk w wazonie (10.05.2011 r.);
- **31 dzień doświadczenia:** zastosowanie pożywki azotowej w ilości 0,5 g N w wazonach nr: 2,3,7,8,9 (19.05.2011 r.);
- **45 dzień doświadczenia:** oprysk trawy środkiem owadobójczym Fostac 100 EC przeciwko mszycy (02.06.2011 r.);

- **53 dzień doświadczenia:** oprysk trawy środkiem owadobójczym Fostac 100 EC przeciwko mszycy (10.06.2011 r.);
- **69 dzień doświadczenia:** pierwszy pokos trawy (26.06.2011r.);
- **71 dzień doświadczenia:** zastosowanie pożywki azotowej 0,5 g N w wazonie nr 3 oraz pożywki potasowej w ilości 0,5 g K₂O w wazonach 1,2,3,4,5,6,7,8,9 (28.06.2011r.);
- **101 dzień doświadczenia:** drugi pokos trawy (28.07.2011 r.);
- **120 dzień doświadczenia:** trzeci pokos trawy (16.08.2011 r.);
- **120 dzień doświadczenia:** pobieranie próbek glebowych, obliczanie średnich obiektowych (16.08.2011 r.).

Zanotowano poszczególne fazy rozwojowe życicy wielokwiatowej:

- **14 dzień doświadczenia:** wschody rajgrasu angielskiego (02.05.2011 r.)
- **17 dzień doświadczenia:** 1 liść (05.05.2011 r.);
- **20 dzień doświadczenia:** 2 liść (08.05.2011 r.);
- **27 dzień doświadczenia:** początek krzewienia (15.05.2011 r.);
- **32 dzień doświadczenia:** wydłużanie pędów (20.05.2011 r.).



Rysunek 6. Wpływ nawożenia na życicy wielokwiatowej w I pokosie - (wazon 1 - kontrola, wazon 2 - nawożenia mineralne (1/2 N+P), wazon 7 - nawożenie organiczne i mineralne - Granbial (100g +1/2N+P)

Źródło: IUNG-PIB

Po przeanalizowaniu wyników z doświadczenia dochodzimy do wniosku, że nawóz Granbial wpłynął korzystnie zarówno na wzrost, jak i plonowanie trawy.

W pierwszym pokosie trawy ilość suchej masy we wszystkich wazonach nawożonych Granbialem (wazon 4,5,6,7,8,9), niezależnie od dawki, była o ok. 150 % większa niż w wazonie nr 1, stanowiącym próbę kontrolną bez nawożenia. W drugim pokosie przyrost plonu uzyskanego pod wpływem działania nawozu Granbial sięgał kilkaset procent w porównaniu do próby kontrolnej. Wykazało to dużo silniejsze oddziaływanie nawozu Granbial na plonowanie życicy wielokwiatowej [Tabela 5]. Plony uzyskiwane w obiektach z nawożeniem mineralnym i organicznym w postaci nawozu Granbial - wazon nr 7, 8 i 9 były istotnie wyższe niż w obiektach z zastosowanym wyłącznie nawozem mineralnym - wazon nr 2. [Rysunek 7, 8 i 9].



Rysunek 7. Wpływ nawożenia na życicy wielokwiatowej w I pokosie na tle wzrastających dawek Granbialu

Źródło: IUNG-PIB



Rysunek 8. Wpływ nawożenia na życicy wielokwiatowej w II pokosie na tle wzrastających dawek Granbialu

Źródło: IUNG-PIB



Rysunek 9. Wpływ nawożenia na życicy wielokwiatowej w II pokosie na tle wzrastających dawek Granbialu

Źródło: IUNG-PIB

Tabela 5. Plony życicy wielokwiatowej odmiany LOTOS

Nr wazonu	Kombinacja	Świeża masa [g]		Sucha masa [g]		Przyrost plonu (sucha masa w stosunku do kontroli) [%]	
		świeża masa	sucha masa	świeża masa	sucha masa	I pokos	II pokos
1	kontrola	42,4	12,0	13,9	3,15	-	-
2	nawóz mineralny (1/2 N+P)	162,0	35,5	64,4	14,1	196	348
3	nawóz mineralny (N+P)	158,8	34,5	148,7	27,1	188	760
4	nawóz Granbial (100g)	141,5	30,1	90,5	17,4	151	452
5	nawóz Granbial (150g)	176,1	30,4	127,8	22,7	153	621
6	nawóz Granbial (200g)	183,6	29,8	166,0	26,7	148	748
7	nawóz Granbial (100g) +1/2N+P	159,6	27,0	118,6	23,5	125	646
8	nawóz Granbial (150g) +1/2N+P	157,2	24,0	135,6	24,4	100	675
9	nawóz Granbial (200g) +1/2N+P	145,7	17,9	169,2	25,5	49	709

Źródło: IUNG-PIB

Po przeanalizowaniu zestawienia wyników z Tabeli 5 można zauważyć, że zastosowanie w wazonie nr 4 nawozu organicznego Granbial (w dawce 100 g) miało podobny efekt jak nawożenie mineralne (1/2N+P) w wazonie nr 2. Również zastosowanie najwyższej dawki nawozu Granbial (w dawce 200 g) w wazonie nr 6 dało podobny efekt jak nawożenie mineralne w pełnej dawce (N+P) w wazonie nr 3. Zastosowanie nawożenia mineralnego na tle nawozu Granbial nie było efektywne, a w wazonie nr 9 z najwyższą dawką nawozu Granbial spowodowało istotny spadek plonu.

W wyniku zastosowania nawozu organicznego Granbial zwiększyła się koncentracja azotu w suchej masie trawy. Przyrost ten najbardziej ekspansywny był w pierwszym pokosie. Tendencja taka w mniejszym stopniu przejawiała się w drugim pokosie [Tabela 6].

Tabela 6. Zawartość makroelementów w powietrznie suchej masie życicy wielokwiatowej

Nr wazonu	Kombinacja	Zawartość I pokos [%]			Zawartość II pokos [%]		
		N	P	K	N	P	K
1	kontrola	0,57	0,14	1,79	0,98	0,41	3,27
2	nawóz mineralny (1/2 N+P)	1,48	0,095	1,46	0,90	0,40	2,37
3	nawóz mineralny (N+P)	1,60	0,095	1,48	1,43	0,23	2,04
4	nawóz Granbial (100g)	1,59	0,081	2,04	1,12	0,34	2,57
5	nawóz Granbial (150g)	2,42	0,12	2,20	1,34	0,29	2,38
6	nawóz Granbial (200g)	2,94	0,14	2,32	1,93	0,29	2,42
7	nawóz Granbial (100g) +1/2N+P	2,96	0,12	2,33	1,52	0,22	2,37
8	nawóz Granbial (150g) +1/2N+P	3,51	0,15	2,53	2,20	0,24	2,66
9	nawóz Granbial (200g) +1/2N+P	2,15	0,16	3,16	3,13	0,30	2,69

Źródło: IUNG-PIB

Tabela 7. Pobranie makroelementów przez życicę wielokwiatową

Nr wazonu	Kombinacja	Zawartość I pokos [g]			Zawartość II pokos [g]		
		N	P	K	N	P	K
1	kontrola	0,068	0,017	0,215	0,031	0,013	0,103
2	nawóz mineralny (1/2 N+P)	0,525	0,034	0,518	0,127	0,056	0,334
3	nawóz mineralny (N+P)	0,552	0,033	0,511	0,388	0,062	0,553
4	nawóz Granbial (100g)	0,479	0,024	0,614	0,195	0,059	0,447
5	nawóz Granbial (150g)	0,736	0,036	0,669	0,304	0,066	0,540
6	nawóz Granbial (200g)	0,876	0,042	0,691	0,515	0,077	0,646
7	nawóz Granbial (100g) +1/2N+P	0,799	0,032	0,629	0,357	0,056	0,557
8	nawóz Granbial (150g) +1/2N+P	0,842	0,036	0,607	0,537	0,059	0,640
9	nawóz Granbial (200g) +1/2N+P	0,385	0,029	0,566	0,798	0,077	0,686

Źródło: IUNG-PIB

Jak można wywnioskować z zestawienia z Tabeli 7 zarówno w I pokosie jak i w II pokosie, w porównaniu do kontroli, pobranie wszystkich makroskładników wzrosło pod wpływem nawozu organicznego Granbial. W zbiorze z pierwszego pokosu życicy wielokwiatowej efekt nasilił się w przypadku fosforu. Kilkakrotnie większe pobranie w stosunku do kontroli zaobserwowano również w przypadku potasu. Przejawem tego było wytworzenie większej biomasy roślin w wazonach z zastosowanym Granbialem.

Nawóz pochodzący z osadów ściekowych nie wpłynął natomiast na odczyn gleby [Tabela 8], w wazonie nr 6 zaobserwowano wyraźne wzbogacenie gleby w próchnicę.

Zawartość przyswajalnego fosforu zwiększała się pod wpływem wzrastających dawek nawozu Granbial, natomiast zawartość potasu w wazonach nr 7, 8 i 9 obniżyła się w stosunku do obiektu kontrolnego w wyniku pobierania tego składnika z gleby przez rośliny.

Tabela 8. Właściwości chemiczne gleby po zbiorze trawy - życicy wielokwiatowej

Nr wazonu	Kombinacja	pH _{KCl}	P ₂ O ₂	K ₂ O	Mg _{przyszw.}	Próchnica [%]
			zawartość [mg/100g gleby]			
1	kontrola	6,84	4,9	14,4	3,0	0,76
2	nawóz mineralny (1/2 N+P)	7,00	15,2	1,8	3,8	0,70
3	nawóz mineralny (N+P)	6,79	15,2	1,5	3,7	0,76
4	nawóz Granbial (100g)	6,83	6,0	1,7	4,6	0,80
5	nawóz Granbial (150g)	6,85	6,9	1,3	5,4	0,76
6	nawóz Granbial (200g)	6,78	7,1	1,5	4,1	0,94
7	nawóz Granbial (100g) +1/2N+P	6,90	5,5	1,1	4,3	0,74
8	nawóz Granbial (150g) +1/2N+P	6,95	5,9	1,3	4,4	0,75
9	nawóz Granbial (200g) +1/2N+P	6,86	7,3	0,9	4,3	0,72

Zródło: IUNG-PIB

Po przeprowadzeniu wyżej opisanych doświadczeń, Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa, wywnioskował, iż nawóz produkowany w białostockiej oczyszczalni ścieków (wysuszony osad ściekowy) wzbogaca glebę w przyswajalny fosfor, jest źródłem przyswajalnego dla roślin azotu i fosforu, a jego stosowanie wpływa korzystnie na wzrost, stan odżywienia azotem i fosforem oraz plonowanie roślin.

5. Ocena przydatności wysuszonego osadu do uprawy krzewów liściastych w gruncie

W 2011 r. w Instytucie Ogrodnictwa, oddziale Roślin Ozdobnych w Skierniewicach na zlecenie „Wodociągów Białostockich” Sp. z o.o. przeprowadzona została ocena [6] przydatności nawozu organicznego Granbial do uprawy krzewów liściastych w gruncie. Doświadczenie założono na polu eksperymentalnym i przeprowadzono w okresie od maja do października. Jako rośliny testowe zastosowano trzy gatunki krzewów o różnych wymaganiach nawozowych: hortensję ogrodową *Hydrangea macrophylla* „White Wave”, różę wielokwiatową *Rosa* „Folklor” oraz tawułę japońską *Spiraea japonica* „Goldmound”. Badania przeprowadzono na krzewach w drugim roku uprawy. Nawóz Granbial zastosowano jednokrotnie, równomiernie rozsypując granulki na poletkach, a następnie mieszając, na głębokości 10 cm, z wierzchnią warstwą gleby bielicowej uprawnej z piaskiem gliniastym, w trzech dawkach 2,5; 5,0 i 10,0 l/m². Wpływ nawozu - wysuszonego osadu oceniano

w porównaniu z nawozem mineralnym Azofoska, zastosowanym posypowo, zgodnie z zaleceniami producenta, w ilości 40 g/m². W próbie kontrolnej krzewy nie były nawożone żadnymi nawozami. Wszystkie doświadczenia prowadzono w tym samym czasie, w trakcie uprawy nie stosowano żadnych środków ochrony roślin. Nie stosowano również nawadniania z uwagi na dużą ilość opadów w całym sezonie wegetatywnym. Przebieg warunków klimatycznych monitorowano za pomocą stacji meteorologicznej METEOS. Badanie przeprowadzono w czterech powtórzeniach w układzie losowanych bloków. Krzewy hortensji uprawiano w ilości 6 krzewów na poletkach o wymiarach 1,5 m x 1,0 m, róże w ilości 8 krzewów na poletkach 2,5 m x 1,5 m, natomiast tawuły w ilości 8 krzewów na poletkach 2,2 m x 1,0 m. Wyniki opracowano metodą analizy wariancji, a średnie porównano testem Duncana dla $\alpha = 0,05$.

5.1. Doświadczenie z hortensją ogrodową *Hydrangea macrophylla* „White Wave”

W przeprowadzonym doświadczeniu czterokrotnie oceniono wzrost i jakość krzewów: w 34 dniu doświadczenia (13 czerwca), w 62 dniu doświadczenia (11 lipca), w 92 dniu doświadczenia (10 sierpnia), oraz w 140 dniu doświadczenia (27 września). Przy użyciu przyrządu Chlorophyll Kontent Meter (CCM) określającego zawartość chlorofilu w liściach, oceniono stopień wybarwienia liści. Pod koniec sezonu wegetacyjnego zmierzono średnicę i wysokość hortensji oraz policzono wegetatywne pędy zakończone kwiatostanem o długości powyżej 10 cm. W skali 1÷5 oceniono dekoracyjność roślin. Po zakończeniu obserwacji i pomiarów ścięto część nadziemną i ją zważono. Wyniki doświadczenia przedstawiono w Tabeli 9 i 10.

Tabela 9. Wpływ nawożenia na wzrost i jakość hortensji ogrodowej

Nawóz	Średnia wysokość hortensji [cm]	Średnia średnica hortensji [cm]	Średnia Świeżej masy części nadziemnej [g]	Średnia liczba pędów wegetatywnych o długości powyżej 10 cm [szt.]	Średnia liczba kwiatostanów na poletko (6 roślin) [szt.]	Ocena dekoracyjności roślin w skali 1÷5 (1 - najniższa, 5 - najwyższa)
kontrola	42,4 a*	48,9 a	310,8 a	18,5 a	1,0 a	2,2 a
Granbial 2,5 l/m²	52,0 b	62,1 b	633,3 c	20,5 a	2,8 a	4,7 c
Granbial 5,0 l/m²	52,0 b	63,9 b	645,0 c	19,4 a	0,8 a	4,5 c
Granbial 10,0 l/m²	55,3 b	67,7 b	718,8 c	18,8 a	0,8 a	5,0 c
Azofoska 40 g/m²	43,8 a	52,6 a	414,5 b	21,2 a	1,3 a	3,2 b

*średnie oznaczone tą samą literą nie różnią się istotnie wg testu t-Duncana dla $\alpha = 0,05$

Źródło: Instytut Ogrodnictwa

Zastosowany jako nawóz Granbial, wysuszony osad pościekowy, stymulował wzrost i poprawiał jakość krzewów hortensji ogrodowej *Hydrangea macrophylla* „White Wave” uprawianej w gruncie. Krzewy, niezależnie od zastosowanej dawki nawozu Granbial były istotnie wyższe, miały większą średnicę oraz świeżą masę części nadziemnej oraz były bardziej dekoracyjne zarówno w stosunku do krzewów nie nawożonych jak i nawożonych nawozem Azofoska. Sposób i rodzaj nawożenia nie miał natomiast większego wpływu na liczbę pędów wegetatywnych i kwiatostanów na roślinie. W porównaniu do roślin z próby kontrolnej krzewy nawożone nawozem Granbial w dawce 10 dm³/ m² były o 30 % wyższe, miały o 38% większą średnicę o raz o 131% większą świeżą masę części nadziemnej. Niezależnie od zastosowanej dawki nawozu pościekowego krzewy hortensji ogrodowej były bardzo dobrej jakości i nie występowały na nich żadne uszkodzenia.

Tabela 10. Wskaźnik zawartości chlorofilu w liściach hortensji ogrodowej

Nawóz	Wskaźnik zawartości chlorofilu w liściach [CCI]			
	34 dzień doświadczenia	62 dzień doświadczenia	92 dzień doświadczenia	140 dzień doświadczenia
kontrola	43,5 a*	27,8 a	11,8 a	17,5 a
Granbial 2,5 l/m²	47,1 a	45,3 bc	22,3 b	39,3 b
Granbial 5,0 l/m²	43,2 a	53,8 cd	29,3 c	42,5 b
Granbial 10,0 l/m²	50,1 a	58,0 d	44,3 d	73,3 c
Azofoska 40 g/m²	43,6 a	39,3 b	13,8 a	16,3 a

*średnie oznaczone tą samą literą nie różnią się istotnie wg testu t-Duncana dla $\alpha = 0,05$

Źródło: Instytut Ogrodnictwa

W liściach krzewów hortensji ogrodowej *Hydrangea macrophylla* „White Wave”, wraz ze wzrostem dawki zastosowanego wysuszonego osadu pościekowego w postaci nawozu Granbial, zwiększała się zawartość chlorofilu. Różnice zawartości chlorofilu w liściach ujawniły się w 62 dniu doświadczenia i pogłębiały w miarę upływu czasu. W 140 dniu doświadczenia zawartość chlorofilu w liściach przy zastosowaniu nawozu Granbial w dawce 10 dm³/ m² była o 319 % większa niż w roślinach z próby kontrolnej i o 350 % większa niż w przypadku roślin nawożonych nawozem Azofoska. Świadczy to o długotrwałym działaniu nawozu z białostockiej oczyszczalni ścieków.

5.2. Doświadczenie z różą wielkokwiatową *Rosa „Folklor”*

W przeprowadzonym doświadczeniu trzykrotnie oceniono stopień wybarwienia liści urządzeniem identycznym jak przy hortensji: w 34 dniu doświadczenia (13 czerwca), w 62 dniu doświadczenia (11 lipca) oraz w 92 dniu doświadczenia (10 sierpnia). Wzrost i kwitnienie krzewów róż oceniano w miarę pojawiania się pędów kwiatowych, liczone je, mierzono ich długość oraz długość pąka, a także ważono pęd z pąkiem kwiatowym. Wyniki badań przedstawiono w Tabeli 11 i 12.

Tabela 11. Wpływ nawożenia na wzrost i jakość róży wielkokwiatowej

Nawóz	Średnia liczba kwiatów na krzewie [szt.]	Średnia długość pędu kwiatowego [cm]	Średnia długość pąka kwiatowego [cm]	Średnia świeżej masy pąka kwiatowego [g]
kontrola	5,0 a*	42,7 a	4,11 a	21,9 a
Granbial 2,5 l/m²	4,8 a	42,3 a	4,22 a	22,8 a
Granbial 5,0 l/m²	5,6 a	41,7 a	4,15 a	20,5 a
Granbial 10,0 l/m²	5,5 a	43,7 a	4,17 a	23,7 a
Azofoska 40 g/m²	5,6 a	39,9 a	4,10 a	20,2 a

*średnie oznaczone tą samą literą nie różnią się istotnie wg testu t-Duncana dla $\alpha = 0,05$

Źródło: Instytut Ogrodnictwa

Niezależnie od zastosowanej dawki nawozu Granbial, czy nawozu Azofoska nie zaobserwowano większego wpływu na liczbę kwiatów na krzewie, długość czy wagę świeżej masy pąka kwiatowego lub długość pędów. Na różach nawożonych granulatem nawozowym z białostockiej oczyszczalni ścieków nie wystąpiły uszkodzenia liści, kwiatów i pędów. Jednocześnie ze względu na ciemnozielone liście, zawierające istotnie więcej chlorofilu [Tabela 12] krzewy róż nawożone nawozem Granbial były bardziej dekoracyjne niż krzewy róż nienawożone lub nawożone nawozem Azofoska.

Tabela 12. Wskaźnik zawartości chlorofilu w liściach róży wielkokwiatowej

Nawóz	Wskaźnik zawartości chlorofilu w liściach [CCI]		
	34 dzień doświadczenia	62 dzień doświadczenia	92 dzień doświadczenia
kontrola	42,8 a*	24,3 a	28,3 a
Granbial 2,5 l/m²	40,0 a	34,8 b	31,0 ab
Granbial 5,0 l/m²	43,5 a	45,5 c	36,3 bc
Granbial 10,0 l/m²	42,3 a	47,5 c	40,5 c
Azofoska 40 g/m²	40,5 a	36,5 b	27,0 a

*średnie oznaczone tą samą literą nie różnią się istotnie wg testu t-Duncana dla $\alpha = 0,05$

Źródło: Instytut Ogrodnictwa

5.3. Doświadczenie z tawułą japońską *Spiraea japonica* „Goldmound”

W przeprowadzonym doświadczeniu czterokrotnie mierzono wysokość krzewów: w 32 dniu doświadczenia (11 czerwca), w 62 dniu doświadczenia (11 lipca), w 93 dniu doświadczenia (11 sierpnia), oraz w 138 dniu doświadczenia (25 września). Pod koniec sezonu wegetacyjnego zmierzono średnicę krzewów i długości poszczególnych pędów, policzono pędy wegetatywne i kwiatostany. W skali 1÷5 oceniono dekoracyjność roślin. Po zakończeniu obserwacji i pomiarów ścięto część nadziemną i ją zważono. Wyniki doświadczenia przedstawiono w Tabeli 13 i 14.

Tabela 13. Wpływ nawożenia na jakość tawuły japońskiej

Nawóz	Średnia średnica roślin [cm]	Średnia świeżej masy części nadziemnej [g]	Średnia liczba pędów na roślinie [szt.]	Średnia długość pędu [cm]	Średnia liczba kwiatostanów na roślinie [szt.]	Ocena dekoracyjności roślin w skali 1÷5 (1 - najniższa, 5 - najwyższa)
kontrola	30,3 a*	178,5 a	6,7 a	47,0 a	49,2 a	2,4 a
Granbial 2,5 l/m²	39,0 ab	323,3 c	8,3 b	56,1 bc	60,3 b	4,5 c
Granbial 5,0 l/m²	41,8 ab	349,5 c	8,6 b	59,3 c	56,5 b	4,8 c
Granbial 10,0 l/m²	46,5 b	342,5 c	8,7 b	62,2 c	58,5 b	5,8 c
Azofoska 40 g/m²	32,8 ab	249,8 b	8,4 b	51,2 ab	58,0 b	3,9 b

*średnie oznaczone tą samą literą nie różnią się istotnie wg testu t-Duncana dla $\alpha = 0,05$

Źródło: Instytut Ogrodnictwa

Tabela 14. Wpływ nawożenia na wzrost tawuły japońskiej

Nawóz	Wysokość rośliny [cm]			
	32 dzień doświadczenia	62 dzień doświadczenia	93 dzień doświadczenia	138 dzień doświadczenia
kontrola	37,5 a*	43,5 a	47,9 a	52,9 a
Granbial 2,5 l/m²	37,6 a	45,9 ab	55,0 b	64,0 bc
Granbial 5,0 l/m²	37,8 a	46,5 ab	56,8 b	67,4 c
Granbial 10,0 l/m²	38,0 a	45,3 ab	57,8 b	69,6 c
Azofoska 40 g/m²	39,7 a	48,0 b	52,7 ab	58,8 ab

*średnie oznaczone tą samą literą nie różnią się istotnie wg testu t-Duncana dla $\alpha = 0,05$

Źródło: Instytut Ogrodnictwa

Nawóz produkowany w białostockiej oczyszczalni ścieków stymulował wzrost i poprawiał jakość tawuły japońskiej *Spiraea japonica* „Goldmound” bez względu na zastosowaną dawkę. Pozytywny efekt dało się zaobserwować w 62 dniu doświadczenia, a w miarę upływu czasu obserwowano pogłębienie się jego wpływu. Krzewy nawożone nawozem Granbial miały istotnie większą masę części nadziemnej i były bardziej dekoracyjne.

6. Wnioski

Produkowany w białostockiej oczyszczalni ścieków nawóz Granbial jest dobrym przykładem przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych. Stanowi źródło przyswajalnego dla roślin azotu i fosforu [8]. Jego stosowanie wpływa korzystnie na wzrost i plonowanie roślin [5] oraz ich odżywianie azotem i fosforem. Poza tym wzbogaca glebę w przyswajalny fosfor [7]. Nawóz Granbial zastosowany w odpowiednich dawkach stymuluje wzrost i poprawia jakość roślin [6]. Jeżeli jest stosowany zgodnie z zaleceniami producenta nie stwarza zagrożenia dla środowiska [9], jest bezpieczny dla zwierząt [10] oraz nie ma szkodliwego wpływu na zdrowie ludzi [11]. Dzięki zastosowaniu osadu ściekowego jako nawozu zapewniony zostaje proces ciągłego krążenia w przyrodzie związków i pierwiastków chemicznych, obieg materii w przyrodzie zostaje domknięty.

Literatura

1. Ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu (Dz.U.2007.147 poz.1033).
2. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz.U. 2008.119 poz. 765).
3. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz .U. 2010.137 poz. 924).
4. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz .U. 2008.119 poz.765).
5. *Ocena przydatności rolniczej nawozu organicznego BIOBAL*. Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa Państwowy Instytut Badawczy, Puławy 2011.
6. *Ocena przydatności nawozu BIOBAL do uprawy krzewów liściastych w gruncie*. Instytut Ogrodnictwa, Pracownia Szkółkarstwa Roślin Ozdobnych, Skierniewice 2011.
7. *Opinia IUNG-PIB w Puławach o przydatności nawozu BIOBAL do stosowania rolnictwie i do rekultywacji gleb*. Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa Państwowy Instytut Badawczy Zakład Żywienia Roślin i Nawożenia, Puławy 2011.
8. *Opinia IUNG-PIB w Puławach o spełnieniu wymagań jakościowych oraz wymagań w zakresie dopuszczalnych zawartości zanieczyszczeń przez nawóz organiczny BIOBAL*. Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa Państwowy Instytut Badawczy Zakład Żywienia Roślin i Nawożenia, Puławy 2011.
9. *Opinia o nawozie BIOBAL*. Instytut Ochrony Środowiska - Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2012.
10. *Opinia Państwowego Instytutu Weterynaryjnego - Państwowego Instytutu Badawczego dotycząca oddziaływania nawozu organicznego o nazwie „BIOBAL” na zdrowie zwierząt, po prawidłowym jego zastosowaniu*. Państwowy Instytut Weterynaryjny - Państwowy Instytut Badawczy, Puławy 2011.
11. *Opinia Instytutu Medycyny Wsi w Lublinie*. Zakład Bezpieczeństwa Wody i Gleby Instytut Medycyny Wsi, Lublin 2012.
12. PN-88/R-04013 Analiza chemiczno-rolnicza roślin -- Oznaczanie powietrznie suchej i suchej masy.
13. PN-91/R-04014 Analiza chemiczno-rolnicza roślin -- Metody mineralizacji materiału roślinnego do oznaczania makro- i mikroelementów.

mgr inż. Urszula Wydro¹, dr inż. Elżbieta Wołejko, inż. Kinga Tokarzewska
Politechnika Białostocka, Zakład Biologii Sanitarnej i Biotechnologii
ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok
e-mail: ¹uwydro@gmail.com

Wpływ osadów ściekowych na rozpuszczalność metali w glebie miejskiej oraz ich dostępność dla roślin

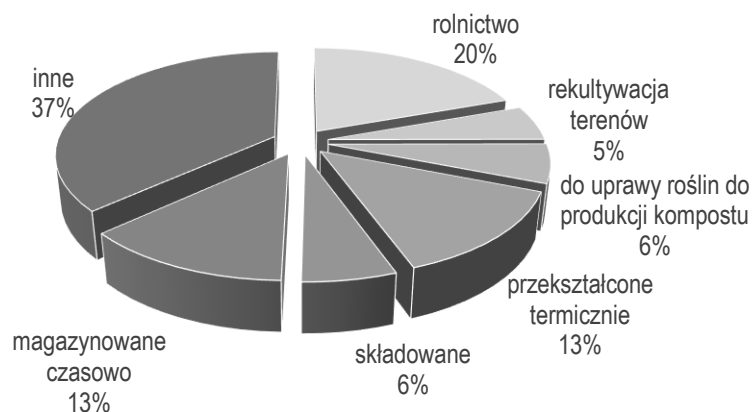
Słowa kluczowe: *osady ściekowe, frakcje metali, cynk, miedź, gleby miejskie*

Streszczenie: Celem badań było określenie wpływu osadów ściekowych na formy występowania cynku i miedzi w glebie oraz na pobieranie tych metali przez trawy gazonowe. Badania przeprowadzono na trzech powierzchniach badawczych zlokalizowanych na trawnikach wzdłuż głównych ciągów komunikacyjnych Białegostoku. Czynnikiem były: dwie mieszanki traw gazonowych oraz dwie dawki komunalnego osadu ściekowego i kontrola. W próbkach gleby oznaczono: pH_{KCl}, zawartość węgla organicznego, zawartość ogólnych form Zn i Cu oraz ich frakcji. W próbkach roślin oznaczono zawartość Zn i Cu. Zawartość cynku ogólnego w glebie wynosiła: od 50,5-155,5 mg/kg s.m. do 246,0 mg/kg s.m. Cynk w glebie związany był głównie z materią organiczną (od 37,3-41,7%). Wraz ze wzrostem dawki malał udział cynku w frakcji II. Zawartość cynku w roślinach wynosiła od 9,66 do 11,63 mg/kg s.m.. Zawartość miedzi ogólnej w glebie wynosiła od 12,9 do 26,8 mg/kg s.m. Na obiektach nawożonych osadem najwięcej miedzi związane było z materią organiczną (od 40 do 46%), natomiast wraz ze wzrostem dawki malał udział miedzi w frakcji II i IV. Zawartość miedzi w roślinach wynosiła od 9,66 do 11,63 mg/kg s.m. Zawartość badanych metali w roślinach skorelowana była ujemnie z odczynem gleby oraz dodatnio z frakcją pierwszą i frakcją drugą.

1. Wstęp

Osady ściekowe są ubocznym produktem procesu oczyszczania ścieków oraz bogatym źródłem mikroorganizmów, związków organicznych i nieorganicznych. Problem osadów ściekowych jest aktualny na całym świecie i powiązany jest ze wzrastającą liczbą ludności oraz presją urbanistyczną [1].

Na podstawie danych Głównego Urzędu Statystycznego w 2013 r. [2] w Polsce wytworzono 540,3 tys. Mg s.m. komunalnych osadów ściekowych, z tego 37% zagospodarowano na cele inne, 20% w rolnictwie, 13% przekształcono termicznie, podobny odsetek magazynowano czasowo, 6% osadów zastosowano do uprawy roślin do produkcji kompostu oraz składowania, 5% do rekultywacji (rys. 1). Szacuje się, że od 2018 roku będzie wytwarzanych ponad 700 tys. Mg s.m. osadów ściekowych [3].



Rysunek 5. Metody zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych w Polsce w 2013 r.

Źródło: Na podstawie danych GUS 2014

Osady ściekowe, oprócz korzystnych biologicznie związków, mogą zawierać związki szkodliwe i toksyczne np. metale ciężkie, które charakteryzują się długą trwałością w środowisku. Wprowadzone do gleby mogą być bioakumulowane przez rośliny oraz włączone do obiegu biologicznego [4]. Zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych wynosi od 0,2-2,0% , a w niektórych przypadkach może wzrosnąć do 4%, szczególnie takich metali jak kadm, chrom, miedź, nikiel, ołów i cynk [5].

Stan środowiska glebowego na terenach zurbanizowanych ma charakter losowy i jest uzależniony od warunków klimatycznych, ukształtowania, zagospodarowania i uprzemysłowienia a w głównej mierze od natężenia ruchu komunikacyjnego [6]. Gleby miejskie stanowią najmniej poznaną grupę gleb na terenach Polski. W systematyce zostały sklasyfikowane jako dział gleb antropogenicznych. Gleby w miastach stanowią nieodłączną część ekosystemu miejskiego, którego funkcjonowanie w znacznym stopniu zależy od potencjału gleby do detoksykacji zanieczyszczeń i zmniejszenia szybkości ich migracji do wód podziemnych oraz wytworzonej przez glebę biomasy zielonej zdolnej do produkcji tlenu jak i pochłaniania szeregu szkodliwych substancji zawartych w powietrzu [7].

Gleby na terenach miejskich bez wątpienia można nazwać glebami zdegradowanymi, na co wskazują ich właściwości fizyczno - chemiczne i biologiczne. Charakteryzują się one przekształceniami mechanicznymi profilu glebowego tj. przemieszaniem poziomów i warstw glebowych, domieszkami materiałów obcych, najczęściej odpadów budowlanych, ubiciem warstw glebowych, co powoduje, że ich struktura jest gęsta, mają niską zawartość próchnicy, niską pojemność wodną i przepuszczalność dla wody, zróżnicowany odczyn, najczęściej obojętny i zasadowy na skutek uwalniających się jonów wapnia z gruzu budowlanego,

oraz wykazują słabą aktywność biologiczną, co utrudnia pobieranie składników pokarmowych przez rośliny. Ponadto gleby na terenach zurbanizowanych mogą wykazywać skażenie metalami ciężkimi oraz produktami spalania ropy naftowej [8, 9]. Ochrona gleb miejskich nie może ograniczać się tylko do ich utrzymania lecz musi prowadzić do poprawy ich właściwości, które są niezbędne do wypełnienia wcześniej wspomnianych funkcji [7, 9].

1.1. Formy występowania metali w glebie i osadach ściekowych

Metale mogą występować w glebie tworząc różne fizyczno-chemiczne połączenia o różnej dostępności: w formie prostych jonów bądź złożonych kompleksów w roztworze glebowym, mogą być wytrącane w postaci tlenków, węglanów i fosforanów bądź związane z minerałami i jonami w siatkach krystalicznych minerałów pierwotnych (frakcja rezydualna). Ocena ryzyka metali środowiska wymaga poznania nie tylko całkowitej zawartości metali w glebach ale również zawartości metali tworzących różne frakcje w glebie decydujące m.in. o ich mobilności i dostępności. Jedynie niewielka ilość metali ciężkich w glebie jest bioprzyswajalna [10].

Metale mogą być związane w sposób czynny (jako frakcja rozpuszczalna). Mogą występować w postaci jonów bądź połączeń kompleksowych z ligandami mineralnymi lub organicznymi [11] i w takiej formie najłatwiej przechodzą do roztworu glebowego.

Metale mogą być połączone w frakcji wymiennej. Należą tu metale labilnie związane w roztworze glebowym oraz związane z frakcją stałą gleby na zasadzie fizycznej i chemicznej adsorpcji oraz sorpcji jonowymiennej. Frakcja ta obejmuje metale słabo sorbowalne, które są zatrzymywane na powierzchni gleby przez stosunkowo słabe siły elektrostatyczne oraz te, które mogą być uwalniane podczas wymiany jonowej. Należy do tej frakcji ok. 2% całkowitej zawartości występujących w glebie pierwiastków [12, 13].

Metale ciężkie mogą być związane z frakcją węglanową, obejmującą węglany metali ciężkich, oraz formy zaadsorbowane lub współstrącone z węglanem wapniowym, siarczanem i fosforanami. Frakcja ta jest bardzo wrażliwa na zmiany pH [4, 13].

Pierwiastki śladowe (metale) mogą występować w glebie w frakcji redukowalnej tzn. w połączeniu z tlenkami żelaza i manganu. Metale w tej frakcji zaabsorbowane są na uwodnionych tlenkach żelaza i manganu oraz w postaci konkrecji, lepiszczy lub powłok otaczających minerały. Tworzą silne wiązania koordynacyjne z grupami funkcyjnymi uwodnionych tlenków żelaza i manganu oraz krzemianów lub też okludowane są w tlenkach żelaza, manganu i glinu wskutek dyfuzji do wnętrza kryształów. Frakcja redukowalna jest

niestabilna przy deficycie tlenu lub zmianie potencjału oksydoredukcyjnego [4, 13].

Kolejną frakcją jest frakcja utlenialna, związana z materią organiczną. Należą tu metale związane z różnymi formami materii organicznej np. kwasami humusowymi i fulwowymi oraz siarczkami. Metale mogą być związane z materią organiczną w różnych formach: w żywych organizmach, powłokach organicznych na nieorganicznych cząsteczkach [13].

Metale ciężkie mogą występować również w frakcji rezydualnej na trwale związanej ze składnikami mineralnymi gleby (minerałami pierwotnymi oraz wtórnymi wbudowanymi do sieci krystalograficznej minerałów). Jest to frakcja praktycznie niedostępna dla roślin [13].

1.2. Charakterystyka miedzi i cynku i ich znaczenie dla roślin

Pierwiastki są podstawowym składnikiem każdej żywej komórki. Są wykorzystywane do regulacji równowagi elektrochemicznej komórek jako kofaktory w reakcjach biochemicznych oraz jako strukturalny składnik cząsteczek biologicznych i kompleksów [14].

Miedź i cynk to mikroelementy, wykorzystywane przez rośliny w wielu reakcjach enzymatycznych. Są to składniki niezbędne do prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin, dla roślin ważne jest ich odpowiednie stężenie jak również właściwe proporcje w stosunku do innych pierwiastków [15].

Miedź jest pobierana przez rośliny w formie Cu^{2+} i chelatów. Miedź aktywuje w roślinach enzymy takie jak oksydaza katecholowa, p-dwufenolowa, askorbinowa, dysmutaza nadtlenowa, plastocyanina, flawoproteidy miedziowe. Biochemiczna rola miedzi polega przede wszystkim na udziale w głównych procesach fotosyntezy, oddychania, w procesach powstawania białek, w przemianach związków azotowych, w transporcie węglowodanów oraz w przepuszczalności błon komórkowych. Wpływa ona także na generatywną reprodukcję roślin regulując procesy powstawania kwasów nukleinowych DNA i RNA. Jako mikroelement, miedź jest pobierana przez rośliny w małych ilościach i gromadzona głównie w korzeniach. W warunkach silnego zanieczyszczenia tym pierwiastkiem, może być także akumulowana w nadziemnych częściach rośliny [15]. Głównymi widocznymi objawami nadmiaru miedzi w roślinach są zaburzenia rozwoju korzeni i pędów, niedobór składników pokarmowych, chloroza a w cięższych przypadkach nekroza tkanek czy nawet śmierć rośliny [16]. Na poziomie komórki toksyczność miedzi może wynikać z wiązania z grupami tiolowymi w białkach, a tym samym do hamowania aktywności enzymów lub funkcji białek, wywołania niedoboru innych niezbędnych jonów, zaburzenia procesu transportu komórkowego, uszkodzeń oksydacyjnych [4, 17].

Cynk jest pierwiastkiem niezbędnym do życia roślin, ale jego nadmierne zawartości są niepożądane. Pierwiastek ten aktywuje takie enzymy jak anhydraza węglanowa, dehydrogenaza alkoholowa i dehydrogenaza zredukowana NAD i NADP. Ponadto miedź wpływa na przepuszczalność błon komórkowych poprzez regulację proporcji składników na poziomie komórki. Składnik ten bierze udział w powstawaniu rybosomów. Brak miedzi upośledza syntezę tryptofanu, co w konsekwencji może prowadzić do zahamowania wzrostu roślin [4, 15].

Celem niniejszej pracy była analiza wpływu komunalnych osadów ściekowych na zawartość miedzi i cynku oraz ich frakcji w glebie oraz dostępność tych pierwiastków dla roślin.

2. Materiały i metody

2.1. Założenie doświadczenia w warunkach polowych

Założono trzy doświadczenia zlokalizowane na trawnikach wzdłuż ciągów komunikacyjnych Białegostoku: przy ul. Popiełuszki i Hetmańskiej, Piastowskiej. Doboru punktów dokonano w oparciu o natężenie ruchu komunikacyjnego. Każda powierzchnia doświadczalna o powierzchni 90 m² została podzielona na 18 poletek o powierzchni 5 m² każde. Czynnikiem w doświadczeniu były: 2 dawki osadu ściekowego oraz kontrola i dwie mieszanki traw gazonowych.

Zastosowany komunalny osad ściekowy pochodził z oczyszczalni ścieków w Sokółce. Osad ściekowy był ustabilizowany i posiadał konsystencję mazistą. Do nawożenia obiektów badawczych zastosowano 2 dawki osadu: 7,5 oraz 15 kg · m⁻² (tj. 14,5 i 29 t/ha s.m.). Założono również obiekty kontrolne bez dodatku osadu. Osad zastosowano jesienią 2010 roku.

Tabela 1. Właściwości komunalnego osadu ściekowego pochodzącego z Miejskiej Oczyszczalni ścieków w Sokółce (badania wykonane przez Okręgową Stację Chemiczno-Rolniczą w Białymstoku)

Parametr	Zawartość metali ciężkich						
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg	Cr
Zawartość metali ciężkich w osadzie ściekowym	<0,5	194	22.0	23,5	1459	1,04	58
Dopuszczalna zawartość metali ciężkich w osadach stosowanych do rekultywacji gleb nierzeczy [18]	25	1200	400	1000	3500	20	1000
Pozostałe wskaźniki oznaczone w osadzie ściekowym							
pH	6,7	Sucha masa (%)					19,3
Azot ogólny (% s.m.)	4,0	wapń (% s.m.)					5,5
Azot amonowy (% s.m.)	0,1	magnez (% s.m.)					0,7

Przed założeniem doświadczenia, zarówno osad ściekowy jak i gleba z każdego pola doświadczalnego, były poddane badaniom zgodnie z wymogami ujętymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 roku w sprawie komunalnych osadów ściekowych [18]. Badania wykonała Okręgowa Stacja Chemiczno-Rolnicza w Białymstoku (tabela 1, tabela 2).

Wiosną 2011 roku na przygotowane poletka wysiano dwie mieszanki traw gazonowych Eko (M1) o następującym składzie:

- 30% of *Lolium perenne* cv. Niga,
- 15% of *Poa pratensis* cv. Amason,
- 22,6% of *Festuca rubra* cv. Adio
- 32,4% of *Festuca rubra* cv. Nimba

oraz mieszankę Roadside (M2) zawierającą:

- 32% of *Lolium perenne* cv. Barmedia,
- 5% of *Poa pratensis* cv. Baron,
- 52% of *Festuca rubra rubra* cv. Barustic,
- 5% of *Festuca rubra commutata* cv. Bardiva (BE)
- 6% of *Festuca rubra commutata* cv. Bardiva (NL).

Każdy eksperyment założono w trzech powtórzeniach uzyskując 54 obiekty badawcze.

Tabela 2. Zawartość metali ciężkich w glebach przy ul. Popiełuszki, Piastowskiej i Hetmańskiej przed założeniem eksperymentu jesienią 2010 r. (badania wykonane przez Okręgową Stację Chemiczno-Rolniczą w Białymstoku)

Lokalizacja	Zawartość metali ciężkich w mg/kg s.m. gleby						
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg	Cr
ul. Ks. Jerzego Popiełuszki	1,65	17,9	5,89	26,5	82,4	0,14	13,1
ul. Hetmanska	<0,5	9,46	4,48	12,4	40,9	0,06	10,9
ul. Piastowska	<0,5	16,8	10,8	23,9	195	0,02	13,6
Dopuszczalna zawartość metali ciężkich w glebie lekkiej, na której mają być stosowane osady w celu rekultywacji gleb nierolnych [18]	3	50	30	50	150	1	100

2.2. Oznaczenie parametrów fizyczno-chemicznych w próbkach gleb

Z każdego obiektu eksperymentalnego pobrano 3 próbki gleby. Następnie próbki powietrznie suche zmieszano, roztarto w moździerzu i przesiano przez sito o średnicy oczek 0,25 mm. Do badań wzięto próbkę średnią z każdego obiektu. Zawartość frakcji spławialnej oznaczono metodą aerometryczną Casagrandy w modyfikacji Prószyńskiego. pH w glebie oznaczono potencjometrycznie w roztworze 1M KCl w stosunku gleby do roztworu 1:2,5 (m/V). Zawartość węgla organicznego w glebie oznaczono metodą Tiurina.

2.3. Oznaczenie form ogólnych miedzi i cynku w glebie i roślinach oraz frakcji tych pierwiastków w glebie

Ogólną zawartość miedzi i cynku w próbkach roślin i gleb oznaczono metodą ASA (absorpcyjnej spektrometrii atomowej) na aparacie Varian AA100. Próbki roślin roztworzono uprzednio w stężonym kwasie azotowym z dodatkiem nadtlenu wodoru, natomiast próbki gleby w wodzie królewskiej (HCl i HNO₃ w stosunku 3:1). Mineralizacja była prowadzona w piecu mikrofalowym Milestone Start D.

W celu oznaczenia frakcji badanych metali w glebie, zastosowano metodę zmodyfikowaną BCR (*Commission of European Communities Bureau of Reference*), która obejmuje oznaczenie 3 frakcji:

- Frakcja I: rozpuszczalna w kwasach i ekstrahowalna (węglanowa), przy użyciu 0,11 mol/dm³ kwasu octowego CH₃COOH w stosunku 1:40 (m/V);

- Frakcja II: redukowalna, połączenie metali z tlenkami żelaza i manganu; oznaczona przy użyciu 0,5 mol/dm³ chlorowodoru hydroksyloaminy $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ w stosunku 1:40 (m/V), pH 2;
- Frakcja III: frakcja utlenialna, związana z materią organiczną, oznaczona przy dodaniu 8,8 mol/dm³ nadtlenu wodoru H_2O_2 w stosunku 1:10 (m/V), a następnie po odparowaniu dodano 1 mol/dm³ octanu amonu $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ w stosunku 1:50 (m/V), pH 2 [19].

Frakcję czwartą (tzw. rezydualną, pozostałościową) wyliczono z różnicy zawartości ogólnej danego pierwiastka i zawartości pierwiastka w poszczególnych frakcjach. Oznaczenia frakcji miedzi i cynku dokonano na aparacie Varian AA100 metodą ASA z atomizacją w piecu grafitowym.

2.4. Analiza statystyczna

W celu określenia zależności pomiędzy zawartością ogólnych form zawartości miedzi i cynku w glebie oraz ich frakcji oraz zawartością tych metali w roślinach zastosowano analizę korelacji Pearsona ($n > 50$), stosując pakiet *Statistica* 10.0. Za korelacje istotne statystycznie przyjęto korelacje na poziomie istotności $p < 0,05$.

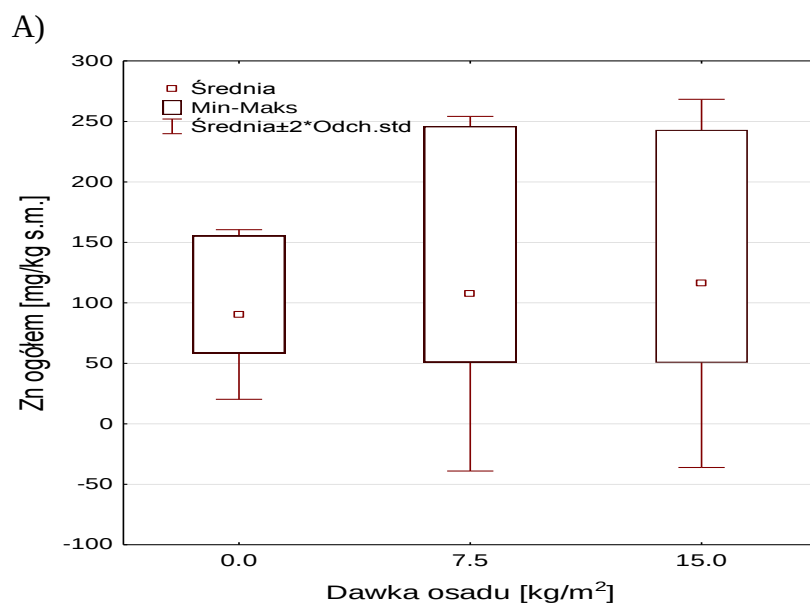
3. Wyniki badań i dyskusja

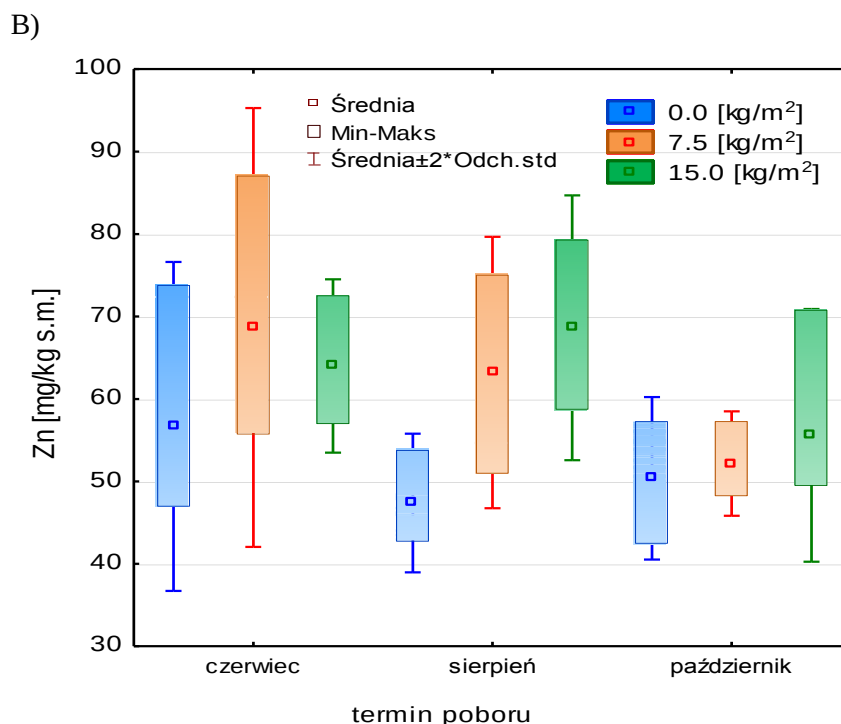
Badane gleby miejskie charakteryzowały się pH w zakresie od 6,9 dla obiektów z podwójną dawką osadów do 7,5 dla gleb z obiektów kontrolnych (tabela 3). Odczyn obojętny i zasadowy jest typowy dla gleb miejskich. Gleby te są najczęściej tworzone z domieszek gruzowo-wapiennych, ich wysoki odczyn może być także spowodowany opadem pyłów alkalicznych [20]. Zawartość węgla organicznego w badanych glebach wynosiła od 1,2 do 2,5% dla obiektów kontrolnych, 1,3-2,4% dla gleb z pojedynczą dawką osadu oraz od 1,4 do 2,3% dla gleb z podwójną dawką osadu ściekowego. Zawartość frakcji spławialnej wynosiła od 11 do 15% dla obiektów kontrolnych, 6-17% dla obiektów z pojedynczą dawką osadu i 9-14 dla obiektów z dawką podwójną.

Tabela 3. Wybrane właściwości gleb przy ul. Hetmańskiej, Piastowskiej i Popieluszki w zależności od dawki komunalnego osadu ściekowego

Dawka osadu ściekowego [kg/m ²]		pH	Corg [%]	frakcje ilaste [%]
0.0	min-max	7,2-7,5	1,2-2,5	11-15
	średnia	-	1,6	12,5
7.5	min-max	7,1-7,4	1,3-2,4	6-17
	średnia	-	1,8	12
15.0	min-max	6,9-7,4	1,4-2,3	9-14
	średnia	-	1,8	11

Badania własne wykazały, że średnia zawartość cynku ogólnego w glebie wynosiła od 50,5 mg/kg s.m. dla obiektów z podwójną dawką osadu ściekowego do 246,0 mg/kg s.m. dla obiektów z pojedynczą dawką osadu ściekowego (rys. 2A). Niesiobędzka i Krajewska [21] badały zawartość cynku w glebach na terenie Warszawy wzdłuż ciągów komunikacyjnych, gdzie zawartość cynku w glebie wynosiła od 91,33 do 358,60 mg/kg. Uzyskane w badaniach własnych wyniki zawartości cynku nie przekraczają zawartości wartości dopuszczalnych ujętych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dn. 9 września 2002 w sprawie standardów jakości gleb oraz standardów jakości ziem, dotyczących Grupy C czyli terenów przemysłowych i terenów komunikacyjnych [22].

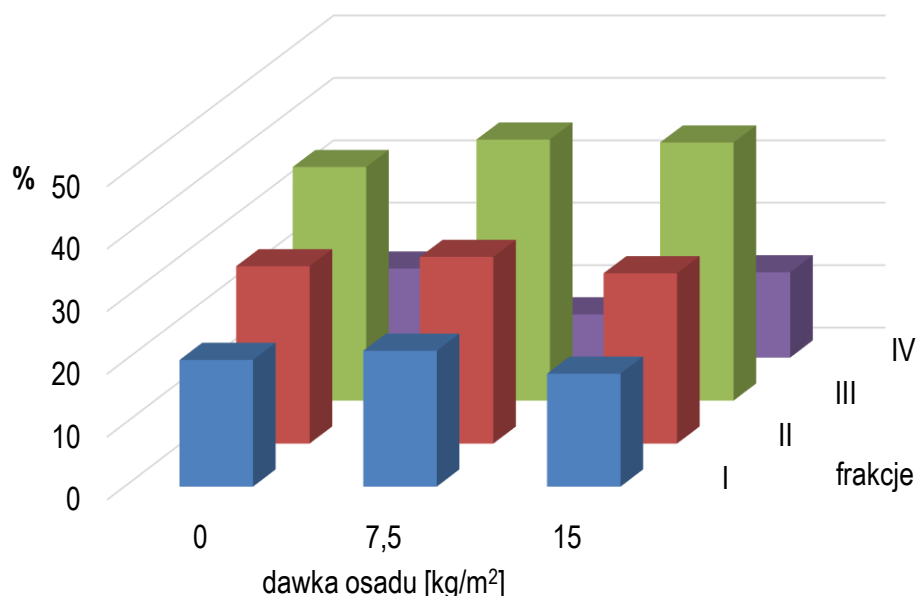




Rysunek 6. A) Zawartość cynku ogółem w glebie w zależności od zastosowanej dawki osadu ściekowego; B) zawartość cynku w roślinach w zależności od zastosowanej dawki osadu ściekowego oraz terminu poboru próbek

Analiza sekwencyjna wykazała, że najwięcej cynku w glebie, na której zastosowany był osad ściekowy, związane było z materią organiczną czyli z frakcją trzecią (41,7% dla obiektów z dawką pojedynczą oraz 41,3% dla obiektów z dawką podwójną). Dla obiektów kontrolnych udział frakcji III w cynku ogółem wynosił 37,3%. Udział frakcji drugiej dla poszczególnych kombinacji nawozowych był podobny i wynosił: 28,3% dla obiektów kontrolnych, 29,8% dla obiektów z pojedynczą dawką osadu i 27,2% dla obiektów z dawką podwójną. Frakcja wymienna stanowiła 20,1% dla obiektów kontrolnych, 21,6% i 17,9% dla obiektów odpowiednio z dawką 7,5 kg/m² i 15 kg/m² (rys. 3). Najmniejszy udział w cynku ogółem stanowiła frakcja rezydualna (14,3% dla obiektów kontrolnych, 6,9% i 13,6% dla obiektów odpowiednio z dawką pojedynczą i podwójną). Podobne wyniki uzyskali dla gleb lekkich Wiater i Łukowski [23], którzy badali gleby uprawne na terenie województwa podlaskiego. Badania Autorów wykazały, że duża część cynku była związana z frakcją II (tlenkami i wodorotlenkami żelaza i manganu), z kolei niewielki odsetek stanowił cynk w frakcji rezydualnej. Autorzy donoszą także, że wraz ze wzrostem zawartości węgla organicznego wzrastał udział cynku w frakcji związanej z materią organiczną. Autorzy uzyskali wyższy udział cynku w frakcji I (wymiennej).

Analiza korelacji wykazała dodatni statystycznie istotny (dla $p < 0,05$) związek między zawartością węgla organicznego w glebie a zawartością cynku w frakcji III (organicznej) ($r=0,5$), która potwierdza możliwość unieruchomienia tego pierwiastka przez materię organiczną.



Rysunek 7. Udział procentowy frakcji cynku w glebie względem cynku ogółem w zależności od dawki osadu ściekowego

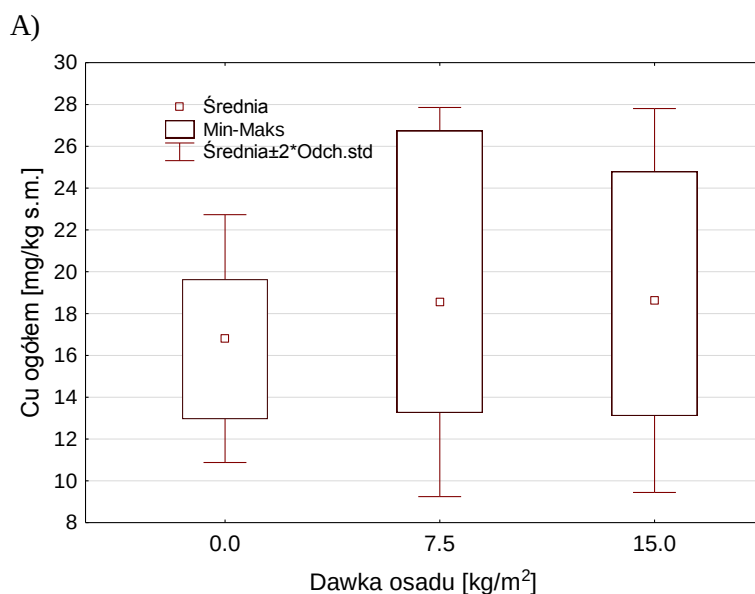
Naturalna zawartość cynku w roślinach może wahać się od 15 do 150 mg/kg s.m. [21]. W badaniach własnych średnia zawartość cynku w mieszankach traw gazonowych wynosiła od 42,5 do 87,0 mg/kg s.m. odpowiednio dla próbek kontrolnych zebranych w październiku i próbek pobranych w czerwcu z obiektów pojedynczą dawką osadu (rys. 2B). Niesiobędzka i Krajewska [21] w swoich badaniach prowadzonych na terenie Warszawy wzdłuż ciągów komunikacyjnych, uzyskały wyższe stężenia cynku w roślinach wynoszące od 54,92–125,75 mg/kg s. m.

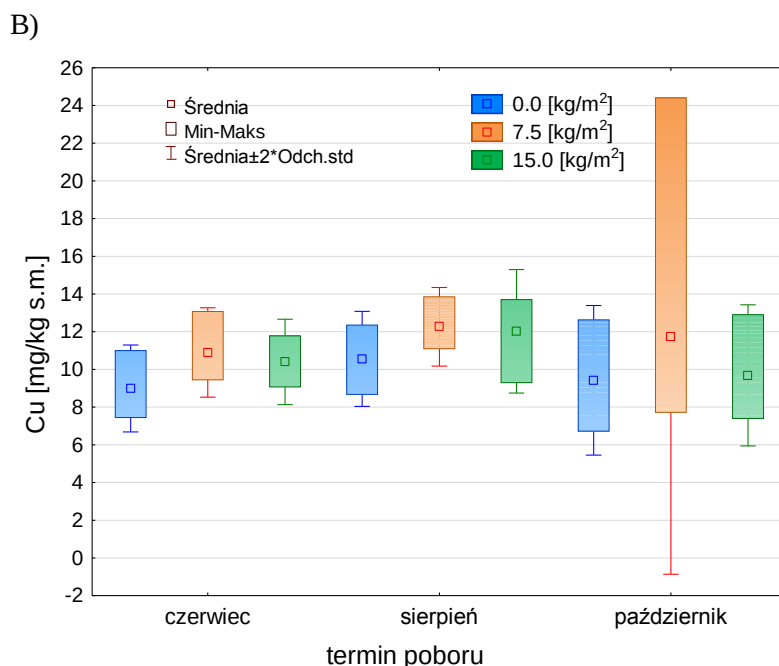
Na podstawie rys. 2B można stwierdzić, że aplikacja osadu ściekowego mogła spowodować większe pobieranie cynku przez trawy. Zawartość cynku w badanych mieszankach traw gazonowych mogła zależeć od zawartości tego pierwiastka w glebie, o czym świadczy statystycznie istotny (dla $p < 0,05$) współczynnik korelacji ($r=0,5$) (tabela 4).

Pobieranie metali ciężkich przez rośliny zależy między innymi od odczynu gleby, zawartości substancji organicznej czy też zawartości frakcji koloidalnej. Analiza korelacji wskazuje na ujemną statystycznie istotną zależność między zawartością cynku ogólnego w glebie i jego frakcji z pH mierzonym w 1M KCl (tabela 4). Wilk i Gworek [4] donoszą,

że rozpuszczalność związków cynku zmniejsza się wraz ze wzrostem pH gleby. Wyjątek mogą stanowić anionowe kompleksowe połączenia organiczno-mineralne, które mogą wykazywać wysoką mobilność również w środowisku alkalicznym.

Średnia zawartość miedzi ogólnej w badanych próbkach gleb wynosiła od 12,9 do 26,8 mg/kg s.m. dla próbek pobranych odpowiednio z obiektów kontrolnych oraz nawożonych dawką 7,5 kg/m² osadu (rys. 4A). Podobne zawartości miedzi w powierzchniowej warstwie gleb uzyskały w swoich badaniach Niesiobędzka i Krajewska [21], które wynosiły od 9,44 do 28,00 mg/kg. Uzyskane w badaniach własnych wyniki zawartości cynku nie przekraczają zawartości wartości dopuszczalnych, ujętych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dn. 9 września 2002 w sprawie standardów jakości gleb oraz standardów jakości ziem, dotyczących Grupy C czyli terenów przemysłowych i terenów komunikacyjnych [22].

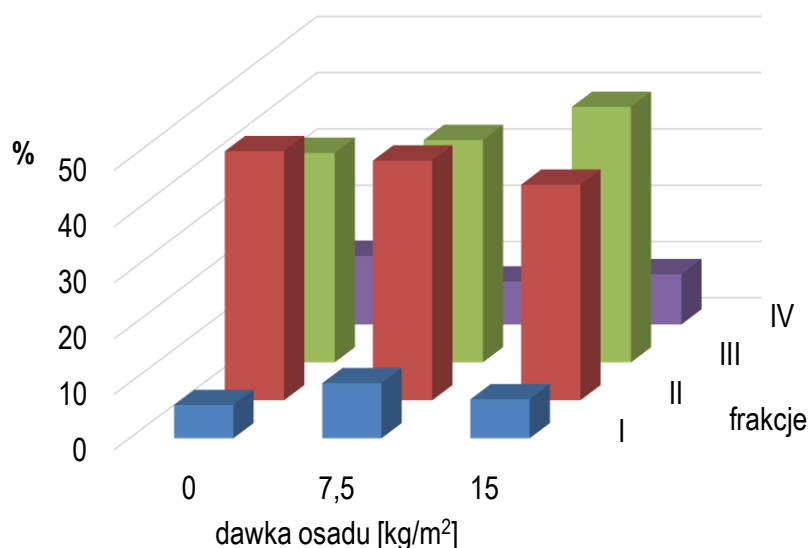




Rysunek 8. A) Zawartość miedzi ogółem w glebie w zależności od zastosowanej dawki osadu ściekowego; B) zawartość miedzi w roślinach w zależności od zastosowanej dawki osadu ściekowego oraz terminu poboru próbek

Najwięcej miedzi w glebie związane było z frakcją drugą, czyli z tlenkami żelaza i manganu (44,5% dla obiektów kontrolnych, 42,8% i 38,5% odpowiednio dla obiektów z dawką pojedynczą i podwójną). Dla obiektów nawożonych osadem ściekowym większa część miedzi w glebie związana była z frakcją organiczną (trzecią), gdzie udział tej frakcji w zawartości miedzi ogółem wynosił dla dawki pojedynczej 39,6% i dla dawki podwójnej 45,5%. Udział tej frakcji w przypadku obiektów kontrolnych wynosił 37,3%. Najmniej miedzi związane było z frakcją wymienną (6%, 9,9% i 7% odpowiednio dla obiektów kontrolnych, z pojedynczą dawką osadu oraz z podwójną dawką) i rezydualną (12,2%, 7,7% i 9% odpowiednio dla obiektów kontrolnych, z pojedynczą dawką osadu oraz z podwójną dawką) (rys. 5). Yang i in [24] w swoich badaniach dotyczących przyswajalności miedzi przez rzepak stwierdzili, że wzrost miedzi w glebie może powodować większe wiązanie tego pierwiastka przede wszystkim przez frakcję II oraz III, co wynika z konkurencyjności wiązania Cu z tlenkami Fe i Mn w porównaniu z węglanami (frakcją I). Ponadto autorzy twierdzą, że na glebach niezanieczyszczonych, miedź może występować w dużej ilości w frakcji rezydualnej. Patorczyk-Pytlik i Gediga [25] w badaniach wazonowych po nawożeniu gleb kompostem z osadów ściekowych stwierdzili, że największy udział miała frakcja II, z kolei poddanie osadu ściekowego wermikompostowaniu spowodowało wzrost ilości Cu związanej z materią organiczną kosztem zmniejszenia ilości miedzi związanej z tlenkami Fe i Mn i z frakcją

rezydualną. Wilk i Gworek [4] donoszą, że miedź może być silnie wiązana przez minerały ilaste, może być wytrącana w postaci siarczanów, siarczków i węglanów tworząc mało mobilne formy. Miedź może być także wiązana przez tlenki i wodorotlenki żelaza i manganu, zatem niewiele miedzi występuje w glebie w formie wymiennej i rozpuszczalnej.



Rysunek 9. Udział procentowy frakcji miedzi w glebie względem zawartości miedzi ogółem w zależności od dawki osadu ściekowego i lokalizacji punktów eksperymentalnych

Średnia zawartość miedzi w mieszankach traw gazonowych wynosiła od 6,7 mg/kg s.m. (dla próbek pobranych w październiku z obiektów kontrolnych) do 24,4 mg/kg s.m. (dla próbek pobranych w październiku z obiektów z pojedynczą dawką osadów). Zawartość miedzi

w roślinach może być bardzo zróżnicowana w zależności od części rośliny i stadium rozwojowego, od odmiany i gatunku. Średnia jej zawartość (fizjologiczna) w częściach nadziemnych wynosi od 5 do 30 ppm [15]. Średnią toksyczną zawartość miedzi w tych roślinach szacuje się na 20-100 ppm, przy czym w roślinach pochodzących z gleb silnie skażonych, zawartość miedzi może wynosić kilka tysięcy ppm [26]. Yang i in. [24] donoszą, że miedź akumulowana jest głównie w korzeniach. Analiza korelacji wykazała istotną statystycznie (dla $p < 0,05$) współzależność zawartości miedzi w roślinach i zawartości miedzi ogólnej w glebie ($r = 0,6$) oraz miedzi związanej z frakcją pierwszą i drugą (odpowiednio $r = 0,7$ i $r = 0,5$) (tabela 4).

Szatanik-Kloc i in. [15] donoszą, że kwaśny odczyn sprzyja pobieraniu miedzi przez rośliny. Analiza korelacji wykazała, że wraz ze wzrostem pH gleby spada zawartość tego

pierwiastka w roślinach, o czym świadczy ujemny statystycznie istotny (dla $p < 0,05$) współczynnik korelacji ($r = -0,5$).

O pobieraniu metali przez rośliny może decydować obecność w glebie innych jonów, w tym metali ciężkich. Cynk i miedź mogą wykazywać antagonistyczne działanie [15]. Nadmiar cynku w podłożu może powodować niedobór miedzi i odwrotnie. Może o tym świadczyć uzyskany ujemny statystycznie istotny (dla $p < 0,05$) współczynnik korelacji $r = -0,6$.

Tabela 4. Współczynniki korelacji Pearsona w zależności od wybranych właściwości gleb i zawartości form ogólnych Cu i Zn w glebie i ich frakcji oraz zawartości Cu i Zn w roślinach (n=54)

Parametr	Zn og	Zn (I)	Zn (II)	Zn (III)	Zn (IV)	Cu og	Cu (I)	Cu (II)	Cu (III)	Cu (IV)	Zn w rośl	Cu w rośl
pH	-0,6*	-0,5*	-0,6*	-0,5*	-0,6*	-0,6*	-0,5	-0,3	-0,6*	-0,2	-0,4	-0,5*
frakcje spławialne	0,6*	0,7*	0,6*	0,4	0,1	0,4	0,5*	0,3	0,4	-0,3	0,2	0,5*
Corg	0,5*	0,4	0,4	0,5*	0,3	0,6*	0,7*	0,7*	-0,2	-0,1	0,3	0,3
Zn w roślinach	0,3	0,3	0,3	0,3	0,0	0,3	0,5	0,2	0,4	-0,3	1,0	-0,6*
Cu w roślinach	-0,6*	0,7*	0,7*	0,4	0,2	0,6*	0,7*	0,5*	0,2	0,0	-0,6*	1,0

* korelacje istotne statystycznie dla $p < 0,05$

Trasy komunikacyjne są źródłem emisji toksycznych gazów, pyłów, aerozoli, zawierających metale ciężkie [6]. Zwiększona zawartość miedzi i cynku w powierzchniowych poziomach gleb może być związana w dużym stopniu z antropogenicznym oddziaływaniem komunikacji miejskiej, w szczególności ze zużycia elementów układu hamulcowego i korozji chłodnic oraz ścierania powierzchni asfaltu [6, 27, 28].

4. Wnioski

1. Aplikacja osadu ściekowego do gleb pod trawniki miejskie wpłynęła na zawartość ogólnych form miedzi i cynku w glebie.
2. Badania wykazały, że cynk i miedź występowały głównie z frakcją związaną z tlenkami żelaza i manganu (II) oraz z frakcją organiczną (III).

3. Aplikacja do gleby osadu ściekowego wpłynęła na zwiększenie udziału miedzi w frakcji organicznej i zmniejszeniu udziału w frakcji związanej z tlenkami żelaza i manganu oraz frakcji rezydualnej.
4. Pobieranie przez rośliny cynku i miedzi było uzależnione w głównej mierze od odczynu gleby i zawartości węgla organicznego jak również od zawartości frakcji I i II tych pierwiastków.

Praca została sfinansowana ze środków pracy własnej nr MB/WBiŚ/14/2014.

Literatura

1. Borioug M., Gimbert F., Alaoui-Sehmer L., Benbrahim M., Aleya L., Alaoui-Sosse B.: *Sewage sludge application in a plantation: Effects on trace metal transfer in soil-plant-snail continuum*. Sci. Total. Environ., 2015, 502, 309-314.
2. Główny Urząd Statystyczny, *Ochrona środowiska 2014*.
3. 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.
4. Wilk M., Gworek B.: *Metale ciężkie w osadach ściekowych*. Ochr Śr Zasobów Nat, 2009, 39, 40-57.
5. Babel S., Del Mundo Dacer D.: *Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: A review*. Waste Manage, 2006, 26, 988-1004.
6. Dmochowski M., Prędecka A., Mazurek M., Pawlak A.: *Ocena zagrożeń związanych z emisją metali ciężkich w aspekcie bezpieczeństwa ekologicznego na przykładzie ogródków działkowych w aglomeracji miejskiej*. Polski Przegląd Medycyny i Psychologii Lotniczej, 2011, 3 (17), 257-266.
7. Błochowiak A., Grzebisz W., Potarzycki J.: *Ocena stanu geochemicznego gleb i gruntów Poznania*. [w]: Środowisko naturalne miasta Poznania – Urząd Miejski w Poznaniu, Wyd. Ochrony Środowiska, 107-122.
8. Wysocki C., Stawicka J.: *Trawy na terenach zurbanizowanych*. Łąkarstwo, 2005, 8, 227-236.
9. Czaja M., Kołton A., Baran A.: *Właściwości chemiczne gleb z terenów miejskich na początku okresu wegetacyjnego*. Logistyka, 2013, 3, 59-65.
10. Niesiołędzka K.: *Transfer of copper, lead and zinc in soil-grass ecosystem in aspect of soil properties, in Poland*. Bull Environ Contam Toxicol, 2012, 88, 627-633.

11. Karczewska A.: *Metale ciężkie w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi – formy i rozpuszczalność*. Zesz. Naukowe Akademii Rolniczej we Wrocławiu, 2002, 432, 159.
12. Rao C.R.M., Ashuquillo A., Lopez Sanchez J.F. :*Review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials*. Water Air Soil Pollut. 2008,189: 291–333.
13. Jeske A, Gworek B.: *Przegląd metod oznaczania biodostępności i mobilności metali ciężkich w glebach*. Ochr. Środ. i Zasob. Natur., 2011, 49, 209-218.
14. Baxter I.: *Ionomics studying the social network of mineral nutrients*. Current opinion in Plant Biology, 2009, 12, 381-386.
15. Szatanik-Kloc A., Sokołowska Z., Hajnos M., Alekseeva T., Alekseev A.: *Wpływ pH oraz jonów Cu^{2+} i Zn^{2+} na zawartość wapnia w życie (Secale cereale L.)*. Agrophys. 2010;15(1):177-185.
16. Miotto A., Ceretta C.A., Brunetto G., Nicoloso F.T., Girotto E., Farias J. G., Tiecher T. L., de Conti L., Trentin G.: *Copper uptake, accumulation and physiological changes in adult grapevines in response to excess copper in soil*. Plant Soil, 2014, 374, 593-610.
17. Yruela I.: *Copper in plants*. Braz. J. Plant Physiol., 2005, 17, 145-156.
18. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U. 2010 nr 137 poz. 924).
19. Łukowski A., Wiater J.: *The influence of mineral fertilization on heavy metal fraction contents in soil. Part II: Copper and nickel*. Polish J. of Environ. Stud., 2009, 18 (4), 645-650.
20. Czarnowska K.: *Akumulacja metali ciężkich w glebach, roślinach i niektórych zwierzętach na terenie Warszawy*. Roczniki Gleboznawcze 1980, 31, 1, 77–115.
21. Niesiobędzka K., Krajewska E.: *Metale ciężkie w układzie gleba-roślinność w środowisku mielkowiejskim*. Monografia, Ekotoksykologia w Ochronie Środowiska, PZLiTS, Oddział Dolnośląski, Wrocław, 2008, 265-270.
22. Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dn. 9 września 2002 w sprawie standardów jakości gleb oraz standardów jakości ziem [Dz.U. 2002 nr 165 poz. 1359].
23. Wiater J., Łukowski A.: *Content of total zinc and its fractions in selected soils in the province of Podlasie*. J Elem., 2014, 19 (3), 811-820.
24. Yang H. F., Wang Y., B., Huang Y. J.: *Chemical fraction and phytoavailability of copper to rape grown in the polluted paddy soil*. Int. J. Environ. Sci. Technol., 2014.
25. Patorczyk-Pytlik B., Gediga K.: *Część 2. Wykorzystanie metody BCR do oceny przemian form Cu w glebach nawożonych kompostami z osadu ściekowego*. Monografia,

- Ekotoksykologia w Ochronie Środowiska, PZLiTS, Oddział Dolnośląski, Wrocław, 2008, 297-302.
26. Kabata–Pendias A., Pendias H.: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Wyd. PWN, Warszawa, 1999.
27. Plesničar A., Zupančič N.: *Heavy Metal Contamination of Roadside Soils along Ljubljana – Obrežje highway*. RMZ – Materials and Geoenvironment. 2005, 52 (2), 403–418.
28. Piekutin J., Zanieczyszczenie wód produktami naftowymi. Rocz. Ochr. Środ. 2011, 13, .2, 1905-1916.

mgr inż. Jarosław Świdnyński¹

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Katedra Planowania i Inżynierii Przestrzennej

ul. R. Prawocheńskiego 15, 10-720 Olsztyn

e-mail: ¹jaroslaw.swidynski@uwm.edu.pl

Rekultywacja terenów zdegradowanych i zdewastowanych

Słowa klucze: *gleba, grunty zdegradowane, grunty zdewastowane, ochrona gruntów, rekultywacja gruntów*

Streszczenie: Rekultywacja gruntów jest jednym z elementów szeroko rozumianej rekultywacji środowiska. Środowisko zdegradowane, według Franciszka Maciaka postrzegane jest, jako takie, które nie nadaje się do życia człowieka pod względem zdrowotnym, estetycznym i ekonomicznym. Dąży się zatem do tego, aby zdegradowane środowisko przystosować na potrzeby człowieka. Działania, dzięki którym zniszczony obszar zostanie zdegradowany nosi miano rekultywacji.

Mimo obowiązku naprawienia szkody przez jej sprawcę tempo prac rekultywacyjnych jest wolniejsze niż tempo degradacji środowiska. Rekultywacja gruntów to proces nadający lub przywracający gruntom zdewastowanym i zdegradowanym wartości użytkowe lub przyrodnicze. Rekultywacja może zostać przeprowadzona na dwa sposoby techniczny i biologiczny. Kierunek, w jakim rekultywacja powinna przebiegać określa stosowna decyzja wydana przez Starostwo Powiatowe.

Rekultywacja jest pojęciem szerokim. Na proces rekultywacji składa się: ochrona powietrza, wody, flory i fauny oraz ochrona gleby. W niniejszym opracowaniu szczególna uwaga zostanie poświęcona zagadnieniom związanym z projektowaniem i kierunkami rekultywacji gruntów zdegradowanych i zdewastowanych na skutek działalności górnictwa podziemnego, odkrywkowego, lokalizacji składowiska odpadów oraz zanieczyszczonego chemicznie. Zostaną zaprezentowane również przykłady rekultywacji zwałowiska powstałego na skutek wydobywania węgla kamiennego w Zacler (Republika Czeska), żwirowni w Rzeszowie oraz składowiska odpadów w Balinie-Okadziejówka.

1. Wstęp

Gleba funkcjonuje, jako pierwotna kolebka życia na Ziemi. W każdym miejscu świata glebę traktuje się z szacunkiem, a w prastarych religiach często, jako bóstwo. Gleba dzięki swoim właściwościom odzysku materii organicznej i energii jest jednym z najważniejszych komponentów środowiska. Gleba to również złożony i dynamicznie zmieniający się system, który napędzany jest procesami naturalnymi i antropogenicznymi. Składowymi gleby są:

- faza stała, różnorodne ziarna mineralne i substancje organiczne
- faza gazowa
- faza ciekła, o zróżnicowanej objętości i składzie
- faza życia, niezliczone gatunki zwierząt, roślin i grzybów.

Gleba jest tętniącym życiem i dającym życie elementem przyrody. Przyszłość

ludzkości zależy od tego, jak dobrze zrozumiemy: złożoność, naturę i aktywność gleby, która jest fundamentem naszej egzystencji. Musimy się, także nauczyć, w jaki sposób rozważnie nią zarządzać, aby zapobiegać jej degradacji i dewastacji, oraz utrzymać jej aktywność bioniczną w równowadze [1].

1.1. Podstawy prawne ochrony i rekultywacji gruntów

Ludzkość musi zdać sobie sprawę, że gleba nie jest dobrem wiecznym i podlega różnego rodzaju przekształceniom wynikających z działań przyrody i człowieka, dlatego ważne jest, aby chronić glebę, w jak największym stopniu, jaki jest możliwy. W Polsce ochrona gleby, jest uregulowana wieloma aktami prawnymi. Do najważniejszych z nich należą:

- Konstytucja Rzeczypospolitej Polskiej
- ustawa Prawo ochrony środowiska
- ustawa o ochronie gruntów rolnych i leśnych.

W art. 5 Konstytucji Rzeczypospolitej Polskiej ogólnie sformułowano podejście organów państwa do spraw związanych z ochroną środowiska, w tym i ochrony gleby. Ustawa Prawo ochrony środowiska z dnia 27 kwietnia 2001r. (t.j. Dz.U. 2013 poz. 1232, z późn. zm.) zawiera zapisy odnośnie korzystania ze środowiska oraz korzystania z gleby i powierzchni ziemi. Ustawa zastrzega, że ze środowiska można korzystać w sposób zgodny z prawem i tylko w takim zakresie, na jaki prawo pozwala. Ustawa wprowadza również zasadę „zanieczyszczający płaci”, która stanowi podstawę polityki ochrony środowiska. Dział IV ww. ustawy reguluje kwestie ochrony powierzchni ziemi [2]. Stan zanieczyszczenia powierzchni ziemi ocenia się na podstawie przekroczenia dopuszczalnych zawartości substancji. Standardy jakości gleby i ziemi zostały określone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. Zgodnie z rozporządzeniem za zanieczyszczona uznaje się glebę lub ziemię, jeśli stężenie co najmniej jednej substancji przekracza wartość dopuszczalną. Jednak, jeżeli przekroczenie wartości dopuszczalnego stężenia danej substancji w badanej glebie lub ziemi wynika z naturalnej jej zawartości w otoczeniu, wtedy traktuje się glebę jako wolną od zanieczyszczeń. Katalog substancji i ich stężenia stanowią załącznik do ww. rozporządzenia.

Standardy jakości określono z uwzględnieniem funkcji aktualnej i planowej jaką dany grunt ma pełnić lub pełni. Rozporządzenie dzieli grunty na trzy grupy:

- grupa A

- obszary podlegające ochronie na podstawie ustawy Prawo wodne
- obszary podlegające ochronie na podstawie ustawy o ochronie przyrody
- grupa B
 - grunty zaliczane do użytków rolnych, oprócz gruntów pod stawami i rowami
 - grunty leśne oraz zadrzewione i zakrzewione
 - nieużytki
 - grunty zabudowane i zurbanizowane, oprócz terenów z grupy C
- grupa C
 - tereny przemysłowe
 - użytki kopalne
 - tereny komunikacyjne.

Badania i obserwacje stanu gleby i ziemi dokonuje się w ramach państwowego monitoringu środowiska, a okresowe badania jakości gleby i ziemi prowadzi starosta. Starosta również prowadzi odpowiedni rejestr powierzchni zanieczyszczonych, przeznaczonych do rekultywacji oraz zrekultywowanych [2].

Ustawa o ochronie gruntów rolnych i leśnych z dnia 3 lutego 1995r. (t.j. Dz.U. 2013 poz.1205, z późn.zm.) reguluje zasady ochrony, rekultywacji i poprawienia wartości użytkowej gruntów rolnych i leśnych. Ochrona gruntów rolnych i leśnych według art. 3 polega na:

- ograniczeniu zmiany przeznaczenia
- zapobieganiu procesom degradacji i dewastacji
- rekultywacji i zagospodarowaniu gruntów na cele rolne i leśne
- zachowanie naturalnej retencji wodnej i torfowisk
- poprawianie wartości użytkowej
- ograniczenie zmian wprowadzanych w ukształtowaniu terenu.

Polskie prawo chroni grunty najwyższych klas bonitacyjnych. Zgodę na przeznaczenie gruntów rolnych klasy I – III na inne cele niż rolne wymaga zgody ministra ds. rozwoju wsi, jeśli chodzi o grunty leśne, będące własnością Skarbu Państwa, to taką zgodę musi wyrazić minister ds. środowiska, a pozostały gruntów leśnych zgody marszałka województwa. Za wyłączenie obszarów z produkcji rolniczej lub leśnej pobierane są stosowne opłaty.

Według ustawy o ochronie gruntów rolnych i leśnych osoby, które spowodują utratę lub ograniczenie wartości użytkowych gruntów są zobowiązane do ich rekultywacji na własny

koszt, jeśli nie można ustalić osoby odpowiedzialnej lub zniszczenie powstało na skutek klęsk żywiołowych, wtedy rekultywacja jest przeprowadzana ze środków budżetu województwa lub budżetu państwa jeśli chodzi o gruntu leśne. Decyzję w sprawie rekultywacji i zagospodarowania wydają starosta. Decyzja ta określa:

- stopień ograniczenia lub utraty wartości użytkowej gruntów
- osobę obowiązującą do rekultywacji
- kierunek i termin wykonania rekultywacji
- warunki uznania rekultywacji za zakończoną.

Rekultywację i zagospodarowanie gruntów planuje się, projektuje i realizuje na każdym etapie działalności przemysłowej. Rekultywacja powinna przebiegać według projektu, który wydaje się być niezbędny, aby cały proces przebiegał prawidłowo, jednak polskie prawo nie określa jego zakresu. W szczególności taki projekt powinien zawierać:

- inwentaryzację terenu
- ustaloną przyczynę degradacji/dewastacji
- ustaloną siłę i zasięg degradacji/dewastacji
- opracowanie techniczno-ekonomiczne zakresu rekultywacji
- pełny kosztorys działań [2].

Rekultywację należy przeprowadzać w momencie kiedy grunt staje się zbędny częściowo, całkowicie lub na określony czas do prowadzenia działalności przemysłowej. Proces rekultywacji powinien zakończyć się w ciągu pięciu lat od dnia zaprzestania działalności na tym terenie. Za zakończenie rekultywacji uważa się chwilę, w której uzyskano decyzję o uznaniu rekultywacji za zakończoną.

1.2. Podstawowe definicje

W opracowaniu zastosowano wiele pojęć związanych z zagadnieniem rekultywacji terenów zdegradowanych i zdewastowanych. W niniejszej części zostały one wyjaśnione.

Degradacja gleb – spadek produktywności gleby w wyniku różnych procesów, tj.: erozja, zmniejszenie ilości materii organicznej, ługowanie składników odżywczych, zagęszczenia gleby, zaleganie wody, zasolenie [1].

Erozja – proces niszczenia powierzchni terenu przez: wodę, słońce, wiatr, siłę grawitacji i działalność organizmów żywych, również człowieka [1].

Gleba – biologicznie czynna powierzchniowa warstwa skorupy ziemskiej o miąższości do 2 m, powstała w procesie glebotwórczym ze skały macierzystej pod

wpływem różnych czynników glebotwórczych, ożywiana przez organizmy glebowe, składa się z części mineralnej i organicznej [1].

Grunty zdegradowane – grunty, których rolnicza lub leśna wartość użytkowa zmalała, w szczególności w wyniku pogorszenia się warunków przyrodniczych albo wskutek zmian środowiska oraz działalności przemysłowej, a także wadliwej działalności rolniczej (ustawa o ochronie gruntów rolnych i leśnych).

Grunty zdewastowane – grunty, które utraciły całkowicie wartość użytkową w wyniku pogorszenia się warunków przyrodniczych albo wskutek zmian środowiska oraz działalności przemysłowej, a także wadliwej działalności rolniczej (ustawa o ochronie gruntów rolnych i leśnych).

Rekultywacja gruntów – nadanie lub przywrócenie gruntom zdegradowanym albo zdewastowanym wartości użytkowych lub przyrodniczych przez:

- właściwe ukształtowanie rzeźby terenu
- poprawie właściwości fizycznych i chemicznych
- uregulowanie stosunków wodnych
- odtworzenie gleb
- umocnienie skarp
- odbudowie lub budowie niezbędnych dróg (ustawa o ochronie gruntów rolnych i leśnych).

Wyróżnia się dwa podstawowe typy rekultywacji: techniczna i biologiczną. Rekultywacja techniczna zwana inaczej podstawową jest rekultywacją prowadzoną mechanicznie za pomocą dostępnych narzędzi. Rekultywacja biologiczna ma na celu wytworzenie na powierzchni nieużytku warstwy gleby biologicznie czynnej, stosuje się wtedy:

- nawożenie
- dobór i uprawę roślin próchnicotwórczych tj. traw i roślin motylkowych
- uprawę mechaniczną [2], [3].

Rewitalizacja – obejmuje proces rekultywacji i zagospodarowania terenu, prowadzona poprzez: oczyszczenie, przebudowę i modernizację dotychczasowego pokrycia terenu w celu przywrócenia funkcji użytkowych [2].

2. Gleby zdewastowane i zdegradowane na obszarze Polski

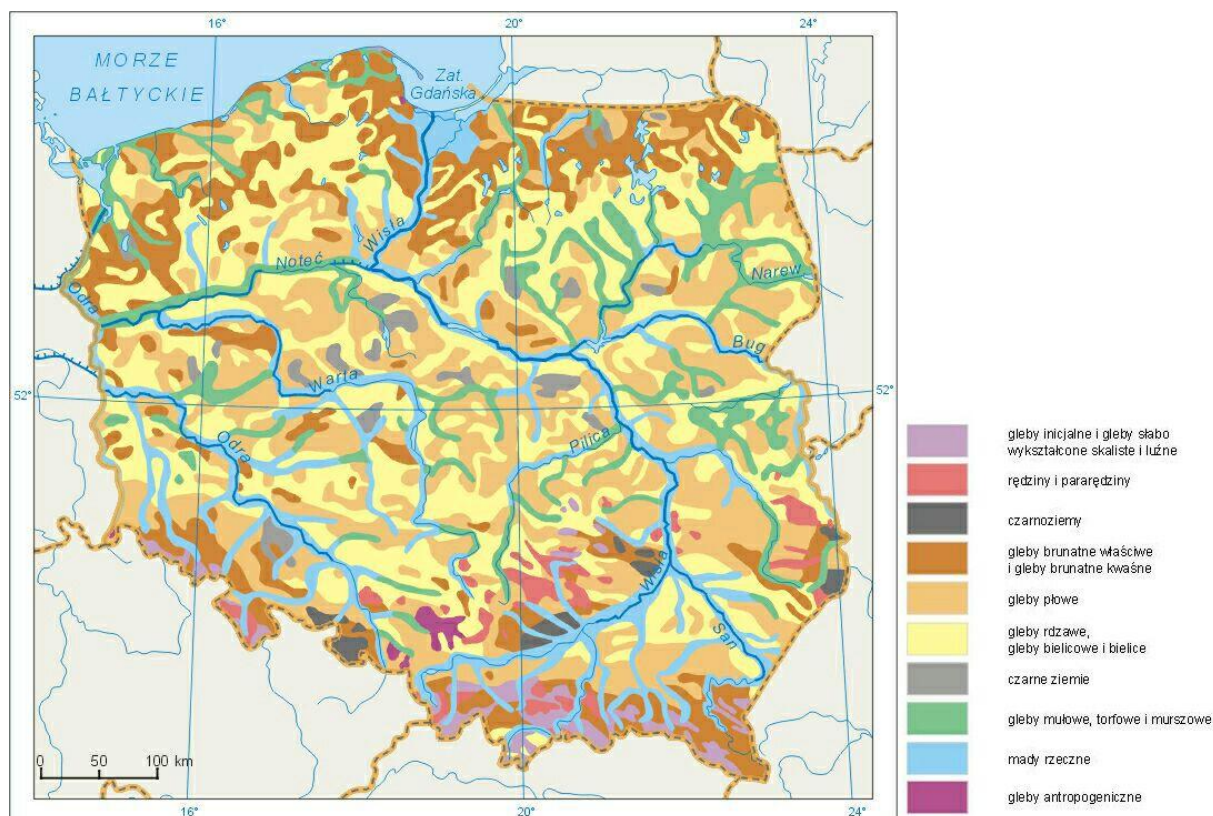
Rozwój gleby uzależniony jest od działających czynników gruntowych, klimatycznych i biologicznych. Formowanie się warstwy gleby następuje stopniowo. Na początku odsłonięte skały zaczynają się kruszyć. W powstałe szczeliny dostaje się woda

i organizmy żywe. Ich szczątki tworzą podłoże do rozwoju kolejnych bardziej złożonych organizmów. I tak przez stulecia aż powstaje warstwa gleby. Proces formowania gleby zasadniczo składa się z trzech etapów:

- wietrzenie skały macierzystej
- formowanie frakcji ilastej i akumulacja materii organicznej
- przemieszczanie się składników glebowych i wyodrębnienie się poziomów [1].

2.1. Rodzaje i rozmieszczenie gleb w Polsce

W Polsce występuje dziesięć rodzajów gleby. Ich rozmieszczenie prezentuje rysunek 1.



Rysunek 1. Rozkład poszczególnych rodzajów gleby na terenie Polski

Źródło: www.adam.krynicki.net/lo/mapy/pol_gleby.jpg [dostęp 30.01.2015r.]

Gleby w Polsce rozmieszczone są w większości sposób ciągły i strefowy. Tylko gleby związane z działalnością rzek i człowieka wychodzą poza poszczególne strefy. Najwięcej w Polsce jest gleb: brunatnych i płowych – 57%, bielcowych – 25%, mady stanowią 5%, natomiast zaliczane do najżyźniejszych czarnoziemy i czarne ziemie – 3% [4].

2.2. Dewastacja i degradacja gleby w Polsce

Powierzchnia Polski, która wymaga rekultywacji zmniejsza się. Obecnie tj. w roku 2013 wynosiła ona 61958 ha. Skalę zjawiska prezentuje tabela 1.

Tabela 1. Grunty wymagające rekultywacji i zrekultywowane w Polsce w latach 1975-2013

Rok	Grunty wymagające rekultywacji [ha]	Grunty zrekultywowane [ha]	% gruntów zrekultywowanych w stosunku do gruntów wymagających rekultywacji
1975	91660	4480	4,9
1980	109260	4424	4,0
1985	103724	4690	4,5
1990	93679	2665	2,8
1995	72245	2698	3,7
2000	71473	2235	3,1
2005	64978	1861	2,9
2010	61161	1222	2,0
2011	64011	1802	2,8
2012	64343	2720	4,2
2013	61958	1941	3,1

Źródło: Opracowanie własne na podstawie: Bank Danych Lokalnych GUS i [2]

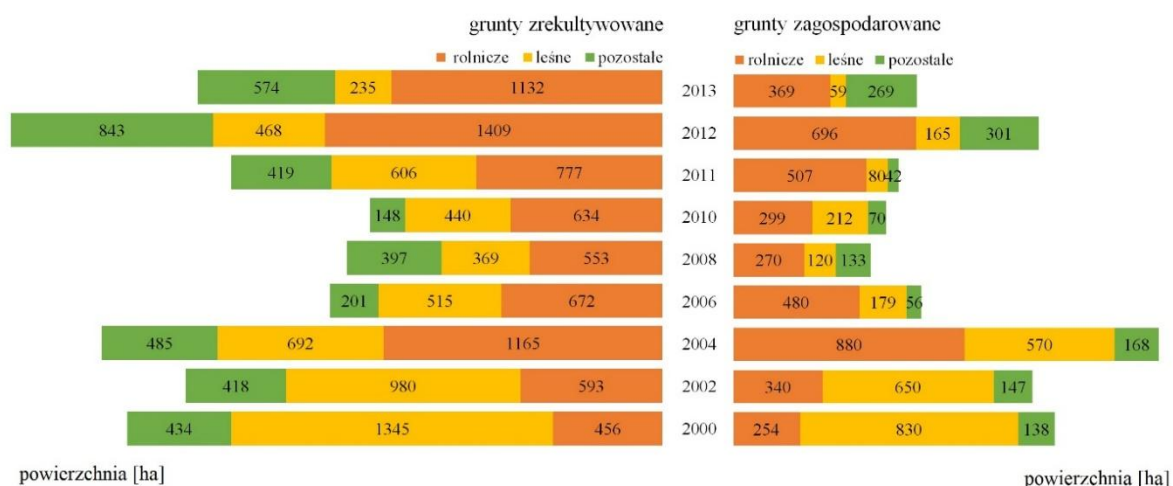
Z porównania danych zawartych w tabeli 1 wynika, że ilość gruntów zdewastowanych i zdegradowanych w 2013 roku była mniejsza o 13% w porównaniu z rokiem 2000, i o 34% w porównaniu z rokiem 1990. Jednak można zauważyć, iż odsetek gruntów poddanych zabiegom rekultywacyjnym nie wystarczający i oscyluje w pobliżu 3% w odniesieniu do gruntów wymagających rekultywacji. Niestety corocznie zmniejsza się ilość zagospodarowania zrekultywowanych gruntów, to zjawisko obrazuje tabela 2. Obecnie odsetek gruntów zagospodarowanych stanowi 35,9% wszystkich gruntów zrekultywowanych, gdzie w rekordowym roku 2004 wynosił on 69,1%.

Tabela 1. Grunty zrehabilitowane i zagospodarowane w Polsce w latach 2000-2013

Rok	grunty zrehabilitowane [ha]			grunty zagospodarowane [ha]			% gruntów zagospodarowanych w stosunku do gruntów zrehabilitowanych
	ogółem	na cele rolnicze	na cele leśne	ogółem	na cele rolnicze	na cele leśne	
2000	2235	456	1345	1222	254	830	54,7
2002	1991	593	980	1137	340	650	57,1
2004	2342	1165	692	1618	880	570	69,1
2006	1388	672	515	715	480	179	51,5
2008	1319	553	369	523	270	120	39,7
2010	1222	634	440	581	299	212	47,5
2011	1802	777	606	629	507	80	34,9
2012	2720	1409	468	1162	696	165	42,7
2013	1941	1132	235	697	369	59	35,9

Źródło: Opracowanie własne na podstawie: Bank Danych Lokalnych GUS i [2]

Rehabilitację i zagospodarowanie gruntów w Polsce przeprowadza się zazwyczaj w kierunku rolniczym lub leśnym. Dane ilustrujące to zjawisko przedstawiono na rysunku 2. W 2013 roku na cele rolne i leśne rehabilitowano ponad 70% wszystkich gruntów jakie podlegały procesom rehabilitacji, a w roku 2010 było to aż 88%.

**Rysunek 2. Grunty zrehabilitowane i zagospodarowane w Polsce w latach 2000-2013 z podziałem na cele**

Źródło: Opracowanie własne na podstawie: Bank Danych Lokalnych GUS i [2]

Również zagospodarowanie gruntów po rehabilitacji w większości przebiega w kierunku rolniczym i leśnym. Największy odsetek gruntów zagospodarowanych na ten cel

było w 2011 roku – 93%, natomiast w 2013 roku na cele rolne i leśne przeznaczono 61% gruntów zagospodarowanych w tym roku.

Głównym czynnikiem powodującym dewastację i degradację gruntów jest antropopresja urbanistyczna i industrialna. W większości przypadków negatywne działanie człowieka na glebę zauważalne jest na obszarach miejskich, przemysłowych, komunikacyjnych oraz rolniczych. Niewłaściwe oddziaływanie człowieka na glebę powoduje zmiany w jej strukturze. Zmiany te dotyczą:

- odczynu
- właściwości biochemicznych
- składu i właściwości materii organicznej
- składu chemicznego (ilościowego i jakościowego)
- toksyczności

Do tych zmian należy również uwzględnić mechaniczne niszczenie pokrywy glebowej, która jest skutkiem: urbanizacji, górnictwa i niewłaściwej gospodarki rolnej [2].

2.3. Tereny zdegradowane i zdewastowane w Polsce

Degradacja i dewastacja powierzchni gruntów powstaje na skutek niekorzystnego działania różnych czynników. Postępująca degradacja, która nie zostanie w porę zatrzymana a jej skutki nie będą eliminowane, może doprowadzić do całkowitej dewastacji gleby [2]. Wśród form jakie może przybrać degradacja i dewastacja można wyróżnić:

- wyjałowienie gleby ze składników pokarmowych i naruszenie równowagi jonowej
- zakwaszenie
- ubytek próchnicy i pogorszenie jej jakości
- zniekształcenie stosunków wodnych
- procesy erozyjne
- mechaniczna destrukcja struktury gleby
- techniczno-przestrzenne rozdrobnienie powierzchni biologicznie czynnej
- zanieczyszczenia mechaniczne
- zanieczyszczenia chemiczne
- zanieczyszczenia biologiczne [3].

Do głównych czynników dewastujących i degradujących powierzchnię ziemi można zaliczyć: erozję wodną i wietrzną, związki chemiczne oraz działalność górniczą podziemną jak i odkrywkową.

Erozja należy do najważniejszych fizycznych form degradacji gleby. Nasilenie erozji narasta wraz z likwidacją naturalnej pokrywy ziemi. Nasilenie procesów erozyjnych zależy od wielu czynników, do najważniejszych z nich należą:

- skład mechaniczny i typ gleby. Najbardziej podatne są gleby lekkie piaszczyste, najmniej zaś gleby gliniaste
- rzeźba terenu. Ważna jest ekspozycja, długość, kształt i kąt nachylenia stoku
- klimat. Istotna jest tu ilość i gwałtowność opadów, a także siła i kierunek wiatru
- występowanie roślinności. Obszary porośnięte drzewami, krzewami i zadarnione są odporniejsze na działanie erozji ze względu na system korzeniowy i części nadziemne
- użytkowanie gruntów. Ogromne znaczenie ma tu kierunek uprawy w stosunku do kierunku spadku terenu [2].

Erozja wodna zagraża 28,5% gruntów rolnych i leśnych. Najwięcej zagrożonych gruntów znajduje się na terenie: województwa małopolskiego – 56,6%, województwa świętokrzyskiego – 41,7%, województwa pomorskiego – 41% i śląskiego – 40,7%. Najmniej na erozję wodną są grunty znajdujące się w województwach: opolskim, mazowieckim i wielkopolskim odpowiednio: 12,3%, 15% i 16,8%. Erozja wąwozowa zagraża ok 17,5% powierzchni gruntów rolnych i leśnych. Największe jej natężenie zauważyć można na terenie województw: małopolskiego – 52,6%, warmińsko-mazurskiego – 35,9%, pomorskiego – 27,1% i podkarpackiego – 24,6%. Erozja wietrzna dotyczy głównie gleb lekkich, piaszczystych i przesuszonych, jej działaniem zagrożonych jest 27,6% ogólnej liczby gruntów rolnych. Największy udział zagrożonych terenów znajduje się w województwach: łódzkim – 45,7%, podlaskim – 42,6%, lubelskim – 35,5%, śląskim – 34,8% i świętokrzyskiego – 37,1%. Aby zmniejszyć negatywne skutki erozji stosuje się różnego rodzaju zabiegi takie jak: zalesienia, zadarnienia, tarasowanie pól, wykonywanie orki w poprzek stoków [2].

Chemiczne zanieczyszczenie gleby jest poważnym problem nie tylko dla rolnictwa, ale również dla ochrony środowiska. Do najpowszechniejszych objawów degradacji chemicznej gleb należy zaliczyć:

- akumulację w wierzchnich warstwach substancji toksycznych
- nadmierne stężenie soli w roztworze glebowym
- niedobór lub nadmiar składników pokarmowych roślin
- naruszenie między tymi składnikami równowagi jonowej [5].

Duży wpływ na pogorszenie właściwości fizyko-chemicznych gleby wywiera ich zakwaszenie, które powoduje spadek ich produktywności i obniżenia plonów. Zakwaszenie gleby powstaje w skutek opadu na glebę tlenków siarki i azotu, które są emitowane przez przemysł, oraz przez wymywanie wapnia i magnezu z gleby. Z danych Instytutu Upraw, Nawożenia i Gleboznawstwa wynika, że powierzchnia gleb bardzo kwaśnych, czyli takich których $\text{pH} < 4,5$ w Polsce wynosi 25%. Gleb kwaśnych o $\text{pH} 4,5\text{-}5,5$ jest ok 35% [2].

Na terenach miejskich na jakość gleby wpływa także stosowanie soli szczególnie w okresie zimowym. Duże zasolenie powoduje zachwianie równowagi między makro- i mikroelementami, a także może powodować wyginiecie niektórych gatunków roślin.

Na jakość i stan gleby wpływa również niewłaściwe nawożenie mineralne, stosowane środki ochrony roślin, oraz stosowania nawozów naturalnych. Nadmierne ich stosowanie może być przyczyną degradacji i dewastacji gleby, a w skrajnych wypadkach nawet jej zatrucia.

Wykorzystanie różnego rodzaju surowców mineralnych wpływa na rodzaj degradacji terenu. Ze względu na przeznaczenie zasoby surowców mineralnych w Polsce możemy podzielić na:

- surowce energetyczne: węgiel kamienny, węgiel brunatny, torf, ropa naftowa, gaz ziemny
- surowce hutnicze – rudy metali:
 - żelaznych: żelaza, manganu, chromu
 - uszlachetniających stal: niklu, kobaltu, molibdenu, wolframu, wanadu, tytanu
 - nieżelaznych: cyny, ołowiu, miedzi, cynku
 - lekkich: glinu, magnezu
 - specjalnych i rzadkich: antymonu, arsenu, rtęci, bizmutu, kadmu, galu i innych
 - szlachetnych: złota, srebra, platyny i innych
 - promieniotwórczych: uranu, radu, toru

- surowców niemetalicznych: sól kamienna, sól potasowa, azotany, fosforany, fluoryty, związki strontu, surowce siarkonośne, kamienie szlachetne
- surowce budowlane: skały magmowe, surowce węglanowe, surowce ilaste, surowce krzemionkowe, skały okruchowe [5].

Eksploatacja złóż odbywa się różnymi technologiami i to właśnie ich rodzaj w dużej mierze wpływa na jakość zwałowego lub przerabianego materiału zwałowego. Nieużytki powstające w ten sposób wpływają na jakość życia mieszkańców. Zdegradowane tereny zwałowisk są swoistego rodzaju przeszkodą przestrzenną w rozwoju urbanizacji i zagospodarowania terenu. Hałdy mogą również zawierać szkodliwe substancje, które zatrują tereny przyległe. Górnictwo ma również związek z obniżeniem się poziomu wód gruntowych co może sprzyjać jałowieniu i pustynnieniu. Szacuje się że w Polsce ok 60% wszystkich nieużytków powstało wskutek działalności wydobywczej [2] i [5]. Przedsiębiorca, który uzyska koncesję na działalność, obowiązany jest utworzyć fundusz likwidacji zakładu górniczego. Przedsiębiorca wpłaca na fundusz odpowiednią kwotę, począwszy od dnia rozpoczęcia eksploatacji aż do dnia rozpoczęcia likwidacji zakładu górniczego. Wysokość opłat jest zależna od rodzaju wydobywania. Jeżeli kopalina wydobywana jest systemem podziemnym lub otwartym, bezzbiornikowo magazynuje, substancje lub składające odpady w górotworze, w tym w podziemnych wyrobiskach górniczych. Przeznacza na fundusz likwidacyjny równowartość od 3% do 10% odpisów amortyzacyjnych od środków trwałych zakładu górniczego, ustalonych stosownie do przepisów o podatku dochodowym. Jeżeli zakład górniczy wydobywa kopalinę systemem odkrywkowym przeznacza na fundusz równowartość 10% należnej opłaty eksploatacyjnej [6].

3. Kierunki rekultywacji gruntów

Kierunek rekultywacji terenu zdewastowanego i zdegradowanego określa jak będzie przebiegał proces rekultywacji. Zagospodarowanie terenu po rekultywacji może być całkiem odmienne niż było przed wystąpieniem degradacji. Istnieją różne klasyfikacje kierunków rekultywacji.

Ryszard Cymerman podzielił kierunki rekultywacji na:

- rolniczy
- leśny
- rybacki
- infrastrukturalny: budownictwo mieszkaniowe, przemysłowe, transportowe

- rekreacyjny: zbiornik wodny, tereny spacerowe, sportowe
- melioracyjny: hydromelioracyjny (np. mała retencja), fitomelioracyjny (zardzewienia śródpolne) [7].

Jerzy Milewski i Urszula Kaźmierczak zaproponowali podział kierunków na ogólne i szczegółowe:

- rolny
 - uprawa
 - hodowla
- leśny
 - gospodarczy
 - ochronny
 - rekreacyjny
- przyrodniczy
 - rezerwat przyrody
 - park krajobrazowy
 - obszar chronionego krajobrazu
 - ochrona gatunkowa
 - pomnik przyrody
 - stanowisko dokumentacyjne
 - użytek ekologiczny
 - tereny zielone
- wodny
 - budowle
 - rekreacja
- gospodarczy
 - mieszkalnictwo
 - przemysł
 - usługi [2].

Polska norma PN-G-7800:2002 „Górnictwo odkrywkowe. Rekultywacja. Ogólne wytyczne projektowania” pokrywa się z przedstawionymi powyżej klasyfikacjami. Jednak norma wprowadza kierunek specjalny, przez który można rozumieć każde inne zagospodarowanie gruntu niż: rolne, leśne, komunalne czy wodne.

Niemiecka firma Montan RAG Immobilien GmbH przeprowadzała rekultywację terenów pogórnich m.in. zwałowiska Hoheward w Herten i zwałowiska Rungenberg w Galsenkirchen. Rekultywacja przebiegała w odmiennym kierunku – kulturowym. Firma na swoje potrzeby opracowała własną klasyfikację, na którą składają się:

- nieużytki przemysłowe
- otwarta przestrzeń
- rolniczy
- leśny
- budownictwo mieszkaniowe
- biznes
- przemysł ciężki
- rekreacja
- specjalne użytkowanie górnicze
- pozostałe: wodne, melioracyjne, przyrodnicze, komunikacyjne [2].

Na Wyspach Brytyjskich najbardziej popularnym sposobem rekultywacji jest kierunek wielofunkcyjny. Polega on na przekształceniu obszaru przemysłowego w wielu kierunkach jednocześnie, np.: mieszkalnictwo, praca, wypoczynek. Obecnie również w Polsce na dużych arealach stosuje się tego typu podejście w rekultywacji. Dane statystyczne przedstawione w tabeli 1 i na rysunku 2 wskazują że głównym kierunkiem rekultywacji gruntów w Polsce jest kierunek rolny i leśny. Coraz częściej wprowadzane są inne kierunki idące kierunki kulturowe, rekreacyjne i kulturowe [2].

Przygotowanie gruntu pod jakiegokolwiek kierunek rekultywacji zazwyczaj wygląda tak samo. Ważne jest stworzenie nowej rzeźby terenu, uregulowanie stosunków wodnych oraz wytworzenie lub nawiezienie warstwy gleby biologicznie czynnej. Ważne jest również wyposażenie nowego terenu w infrastrukturę techniczną, która zapewni dogodne warunki do rozwoju terenu rekultywowanego oraz wprowadzenie nowych nasadzeń i zabezpieczenia terenu przed niszczącym działaniem erozji.

O wybraniu kierunku rekultywacji według Cymermana decydują cztery główne czynniki:

- czynnik charakteryzujący dotychczasowy sposób wykorzystania terenu i funkcję, jaką pełnił
- czynnik przyrodniczy obszaru rekultywowanego i przyległego, takie jak:
 - położenie geograficzne i fizjograficzne

- warunki mikroklimatyczne
- charakter i jakość użytków występujących w otoczeniu
- warunki hydrologiczne
- warunki glebowe
- czynniki społeczno-gospodarcze odnoszące się do:
 - funkcji terenu
 - struktury agrarnej
 - stopnia uzbrojenia terenu
 - liczy ludności i zatrudnienia
- czynniki techniczno-ekonomiczne, określające:
 - koszty i korzyści wynikające z rekultywacji
 - techniczne możliwości wykonania rekultywacji [2] i[7].

4. Rekultywacja terenów zdegradowanych i zdewastowanych

Różne podejście do procesu rekultywacji terenów zdegradowanych i zdewastowanych zależy od toksyczności, rodzaju powierzchni oraz charakteru zmian, które były źródłem powstania obszarów wymagających rekultywacji.

4.1. Górnictwo podziemne

Podczas eksploatacji surowców mineralnych metodami podziemnymi wydobywa się na powierzchnię duże ilości odpadów, których składowanie powiększa pulę nieużytków. Do takich nieużytków należy zaliczyć wyrobiska i zwałowiska. W Polsce górnictwo podziemne kojarzy się z wydobywaniem węgla kamiennego, dlatego tu skupiono się na rekultywacji terenów zniszczonych przez górnictwo węgla kamiennego. Zwały kopalne składają się z dwóch grup odpadów:

- odpady górnicze, które stanowią mieszaninę skał powstałych przy robotach udostępniających złoże i wydobywczych
- odpady powstające podczas przeróbki

Szacunkowo przy wydobywaniu i przeróbce jednej tony węgla powstaje czterystu kilogramów różnego rodzaju odpadów. Na dole w kopalni podczas wydobywania zostaje ok 46% odpadów, pozostałe 56% powstaje już na powierzchni podczas procesów wzbogacania węgla. Część odpadów trafia z powrotem pod ziemię służąc wypełnieniu wyrobiska, część jest wykorzystywana w budownictwie ogólnym i transportowym oraz przeróbki przemysłowej.

Mimo to znaczna część odpadów jest składowana w postaci hałd. Zwały po górnicze mogą przyjmować płaski i wypukły. Roślinność naturalna zaczyna pojawiać się już po roku od momentu zakończenia sypania zwałów. Rekultywacja zwałów pokopalnianych jest trudna ze względu na:

- kształt zwałowiska
- właściwości chemiczne zwału
- wietrzenie i erozję
- mechanizacje prac
- przywóz urodzajnej warstwy ziemi
- zabezpieczeniem zrehabilitowanej części przed erozją.

Pełny okres rekultywacji zwałowiska w kierunku rolniczym może trwać nawet do sześciu lat, a w kierunku leśnym do dwóch. Najczęściej zwały węgla kamiennego są zadrzewiane lub zalesiane. Obecnie zwały tworzy się z dala od kopalni w naturalnych lub sztucznych zagłębieniach terenu, np. po wydobytych żwirze [2].

Przykładem rekultywacji zwałowiska powstałego na skutek wydobycia węgla kamiennego jest Hałda Centralna w kopalni Jana Švermy w miejscowości Zacler w Republice Czeskiej, która została pokazana na rysunku 3. Hałda powstała w roku 1930 i jej wysokości wynosi 64m [8].



Rysunek 3. Hałda Centralna

Źródło: [8]

Rekultywacja polegała w pierwszej kolejności na ukształtowaniu, aby uzyskać stabilność i zmniejszyć wpływ erozji. Następnie dokonano próby zasiewu przygotowanej hałdy. W 2005 roku na 18ha jednego ze zboczy dokonano zasiewu trawy, jednak zabieg się nie powiódł. Wykonano badania gruntu. Badania dowiodły że grunt jest ubogi w składniki

odżywcze konsekwencją czego był brak wzrostu wysianej trawy. Dlatego wyznaczono pole eksperymentalne, na którym zasiano mieszanę traw a pole dodatkowo podzielono na siedem części i w każdej z nich użyto innych nawozów. Po przeprowadzonej symulacji ustalono odpowiednie gatunki traw i mieszanę nawozów [8].



Rysunek 4. Halda Centralna po wykonanym hydroobsiewie

Źródło: [8]

Efektem było przyjęcie za metodę wysiewu traw – hydroobsiewu umożliwiającą jednoczesne rozsianie nasion i nawozów. Hydroobsiew przyniósł zamierzone efekty (rysunek 4). Przyszłość haldy ma być inna ponieważ planuje się na niej wybudowanie ośrodka sportowego z wyciągiem narciarskim[8].

4.2. Górnictwo odkrywkowe

Metoda odkrywkowa wykorzystywana jest w Polsce jak i na świecie głównie przy eksploatacji węgla brunatnego, siarki, torfu, różnego rodzaju kruszyw naturalnych, np. piasku, żwiru, marmuru. Górnictwo odkrywkowe wpływa na środowisko i jego komponenty. Szczegółowa charakterystyka tych przekształceń zawarta jest w tabeli 2.

Tabela 2. Oddziaływanie górnictwa odkrywkowego na środowisko

Element modyfikowany	Charakterystyka
krajobraz	zmiana rzeźby terenu; usunięcie drzew, krzewów; rozbiórki budowlane; odwodnienia; powstają wyrobiska i zwałowiska
budowa geologiczna	trwałe i nieodwracalne zmiany takie jak ubytek zasobów, zmiana warunków krążenia wód, zmiany geochemiczne i geofizyczne w wodach i

	glebie
zmiany hydrologiczne	przesuszenie terenu, obniżenie poziomu wód gruntowych, zmiana sieci hydrograficznej, granic wododziałów, zanieczyszczenia cieków, zmniejszenie lub zwiększenie retencji
przekształcenie gleb	likwidacja lub przysypywanie poziomu próchniczego, zaburzenie poziomów i warstw gleby, silne mechaniczne uciśnienie gruntu

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [2]

Górnictwo odkrywkowe po eksploatacji złoża zostawia po sobie odkrywkę i zwałowisko. Zdarza się że podczas rekultywacji takiego obszaru wykorzystuje się zwałowisko do częściowego zasypiania wyrobiska, jednak najczęściej takie wyrobisko zostaje zalane wodą tworząc sztuczny zbiornik wodny, np. o funkcjach retencyjnych. Powstałe zwałowiska wymagają dużych nakładów finansowych i pracy przy rekultywacji. Ma to związek z tym, że zwałowisko składa się z różnorodnego materiału, który nierzadko jest fitotoksyczny. Fitotoksyczność wymusza zabiegi rekultywacyjne ponieważ roślinność w takich warunkach nie będzie w stanie sama sobie poradzić, to może doprowadzić do biologicznej pustyni na tym terenie. Zaburzone stosunki wodne i odwadnianie wyrobiska, które jest konieczne przy wydobyciu surowców metodą odkrywkową, oraz duże głębokości do jakich sięgają kopalnie odkrywkowe powodują powstanie leja depresyjnego na terenach sąsiednich, ale także bardzo oddalonych od kopalni.

Rekultywację terenów zdegradowanych i zdewastowanych przez górnictwo odkrywkowe rozpoczyna się od szeregu szczegółowych badań i analiz. Dzięki temu ustalone zostaną czynności mające przekształcić grunt pogórnicy w glebę. Do takich czynności stającymi się zasadami rekultywacji zaliczamy:

- określenie właściwości fizyczno-chemicznych materiału stanowiącego zwałowisko
- określenie zasad kształtowania zwałów zewnętrznych i wewnętrznych (wysokość, stopień nachylenia, kształt)
- określenie metod odtworzenia gleby
- opracowanie koncepcji zagospodarowania terenu [5].

W zależności od jakości zwałów stosuje się rekultywację mechaniczną lub biologiczną. Zwałowiska niższe, choć zajmują większą powierzchnię są łatwiejsze w rekultywacji i w mniejszym stopniu zmieniają krajobraz. Jeśli rekultywacja dotyczy wysokiego zwałowiska wtedy należałoby przeprowadzić zabieg tarasowania zbocza, który zmniejszy erozję, a płaskie ukształtowanie ułatwi zabiegi rekultywacyjne. Zbocza i skarpy

należy zabezpieczyć przed erozją. Jeśli przeprowadzone badania wykażą obecność utworów toksycznych należy je w odpowiedni sposób zabezpieczyć aby się nie przemieszczały, oraz je izolować, np. poprzez pokrycie ich wartościowymi utworami glebotwórczymi [2]. Naturalne wytworzenie gleby następuje w wyniku wysiania roślin jednorocznych szybko rosnących oraz poprzez wysiewania nawozów mineralnych.

Za przykład rekultywacji obszarów, na których wydobywano surowce mineralne może posłużyć Żwirownia Rzeszów. Po zakończeniu eksploatacji wyrobiska o powierzchni 3,5ha zdecydowano przekształcić i zrehabilitować teren byłej żwirowni na kąpielisko miejskie (rysunek 5). Rozpoczęto prace od uszczelnienia dna oraz od uformowania brzegów. W 2003 roku kąpielisko zaczęło oficjalnie funkcjonować[9].



Rysunek 5. Zrehabilitowana Żwirownia Rzeszów

Źródło: fotografia Irena Gałuszka, www.rzeszow.pl/miasto-rzeszow/galeria/4518,rzeszow-z-lotu-ptaka.html [dostęp 01.02.2015]

Przy kąpielisku Żwirownia Rzeszów stworzono plażę, na której działa wypożyczalnia sprzętu wodnego, a także punkty usługowo-gastronomiczne. Władze miasta obsadziły zbiornik drzewami, a przy plaży zostały posadzone palmy (rysunek 6). W przyszłości planowane jest uruchomienie aquaparku na wolnym powietrzu, urządzący ma zostać ogród, wybudowane zaplecze sanitarne z saunami i systemem boisk sportowych, a także mają zostać wytyczone crossowe trasy rowerowe [9].



Rysunek 6. Zagospodarowana plaża kąpieliska Żwirownia Rzeszów

Źródło: www.rzeszow4u.pl/aktualnosci/rzeszowska-zwirownia-oblegana.html [dostęp 01.02.2015]

Żwirownia znajduje się w pobliżu Rezerwatu Przyrody Lisia Góra dlatego ma zostać zbudowana wieża widokowa, która ułatwi obserwację przyrody. Wieża widokowa stworzy także kolejną atrakcję. Dzięki niej będzie można podziwiać panoramę Rzeszowa i okolicy. Rekultywacja i zagospodarowanie terenu dawnej Żwirowni Rzeszów stanowi doskonały przykład rekultywacji obszaru zdegradowanego przeznaczonego na cele rekreacyjne [9].

4.3. Składowiska odpadów komunalnych

Lokalizacja składowiska odpadów komunalnych wyznaczana jest w dokumentach planistycznych. Na składowisko trafiają odpady niesegregowane, są to często substancje obce przyrodzie. Firma zarządzająca składowiskiem po zakończeniu jego eksploatacji zobowiązana jest do jego rekultywacji. Rekultywację składowisk przeprowadza się w trzech etapach:

- faza przygotowawcza:
 - identyfikacja czynników warunkujących prawidłowość rozwiązań procesu rekultywacji i zagospodarowania
 - ustalenie kierunku zagospodarowania
- faza podstawowa:
 - ukształtowanie rzeźby terenu
 - formowanie zboczy
 - regulacja warunków hydrologicznych (składowiska i otoczenia)
 - wykorzystanie wartościowych warstw i odpadów na cele rolnicze i leśne

- odtworzenie gleby metodami technicznymi
- faza szczegółowa:
 - regulacja warunków hydrogeologicznych
 - neutralizacja utworów toksycznych
 - użyźnienie utworów jałowych
 - wprowadzenie roślinności glebotwórczej, hamującej erozję
 - zabudowa biologiczna skarp i korony składowiska [5].

Składowiska odpadów najogólniej można podzielić na dwa rodzaje:

- składowiska podziemne, zlokalizowane najczęściej w nieczynnych wyrobiskach
- składowiska nadziemne, usypywanie odpadów na gruncie

Składowiska podziemne są trudniejsze do rekultywacji ponieważ w niecce często gromadzi się woda utrudniająca rekultywację i zagospodarowanie. W takim wypadku należy wypełnić nieckę w całości odpadami lub innymi materiałami od wysokości terenu aby zapobiec napływowi wody.

Składowiska nadziemne można rekultywować już podczas jego tworzenia. Rekultywacja ta następuje w momencie kiedy odpowiednio ukształtowana warstwa odpadów zostaje przykryta ziemią i obsiana roślinnością zazwyczaj trawistą. Przy budowaniu kolejnych warstw zostawia się taras o szerokości 2-3 metrów w celu posadzenia drzew i krzewów po pełnym ukształtowaniu kolejnego piętra. Składowiska nadziemne najczęściej przeznaczone są na pastwiska, łąki, zieleńce, obiekty sportowe, plantacje drzew i krzewów.

Podczas procesów biologicznych i fizycznych na składowiskach produkowany jest biogaz, dlatego poza warstwą ziemi i geomembraną oddzielającą środowisko zewnętrzne od odpadów powinna zostać zbudowana instalacja odgazowująca. Powstały gaz można wykorzystywać w procesach wytwarzania energii cieplnej. Zwykle składowiska odpadów komunalnych rekultywuje się w kierunku leśnym, rekreacyjnym lub infrastrukturalnym [2].

Składowisko odpadów komunalnych w Balinie-Okadziejówka rozpoczęło działalność w 1983 roku. Składowisko jako obiekt starej generacji nie posiadał odpowiedniego wyposażenia technicznego przez co stanowił zagrożenie dla wód podziemnych, nie było również instalacji chroniącej powietrze atmosferyczne. Po przeprowadzonym w 2002 roku Przeglądzie Ekologicznym konieczne stało się zapewnienie bezpieczeństwa geotechnicznego i stworzenia warunków do jak najmniejszej uciążliwości dla powietrza. Przeprowadzony

projekt dotyczący zamknięcia i rekultywacji składowiska został współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Małopolskiego Regionalnego Programu Operacyjnego na lata 2007-2013 [10], (Rysunek 7).



Rysunek 7. Składowisko odpadów w Balinie-Okadziejówka przed i po rekultywacji

Źródło: www.chrzanow.pl/index.php?id=4536 [dostęp 01.02.2015]

Celem projektu było podniesienie jakości życia mieszkańców i poprawa stanu środowiska. Efektem było również poprawianie estetyki. Składowisko obecnie pełni funkcję zrehabilitowanej przestrzeni gminnej, która ma zostać włączona do ekologicznych ścieżek dydaktycznych. Projekt zakończył się w 2010 roku. Prace rekultywacyjne polegały na ukształtowaniu terenu, uszczelnieniu korony i skarp, wybudowanie systemu odgazowujących, systemu odwadniającego, nasadzono niezbędną zieleń, itp. [10].

4.4. Tereny zanieczyszczone chemiczne

Zanieczyszczenie chemiczne gleb jest zaliczane jako jedno z najgroźniejszych zanieczyszczeń. Rekultywacja zdewastowanej lub zdegradowanej gleby w ten sposób jest bardzo złożona. Zanieczyszczenia chemiczne powodują czasami trwałe zmiany w glebie. Naturalna odporność jak i rodzaj zanieczyszczenia ma w tym przypadku ogromne znaczenie. Zanieczyszczenia chemiczne nie powodują zwykle zmian morfologicznych gleby, ale zmieniają jej właściwości chemiczne przez co może stać się jałowa lub toksyczna. Do oceny nadmiaru czy też nieprawidłowości związanych z chemizmem gleby służy specjalistyczna aparatura i doświadczenie badacza. Tabela 3 pokazuje jakiego rodzaju czynności należy wykonać podczas rekultywacji gleby zdegradowanej i zdewastowanej przez różnego rodzaju związki chemiczne [3].

Tabela 3. Rekultywacja gruntów zanieczyszczonych chemicznie

Zanieczyszczenie	Charakterystyka powstania, źródło	Sposób rekultywacji
zakwaszenie	Spowodowane procesami glebotwórczymi, warunkami klimatycznymi, ale również opadem tlenków siarki i azotu emitowanych przez przemysł energetyczny, metalurgiczny i chemiczny, oraz wymywaniem wapna	Zastosowanie wapnowania
alkalizacja	Zanieczyszczenia odpadami cementowymi, popiołami z elektrowni, z niektórych zakładów chemicznych, wapiennych, hutniczych, czy zanieczyszczenia ściekami	Zastosowanie siarki pylistej
zasolenie	Wprowadzanie związków sodu, używanie soli w miastach, nadmierne nawożenie mineralne	Zastosować gipsowanie, polepszenie właściwości fizycznych wprowadzając piasek lub żwir, intensywne nawadnianie w celu wypłukania soli, sadzenie roślin odpornych na zasolenie
zanieczyszczenie przez środki transportu	Drogi o dużym natężeniu ruchu, tereny miejskie	Pasy zieleni niskiej i wysokiej wzdłuż dróg
zanieczyszczenie azotem	Emisja z zakładów, nawożenie mineralne	Uprawa roślin azotolubnych z przeznaczeniem na kompost (kapusta pastewna, słonecznik, kukurydza, trawy)
zanieczyszczenie metalami ciężkimi	Drogi o dużym natężeniu ruchu, zanieczyszczenia z zakładów przemysłowych	Rekultywacja zależy od rodzaju i poziomu zanieczyszczeń i praktycznie jest niewykonalna. Stosuje się rozcieńczenie stężeń zanieczyszczeń (płukanie), uprawa roślin akumulujących zanieczyszczenia (koniczyna, lucerna, żyto, owies, rzepak, gryka) roślin przemysłowych (rośliny

		oleiste przeznaczone do produkcji oleju napędowego, wiklina, wierzba) i wapnowanie
--	--	--

Źródło: Opracowanie własne na podstawie: [2, 3, 5]

Przedstawione w tabeli 3 sposoby rekultywacji obszarów zanieczyszczonych chemiczne pokazują jak bardzo złożony i długotrwały jest to proces. Należy również zwrócić uwagę że aby rekultywacja była skuteczna należy zniszczyć źródło powstawania zanieczyszczenia.

5. Wnioski

Przeprowadzona powyżej analiza kierunków i sposobów rekultywacji obszarów zdegradowanych i zdewastowanych pozwala wyciągnąć następujące wnioski:

1. niezahamowana w porę degradacja środowiska prowadzi do jego całkowitej dewastacji
2. obszary, które wymagają rekultywacji lub są zagrożone degradacją i dewastacją, są zaznaczane w dokumentach planistycznych wraz z zapisami definiującymi sposób ich zagospodarowania
3. obszarów, które powinny zostać zrehabilitowane ciągle przybywa
4. rekultywacja jest procesem długotrwałym i kosztownym
5. obecnie w Polsce najczęściej wybieranym kierunkiem rekultywacji jest kierunek leśny i rolniczy
6. większość gruntów podlega rekultywacji bez późniejszego ich zagospodarowania
7. nie zawsze jest przestrzegana zasada, że zanieczyszczający pokrywa koszty rekultywacji
8. w rekultywacji wykorzystywane są środki z funduszy europejskich
9. przemysł wydobywczy i składowiska odpadów najbardziej zmieniają krajobraz
10. zanieczyszczenia chemiczne są najbardziej groźne ze względu na zmiany chemiczne jakie zachodzą w glebie (mogą one prowadzić do powstania toksyczności).

Literatura

1. Hille D.: *Gleba w środowisku*. Wyd. PWN, Warszawa 2012.
2. Cymerman R., Marcinkowska I.: *Techniczne i przestrzenne aspekty rekultywacji gruntów*. Wyd. UWM, Olsztyn 2010.
3. Baran S., Turski R.: *Degradacja, ochrona i rekultywacja gleb*. Wyd. Akademii Rolniczej w Lublinie, Lublin 1996.

4. Krynicka-Tarnacka T., Wnuk G., Wojtkiewicz Z.: *Geografia II. Ziemia i ludzie*. Wyd. SOP Oświatowiec, Toruń 2011.
5. Maciak F.: *Ochrona i rekultywacja środowiska*. Wyd. SGGW, Warszawa 2003.
6. Łaguna T. M., Witkowska-Dąbrowska M.: *Zarządzanie zasobami środowiska*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok-Olsztyn 2010.
7. Cymerman R.: *Rekultywacja gruntów zdewastowanych*. Wyd. ART, Olsztyn 1988.
8. Hudeček V., Černá K., Adamec Z.: *Rekultywacja Haldy Centralnej w kopalni Jana Švermy w Žacér* w: *Inżynieria Mineralna Journal of the Polish Mineral Engineering Society*. styczeń-lipiec 2012.
9. <http://zwirownia.rzeszow.pl> [dostęp 01.02.2015r.]
10. <http://www.chrzanow.pl/index.php?id=4536> [dostęp 01.02.2015r.]

mgr inż. Ewa Szatyłowicz¹, dr hab. inż. Iwona Skoczko
Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska,
Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska
ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok
e-mail: ¹e.szatylowicz@doktoranci.pb.edu.pl

Możliwości wykorzystania pola magnetycznego w inżynierii środowiska

Słowa kluczowe: *pole magnetyczne (PM), uzdatnianie wody, oczyszczanie ścieków, kamień kotłowy, właściwości wody*

Streszczenie: W ubiegłym stuleciu wzrosło zainteresowanie wpływem pola magnetycznego na fizyko-chemiczne właściwości ciekłej wody. Liczne artykuły i badania dowodzą, że statyczne lub naprzemienne pole magnetyczne (PM) i elektromagnetyczne (PEM) powodują zmiany we właściwościach wody, wodnych roztworów oraz zawiesin. Pole magnetyczne wykorzystuje się w urządzeniach zwanych magnetyzerami, które służą do magnetycznej obróbki wody. Woda po takiej obróbce uzyskuje właściwości przeciwdziałające powstawaniu osadów na wewnętrznej powierzchni instalacji i urządzeń. Ponadto pole magnetyczne wpływa na wspomaganie biologicznych procesów oczyszczania ścieków, poprzez poprawę aktywności bakterii. Zastosowanie pola magnetycznego do poprawy sprawności fizycznej w zakresie rozdzielania substancji stałych i ciekłych, głównie poprzez agregację cząstek koloidalnych, powoduje usuwanie niektórych zanieczyszczeń w procesach uzdatniania wody. Prowadzono także badania wpływu oddziaływania wody po obróbce magnetycznej na wzrost i plony roślin. Badania te przyniosły zadawalające efekty. Może to stanowić alternatywę wobec metod chemicznych poprawiających jakość plonów. W pracy dokonano przeglądu sposobów wykorzystania wpływu pola magnetycznego na właściwości wody w inżynierii środowiska. Przedstawiono też zmiany fizyko-chemicznych właściwości wody wywołane działaniem pola magnetycznego oraz tezy wyjaśniające zmiany właściwości wody pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego. Stosowanie pola magnetycznego jako procesu wspomagającego poprawę jakości wody może w przyszłości zastąpić metody chemiczne, ponieważ nie zmienia składu chemicznego wody, nie zanieczyszcza środowiska.

1. Wstęp

Pole magnetyczne odkryto po raz pierwszy prawie 3000 lat temu. Uczynił to Tales z Miletu, który zauważył, że ruda żelaza a dokładniej magnetyt oddziałuje na żelazo i je przyciąga. Była to pierwsza wzmianka dotycząca zjawiska magnetyzmu [1]. Następnie włoski uczony Giambattista della Porta w 1556 roku napisał dzieło *Magia naturalis*, w którym przedstawił najprostsze przepisy dotyczące zastosowania magnezu. Rok później poszerzył swój wytwór o 16 tomów, w których szerzej opisał zjawisko magnetyzmu. Przedstawił między innymi doświadczenia z badaniem widm magnetycznych za pomocą opiłków żelaza, powstawanie magnezu z przełamywania innego magnezu [2,3]. W 1600 angielski badacz

William Gilbert opublikował dzieło *O magnesach, ciałach magnetycznych i wielkim magnecie Ziemi*. W książce tej Gilbert przedstawił i udowodnił hipotezę, że za obrót igły kompasu odpowiada pole magnetyczne Ziemi. Przełomowym odkryciem było nie tylko potwierdzenie ziemskiego magnetyzmu, ale też wprowadzenie pojęcia pola w rozumieniu „działania na odległość”. Do tego czasu uważano, że ciała mogą oddziaływać na siebie jedynie wówczas gdy stykają się ze sobą. Gilbert wykazał, że kontakt bezpośredni obu ciał nie jest konieczny, mogą one oddziaływać poprzez wytwarzane pole. Wprowadzenie pojęcia pola pozwoliło na wyjaśnienie oddziaływania magnetycznego, które kierowało obrotem igły w kompasie [3,4,5].

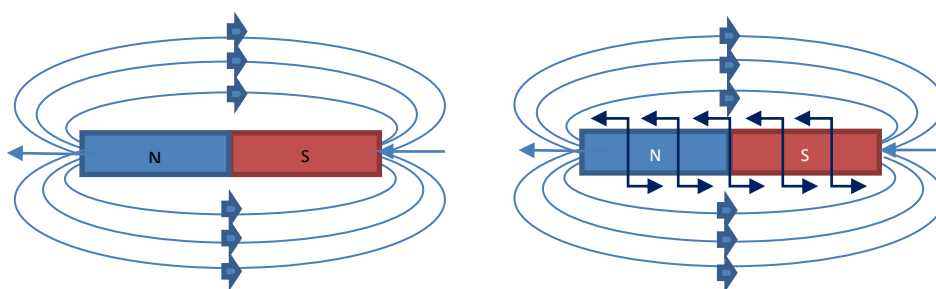
Badania nad zjawiskiem PM rozwijały się dalej w XIX wieku poprzez odkrycia Hansa Oersteda, Michaela Faradaya, Andre Marie Amprere’a oraz Jamesa Clerka Maxwella. Równocześnie zaczęło wzrastać zainteresowanie badaczy nad oddziaływaniem pola magnetycznego na różne materiały i substancje (w tym wodę) [4,5].

Następnym przełomowym wydarzeniem w odkrywaniu właściwości pola magnetycznego było odkrycie momentu magnetycznego atomów. Okazało się, że atomy są małymi magnesami. W sposób klasyczny można wyjaśnić to, na przykładzie modelu, w którym każdy elektron krążący po orbicie kołowej wokół jądra może być traktowany jako elementarny przewodnik z prądem. Prowadzi to do powstania pola magnetycznego. Jednak na moment magnetyczny poszczególnych atomów składa się magnetyzm związany z ruchem elektronów wokół jądra oraz pole magnetyczne związane ze spinem. Spin jest to ruch ciała wokół własnej osi. Zarówno elektron jak i jądro posiadają ładunek elektryczny, więc ruch taki prowadzi do powstania pola magnetycznego. Zsumowane pola magnetyczne związane z ruchem elektronów wokół jądra, ruchem elektronów oraz jądra wokół własnej osi składają się na moment magnetyczny danego atomu [5].

Samo pole magnetyczne jest to stan przestrzeni bądź obszar, w którym na poruszające się ładunki elektryczne, a także na ciała mające moment magnetyczny niezależnie od ich ruchu działają siły magnetyczne. Siły te są szczególnym rodzajem oddziaływania, zachodzącym na odległość, powiązaniem z obecnością cząstek naładowanych, magnesów, czy przewodników, w których płynie prąd elektryczny [6].

Współcześnie pole magnetyczne definiuje się jako skutek ruchu ładunków elektrycznych. W chwili obecnej obowiązuje pogląd, że jakikolwiek przepływ prądu elektrycznego powoduje powstanie pola magnetycznego. Jest to zjawisko niezależne od natury prądu, które zjawisko to wywołuje. Może to być prąd elektronowy w przewodniku metalicznym, prąd jonowy w elektrolicie, czy prąd w gazie. Pole magnetyczne towarzyszy również ruchowi elektronów w atomie, ruchowi jąder atomowych w cząsteczkach itd. [3,6,7,8].

Popularnym źródłem pola magnetycznego są magnesy trwałe i elektromagnesy (zwojnica lub cewka lub solenoid). PM magnesów trwałych wytwarzane jest przez elementarne magnesy, zwane popularnie spinami, jakimi obdarzone są atomy niektórych pierwiastków (głównie atomy żelaza). Poprzez odpowiednią obróbkę materiały zawierające żelazo porządkują spiny i przez to stają się magnesami trwałymi. Końce magnesu nazywa się biegunami: północnym (N) i południowym (S). Cewka zaś składa się z pewnej liczby zwojów drutu lub innego przewodnika nawiniętych na rdzeń z materiału diamagnetycznego lub ferromagnetycznego. PM zwojnicy przez którą płynie prąd i PM magnesu trwałego, sztabkowego są bardzo podobne. Wewnątrz zwojnicy pole magnetyczne jest jednorodne czyli w każdym punkcie indukcja magnetyczna jest taka sama. PM zwojnicy jest tym mocniejsze to znaczy ma większą indukcję, im zwojnica ma więcej zwojów i im większe natężenie ma prąd płynący przez tą cewkę [6,7,8]. Na rysunku 1 przedstawiono linie pola magnetycznego wokół magnesu trwałego i elektromagnesu.



Rysunek 1. Schemat linii pola magnetycznego wokół magnesu trwałego i elektromagnesu (solenoidu)

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [7]

Pole magnetyczne znajduje szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach naukowych, jak i w codziennym życiu człowieka. Temat jest złożony i rozbudowany. Możliwości zastosowania PM nie są w pełni wykorzystane. Szerokie spektrum jakie daje pole magnetyczne nie jest także w pełni odkryte. Przykładem mogą być rozpoczęte w ubiegłym stuleciu badania dotyczące wpływu pola magnetycznego na fizyko-chemiczne właściwości ciekłej wody. Publikacje i testy dowodzą, że statyczne lub zmienne pole magnetyczne (PM) i elektromagnetyczne (PEM) powodują zmiany we właściwościach wody, wodnych roztworów oraz zawiesin [9,10]. Przykładem wykorzystania wpływu pola magnetycznego na fizyko-chemiczne właściwości wody może być opatentowanie przez belgijskiego wynalazcę Theo Vermeirena [11] już w 1953 roku urządzenia wykorzystujące pole magnetyczne do ochrony przed kamieniem kotłowym [12,13]. Obecnie magnetyzowana woda ma szerokie zastosowanie w przemyśle, technice i rolnictwie [10]. Może chronić przed powstawaniem zanieczyszczeń pod postacią kamienia kotłowego w kotłach i instalacjach

wody użytkowej [15,16,17]. Pole magnetyczne stosowane jest także w dziedzinie inżynierii środowiska, do poprawy funkcjonowania procesów i systemów oczyszczania ścieków i uzdatniania wody [14]. Stwierdzono też poprawę rozwoju siewek, wydłużenie korzeni, zwiększenie: szybkości, zdolności kiełkowania, energii kiełkowania niektórych roślin uprawnych, ogrodowych, motylkowych oraz kwiatów poprzez stosowanie wody magnetyzowanej do podlewania [3,18-22]. Udowodniono, że woda po obróbce magnetycznej przyczynia się do wzrostu wytrzymałości betonu na ściskanie [23]. Dowiedziono też, że zmniejsza też szybkości korozji stali [24]. Ponadto PM zwiększa efektywność i szybkość adsorpcji np. błękitu tymolowego i fenolu na węglu aktywnym według badań Juliana Ferreira de Brito i in. [25]. Niektórzy badacze opisali wpływ ekspozycji pola magnetycznego na niemagnetyczne cząstki koloidalne w wodnych roztworach i porównywali ich właściwości fizyko-chemiczne przed i po ekspozycji PM [26,28]. Ponadto zainteresowanie naukowców skupia się obecnie na wykorzystaniu materiału magnetycznego (magnetyt i magnetyt z krzemionką) do adsorpcji poszczególnych jonów metali z roztworów wodnych np. ze ścieków [27].

W literaturze dostępne są badania zmian we właściwościach wody spowodowanych działaniem PM. Zmiany te zależą od wielu czynników takich jak [16,28-36]:

- siły pola,
- kierunku przyłożonego pola,
- czasu ekspozycji wody na działanie pola,
- szybkości przepływu wody lub roztworu wodnego,
- różnej liczba powtórzeń procesu (krotność przepływu),
- zanieczyszczeń obecnych w badanych układach,
- odczynu pH roztworu.

Z działaniem PM na wodę i roztwory wodne jest związane pojęcie pamięci magnetycznej. Jest ona określana jako czas, w którym cząstki mogą utrzymać właściwości związane z namagnesowaniem po działaniu pola magnetycznego o określonej intensywności [10]. Skutki zmian w strukturze i właściwościach wody mogą utrzymywać się do 200 godzin po ustaniu działania PM [34,35]. Higashitani i in. [30] stwierdzili, że pamięć magnetyczna może być obserwowana do 6 dni po poddaniu roztworu zawierającego CaCO_3 działaniu pola magnetycznego. Wyjaśniając pamięć magnetyczną, Lychagin [36] postulował, że gdy pole magnetyczne wpływa na cząsteczki wody, zmieniają one swoją energię kinetyczną.

Celem niniejszej pracy było wykonanie przeglądu literatury w zakresie możliwości wykorzystania pola magnetycznego w inżynierii środowiska. Ukazano także zastosowanie PM w dziedzinach pokrewnych do inżynierii środowiska. Aby potencjał magnetyzmu był zrozumiały przedstawiono też zmiany fizyko-chemicznych właściwości wody wywołane działaniem pola magnetycznego oraz tezy wyjaśniające zmiany tych właściwości pod wpływem przyłożonego PM.

2. Zmiany właściwości wody wywołane polem magnetycznym

Woda jest dipolem, posiada nierównomierny rozkład ładunku elektrycznego w cząsteczce powoduje to, że pole magnetyczne w pewien określony sposób oddziałuje na wodę i zmienia jej właściwości. Zmiany właściwości wody przekładają się na zmianę interakcji molekularnych pomiędzy cząsteczkami wody a cząsteczkami bądź jonami innych związków. Istnieje wiele sposobów magnetyzowania wody, w których stosuje się różne wartości indukcji pola magnetycznego, uzyskiwanego za pomocą magnesów stałych lub elektromagnesów. Woda poddana działaniu stałego pola magnetycznego zmienia swoją przewodność właściwą, napięcie powierzchniowe i pH [17,37,38]. Natomiast silne pole magnetyczne powoduje także wzrost lepkości wody [39].

Badania wykazały, że zewnętrzne pole magnetyczne wpływa na liczbę wiązań wodorowych, strukturę ciekłej wody oraz współczynnik dyfuzji cząsteczek wody między inne cząsteczki wody. Toledo i in. [13] prowadzili badania i obliczenia oparte o pomiary entalpii, lepkości, napięcia powierzchniowego, które dowiodły, że pole magnetyczne znacząco wpływa na rozerwanie i deformację wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami wody. Pole magnetyczne oddziałuje na konkurencyjność wiązań wodorowych wewnątrz i międzycząsteczkowymi, co pociąga za sobą osłabienie dużych struktur i powstanie małych struktur z silniejszymi wiązaniami wodorowymi wewnątrz klastrów wody. Wyniki grupy badawczej Toledo [13] dowiodły, że w wodzie, która była pod wpływem pola magnetycznego zwiększyła się lepkość, napięcie powierzchniowe oraz entalpia parowania. Wzrost tych fizycznych parametrów wody powoduje zwiększenie molekularnych interakcji, a co za tym idzie zmianę właściwości chemicznych wody [13]. Te same tendencje zaobserwowano podczas pomiaru napięcia powierzchniowego, entalpii parowania oraz lepkości w badaniach opisanych w literaturze [40,41]. Wzrost lepkości wody pod wpływem pola magnetycznego został wyjaśniony na podstawie powstawania silniejszych wiązań wodorowych wewnątrz

mniejszych klastrów wody [40]. Zwiększenie entalpii parowania wody było opisane we badaniach Nakagawy i in.[41].

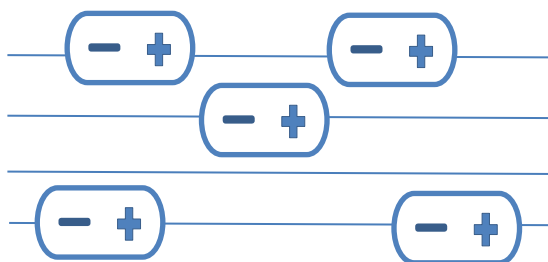
Według Colica i Morse'a [10] pole magnetyczne bądź elektromagnetyczne powoduje zaburzenia równowagi na granicy faz gaz/woda. Efekty zmian bilansu na granicy faz zanikają po odgazowaniu układu. Gazy takie jak CO₂ lub gazy szlachetne promują uporządkowaną klasterową strukturę wody. Struktury tego typu są dodatkowo stabilizowane przez pole magnetyczne i mogą służyć jako centra heterogenicznego zarodkowania obecnych soli w roztworze [35].

Grupa badawcza prof. Chibowskiego z Lublina udowodniła, że zastosowanie pola magnetycznego powoduje zmiany przewodności właściwej wody oraz roztworów wodnych, a dokładniej roztworów soli nieorganicznych. Z ich badań wynika, że pole magnetyczne powoduje także wzrost szybkości parowania wody i roztworów soli [42,43]. Wielkość tych zmian zależy od czasu działania pola magnetycznego oraz od rodzaju rozpuszczonego elektrolitu. Efekt ten związany jest z wielkością termodynamicznych funkcji hydratacji jonów [35,43].

Naukowcy z Chin, aby zidentyfikować i wyjaśnić oddziaływanie pola magnetycznego na mikroskopowe struktury i właściwości makroskopowe wody, zbadali i określili zmiany właściwości poprzez badanie wody namagnesowanej i czystej w podczerwieni, za pomocą spektroskopii Ramana, w promieniowaniu widzialnym, ultrafioletowym i rentgenowskim. Okazało się, że zastosowane zewnętrzne pola magnetyczne powoduje przemieszczenie i polaryzację cząsteczek oraz atomów wody, która doprowadza do zmian momentu dipolowego w stanach translacyjnych i wibracyjnych [9]. Oczywiście stają się, że właściwości makroskopowe magnetyzowanej wody są związane ze zmianami mikroskopowej struktury wody pod wpływem pola magnetycznego [9].

Inna teoria [12], dotycząca wpływu pola magnetycznego na przepływające płyny w tym wodę mówi, że zawarta w wodach naturalnych krzemionka pod wpływem pola magnetycznego o określonej indukcji tworzy liniowe i rozgałęzione polimery czyli związki wielkocząsteczkowe, powstające z pojedynczych cząstek danego związku. Ze wzrostem długości łańcucha i masy cząsteczkowej polimerów, maleje ich rozpuszczalność. Zatem polimery krzemowe nie tworzą roztworów rzeczywistych, lecz roztwory koloidalne, które stanowią bardzo dobre sorbenty jonów wapnia i magnezu. Skutkuje to zahamowaniem w dużym stopniu procesu tworzenia kamienia kotłowego. Teoria ta częściowo tłumaczy pozytywny wpływ wody magnetyzowanej służącej do ochrony przed osadzaniem się CaCO₃.

Oddziaływanie pola magnetycznego na właściwości wody biorąc pod uwagę fizykę całego zjawiska oraz następstwa tego wpływu jest podobne do efektu stopniałej wody. Woda po stopniu lodu zawiera zarodki klatratów lodu, co pozwala jej na aktywniejsze oddziaływanie ze składnikami biologicznymi i innymi rozpuszczonymi substancjami. W XX wieku przez dłuższy czas uważano, że mechanizm wpływu pola magnetycznego jest prosty i polega na uporządkowaniu struktury wody tzn. dipole wody układają się wzdłuż linii pola magnetycznego [44]. Na rysunku 2 zobrazowano uporządkowanie cząsteczek wody będących dipolami wzdłuż linii PM.



Rysunek 2. Uporządkowanie cząsteczek wody pod wpływem pola magnetycznego

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [10]

Obecnie wiele badań naukowych dowiodło, że mechanizm oddziaływania PM na wodę jest bardziej złożony niż uporządkowanie cząsteczek wody wzdłuż linii pola magnetycznego. Ponadto jeszcze w latach siedemdziesiątych XX wieku wpływ pola magnetycznego na wodę badał profesor Kulski z Kijowa. Wysnuł on trzy możliwe hipotezy opisujące mechanizm wpływu pola magnetycznego na wodę [44]:

- koloidalną (fragmenty cząstek koloidalnych stanowią ośrodki krystalizacji);
- jonową (hydratacja jonów);
- wodną (przebudowa asocjacji wody, deformacja wiązań wodorowych).

Teorie sprzed 45 lat po części pokrywają się z teoriami potwierdzonymi poprzez nowoczesne techniki badawcze. Zarówno hipoteza koloidalna, jonowa oraz wodna ma odzwierciedlenie w dzisiejszych teoriach wyjaśniających wpływ PM na wodę. Hipoteza koloidalna tłumaczy oddziaływanie pola magnetycznego na wodę w podobny sposób jak teoria o krzemionce, która tworzy polimery w wodzie i roztwory koloidalne [10], zaś teoria jonowa pokrywa się z teorią dotyczącą zmian przewodności właściwej wody i roztworów wodnych [35,43]. Natomiast hipoteza wodna znajduje odzwierciedlenie w badaniach i obliczeniach prowadzonych przez Toledo i in. [13].

3. Magnetyzery – urządzenia stosowane w instalacjach wodnych

Problem zarastania instalacji wody użytkowej dotyczy prawie wszystkich użytkowników wody, zarówno wielkich zakładów przemysłowych jak i indywidualnych konsumentów – mieszkańców domów. Obecność kamienia kotłowego jest powodem wielu niekorzystnych zjawisk, takich jak [12]:

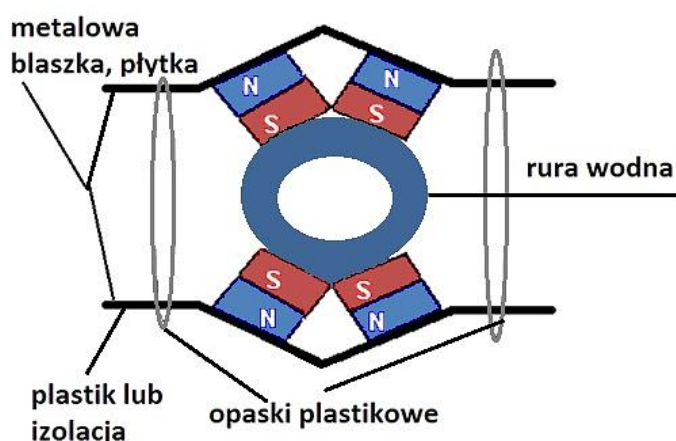
- zmniejszenie drożności rur, co skutkuje zwiększeniem energii na tłoczenie wody;
- niszczenie armatury ciepłowniczej, spowodowanej kamieniem kotłowym;
- częstsze awarie grzałek bojlerów elektrycznych, pralek automatycznych itp. w wyniku przegrzewania ścianek urządzeń, na których powstał osad węglanu wapnia;
- zwiększenie zużycia energii cieplnej w wymiennikach ciepła, kotłach, podgrzewaczach, spowodowane mniejszą przewodnością cieplną kamienia w porównaniu do stali.

Reakcja powstawania węglanu wapnia przebiega następująco [10,16, 34]:



Stosowanie chemicznych metod, które zapobiegają osadzaniu się kamienia kotłowego może przyczynić się do zanieczyszczania środowiska, ale także wymaga sporych nakładów finansowych. Stosowanie inhibitorów chemicznych lub kwasów do usuwania kamienia kotłowego jest zabronione, ponieważ zmienia skład chemiczny wody pitnej [10,12,16,45]. Zaczęto, więc poszukiwać alternatywnych metod, które powodowałyby usuwanie istniejących osadów z kamienia kotłowego i zapobieganie tworzeniu się nowych. Wiele badań i testów dowodzi, że wykorzystanie pole magnetyczne wywiera pozytywnym wpływ na proces powstawania węglanu wapnia, który stanowi główny składnik kamienia kotłowego [10,12,15,16,29,31,32,45,46]. Węglan wapnia (CaCO_3) występuje w naturze w trzech różnych odmianach polimorficznych: kalcyt, aragonit i wateryt. Spośród wszystkich rodzajów węglanu dominują głównie kalcyt i aragonit. Badania wykazały, że pole magnetyczne może powodować różnice w rodzaju wytrącanych kryształów CaCO_3 . Na początku, naturalny stosunek kalcytu i aragonitu wynosi 80:20, ale po obróbce magnetycznej wody zmienia się na 20:80. Kalcyt jest najbardziej trwałą termodynamicznie postacią węglanu wapnia, który w normalnych warunkach temperatury i ciśnienia tworzy się gęste warstwy, trudne do usunięcia w sposób mechaniczny [10]. Aragonit natomiast znacznie słabiej przylega do powierzchni elementów grzewczych i instalacyjnych niż kalcyt. Ponadto pole magnetyczne zmienia także potencjał dzeta cząstek oraz powoduje homogeniczną precypitację (strącanie) węglanu wapnia. Oznacza to, że CaCO_3 powstaje w objętości cieczy, a nie na powierzchni urządzeń i instalacji wody użytkowej [10,15,35].

Knez i Pohar [46] wyjaśniając teorię wpływu pola magnetycznego na postać węglanu wapnia stwierdzili, że pole magnetyczne wpływa na hydratację jonów CO_3^{2-} , które zaliczają się do grupy jonów powodujących destabilizację struktury wody. Jony te biorą bezpośredni udział w powstawaniu kryształów CaCO_3 mogą, więc wpływać na równowagę odmian krystalicznych powstającego węglanu wapnia [35,46]. Istotnym i najważniejszym zadaniem obróbki magnetycznej wody przeprowadzanej w urządzeniach zwanych magnetyzerami jest zabezpieczenie instalacji przed powstawaniem kamienia kotłowego. Schemat magnetyzera używanego do magnetyzowania wody przedstawiono na rysunku 3.



Rysunek 3. Schemat montażu i działania magnetyzera wody w instalacji wody użytkowej

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [48]

Do uzyskania odpowiedniego efektu obróbki magnetycznej wody ważny jest także jej chemizm. Podatne na obróbkę magnetyczną są wody o znacznym udziale twardości węglanowej w całkowitej twardości wody. Najlepsze efekty otrzymuje się wtedy, gdy stosunek twardości węglanowej do ogólnej twardości wynosi powyżej 70% [12]. Na mniejszy efekt magnetycznego uzdatniania może mieć wpływ obecność [12,49]:

- jonów siarczanowych o stężeniu powyżej 100 mg/dm^3 ,
- jonów fosforanowych o stężeniu powyżej 10 mg/dm^3 ,

Natomiast poprawę efektu uzdatniania zaobserwowano w przypadku występowania [12,49]:

- nierozpuszczalnych związków żelaza,
- nierozpuszczalnych związków manganu,
- krzemionki.

Magnetyzery można stosować [12]:

- w instalacjach ciepłej wody użytkowej;
- w celu zabezpieczenia gazowych przepływowych piecyków do wody czy bojlerów;

- jako zabezpieczenia instalacji centralnego ogrzewania;
- do kotłów jednofunkcyjnych i dwufunkcyjnych;
- jako zabezpieczanie różnego typu wymienników (przepływowe, rurowe, płaszczone, spiralne), gdy medium grzewczym jest woda;
- na przewodach wody zimnej jako zabezpieczenia przed kamieniem pralek automatycznych czy zmywarek;
- jako zabezpieczenia klimatyzacji czy nawilzaczy powietrza;
- przed automatami do kawy czy innych napojów.

Magnetyzery można także na szeroką skalę użytkować w przemyśle, wszędzie tam, gdzie zachodzi zjawisko podgrzania wody i nie tylko. Przykładowo magnetyzery w różnych gałęziach gospodarki można stosować [12,49,50,51]:

- do ochrony podgrzewaczy, kotłów wodnych i parowych, wytwornic pary, chłodziń i skraplaczy, przewodów prowadzących wodę do chłodziń kominowych i zraszaczy oraz chłodziń silników generatorów, sprężarek, pieców indukcyjnych;
- w browarach, maszynach myjących butelki i zmywaczy naczyń;
- w uzdrowiskach do uzdatniania wód termicznych i mineralnych - ochrona przed kamieniem rurociągów, natrysków i urządzeń kąpielowych;
- w przemyśle cukierniczym, przy produkcji alkoholu, w zakładach fermentacyjnych - do ochrony przed twardym osadem węglowym, szczawiovym i krzemionkowym syropów cukierniczych, rozcieńczonej melasy, przed wprowadzeniem ich do wyparek i urządzenia destylacyjnych;
- w przemyśle naftowym, rafineriach nafty – do zabezpieczenia rurociągów przed zaczopowaniem mieszaniną soli i parafiny;
- w przemyśle stalowniczym - walcownie;
- w przemyśle papierniczym i celulozowym;
- w innych gałęziach przemysłu, gdzie w czasie wyparowania tworzą się osady z kamienia z soli wapnia, magnezu i krzemu;
- do uzdatniania wody zasilającej kotły parowe;
- do uzdatniania wody chłodzącej silniki Diesla;
- w obiegach filtracyjnych basenów kąpielowych, do redukcji liczby bakterii;
- w gospodarstwach rolnych i ogrodniczych.

4. Pole magnetyczne w oczyszczaniu ścieków

Zwiększenie przyrostu liczby ludności na świecie spowodowało gwałtowny wzrost zużycia wody, co przyczyniło się do większego zanieczyszczenia wody. Od wielu lat metody fizyczne, chemiczne i biologiczne oczyszczania były opisywane i testowane przez badaczy. Jednakże, wciąż istnieje wiele luk w odniesieniu do poprawy oczyszczania ścieków przy użyciu technologii wykorzystującej pole magnetyczne [10]. W literaturze są dostępne badania wskazujące, że pole magnetyczne może być stosowane do poprawy efektywności wielu procesów oczyszczania ścieków. Udowodniono, że PM nie tylko zapobiega przed tworzeniem się kamienia kotłowego, ale także wpływa na [12]:

- intensywniejszy rozkład wielu związków,
- intensyfikację procesu rozpuszczania oraz koagulacji zawiesin,
- przyspieszenie procesu utleniania i redukcji,
- zwiększenie zjawiska adsorpcji na powierzchni rozdziału faz,
- wzrost stężenia rozpuszczonych gazów,
- zwiększenie trwałości i spójności części stałych w osadach,
- redukcję bakterii typu coli oraz glonów.

Analizując wszystkie wymienione wyżej zmiany powodowane przez pole magnetyczne można w literaturze znaleźć badania nad zastosowaniem go do oczyszczania ścieków. Odpowiednio dobra siła pola (wielkość indukcji magnetycznej) przyczynia się do intensyfikacji procesu biodegradacji osadem czynnym, pozwala także na skrócenie czasu napowietrzania ścieków oraz powoduje wzrost efektywności sedimentacji osadu czynnego w komorach [10,12]. Badania prowadzone do tej pory wykazały, że PM może mieć wpływ na wzrost mikroorganizmów w osadzie czynnym oraz ich zdolność do biodegradacji zanieczyszczeń. Ponadto PM wpływało na bioróżnorodność organizmów w biocenozie osadu czynnego [52,53, 54]. Udowodniono też, że PM oddziałuje na wyższe sprawności utleniania związków azotu. Fakt ten można tłumaczyć jego korzystnym wpływem na aktywność i rozwój tlenowych bakterii nitryfikacyjnych, które zasiedlają błonę biologiczną pokrywającą tarcze złoza biologicznego [54]. Naukowcy wykazali również, że PM powoduje zwiększenie rozkładu substancji organicznych w procesie oczyszczania różnych ścieków metodą osadu czynnego [14,54]. Dodatkowo udowodniono, iż pole magnetyczne przyczynia się do zminimalizowania proliferacji mikroorganizmów nitkowatych, zmniejszając występowanie pęczniejącego osadu czynnego [10].

W literaturze są różne doniesienia i wzmianki, które wskazują zarówno na pozytywny, jak i negatywny wpływ pola magnetycznego na biodegradację związków obecnych w ściekach oraz na brak działania PM na proces oczyszczania ścieków. W tabeli 1 zebrano i przedstawiono efekty działania pola magnetycznego o określonej indukcji magnetycznej na proces oczyszczania ścieków za pomocą osadu czynnego.

Tabela 1. Przykłady wpływ pola magnetycznego różnej indukcji na oczyszczanie ścieków

Indukcja magnetyczna, mT	Efekty działania pola magnetycznego
310	brak oddziaływania (jedynie przyspieszenie sedimentacji osadu czynnego)
400	negatywny wpływ na sedimentację osadu
5÷140	wyższy spadek wartości ChZT
5÷22,5	intensyfikacja eliminacji związków organicznych
7,5	zwiększenie eliminacji związków organicznych
7	intensyfikacja eliminacji związków organicznych oraz przemian związków azotu
17,8	zwiększenie szybkości usuwania glukozy o 40%
400	intensyfikacja przemian związków azotu
400÷600	eliminacji związków organicznych, azotu i fosforu
140	zahamowanie eliminacji związków organicznych
46,6	zahamowanie szybkości usuwania glukozy

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [52-64]

W tabeli 2 przedstawiono wpływ pola magnetycznego na rozkład substancji specyficznych obecnych w ściekach.

Tabela 2. Wpływ pola magnetycznego na rozkład różnych związków zawartych w ściekach

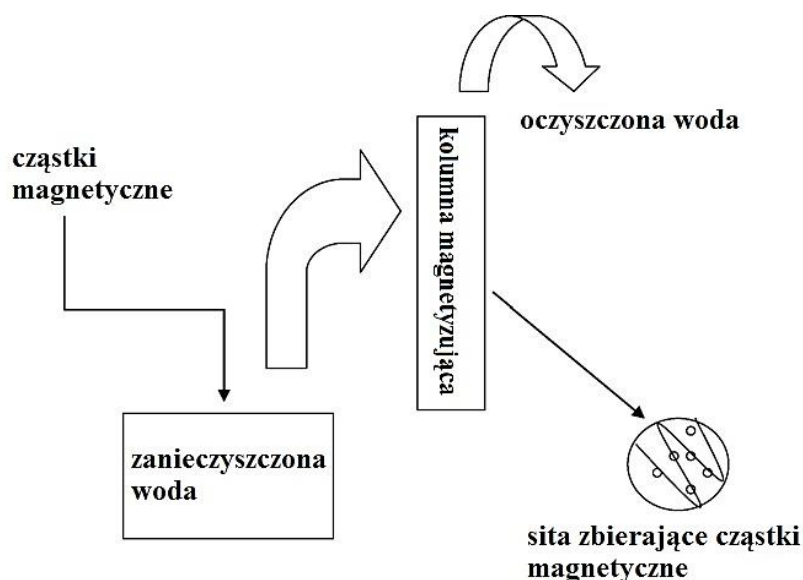
Substancja do rozkładu	Indukcja magnetyczna, mT	Efekt działania pola magnetycznego
o-toluidyna	7,5÷100	brak oddziaływania
oranż polfalanowy	7,5	intensyfikacja biodegradacji o 47%
anilina	7,5	zwiększenie biodegradacji o 16%
p-nitroanilina	7	zwiększenie biodegradacji o 23-26%
acetanilid	7,5	zwiększenie biodegradacji
fenol	22	intensyfikacja biodegradacji
	150 i 350	zwiększenie biodegradacji (150 mT - wartość optymalna)
	490	intensyfikacja biodegradacji
anilina	140÷190	zahamowanie biodegradacji
formaldehyd	7	zwiększenie biodegradacji

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [52-64]

Dotychczasowe badania nie wskazują jednoznacznie na miejsce założenia magnesów stałych bądź elektromagnesów w ciągu technologicznym oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych czy przemysłowych. W literaturze spotyka się propozycje instalowania urządzenia magnetostatycznego na przykład na komorach napowietrzania. Umieszczenie takie pola magnetycznego wydaje się jednak sprawą technicznie skomplikowaną do zrealizowania, ponieważ komory napowietrzania stanowią duże gabarytowo urządzenia w ciągu technologicznym i dobór magnesów i ustabilizowanie siły pola magnetycznego stanowiłoby spory problem techniczny. Korzystniejsze wydaje się poszukanie takich miejsc bądź punktów w ciągu technologicznym, w których usytuowanie urządzeń magnetycznych jest wygodniejsze i prostsze. Przykładem mogą być kanały oraz przewody rurowe transportujące ścieki lub osad czynny. Z miejscem założenia magnesów lub elektromagnesu wiąże się również problem czasu działania pola magnetycznego na ścieki. W przypadku komór napowietrzania jest to działanie ciągłe, natomiast w przypadku przewodów doprowadzających ścieki surowe lub osad recyrkulowany jest to odpowiednio działanie chwilowe lub okresowe, które mogłoby w pełni nie namagnetyzować ścieków czy osadu. W tym wypadku należałoby przeprowadzić odpowiednie badania i doświadczenia, które określiłyby optymalny czas dział PM na ścieki. Na tej podstawie można by zaprojektować na rurociągach miejsca przetrzymania ścieków dokładnie na potrzebny czas dział PM.

5. Pole magnetyczne w uzdatnianiu wody

Pole magnetyczne w procesach technologicznych uzdatniania wody jest stosowane rzadziej niż w oczyszczaniu ścieków. W związku z tym jest mniej dokumentów i publikacji o wpływie PM na poszczególne procesy uzdatniania wody czy zjawiska fizyczne i chemiczne wykorzystywane do oczyszczania wody. Jednym z nielicznych sposobów wykorzystania pola magnetycznego są urządzenia zwane wysokogradientowymi separatorami magnetycznymi, w skrócie z języka ang. HGMS (*High Gradient Magnetic Separation*), które rozdzielają zanieczyszczenia obecne w wodzie lub odzyskują dodane do wody adsorbenty, które zaadsorbowały część niepożądanych zanieczyszczeń na swojej powierzchni [10,65]. Uproszczony schemat działania separatora magnetycznego przedstawiono na rysunku 4.



Rysunek 4. Schemat działania magnetycznego separatora

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [65]

Wysokogradientowe magnetyczne separatory zaczęto używać do: usuwania z wody glonów, zmniejszania biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT₅), zmniejszania stężenia azotu ogólnego (TN), zmniejszania stężenia fosforu całkowitego (TP). Ponadto HGMS skutecznie usuwają zanieczyszczenia promieniotwórcze pozostałe w wodzie. Przy zastosowaniu magnetycznych nanoadsorbentów w urządzeniach HGMS mogą być usuwane kationy: Cr (VI), Cu (II), Co (II), Cd (II), (v), As (III) i Hg (II) [65-68].

Oprócz HGMS pole magnetyczne w uzdatnianiu wody jest wykorzystywane do zmiękczenia wody lub do zwiększenia skuteczności działania odżelaziaczy i wymienników jonitowych nawet o 50% [10,12].

Procesem często stosowanym w uzdatnianiu wody jest adsorpcja. W ostatnim czasie

pojawiły się publikacje zawierające badania laboratoryjne nad wpływem pola magnetycznego na efektywność procesu adsorpcji. Grupa badawcza Juliana Ferreira de Brito [25] testowała w warunkach laboratoryjnych usuwanie błękitu metylenowego i fenolu (charakterystyczne zanieczyszczenia wodne z przemysłu włókienniczego) metodą adsorpcji na węglu aktywnym dodatkowo przykładając pole magnetyczne o indukcji równej 40 mT. Wyniki ich badań doświadczalnych dowiodły, że PM wpłynęło na zwiększenie efektywności adsorpcji w przypadku błękitu metylenowego jak i fenolu. Związki te są związkami aromatycznymi to znaczy, że posiadają zdelokalizowane elektrony tworzące wiązanie π . Zaliczane są do diamagnetyków czyli posiadają wewnątrz pole magnetyczne prądów elementarnych, które przeciwdziała polu magnetycznemu przyłożonemu z zewnątrz. Może to powodować zmianę orientacji cząsteczek adsorbat do porów węgla aktywowanego, co finalnie skutkuje zwiększeniem efektywności całego procesu. Być może to jest powodem zwiększenia usuwania tych związków pod wpływem PM. Autorzy badań zostawiają otwartą dyskusję dotyczącą mechanizmu wpływu magnetyzmu na adsorpcję [25]. Tak więc, adsorpcja przy określonej indukcji pola magnetycznego może być alternatywą dla procesów oczyszczania, zmniejszając zapotrzebowanie na adsorbent i zwiększając efektywności.

6. Zastosowanie wody poddanej obróbce magnetycznej do irygacji upraw roślinnych

Pierwsze wzmianki dotyczące wpływu pola magnetycznego na rozwój roślin datuje się na 1876. Autorem był J. Reinke, który w swoich eksperymentach nie stwierdził jednak żadnego znaczącego wpływu pola magnetycznego na kiełkowanie nasion i wzrost roślin. Dopiero kilka lat po nim, w 1893 roku, Tolomei wydał pracę, w której wykazał pozytywny wpływ pola magnetycznego skutkujący przyspieszeniem wzrostu roślin. Jako pierwszy zidentyfikował i opisał zjawisko magnetotropizmu [3,69].

W Polsce wiodącym zespołem zajmującym się wpływem pola magnetycznego na rośliny jest zespół Prof. Pietruszewskiego z Katedry Fizyki Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie. Opublikowane przez nich prace opisują wykonane badania nad wpływem stałego oraz zmiennego pola magnetycznego na przedśiewną stymulację różnych rodzajów roślin między innymi: pszenicy jarej i ozimej, jęczmienia, kukurydzy, słonecznika, rzodkwi, fasoli szparagowej, fasoli zwykłej, groszku, bobu, bobiku, kolendry siewnej, kapusty włoskiej, ogórka gruntowego, pomidora, cebuli, sałaty lodowej, marchwi, buraka cukrowego, łubinu wąskolistnego [3]. W przypadkach tych wszystkich roślin woda uzdatniona magnetycznie korzystnie wpłynęła na kinetykę kiełkowania. Energia i zdolność kiełkowania były wyższe na

obiektach, gdzie stosowano magnetyzowaną wodę do podlewania niż na obiektach kontrolnych, gdzie wykorzystano zwykłą wodę wodociągową [3,18,19,20].

Zastosowanie obróbki magnetycznej wody w rolnictwie i ogrodnictwie przyczynia się do wyraźnego przyśpieszenia wzrostu kielków i lepszego rozwoju siewek wielu roślin uprawnych i znaczących w gospodarce człowieka. Świadczy to o tym, że należałoby kontynuować badania wpływu podlewania roślin wodą magnetyzowaną, stosując do jej otrzymania pole magnetyczne o różnych wartościach indukcji, zmieniając szybkość oraz krotność jej przepływu przez elektromagnes czy magnesy stałe w celu jak najlepszego określenia optymalnych parametrów wpływu PM. Ponadto uzyskane wyniki doświadczeń laboratoryjnych mogą mieć istotne znaczenie również dla późniejszych faz rozwojowych roślin uprawnych [18,19,20]. Kontynuacja badań wpływu oddziaływania wody po obróbce magnetycznej na wzrost i plony roślin w warunkach polowych może stanowić alternatywę wobec metod chemicznych (środków ochrony roślin lub preparatów chemicznych stymulujących rozwój roślin) poprawiających jakość plonów. Zwiększenie stosowania wody magnetyzowanej w ogrodnictwie rolnictwie i sadownictwie w przyszłości może doprowadzić do zminimalizowania stosowania nawozów sztucznych, co z drugiej strony przyczyni się do ochrony jakości gleb i wód, a tym samym spowoduje zmniejszenie zanieczyszczenia zasobów wodnych i glebowych. Praktyka ta może wpłynąć także na podwyższenie jakości upraw.

7. Podsumowanie

W wyniku analizy zebranych informacji stwierdzono, że w przyszłości wpływ pola magnetycznego na fizyko-chemiczne właściwości wody może być znacznie częściej i szerzej wykorzystywany, gdyż w wielu przypadkach ogranicza koszty eksploatacyjne urządzeń i instalacji wodnych, sprzyja ograniczeniu stosowania środków chemicznych (w różnych dziedzinach), przyczynia się do ochrony środowiska przyrodniczego pod wieloma aspektami.

Wykorzystanie PM w urządzeniach zwanych magnetyzerami wpływa na ochronę przed kamieniem kotłowym. Nawet ułatwia jego usuwanie, gdyż powstające kryształy są drobne, pozbawione tendencji do aglomeracji i cementowania się. Taki osad z wody jest łatwym do usunięcia mułem, a nie twardym kamieniem przylegającym do ścianek. Dodatkową zaletą magnetycznej obróbki wody jest to, że nie powoduje ona zmian składu chemicznego wody, co za tym idzie jest bezpieczna w instalacjach wody pitnej. W efekcie nie zmienione pozostają właściwości organoleptyczne wody oraz z wody nie zostają usunięte cenne dla zdrowia człowieka jony magnezu. Inne zalety stosowania magnetyzowanej wody to na przykład [12]:

- łatwość stosowania,
- stosowanie odbywa się bez nadzoru technicznego,
- metoda nie wymaga użycia energii i substancji chemicznych,
- niewielkie koszty związane z obsługą urządzenia,
- wykorzystanie jej nie zanieczyszcza środowiska.

Podstawowym warunkiem poprawnego stosowania magnetyzerów w technologii uzdatniania wody jest uświadomienie sobie możliwości oraz ograniczeń stosowania tej metody. Przede wszystkim należy zaznaczyć, że obróbka magnetyczna wody nie usuwania twardości wody. Zawartość wapnia i magnezu w wodzie po procesie magnetyzowania nie ulega zmianie. Tworzenie się zarodków krystalizacji w głębi roztworu poddanego obróbce magnetycznej zapobiega powstawaniu złogów kamienia kotłowego na ściankach urządzeń grzewczych i innych elementach systemu obiegu wody, a wytrącające się nierozpuszczalne sole z łatwością mogą być usunięte z układu na przykład na drodze separacji czy filtracji.

Analizując powyższe przykłady zastosowania i wykorzystania pola magnetycznego w różnych dziedzin w tym także w inżynierii środowiska należy zweryfikować możliwość zastosowania go w uzdatnianiu wody. Na podstawie powyższych efektów udokumentowanych w literaturze można stwierdzić, że pole magnetyczne może przyczynić się do zwiększenia efektywności uzdatniania wody. Ponadto magnetyzm można z powodzeniem stosować do celów oddzielania różnych substancji od siebie wykorzystując fizyczne właściwości tych substancji [70]. Właściwości magnetyczne to unikalne właściwości fizyczne, które można wykorzystać w oczyszczaniu wody, gdyż działają niezależnie od procesu technologicznego na fizyczne właściwości zanieczyszczeń obecnych w wodzie.

Jednak z drugiej strony obróbka w PM daje niejednoznaczne wyniki uzdatniania w odniesieniu do różnych rodzajów wód powierzchniowych i gruntowych. Jest to prawdopodobnie spowodowane pewnymi dodatkowymi warunkami, które należy spełnić, aby proces magnetycznej obróbki wody był skuteczny i możliwy do zastosowania. Dość skuteczne metody chemiczne są przeważnie drogie i inwazyjne, a do tego nie zostają obojętne dla środowiska naturalnego. Alternatywą są metody fizyczne.

Przyszli badacze powinni jasno określić parametry PM i warunki działania PM na fizyko-chemiczne właściwości wody, ponieważ testy potwierdzają małą powtarzalność uzyskanych efektów magnetycznej obróbki wody. Niestety fakt ten po części hamuje wdrażanie magnetycznej obróbki wody na szerszą skalę w różnych dziedzinach inżynierii środowiska. Pomimo braku jednolitej, spójnej teorii, która wyjaśniłaby mechanizm

oddziaływania pola magnetycznego na wodę i roztwory wodne oraz wielu kontrowersji związanych z jego stosowaniem wielu naukowców zaczyna lub prowadzi badania nad wpływem PM na wodę i procesy z nią związane.

8. Wnioski

1. Urządzenia i procesy z wykorzystaniem pola magnetycznego w inżynierii środowiska oraz dziedzinach pokrewnych stanowią przyszłość rozwoju technologii przemysłowej jak i użytku codziennego.
2. Pole magnetyczne posiada znaczny, rzadko wykorzystywany potencjał, który można stosować w oczyszczaniu wody i ścieków pod warunkiem dokładnego określenia warunków działania.
3. Zastosowanie pola magnetycznego jako procesu wspomagającego poprawę jakości wody może w przyszłości zastąpić metody chemiczne, ponieważ nie zmienia składu chemicznego wody, nie zanieczyszcza środowiska.

Literatura

1. Wojtusiak R. J., Majlert Z.: *Geomagnetobiologia wpływ pola magnetycznego Ziemi na organizmy żywe*, Nauka dla wszystkich Vol. 445 WPAN Kraków 1992.
2. Szecówka P.: Rozprawa doktorska: *Wpływ stymulacji sadzeniaków polem elektromagnetycznym na przebieg wegetacji ziemniaka*, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, Kraków 2008.
3. Skowron M.: Rozprawa doktorska: *Analiza teoretyczna i eksperymentalna wpływu stałego i zmiennego pola magnetycznego na kiełkowanie i wzrost ziarniaków wybranych roślin*, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Kraków 2011.
4. Hammond P.: *Od Gilberta do Einsteina. Krótka historia elektromagnetyzmu*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1999.
5. Pustelny S.: *Niezwykła kariera pola magnetycznego*, Foton, 93, 2006, s. 17-21.
6. Ginter J.: *Wstęp do fizyki atomu, cząsteczki i ciała stałego*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1979.
7. Holliday D., Resnick R., Walker J.: *Podstawy fizyki, tom 3*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2006.
8. Kittel Ch.: *Wstęp do fizyki ciała stałego*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999.
9. Xiao-Feng P., Bo D.: *The changes of macroscopic features and microscopic structures of water under influence of magnetic field*, Physica B, 406, 2008, s. 3571–3577.

10. Zaidi N. S., Sohaili J., Muda K., Sillanpää M.: *Magnetic field application and its potential in water and wastewater treatment systems*, Separation & Purification, 43, 2014, s. 206–240.
11. Vemeiren, T.: *Magnetic treatment of liquids for scale and corrosion prevention*, Corrosion Engineering, Science and Technology, 5, 1958, s. 215–219.
12. Kolečka K.: *Wpływ magnetyzerów na właściwości wody oraz możliwości ich zastosowania*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 2, 2005, s. 17–20.
13. Toledo E. J. L., Ramalho T. C., Magriotis Z. M.: *Influence of magnetic field on physical–chemical properties of the liquid water: Insights from experimental and theoretical models*, Journal of Molecular Structure, 888, 2008, s. 409–415.
14. Podsiadło C., Leśniak E.: *Wpływ wody uzdatnionej magnetycznie na kiełkowanie i początkowy wzrost wybranych gatunków roślin*, Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich, 3, 2009, s. 213–221.
15. Tai C. Y., Wu C. K., Chang, M. C.: *Effects of magnetic field on the crystallization of CaCO_3 using permanent magnets*. Chemical Engineering Science, 63, 2008, s. 5606–5612.
16. Alimi, F., Tlili, M. M., Amor, M. B., Maurin, G., Gabrielli C.: *Effect of magnetic water treatment on calcium carbonate precipitation: Influence of the pipe material*. Chemical Engineering and Processing, 48, 2009, s. 1327–1332.
17. Fathi A., Mohamed T., Claude G., Maurin G., Mohanmed B. A.: *Effect of a magnetic water treatment on homogeneous and heterogeneous precipitation of calcium carbonate*, Water Research, 40, 2006, s. 1941.
18. Stankiewicz T., Kozak K., Podleśny J., Pietruszewski S.: *Wpływ wody uzdatnionej magnetycznie na kiełkowanie i wzrost siewek łubinu wąskolistnego*, Acta Scientiarum polonorum. Technica agraria, 11, 2012, s. 21–32.
19. Kornarzyński K., Pietruszewski S., Podleśny J.: *Próba oszacowania wpływu namagnesowanej wody na kiełkowanie nasion roślin uprawnych*, [w]: Oddziaływanie pól elektromagnetycznych na środowisko rolnicze, Wyd. AR Lublin, 2006, s. 131–133.
20. Matwijczuk A., Kornarzyński K., Pietruszewski S., Maciej Krupa M.: *Wpływ pola magnetycznego i wody uzdatnianej magnetycznie na wybrane cechy morfologiczne i skład chemiczny siewek słonecznika*, Acta Agrophysica, 19(3), 2012, s. 621–630.
21. Hirota N., Nakagawa J., Kitazawa K.: *Effects of a magnetic field on the germination of plants*, Journal of applied physics, 85, 1999, s. 5717–5719.

22. Bujak K., Frant M.: *Wpływ przedsewnej stymulacji nasion zmiennym polem magnetycznym na plonowanie i jako technologiczną ziarna pszenicy ozimej*, Acta Agrophysica, 15, 2010, s. 233-245.
23. Su N., Wu C. F.: *Effect of magnetic field treated water on mortar and concrete containing fly ash* Cement and Concrete Composites , 25, 2003, s. 681.
24. Bikul'chyus G., Ruchinskene A., Deninis V.: *Corrosion behavior of low-carbon steel in tap water treated with permanent magnetic field*, Protection of Metals, 39, 2003, s. 443-447.
25. Ferreira De Brito, J., De Oliveira Ferreira, L., Ragozoni Pereira, M. C., Paulo Da Silva, J., Ramalho, T.C.: *Adsorption of aromatic compounds under magnetic field influence*, Water, Air, and Soil Pollution, 223(6), 2012, s. 3545-3551.
26. Zhang G.K., Liu Y., Xie Y., Yang X., Hu B., Ouyang S. X., Liu H. X., Wang H. Y.: *Zinc adsorption on Na-rectorite and effect of static magnetic field on the adsorption*, Applied Clay Science, 29, 2005, s. 15–21.
27. Ebner A. D., Ritter J. A., Navratil J. D.: *Adsorption of cesium, strontium and cobalt ions on magnetite and magnetite-silica composite*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 40, 2001, s. 1615–1623.
28. Hołysz, L., Chibowski, E., Szcześ, A.: *Influence of impurity ions and magnetic field on the properties of freshly precipitated calcium carbonate*, Water Research, 37(14), 2003, s. 3351-3360.
29. Chibowski, E., Hołysz, L., Szcześ, A., Chibowski, M.: *Some magnetic field effects on in situ precipitated calcium carbonate*, Water Science and Technology, 49(2), 2004, s. 169-176.
30. Higashitani, K., Iseri, H., Okuhara, K., Kage, A., Hatade, S.: *Magnetic effects on zeta potential and diffusivity of nonmagnetic colloidal particles*, Journal of Colloid And Interface Science, 172(2), 1995, s. 383-388.
31. Parsons, S. A., Wang, B. L., Judd, S. J., Stephenson, T.: *Magnetic treatment of calcium carbonate scale - effect of pH control*, Water Research, 31(2), 1997, s. 339-342.
32. Baker, J. S., Judd, S. J.: *Magnetic amelioration of scale formation*, Water Research, 30(2), 1996, s. 247-260.
33. Szcześ A., Chibowski E., Hołysz L., Rafalski P.: *Effects of static magnetic field on water at kinetic condition* , Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 50(1), 2011, s. 124-127.

34. Coey J. M. D., Cass S., *Magnetic water treatment*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 209, 2000, s. 71–74.
35. Szcześ A., Chibowski E., Hołysz L.: *Wpływ pola magnetycznego na wodę i roztwory wodne*, LAB Laboratoria Aparatura Badania, 1, 2012, s. 32-34.
36. Lychagin, N. I.: *Changing properties of magnetized water*, Russian Physics Journal, 17(2), 1972, s. 229–233.
37. Cho Y. I., Lee S. H.: *Reduction in the surface tension of water due to physical water treatment for fouling control in heat exchangers*, International Communications in Heat and Mass Transfer, 32, 2005, s. 1-9.
38. Amiri M. C., Dadkhah A. A.: *On reduction in the surface tension of water due to magnetic treatment*, Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects, 278, 2006, s. 252-255.
39. Presman A. S.: *Pola elektromagnetyczne a żywa przyroda*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1971.
40. Ghauri S. A., Ansari M. S.: *Increase of water viscosity under the influence of magnetic field*, Journal of Applied Physics, 6, 2006, s. 100.
41. Nakagawa J., Hirota N., Kitazawa K., Shoda M.: *Magnetic field enhancement of water vaporization*, Journal of Applied Physics, 85, 1999, s. 2923–2925.
42. Szcześ A., Chibowski E., Hołysz L., Rafalski P.: *Effects of static magnetic field on electrolyte solutions under kinetic condition*, Journal of Physical Chemistry A, 115(21), 2011, s. 5449–5452.
43. Deng B. , Pang X. F.: *Variations of optic properties of water under action of static magnetic field*, Chinese Science Bulletin, 52, 2007, s. 3179-3182.
44. Filin S.: *Niezwykłe właściwości zwykłej wody*, Technika chłodnicza i klimatyzacyjna, 8, 2005, s. 276-285.
45. Chang, M.C., Tai, C.Y.: *Effect of the magnetic field on the growth rate of aragonite and the precipitation of CaCO₃*, Chemical Engineering Journal, 164 (1), 2010, s.1–9.
46. Knez S., Pohar C.: *The magnetic field influence on the polymorph composition of CaCO₃ precipitated from carbonized aqueous solutions*, Journal of Colloid and Interface Science, 281, 2005, s. 377–388.
47. Cefalas A. C., Kobe S., Dražić G., Sarantopoulou E., Kollia Z., Stražišar J., Meden A.: *Nanocrystallization of CaCO₃ at solid/liquid interfaces in magnetic field: A quantum approach*, Applied Surface Science, 254 (21), 2008, s. 6715-6724.
48. <http://automagnetyzer.w.interia.pl/budowa.html>, dostęp 29.03.2015.

49. Bilozor S.: *Destrukcyjne działanie twardości wody, gazów rozpuszczonych i zawiesin na systemy ciepłownicze. Niechemiczne technologie zapobiegania*, Ciepłownictwo. Ogrzewnictwo. Wentylacja, 5, 1999.
50. Szczypiorowski A.: *Magnetyzer – nowoczesne narzędzie ekologiczne*, Gaz. Woda i Technika Sanitarna, 10/1993.
51. Szczypiorowski A.: *Wykorzystanie pola magnetycznego do poprawy procesów spalania*, Gospodarka Paliwami i Energią 10/1999.
52. Tomska A.: *Wspomaganie biologicznego oczyszczania ścieków polem magnetycznym*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 12(2), 2009, s. 197-206.
53. Łebkowska M., Rutkowska-Narożniak A., Pajor E., Pochanke Z.: *Effect of a static magnetic field on formaldehyde biodegradation in wastewater by activated sludge*, Bioresource Technology, 102, 2011, s. 8777–8782.
54. Rodziewicz J., Filipkowska U., Janczukowicz W., Kłodowska I., Prażmo M.: *Wpływ stałego pola magnetycznego na przemiany związków azotu w biologicznym złożu tarczowym*, Rocznik Ochrona Środowiska, 15, 2013, s. 1511–1524.
55. Łebkowska M., Rutkowska-Narożniak A., Pajor E.: *Effect of a static magnetic field of 7 mT on formaldehyde biodegradation in industrial wastewater from urea–formaldehyde resin production by activated sludge*, Bioresource Technology, 132, 2013, s. 78–83.
56. Rutkowska-Narożniak A., Pajor E.: *Wpływ stałego pola magnetycznego 7 mT na organizmy osadu czynne go w procesie biodegradacji formaldehydu*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 49, 2011 s. 389-397.
57. Yavuz H., Çelebi S. S.: *Effects of magnetic field on activity of activated sludge in wastewater treatment*, Enzyme and Microbial Technology, 26, 2000, s. 22-27.
58. Wiśniowska E., Nowak R., Janosz-Rajczyk M., Szczypiorowska J., Włodarczyk-Makuła M., Kościel J.: *Badania wstępne nad wpływem stałego pola magnetycznego na usuwanie azotu amonowego w procesie osadu czynnego*, Archiwum Ochrony Środowiska, 26, 2000, s. 33-43.
59. Krzemieniewski M., Dębowski M., Janczukowicz W., Pesta J.: *Effect of the constant magnetic field on the composition of dairy wastewater and domestic sewage*, Polish Journal of Environmental Studies, 13, 2004, s. 45-53.
60. Raja Rao T. B. M. L., Sonolika R. L., Pentu Saheb S.: *Influence of magnetic field on the performance of bubble columns and airlift bioreactor with submersed microorganisms*, Chemical Engineering Science, 52, 21/22, 1997, s. 4155-4160.

61. Jung J. T., Sofer S.: *Enhancement of phenol biodegradation by south magnetic field exposure*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 70, 1997, s. 229-303.
62. Jung J. T., Sanji B., Godbole S., Sofer S.: *Biodegradation of phenol: a comparative study with and without applying magnetic fields*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 56, 1993, s. 73-76.
63. Ji Y., Wang Y., Sun J., Yan T., Li J., Zhao T., Yin X., Sun C.: *Enhancement of biological treatment of wastewater by magnetic field*, Bioresource Technology, 101, 2010, s. 8535–8540.
64. Wang H., Diao M. H., Yang Y., Shi Y. J., Gao M., Wang S.G.: *Enhanced aerobic nitrifying granulation by static magnetic field*, Bioresource Technology, 110, 2012, s. 105–110.
65. Ambashta R. D., Sillanpaa M.: *Water purification using magnetic assistance: A review*, Journal of Hazardous Materials, 180, 2010, s. 38–49.
66. Sarikaya M., Abbasov T., Erdemoglu M.: *Some aspects of magnetic filtration theory for removal of fine particles from aqueous suspensions*, Journal of Dispersion Science and Technology, 27(2), 2006, s.193–198.
67. Tuutijarvi T., Lu J., Sillanpaa M., Chen G.: *As (V) adsorption on maghemite nanoparticles*, Journal of Hazardous Materials, 166(2–3), 2009, s.1415–1420.
68. Dong J., Xu Z. H., Kuznicki S. M.: *Magnetic multi-functional nanocomposites for environmental applications*, Advanced Functional Materials, 19(8), 2009, s. 1268–1275.
69. Galland P., Pazur A.: *Magnetoreception in plants* Journal of Plant Research, 118, 2005, s.371-389.
70. Ali Zade, P., Ustun, O., Vardarli, F., Sobolev, K.: *Development of an electromagnetic hydrocyclone separator for purification of wastewater*, Water and Environment Journal, 22(1), 2008, s. 11–16.