UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI
Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska

Seria: Inżynieria Środowiska - nr 37

zeszyty naukowe

157

Uniwersytet Zielonogórski • Zielona Góra 2014

ZESZYTY NAUKOWE
UNIWERSYTETU ZIELONOGÓRSKIEGO
NR 157

INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – 37

ZIELONA GÓRA • 2015

REDAKCJA ZESZYTU NAUKOWEGO:
dr hab. inż. Andrzej Greinert, prof. UZ (*Redaktor Naczelny*)
Redaktorzy tematyczni:
prof. dr hab. inż. Andrzej Jędrczak, prof. dr hab. inż. Tadeusz Kuczyński, prof. dr hab. inż. Zofia Sadecka, dr hab. Michał Drab, prof. UZ, dr hab. Urszula Kołodziejczyk, prof. UZ, dr hab. Zygmunt Lipnicki, prof. UZ, dr hab. Marlena Piontek, prof. UZ, dr hab. inż. Nguyen Thi Bich Loc, prof. UZ
Sekretarz:
dr inż. Magda Hudak, dr inż. Oryna Słobodzian-Ksenicz, dr inż. Ewelina Płuciennik-Koropczuk

RADA WYDAWNICZA:
Andrzej Pieczyński (Przewodniczący),
Ryszard Błażyński (Sekretarz)
Członkowie: Marian Adamski, Rafał Ciesielski, Michał Drab, Beata Gabryś, Bohdan Halczak, Van Cao Long, Marian Nowak, Anna Walicka, Krzysztof Witkowski, Zdzisław Wołk

Wydano za zgodą J.M. Rektora Uniwersytetu Zielonogórskiego

ISSN 1895-7323

Wydanie Zeszytu współfinansowane przez Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Zielonej Górze

Copyright © by IIŚ WILiŚ UZ, Zielona Góra 2015

SPIS TREŚCI

Magda Hudak, Marta Żebrowska – Implementacja prawa w ochronie przeciwpowodziowej 5

Piotr Hulisz, Wiesław Cyzman – Wpływ prac wiertniczych na właściwości gleb oraz stan zdrowotny drzew w rejonie kopalni soli „Solino" S.A. w Górze k. Inowrocławia 14

Grażyna Jurgiel-Małecka, Marzena Gibczyńska, Grzegorz Hury, Leokadia Lewandowska – Effect of lime, biomass ash, compost and the Effective Microorganisms substance on the grain yield and yield components of spring barley 26

Izabela Krupińska, Aleksandra Konkol – Wpływ wybranych parametrów technologicznych na przebieg i skuteczność procesu koagulacji w oczyszczaniu wód podziemnych 36

Adam Sammel – Skład chemiczny osadów dennych zbiorników wodnych Syrenie Stawy aglomeracji szczecińskiej i możliwości ich wykorzystania 53

Kamila Hrut, Tomasz Kamizela – Wpływ warunków flokulacji na podatność na odwadnianie osadów kondycjonowanych dualną metodą chemiczną 61

Agnieszka Turek, Maria Włodarczyk-Makuła – Fotoliza WWA w roztworach wodnych 69

Monika Jakubus – Are Effective Microorganisms (EM^{TM}) effective in enhancement of soil fertility? 80

Piotr Ziembicki, Jan Bernasiński – Porównanie układów technologicznych dużych instalacji kolektórów słonecznych współpracujących z węzłami ciepłowniczymi 94

UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI • ZESZYTY NAUKOWE NR 157

Nr 37 **INŻYNIERIA ŚRODOWISKA** **2015**

MAGDA HUDAK[*], MARTA ŻEBROWSKA[**]

IMPLEMENTACJA PRAWA W OCHRONIE PRZECIWPOWODZIOWEJ

S t r e s z c z e n i e

Artykuł poświęcony jest tematyce Ramowej Dyrektywy Wodnej (RDW) w kontekście wdrażania jej zapisów do prawodawstwa polskiego – powstających dokumentów, aktów prawnych oraz konsultacji społecznych. Równorzędna z RDW i w pełni spójna z jej zapisami jest Dyrektywa Powodziowa. Jest ona ważnym uzupełnieniem wcześniejszego prawodawstwa unijnego w zakresie gospodarowania wodami. Transpozycja przepisów RDW do prawodawstwa polskiego nastąpiła przede wszystkim poprzez ustawę Prawo wodne wraz z aktami wykonawczymi.

Słowa kluczowe: ochrona przeciwpowodziowa, prawo wodne, dyrektywa powodziowa, ramowa dyrektywa wodna

WSTĘP

Statystyki powodziowe na całym świecie wciąż wzbudzają niepokój. Według Krajowego Zarządu Gospodarki Wodnej tylko w Europie w XX wieku powodzie pochłonęły 9500 ofiar, dotknęły dalsze 10 milionów osób i były przyczyną strat szacowanych na około 70 miliardów euro. Z biegiem lat duże powodzie stały się coraz bardziej powszechne. Spowodowane jest to, prawdopodobnie, nie tylko wzrostem liczby ludności, ale przede wszystkim zmianami w zagospodarowywaniu obszarów narażonych na możliwość wystąpienia powodzi.

Zmiany klimatyczne zwiększają intensywność opadów i powodują podniesienie poziomu wód powierzchniowych. Jak również niewłaściwe gospodaro-

[*] Instytut Inżynierii Środowiska, Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Zielonogórski

[**] studentka studiów doktoranckich na kierunku Inżynieria Środowiska, Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Zielonogórski

wanie na obszarze dorzeczy oraz rozwój budownictwa na terenach zalewowych, ogranicza zdolność gruntu do wchłaniania wód powodziowych.

Biorąc pod uwagę narastające, każdego roku, zagrożenie wystąpieniem zjawisk ekstremalnych, na forum międzynarodowym wypracowano wspólny dokument, który stanowi podstawę do ujednolicenia zasad i działań mających na celu zapobieganie, ochronę oraz minimalizowanie skutków wielkiej wody.

OCHRONA PRZECIWPOWODZIOWA W PRAWODAWSTWIE PAŃSTW WSPÓLNOTY EUROPEJSKIEJ

Woda od zawsze stanowiła podstawę egzystencji człowieka. Wraz z rozwojem cywilizacji stosunek ludzi do wody ulegał zmianie. Człowiek zaczął traktować wodę jako dobro powszechne, uznając jej zasoby za nieograniczone. Unia Europejska wydała szereg przepisów, tzw. „dyrektyw wodnych", jednak dostrzegła konieczność wprowadzenia spójnych ram regulujących przepisy prawne dotyczące gospodarki wodnej. Takim zintegrowanym aktem prawnym jest Dyrektywa 2000/60/WE, tzw. Ramowa Dyrektywa Wodna (RDW), która weszła w życie w grudniu 2000 roku. Podstawowym celem RDW jest zapewnienie obecnym i przyszłym pokoleniom dostępu do dobrej jakości wody oraz umożliwienie korzystania z wody na potrzeby, m. in. przemysłu i rolnictwa, przy jednoczesnym zachowaniu i ochronie środowiska naturalnego. Pominięto natomiast pewne aspekty, ważne dla gospodarowania wodami, w tym przede wszystkim kwestię powodzi.

Dokumentem przedstawiającym współczesne kierunki rozwoju w zakresie ochrony przeciwpowodziowej jest stworzony, pod egidą Unii Europejskiej, „Zbiór dobrych praktyk z zakresu prewencji, ochrony i ograniczania skutków powodzi" - „Best practices on flood prevention, protection and mitigation". Ten składający się z trzech części dokument przedstawia zalecenia i rekomendacje dotyczące ochrony przeciwpowodziowej [European Commission 2003]. *Do ważniejszych zagadnień opracowanych w tym dokumencie zaliczyć można następujące tezy:*

- strategia powodziowa powinna obejmować swoim zasięgiem cały obszar zlewni rzek;
- działania prewencyjne powinny obejmować również tereny, na których powodzie występują rzadko;
- rzekom powinny być przywracane ich naturalne rozlewiska;
- obiekty hydrotechniczne stanowią ważny element systemu ochrony przeciwpowodziowej, jednak należy brać pod uwagę, że nie są one stuprocentowym zabezpieczeniem przed skutkami wezbrań oraz że mogą stworzyć iluzoryczne poczucie bezpieczeństwa;

- „nietechniczne" środki ochrony przeciwpowodziowej stanowią często lepsze rozwiązanie w perspektywie długookresowej od rozwiązań technicznych;
- prognozowanie powodzi i odpowiednie systemy ostrzegania są warunkiem podstawowym do ograniczenia wielkości szkód powodziowych.

Dnia 26 listopada 2007 r. weszła w życie Dyrektywa 2007/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2007 r. w sprawie oceny ryzyka powodziowego i zarządzania nim, potocznie zwana Dyrektywą Powodziową. Nadrzędnym celem Dyrektywy jest ocena i ograniczanie ryzyka powodziowego i zmniejszanie następstw powodzi w państwach Unii Europejskiej. Ma doprowadzić do właściwego zarządzania ryzykiem, jakie może stwarzać powódź dla ludzkiego życia, zdrowia, środowiska, działalności gospodarczej i dziedzictwa kulturowego [Handmer i in. 2012].

Zobowiązania nałożone na państwa członkowskie, wynikające z Dyrektywy, polegają na konieczności opracowania wstępnej oceny ryzyka powodziowego, map zagrożenia powodziowego, map ryzyka powodziowego i planów zarządzania ryzykiem powodziowym oraz ich publicznego udostępnienia.

RAMOWA DYREKTYWA WODNA A PRAWO POLSKIE

Przepisy prawa wspólnotowego są szczegółowym wyrazem procesu integracji państw i narodów europejskich, który w zależności od stopnia w hierarchii źródeł prawa wiąże zarówno państwa członkowskie, jak i ich obywateli, tworząc niezależny system prawny. Funkcjonują one obok norm prawa krajowego, jednak w wielu przypadkach wymagają przeprowadzenia procesu implementacji do krajowego porządku prawnego. Transpozycja tego prawa na grunt polski nie jest zadaniem łatwym i wymaga nie tylko wyobraźni, ale też profesjonalizmu. Dotyczy to zwłaszcza przepisów dyrektyw, które, zgodnie z art. 288 tiret trzeci Traktatu o Funkcjonowaniu Unii Europejskiej, wiążą państwa członkowskie w odniesieniu do rezultatu, który ma być osiągnięty, pozostawiając jednak organom krajowym swobodę wyboru formy i środków [Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej 2010].

Implementacja dyrektywy to ogół działań podejmowanych przez państwo członkowskie na szczeblu krajowym, których celem jest przeniesienie założeń regulacji unijnej do wewnętrznego systemu prawnego, przy zachowaniu jej specyfiki. Wybór środków, za pomocą których realizowany będzie ten proces, należy do państwa członkowskiego, z tym że każdorazowo winny to być środki adekwatne. *Implementacja dyrektyw unijnych powinna być przeprowadzona w drodze ustaw, a w wyjątkowych przypadkach rozporządzeń wykonawczych.*

Przepisy dotyczące ochrony przed powodzią obowiązujące od 18 marca 2011 roku zostały dodane do ustawy z dnia 18 lipca 2001 r. Prawo wodne (tekst jed. Dz.U. 2012, poz. 145, z późn. zm.) (Dział Va) w związku z implementacją

rozwiązań zawartych w Dyrektywie 2007/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2007 roku. Z treści tych przepisów nie tylko wynika, że ochrona przed powodzią jest zadaniem organów administracji rządowej i samorządowej i winna być prowadzona w sposób skoordynowany, ale zawarty jest także komunikat, że prowadzi się ją z uwzględnieniem map zagrożenia powodziowego, map ryzyka powodziowego oraz planów zarządzania ryzykiem powodziowym.

Należy dodać, że dla obszarów narażonych na niebezpieczeństwo powodzi wskazanych we wstępnej ocenie ryzyka powodziowego (przygotowuje ją Prezes Krajowego Zarządu Gospodarki Wodnej), sporządza się mapy zagrożenia powodziowego, gdzie przedstawia się w szczególności:

- obszary, na których prawdopodobieństwo wystąpienia powodzi jest niskie i wynosi raz na 500 lat lub na których istnieje prawdopodobieństwo wystąpienia zdarzenia ekstremalnego;
- obszary szczególnego zagrożenia powodzią;
- obszary obejmujące tereny narażone na zalanie w przypadku: zniszczenia lub uszkodzenia wału przeciwpowodziowego, zniszczenia lub uszkodzenia wału przeciwsztormowego.

Dnia 12 lipca 2014 roku weszła w życie nowelizacja do ustawy Prawo wodne (tekst jed. Dz.U. 2012, poz. 145, z późn. zm.) wprowadzająca szereg nowych przepisów dotyczących ochrony przed powodzią w planowaniu przestrzennym. Celem nowelizacji jest, m.in. transpozycja do polskiego systemu prawnego postanowień Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie oceny ryzyka powodziowego i zarządzania nim oraz uzupełnienie transpozycji postanowień Ramowej Dyrektywy Wodnej.

Obecne przepisy w zakresie planowania w ochronie przeciwpowodziowej przewidują obowiązek sporządzania przez dyrektorów regionalnych zarządów gospodarki wodnej studiów ochrony przeciwpowodziowej ustalających granice zasięgu wód powodziowych o określonym prawdopodobieństwie występowania oraz określenie kierunków ochrony przed powodzią. Przepisy te przewidują także przygotowywanie przez Prezesa Krajowego Zarządu Gospodarki Wodnej planów ochrony przeciwpowodziowej oraz przeciwdziałania skutkom suszy na obszarze kraju, a także planów ochrony przeciwpowodziowej regionu wodnego.

Ponadto na mapach zagrożenia powodziowego przedstawia się zasięg powodzi, głębokość wody lub poziom zwierciadła wody, a w uzasadnionych przypadkach – prędkość przepływu wody lub natężenie przepływu wody [Kurczyński 2012].

Na marginesie warto dodać, że doprecyzowano także definicję powodzi. I tak obecnie rozumie się przez to czasowe pokrycie przez wodę terenu, który w normalnych warunkach nie jest pokryty wodą, wywołane przez wezbranie wody w ciekach naturalnych, zbiornikach wodnych, kanałach oraz od strony

morza, z wyłączeniem pokrycia przez wodę terenu wywołanego przez wezbranie wody w systemach kanalizacyjnych.

Transponująca przepisy Dyrektywy Powodziowej, aktualizowana ustawa Prawo wodne (tekst jed. Dz.U. 2012, poz. 145, z późn. zm.) zmienia obowiązujące dotychczas dokumenty planistyczne dotyczące ochrony przed powodzią. Nakłada obowiązek opracowania map zagrożenia i map ryzyka powodziowego, przedstawiających nie tylko obszary narażone na niebezpieczeństwo powodzi, ale także zakres potencjalnych szkód jakie mogą powstać na tych obszarach. Zawarte w tych opracowaniach informacje pozwolą szczegółowo określić kierunki ochrony przeciwpowodziowej.

Wprowadzono też, m.in. nowy dokument prawa miejscowego, zwany planem utrzymania wód, który ma być przygotowywany i aktualizowany przez właściwego dyrektora regionalnego zarządu gospodarki wodnej.

Rys. Regionalne Zarządy Gospodarki Wodnej [www.kzgw.gov.p]
Fig. 1.Regional Water Management [www.kzgw.gov.pl]

Poszczególne Regionalne Zarządy Gospodarki Wodnej działają w obszarze następujacych regionów wodnych:

- Gdańsk – region wodny Dolnej Wisły;
- Gliwice – region wodny Małej Wisły, regon wodny Górnej Odry, region wodny Czadaczki;
- Kraków – region wodny Górnej Wisły, region wodny Czarnej Orawy, region wodny Dniestru;
- Poznań – region wodny Warty;

- Szczecin – region wodny Dolnej Odry i Przymorza Zachodniego, region wodny Ucker;
- Warszawa – region wodny Środkowej Wisły, region wodny Jarft, region wodny Niemna, region wodny Łyny i Węgorapy, region wodny Świeżej;
- Wrocław – region wodny Środkowej Odry, region wodny Morawy, region wodny Izery, region wodny Łaby i Ostrożnicy, region wodny Metuje, region wodny Orlicy.

W ustawie z dnia 18 lipca 2001 r. Prawo wodne (tekst jed. Dz.U. 2012, poz. 145, z późn. zm.) doprecyzowano również sposób dokumentowania prac planistycznych dotyczących gospodarowania wodami. W myśl art. 113 ust. 1 tej ustawy planowanie obejmuje sześć rodzajów dokumentów planistycznych, wykazujących znaczne zróżnicowanie formalne i materialne. Tymi dokumentami planistycznymi są [Rotko 2014]:

- program wodno-środowiskowy kraju,
- plan gospodarowania wodami na obszarze dorzecza,
- plan zarzadzania ryzykiem powodziowym,
- plan przeciwdziałania skutkom suszy na obszarze dorzecza,
- warunki korzystania z wód regionu wodnego,
- warunki korzystania z wód zlewni.

BŁĘDY TRANSPOZYCJI

Polska pod koniec 2001 roku zakończyła negocjacje z Unią Europejską w zakresie ochrony środowiska. Jednak stopień dostosowania polskiego prawodawstwa w zakresie ochrony środowiska do prawodawstwa unijnego nie był w wielu dziedzinach wysoki. Niestety transpozycja prawa unijnego nie jest doskonała i dlatego można wykazać najczęściej pojawiające się błędy. Należy do nich zaliczyć [Karski 2009]:

- problemy z terminowym wywiązaniem się z transpozycji – niedotrzymanie terminów dostosowania norm polskiego prawa ochrony środowiska do norm prawa unijnego jest pierwszym z problemów, które są związane z nieprawidłową implementacją; zagadnienie to wiąże się zarówno z brakiem aktywnego działania w postaci przyjęcia nowych unormowań, jak i zaniechaniem uchylania istniejących regulacji, które nie są zgodne z aktami prawa unijnego,
- brak notyfikacji – przepływ informacji w procesie transpozycji ogrywa bardzo ważną rolę; brak informacji o implementacji wiąże się z domniemaniem, iż dane państwo członkowskie nie transponowało prawa unijnego i stanowi formalne naruszenie prawa Unii Europejskiej; inny rodzaj obowiązku informacyjnego wiąże się z nakazem, aby postanowienia przyjęte przez państwa

członkowskie zawierały odniesienie do danego aktu lub aby takie odniesienie towarzyszyło ich urzędowej publikacji.
- zastosowanie nieodpowiedniej formy transpozycji – Trybunał Sprawiedliwości wielokrotnie podkreślał, iż państwa członkowskie mają swobodę w wyborze metod i środków wdrożenia dyrektyw, jednak forma implementacji powinna być dostosowana do potrzeb harmonizacji, akt dostosowujący powinien mieć charakter aktu prawa powszechnie obowiązującego, zatem wykluczone jest dokonanie transpozycji prawa unijnego za pomocą aktu wewnętrznego administracji.
- błędne tłumaczenie, problem definicji – niewłaściwe przełożenie definicji może w istotny sposób wpłynąć na jakość transpozycji; przyjęcie błędnych definicji może skutkować zmianą zakresu podmiotowego, przedmiotowego oraz treści praw i obowiązków związanych z ochroną środowiska; w procesie transpozycji nie jest wymagane, aby postanowienia dyrektywy zostały wprowadzone dosłownie; ważne natomiast jest, aby tekst mający na celu dostosowanie nie odbiegał od tekstu unijnego,
- nieodpowiedni zakres dostosowania – określenie zakresu dostosowania wiąże się z ustaleniem granicy swobody posunięć państwa członkowskiego w krajowej działalności legislacyjnej w zakresie wykraczającym poza ramy harmonizacji; należy pamiętać, iż wszystko, co pozostaje poza przedmiotowym zakresem regulacji objętej danym aktem unijnym, odnoszącym się do ochrony środowiska, należy do kompetencji państwa członkowskiego,
- nieodpowiednią jakość transpozycji – dosłowna transpozycja prawa unijnego do krajowego systemu prawa nie jest konieczna, jeżeli postanowienia te są interpretowane i stosowane przez państwo członkowskie zgodnie z celem i intencją prawodawcy unijnego,
- spory kompetencyjne pomiędzy poszczególnymi ministerstwami i urzędami centralnymi.

PODSUMOWANIE

Realizacja ochrony przeciwpowodziowej, ukierunkowana Dyrektywą Powodziową i wynikająca z Projektu polityki wodnej państwa do roku 2030 (z uwzględnieniem etapu 2016) wymaga długiego procesu planowania i poniesienia znacznych nakładów finansowych. Zanim to nastąpi konieczne są działania doraźne likwidujące zaniedbania i w lepszym stopniu wykorzystujące istniejące możliwości.

W związku z tym, że Dyrektywa Powodziowa wiąże się ściśle z implementacją Ramowej Dyrektywy Wodnej, harmonogramy prac dotyczących wdrożenia obu dyrektyw powinny być w pełni zsynchronizowane. Dzięki temu będzie możliwe zapewnienie ścisłej koordynacji procesów konsultacji społecznych.

Ponadto ważne jest właściwe tłumaczenie już na poziomie podstawowych określeń, gdyż niewłaściwe przełożenie definicji może w istotny sposób wpłynąć na jakość transpozycji, a co za tym idzie skutkować zmianą zakresu podmiotowego, przedmiotowego oraz treści praw i obowiązków.

Nowe regulacje prawne w dziedzinie ochrony przeciwpowodziowej mają na celu zminimalizowanie ryzyka powodziowego i związanych z tym ryzykiem szkód w gospodarce narodowej. Zmiany te będą miały pozytywny wpływ na rozwój regionalny.

LITERATURA

1. DYREKTYWA 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej Ramowa Dyrektywa Wodna.
2. DYREKTYWA 2001/42/WE Parlamentu Europejskiego I Rady z dnia 27 czerwca 2001 r. w sprawie oceny wpływu niektórych planów i programów na środowisko.
3. DYREKTYWA 2007/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2007 r. w sprawie oceny ryzyka powodziowego i zarządzania nim
4. DZIENNIK URZĘDOWY Unii Europejskiej, 2010. Traktat o Funkcjonowaniu Unii Europejskiej.
5. EUROPEAN COMMISSION, 2003. Best practices on flood prevention, protection and mitigation.
6. HANDMER J., HONDA Y., KUNDZEWICZ Z.W., 2012. Changes in impacts of climate extremes: human systems and ecosystems. [W:] Managing the Risks of Extreme Events and Disasters to Advance Climate Change Adaptation [Field C.B., V. Barros, T.F. Stocker et al. (red.)]. A Special Report of Working Groups I and II of the Intergovernmental
7. KARSKI L., 2009. Wybrane problemy dostosowania polskiego prawa ochrony środowiska do prawa wspólnotowego, Prawo i Środowisko, nr 1 (57)/09.
8. KRAJOWY ZARZĄD GOSPODARKI WODNEJ, 2014. www.kzgw.gov.pl.
9. KURCZYŃSKI Z., 2012. Mapy zagrożenia powodziowego i mapy ryzyka powodziowego a Dyrektywa Powodziowa. Archiwum Fotogrametrii, Kartografii i Teledetekcji. Vol. 23, Politechnika Warszawska, Warszawa
10. NACHLIK E., ZALESKI J., 2010, Zarządzanie gospodarką wodną – czekanie na Aleksandra Wielkiego, który przetnie istniejący węzeł gordyjski, Gospodarka Wodna Nr 1/2010.

11. REGIONALNE ZARZĄDY GOSPODARKI WODNEJ, 2014. www.kzgw.gov.pl/pl/Regionalne-Zarzady-Gospodarki-Wodnej.
12. ROTKO J., 2014. Funkcje i charakter prawny instrumentów planowych w gospodarce wodnej. Przegląd ustawodawstwa gospodarczego Nr 6/2014.
13. USTAWA z dnia 18 lipca 2001 r. Prawo wodne (tekst jed. Dz.U. 2012, poz. 145, z późn. zm.).
14. USTAWA z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska (tj. Dz. U. 2008 Nr 25, poz. 150, z późn. zm.).

IMPLEMENTATION OF LAW IN FLOOD PROTECTION

S u m m a r y

The article is devoted to the subject of the Water Framework Directive (WFD) in the context of the implementation of the provisions of the Polish legislation – resulting documents, legislation and public consultation. Equivalent to the WFD and fully consistent with the provisions of the Floods Directive. It is an important complement to the previous EU legislation in the field of water management. The transposition of the WFD into Polish legislation was primarily through the Water Law Act and its implementing legislation.

Key words: flood protection, polish legislation, Floods Directive.

UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI • ZESZYTY NAUKOWE NR 157

Nr 37 **INŻYNIERIA ŚRODOWISKA** **2015**

PIOTR HULISZ[*], WIESŁAW CYZMAN[**]

WPŁYW PRAC WIERTNICZYCH NA WŁAŚCIWOŚCI GLEB ORAZ STAN ZDROWOTNY DRZEW W REJONIE KOPALNI SOLI „SOLINO" S.A. W GÓRZE K. INOWROCŁAWIA

Streszczenie

Celem niniejszej pracy była analiza wpływu prac wiertniczych prowadzonych na terenie Kopalni Soli „Solino" S.A. w Górze k. Inowrocławia na właściwości gleb oraz stan drzewostanu. Badania wykazały, że prace te, głównie poprzez oddziaływanie aerozoli, miały wyraźny wpływ na wzrost zasolenia analizowanych gleb. Wartości EC_e nie wykazywały jednak związku z odległością od miejsca odwiertu, co mogło sugerować okresowy wpływ płytko zalegających wód glebowo-gruntowych. Uruchomienie odwiertu przyczyniło się do pogorszenia się stanu zdrowotnego drzew w najbliższym otoczeniu wieży wiertniczej. W przylegającej do niej strefie o średnicy około 50 m większość egzemplarzy drzew cechowała się ubytkiem aparatu asymilacyjnego od 26% do nawet ponad 60% (stopień uszkodzeń średni i silny). Zawartość Na i Cl w liściach i gałązkach drzew rosnących w bezpośrednim sąsiedztwie wiertni była kilkunastokrotnie wyższa niż oznaczona na powierzchni referencyjnej.

Słowa kluczowe: zasolenie gleb, NaCl, stres solny, wysad solny, górnictwo soli

WSTĘP

Oddziaływanie antropogenicznych źródeł zasolenia może prowadzić do znacznego zniekształcenia gleb lub też ich całkowitej degradacji. W Polsce proces ten jest związany przede wszystkim z wpływem stałych odpadów przemysłowych, solanek i ścieków przemysłowych, wód kopalnianych, soli stosowanych do zimowego utrzymania dróg, a także w mniejszym stopniu – pyłów

[*] Katedra Gleboznawstwa i Kształtowania Krajobrazu, Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

[**] Katedra Geobotaniki i Planowania Krajobrazu, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

przemysłowych i nawozów mineralnych [Hulisz 2007]. Antropogeniczne zasolenie gleb na Kujawach swoją specyfikę zawdzięcza wpływom różnych gałęzi przemysłu pośrednio lub bezpośrednio związanym z wydobyciem cechsztyńskiej soli kamiennej. Jak wykazały liczne badania, nadmierna akumulacja fizjologicznie szkodliwych dla roślin, łatwo rozpuszczalnych soli w glebie (np. NaCl, MgCl i $CaCl_2$) znacznie ogranicza wzrost i rozwój roślin lub też prowadzi do całkowitego pozbawienia gleb możliwości produkcji roślinnej [Cieśla i Dąbkowska-Naskręt 1984; Rytelewski i in. 1993]. Z drugiej strony proces ten może przyczynić się do powstawania nowych siedlisk z unikatową roślinnością halofilną [Wilkoń-Michalska 1963; Hulisz i Piernik 2013].

Przyczyną podjęcia niniejszych badań było przedwczesne usychanie liści drzew w bezpośrednim otoczeniu odwiertu geologicznego, zlokalizowanego na terenie Kopalni Soli „Solino" S.A. w Górze k. Inowrocławia. Ich celem była ocena wpływu prac wiertniczych na właściwości gleb oraz stan drzewostanu.

CHARAKTERYSTYKA OBIEKTU BADAŃ

Teren badań według regionalizacji fizycznogeograficznej [Kondracki 2009] należy do makroregionu Pojezierze Wielkopolsko-Kujawskie i mezoregionu Równina Inowrocławska. Na tym obszarze dominują płaskie formy terenu. W niektórych miejscach występują jednak wzniesienia związane z obecnością cechsztyńskich wysadów solnych, czego przykładem są okolice wsi Góra, położonej w odległości ok. 15 km na wschód od Inowrocławia. Nadkład tego wysadu tworzą osady plejstoceńsko-holoceńskie o miąższości od 30 m do ponad 100 m, reprezentowane głównie przez piaski różnoziarniste i gliny zwałowe [Czapowski i in. 2009].

Działalność górnicza na wysadzie Góra prowadzona jest przez Inowrocławskie Kopalnie Soli „SOLINO" S.A od 1969 roku. Eksploatacja złoża soli kamiennej odbywa się poprzez ługowanie otworami wiertniczymi o głębokości do 1700 m, rozmieszczonymi w siatce trójkąta równobocznego o boku 100 m. Roczna produkcja solanki wynosi ponad 4 mln m^3, co daje ponad 1,2 mln Mg soli [Drogowski, Tadych 2006]. Od roku 2002 część komór powstałych po eksploatacji soli kamiennej służy do podziemnego magazynowania ropy i paliw.

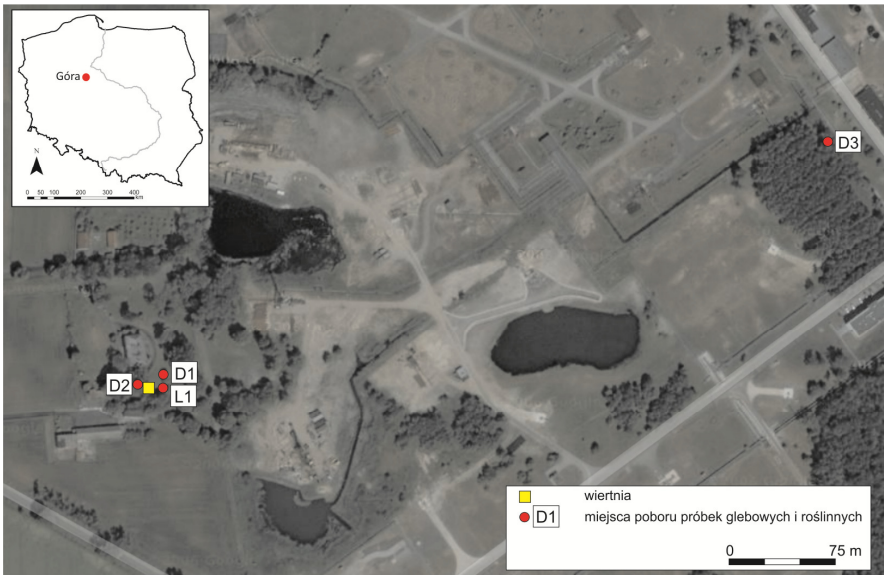
Odwiert geologiczny zlokalizowany jest na terenie dawnego parku wiejskiego z XIX w. (0,8 ha), z którego zachowało się kilka dorodnych drzew (fot.1). Niektóre z nich, tj. dąb szypułkowy (*Quercus robur* L.) o obwodzie 410 cm (17 m od wiertni) i topola osika (*Populus tremula* L.) o obwodzie 408 cm (80 m od wiertni), zostały uznane za pomniki przyrody. Pozostały drzewostan i warstwa krzewów ukształtowały się spontanicznie.

Na podstawie danych zamieszczonych na mapie glebowo-rolniczej w skali 1:25 000, arkusz Radojewice [1968], gleby występujące na badanym terenie

należy zaliczyć do czarnych ziem o uziarnieniu glin zwykłych oraz gleb murszastych o uziarnieniu piasków luźnych i słabogliniastych (tab. 1). W przeszłości należały one do kompleksu użytków zielonych średnich, a niektóre z nich były także użytkowane jako lasy.

METODY BADAŃ

Badania terenowe przeprowadzono we wrześniu 2013 roku na terenie Inowrocławskich Kopalni Soli „SOLINO" S.A. w Górze. Na podstawie prac rekonesansowych wytypowano cztery punkty poboru próbek glebowych oraz roślinnych (rys. 1). Materiał glebowy do analiz uzyskano z wierceń wykonanych w bezpośredniej bliskości drzew o widocznym pogorszeniu się ich stanu zdrowotnego (dęby – D1 i D2 oraz lipa – L1) oraz nasypu powstałego w wyniku prac wiertniczych (próbki P1-P3). Z badanych drzew pobrano próbki materiału roślinnego (liście – L, gałązki – G i owoce – O). Ponadto dla celów porównawczych badania przeprowadzono także poza zasięgiem prac wiertniczych (dąb – D3). W czasie prac terenowych nie stwierdzono zalegania wód glebowo-gruntowych do głębokości 100 cm p.p.t.



Rys. 1. Lokalizacja miejsc poboru próbek (źródło: Google 2015)
Fig. 1. Location of the sampling points (source: Google 2015)

Podstawowe właściwości gleb (łącznie 13 próbek; tabela 1) oznaczono w następujący sposób:

- zawartość materii organicznej – na podstawie ubytku masy gleby w 550°C w ciągu 3 godzin,
- pH gleby w H_2O przy stosunku gleba : woda 1:2,5,
- zawartość węglanów ($CaCO_3$) – metodą Scheiblera.

Tab. 1. Charakterystyka próbek glebowych
Tab. 1. Description of the soil samples

Nr próbki	Głębokość pobrania [cm]	Miejsce poboru	Charakterystyka materiału glebowego
D1-1	0-10	Dąb 1; 21 m na północny wschód od wiertni	poziom próchniczny, piasek gliniasty**, ciemnoszary
D1-2	10-60		poziom próchniczny, glina piaszczysta, ciemnoszara,
D1-3	60-100		glina zwykła, ciemnobrązowoszara
D2-1	0-30	Dąb 2; pomnik przyrody; 17 m na zachód od wiertni	poziom próchniczny, piasek słabogliniasty, ciemnoszary
D2-2	30-60*		poziom próchniczny, piasek słabogliniasty, ciemnobrązowoszary
D3-1	0-30	Dąb 3; referencyjny; 500 m na północny wschód od wiertni	poziom próchniczny, piasek słabogliniasty, ciemnoszary
D3-2	30-60		poziom próchniczny, piasek słabogliniasty, jasnobrązowoszary
D3-3	60-100		piasek luźny, jasnożółtoszary
L1-1	0-30	Lipa 1; 11 m na wschód od wiertni	poziom próchniczny, piasek słabogliniasty, ciemnobrązowoszary
L1-2	30-60*		poziom próchniczny, piasek gliniasty, ciemnoszary
P1	0-30	Nasyp; 5 m na północny zachód od D1	glina piaszczysta, jasnozółtoszara
P2	0-30	Nasyp; 5 m na południowy zachód od L1	glina piaszczysta, jasnobrązowoszara
P3	0-30	Nasyp; 10 m na południe od P2	glina piaszczysta, ciemnobrązowoszara

* głębsze wiercenia były niemożliwe ze względu na obecność korzeni drzew
** nazwy grup granulometrycznych według Systematyki Gleb Polski [2011].

Podstawowe wskaźniki zasolenia gleb oznaczono w ekstrakcie nasyconym pasty glebowej [van Reeuwijk 2002]:

- przewodność elektryczną (EC_e) w temperaturze 25°C – metodą konduktometryczną,
- zawartość jonów wapnia [Ca^{2+}] i magnezu [Mg^{2+}] – metodą spektrometrii absorpcji atomowej ASA,
- zawartość jonów sodu [Na^+] i potasu [K^+] – metodą spektrometrii emisji atomowej (ES),
- zawartość jonów chlorkowych [Cl^-] – metodą miareczkowania argentometrycznego.

W celu oszacowania tzw. ryzyka sodowego obliczono wskaźnik adsorpcji sodu (SAR) na podstawie stężeń jonów oznaczonych w ekstrakcie nasyconym (wyrażonych w $mmol_c \cdot dm^3$) według poniższego wzoru [van Reeuwijk 2002]:

$$SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{1}{2} \cdot (Ca^{2+} + Mg^{2+})}}$$

Przygotowanie materiału roślinnego do analiz (łącznie 9 próbek: D1-L, D1-G, D2-L, D2-G, D3-L, D3-G, L1-L, L1G, L1-O) obejmowało kilka etapów, tj: suszenie w temperaturze do 60°C, homogenizację, spalanie na sucho w temperaturze 460°C oraz mineralizację próbki (popiołu) na gorąco z zastosowaniem mieszaniny HNO_3 i H_2O_2. W uzyskanych ekstraktach oznaczono całkowite zawartości wapnia, magnezu, sodu, potasu oraz chloru zgodnie z metodami opisanymi powyżej.

Ocenę stanu uszkodzeń drzew przeprowadzono metodą bioindykacyjną, określając stopień defoliacji. Metoda ta jest stosowana w wielkopowierzchniowych inwentaryzacjach stanu zdrowotnego i sanitarnego lasu [Borecki, Keczyński 1992]. Za kryterium oceny w przyjętej metodyce przyjmuje się procent ubytku aparatu asymilacyjnego drzew. Wyróżnia się cztery stopnie uszkodzeń: 0 – bez uszkodzeń, 0-10% ubytku; 1 – słabe, 11-25% ubytku; 2 – średnie, 26-60% ubytku oraz 3 – silne, powyżej 60% ubytku).

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Wpływ prac wiertniczych na właściwości gleb

Analizowane gleby charakteryzowały się występowaniem poziomów próchnicznych o bardzo dużej miąższości (nawet do 60 cm), zasobnych w materię organiczną (od 2,2 do 8,6%; tab. 2). W profilu D1, a także w obrębie nasypu wokół wieży wiertniczej występowały utwory słabo przepuszczalne (tab. 1). Takie właściwości odgrywają bardzo ważną rolę w procesie zasolenia, szczególnie w naszych warunkach klimatycznych. Wpływają one bowiem na zdol-

ność zatrzymywania słonych roztworów w mikroporach i na adsorpcję kationów przez koloidy glebowe [Abrol i in. 1988; Hulisz 2007]. Zakres wartości pH-H_2O dla analizowanych próbek był dość zróżnicowany (od 6,1 do 8,3) – tab. 2. Wydaje się prawdopodobne, że w odniesieniu do większości gleb (z wyjątkiem próbek D1-2, L1-1 i L2-1), najwyższe wartości pH należy wiązać przede wszystkim ze znaczną akumulacją węglanów (maksymalnie do 6,2% – tab. 2), a dopiero następnie z ewentualnym wpływem soli łatwo rozpuszczalnych.

Charakterystykę stanu zasolenia badanych gleb przedstawiono w tabeli 2. Wartości przewodności elektrycznej właściwej ekstraktu nasyconego (EC_e) wahały się od 0,33 (próbka L1-2) do 14,4 $dS \cdot m^{-1}$ (próbka D1-1). Najniższe stężenie soli w przeliczeniu na masę gleby (0,01%) stwierdzono w profilach D2 (dąb, pomnik przyrody) oraz L1 (lipa), a maksymalne w profilu D1 (dąb; D1-1, 0,49%). Zgodnie ze skalą zasolenia (wyrażonego jako EC_e), opracowaną przez Jacksona (1958) gleby reprezentowane przez profile D2 (dąb, pomnik przyrody), D3 (dąb, referencyjny) oraz L1 (lipa) można określić jako niezasolone (0-2 $dS \cdot m^{-1}$). Pozostałe z nich zakwalifikowano do gleb słabo zasolonych (2-4 $dS \cdot m^{-1}$; D3-2), umiarkowanie zasolonych (4-8 $dS \cdot m^{-1}$; D1-3, P2, P3) oraz silnie zasolonych (8-16 $dS \cdot m^{-1}$; D1-1, D1-2, P1). Nie stwierdzono natomiast występowania gleb silnie zasolonych ($EC_e > 16$ $dS \cdot m^{-1}$).

Ze względu na specyfikę miejsca badań, znajdującego się w obrębie wysadu solnego, wysokie zasolenie było związane głównie z obecnością chloru i sodu w glebie. Związki chloru są bardzo łatwo rozpuszczalne w glebie. Anion chlorkowy (Cl^-) nie jest praktycznie sorbowany wymiennie. Z tego powodu jest on szybko wymywany z poziomów powierzchniowych gleby wgłąb profilu oraz pobierany przez rośliny. Najwyższe wartości zanotowano w profilu D1 (dąb; 15,3-71,7 $mg \cdot 100\ g^{-1}$ gleby) oraz próbkach pobranych z nasypu (P1-P3; 6,63-58,4 $mg \cdot 100\ g^{-1}$ gleby) – tab. 2. Podobnie jak w przypadku przewodności elektrycznej właściwej (EC_e) najniższą zawartość chlorków (0,02 $mg \cdot 100\ g^{-1}$ gleby) oznaczono w profilu L1 (lipa).

Glebowy kompleks sorpcyjny tworzą koloidy glebowe, które są najdrobniejszymi cząstkami tworzącymi stałą fazę gleby. Kompleks ten jest zdolny do wiązania jonów i cząsteczek. Gleby pod wpływem NaCl gromadzą sód wymienny w kompleksie sorpcyjnym, a jony Ca^{2+} i Mg^{2+} są z niego wypierane. Nadmiar sodu niszczy strukturę gleby, która traci zdolność do podtrzymywania zarówno wzrostu roślin, jak i życia zwierząt ze względu na brak tlenu [Abrol i in. 1988]. Dla oszacowania tzw. ryzyka sodowego obliczono wskaźnik adsorpcji sodu (SAR), który w badanych glebach przyjmował wartości od <1 do 38 (tab. 2). Wielkość tego wskaźnika dla większości próbek wykazywała wyraźny związek z wartościami EC_e ze względu na dominujący udział NaCl w zasoleniu gleb. W związku z tym w 4 próbkach charakteryzujących się największą zawartością soli (D1-1, D1-2, D1-3 i P1) zanotowano wartości SAR >13, co kwalifikuje badane gleby jako sodowe [Richards 1954].

Tab. 2. Właściwości badanych gleb
Tab. 2. Properties of the studied soils

Nr próbki	Głębokość pobrania	MO	pH-H_2O	$CaCO_3$	EC_e	Stężenie soli*	Na^+	Cl^-	SAR
	[cm]	[%]		[%]	[dS·m^{-1}]	[%]	[mg·100 g^{-1} gleby]		
D1-1	0-10	8,6	7,6	0,6	14,4	0,49	96,6	71,7	29
D1-2	10-60	2,7	6,2	0,0	12,2	0,20	46,6	51,6	38
D1-3	60-100	0,3	8,2	2,2	6,84	0,15	35,2	15,3	24
D2-1	0-30	5,3	7,6	0,5	0,56	0,01	0,31	0,06	<1
D2-2	30-60	3,8	7,9	0,8	0,56	0,01	0,43	0,06	1
D3-1	0-30	4,2	8,1	2,5	1,00	0,03	3,74	0,14	2
D3-2	30-60	2,2	8,2	1,1	2,32	0,05	11,4	0,89	6
D3-3	60-100	0,3	8,3	0,9	1,69	0,03	8,80	0,45	10
L1-1	0-30	6,0	6,3	0,0	0,55	0,01	1,99	0,07	2
L1-2	30-60	2,3	6,1	0,0	0,33	0,01	0,44	0,02	1
P1	0-30	0,1	8,3	5,4	12,8	0,19	49,7	58,4	19
P2	0-30	0,1	7,9	6,2	6,78	0,11	14,3	10,8	5
P3	0-30	0,2	8,2	5,1	5,30	0,10	11,0	6,63	3

* wskaźnik obliczony na podstawie wartości EC_e w odniesieniu do masy gleby [Richards 1954]

Rezultaty niniejszych badań wykazały, że prace wiertnicze, głównie poprzez wpływ aerozoli, miały wyraźny wpływ na zasolenie niektórych gleb (profil D1 oraz próbki P1-P3). Przejawiało się to z reguły najwyższą zawartością soli łatwo rozpuszczalnych w ich poziomach powierzchniowych. Akumulacji soli mogły sprzyjać także opisane wcześniej właściwości gleb – wysoka zawartość materii organicznej oraz cięższe uziarnienie (tab. 1-2). Należy jednak zauważyć, że wartości EC_e zmierzone w profilach D2 (dąb, pomnik przyrody) oraz L1 (lipa), pomimo bezpośredniej bliskości odwiertu, były niższe od wartości zmierzonych w profilu D3, przyjętym jako referencyjny. Może to sugerować, że w miejscach, gdzie aerozole nie docierają, prawdopodobny jest także wpływ innego źródła zasolenia, tj. okresowo płytko zalegających wód glebowo-gruntowych. Fakt ten może być związany z eksploatacją soli kamiennej metodą otworową w obrębie wysadu w Górze.

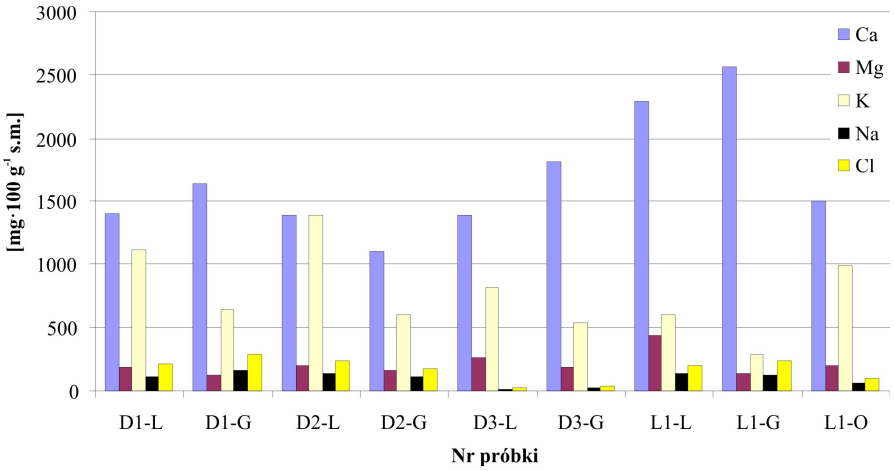
Stan zdrowotny drzewostanu w otoczeniu odwiertu

Wysokie stężenie niektórych jonów soli (w tym chloru i sodu) w pierwszej kolejności prowadzi do zakłócenia procesów fizjologicznych zachodzących w komórkach roślinnych, a następnie wpływa na procesy zachodzące w całej roślinie. Wraz ze wzrostem stężenia soli w glebie, zmniejsza się dostępność wody dla roślin. Najszybciej na podwyższone zasolenie rośliny reagują zahamowaniem wzrostu i redukcją systemu korzeniowego. Następne objawy to zahamowanie wzrostu części zielonej rośliny, okresowe więdnięcie lub utrata jędrności liści, ich żółknięcie, brązowienie i opadanie, a nawet obumarcie całej rośliny [Bilski 1990; Siuta 1995].

Fot. 1. Dolna część korony dębu rosnącego w pobliżu wiertni (D1)
Phot. 1. The lower part of the crown of the oak growing near the drilling (D1)

Obserwacje stanu zdrowotnego drzew w otoczeniu wiertni (strefa o średnicy 50 m) wskazały na bardzo słaby stan ulistnienia ich koron spowodowany głównie przez chlorozę i nekrozę liści (fot. 1). Obydwa oceniane egzemplarze dębu (D1 i D2), tak jak inne, nie objęte badaniami szczegółowymi drzewa (m.in. kasztanowce, lipy, jesiony, wiązy), cechowały się ponad 60% ubytkiem aparatu asymilacyjnego, co oznaczało silny stopień uszkodzeń. Średnim stopniem defoliacji (26-60% ubytku) charakteryzowała się natomiast lipa drobnolistna (L1), zlokalizowana około 20 m od odwiertu. Stopień uszkodzeń dębów na powierzchni referencyjnej, oddalonej ok. 500 m na północny wschód od wiertni

(punkt D3), określono również jako średni (35% ubytku). Wydaje się to potwierdzać istnienie opisanych powyżej, niesprzyjających uwarunkowań siedliskowych.



Rys. 2. Skład chemiczny pobranego materiału roślinnego
Fig. 2. Chemical composition of the collected plant material

Znaczący wpływ aerozoli na stan ulistnienia drzew mogą także potwierdzać wyniki analizy składu pierwiastkowego materiału roślinnego w punktach D1-D3 oraz L1 (rys. 2). Zawartość sodu i chloru w liściach i gałązkach dębu (D3) na powierzchni referencyjnej (D3-L: odpowiednio 10,5 i 30,0 mg·100 g^{-1} s.m. oraz D3-G: 21,9 i 40,0 mg·100 g^{-1} s.m.) była zdecydowanie niższa niż w przypadku dębów rosnących w bezpośrednim sąsiedztwie wiertni (np. D1-L: 115 i 210 mg·100 g^{-1} s.m.; D1-G: 156 i 290 mg·100 g^{-1} s.m.). Dla porównania, zawartość ta przekraczała wielokrotnie przeciętny poziom akumulacji tych pierwiastków w drzewach objętych wpływem soli stosowanych do zimowego utrzymania dróg [Brogowski i in. 2000; Kwasowski, Czyż 2011].

Należy jednak stwierdzić, że wpływ prac wiertniczych nie był jedynym czynnikiem powodującym pogorszenie się stanu zdrowotnego drzew. Z wyjątkiem pomnika przyrody (dębu szypułkowego D2) pnie badanych drzew nie zostały odpowiednio zabezpieczone, np. poprzez budowę ogrodzeń i osłon przypniowych. Niekorzystny wpływ aerozoli na stan zdrowotny drzewostanu mogło także potęgować występujące w niektórych miejscach ograniczone przenikanie wód opadowych wgłąb gleb, spowodowane przykryciem powierzchni terenu wokół wiertni płytami betonowymi oraz występowaniem nasypów gliniastych (P1-P3).

WNIOSKI

Funkcjonowanie wiertni znajdującej się na terenie kopalni soli Górze przyczyniło się do znacznego wzrostu zawartości soli w glebach w wąskiej strefie o promieniu nie przekraczającym 50 m. Główną przyczyną zasolenia gleb było rozprzestrzenianie się chlorku sodu w postaci aerozolu.

W najbliższym otoczeniu wiertni obserwowano bardzo słaby stan ulistnienia koron drzew oraz wielokrotny wzrost akumulacji NaCl w liściach i gałązkach w porównaniu z powierzchnią referencyjną. Analizowany drzewostan charakteryzował najczęściej kilkudziesięcioprocentowy ubytek aparatu asymilacyjnego (uszkodzenia średnie i silne).

Na stan zdrowotny drzew mógł mieć także lokalnie występujący deficyt wody związany z zagospodarowaniem terenu wokół wiertni (płyty betonowe, nasypy). Ponadto na podstawie wyników uzyskanych dla powierzchni referencyjnej nie można wykluczyć oddziaływania płytko zalegających słonych wód gruntowych.

LITERATURA

1. ABROL I.P., YADAV J.S.P., MASSOUD F.I.; 1988. Salt-affected soils and their management. FAO Soils Bulletin 39, Rome.
2. BILSKI J.; 1990. Zakwaszenie i zasolenie podłoża jako czynniki stresowe dla roślin. Rocznik Nauk Rolniczych, PAN, Warszawa.
3. BORECKI T., KECZYŃSKI A.; 1992. Atlas ubytku aparatu asymilacyjnego drzew leśnych, Wyd. Agencja Reklamowa „Atut", wydano dla Generalnej Dyrekcji Lasów Państwowych.
4. BROGOWSKI Z., ZAGÓRSKI Z., CZARNOWSKA K., CHOJNICKI J., PRACZ J.; 2000.Wpływ stresu solnego na stan chemiczny liści drzew z terenu miasta Łodzi. Rocz. Glebozn. 51, 1/2: 17-28.
5. CIEŚLA W., DĄBKOWSKA- NASKRĘT H.; 1984. Właściwości zasolonych gleb w sąsiedztwie Janikowskich Zakładów Sodowych na Kujawach. Rocz. Glebozn. 35,2: 139-150.
6. CZAPOWSKI G., TOMASSI-MORAWIEC H., TADYCH J., GRZYBOWSKI Ł., SZTYRAK T.; 2009. Geochemia bromu i wykształcenie utworów solnych cechsztynu w wybranych otworach wiertniczych w wysadzie solnym Góra koło Inowrocławia. Geologia 35, 3: 287-305.
7. DROGOWSKI J., TADYCH J.; 2006. Budowa geologiczna i zagospodarowanie wysadów solnych „Mogilno I" i „Góra" – stan aktualny i perspektywy. Przegl.Geol. 54, 4: 306.
8. HULISZ P.; 2007. Wybrane aspekty badań gleb zasolonych w Polsce. SOP, Toruń.

9. HULISZ P., PIERNIK A.; 2013. Soils affected by soda industry in Inowrocław. [w:] Charzyński P., Hulisz P., Bednarek R. (red.). Technogenic soils of Poland. Polish Society of Soil Science, Toruń: 125-140.
10. JACKSON M. L.; 1958. Soil chemical analysis. Constable Ltd., London.
11. KASZUBKIEWICZ J., PORA E., CUSKE M., MUSZTYFAGA E.; 2014. Przebieg zmian zasolenia w glebach zalanych wodami nadosadowymi ze zbiornika odpadów poflotacyjnych Żelazny Most.
12. KONDRACKI J.; 2009. Geografia regionalna Polski. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
13. KWASOWSKI W., CZYŻ M.; 2011. Reaction of lime trees (*Tilia* sp.) growing along the Żwirki i Wigury Street in Warsaw on soil salinity caused by chemical technology of snow removal. Ecol. Quest. 14: 81-83.
14. MAPA GLEBOWO-ROLNICZA W SKALI 1:25 000, arkusz Radojewice; 1968.
15. VAN REEUWIJK L.P. (red.); 2002. Procedures for soil analysis. ISRIC, Wageningen.
16. RICHARDS L. A. (red.); 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. Agriculture Handbook No. 60, USDA, Washington.
17. RYTELEWSKI J., PRZEDWOJSKI J., NIKLEWSKA A.; 1993. Przyczyny powstawania gleb zasolonych na Kujawach. Acta Acad. Agricult. Techn. Olst. 56: 111-120.
18. WILKOŃ-MICHALSKA J.; 1963. Halofity Kujaw. Stud. Soc. Sc. Tor., Toruń.
19. SIUTA J.; 1995. Gleba – diagnozowanie stanu i zagrożenia. IOŚ, Warszawa.
20. SYSTEMATYKA GLEB POLSKI; 2011. Rocz. Glebozn. 52, 3.

INFLUENCE OF SALT DRILLING OPERATION ON SOIL PROPERTIES AND THE STATE OF HEALTH OF TREES IN THE AREA OF THE SALT MINE „SOLINO" SA IN GÓRA NEAR INOWROCŁAW

Summary

This paper aimed at analysing the influence of salt drilling operation on soil properties and the state of health of trees. The study was conducted in the area of the salt mine in Góra near Inowrocław (north-central Poland). Due to the impact of aerosols, the high salt accummulation in soils in the 50 m zone around the drilling site was stated. However, the EC_e *values, showed no relation with the distance from that site. It could suggest seasonal influence of shallow saline ground water. The salt drilling operation contributed to the deterioration of the health condition of trees*

in the immediate vicinity of the borehole. Most trees were characterized by loss of assimilation apparatus from 26% to as much as over 60% (degree of damage to the medium and strong). The content of Na and Cl in the leaves and twigs of trees growing nearest the drilling site was several times higher than recorded in the reference area.

Key words: soil salinity, NaCl, salt stress, salt dome, salt mining

UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI • ZESZYTY NAUKOWE NR 157

Nr 37 **INŻYNIERIA ŚRODOWISKA** **2015**

GRAŻYNA JURGIEL-MAŁECKA[*], MARZENA GIBCZYŃSKA, GRZEGORZ HURY[**], LEOKADIA LEWANDOWSKA

EFFECT OF LIME, BIOMASS ASH, COMPOST AND THE EFFECTIVE MICROORGANISMS SUBSTANCE ON THE GRAIN YIELD AND YIELD COMPONENTS OF SPRING BARLEY

ABSTRACT

The field experiment was conducted in 2013 in Duninowo [51°21´N, 21°40´E]. The factors under analysis were: I. 6 fertilization variants; II. 2 levels of microbiological preparation use. The aim of the research was the assessment of the effect of the use of ash from biomass, calcium fertilizers and bio-compost (BIOTOP) together with Effective Microorganisms microbiological substance on yield, its structure and physiological parameters of spring barley cultivar Sebastian. The research does not show any significant effect of the used fertilizer variants on the increase of yield of spring barley cultivar Sebastian. As a result of the use of bio-compost BIOTOP, the level of chlorophyll in the leaves of spring barley cultivar Sebastian (SPAD) was decreased. The use of microbiological preparation did not have any effect on the analysed physiological parameters of spring barley cultivar Sebastian, i.e. yield, the number of grains per spike and SPAD values. The results indicate the positive effect of microbiological preparation on the size of assimilation area of crop per area unit (LAI).

Keywords: biomass ash, biocompost, spring barley, fertilization

[*] Zakład Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

[**] Katedra Agronomii, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

INTRODUCTION

The use of waste products is an effective way of limiting the need of storing these products. The content of waste products is varied and largely determined by numerous factors, such as assimilability of nutrients.

Ash from biomass is to be treated as mineral material with significant content of biogenic elements. Regulation of the Minister of Environment of 5 April 2011 on R10 recovery process (Journal of Laws of 2011 No. 86, item 476), specifies the conditions of recovery by means of distribution on the surface of ground for soil fertilisation or enhancement. Biomass ash comprises fly ash from peat and untreated wood not subjected to chemical treatment, code 10 01 03. The use of ash is subject to conditions specified in the Regulation. Ash should be introduced to soil in which admissible values of substance concentration are not exceeded, as specified in the Regulation of the Minister of Environment of 9 September 2001 on soil and land quality standards (Journal of Laws of 2002 No. 165, item 1359).

Bio-compost produced from organic waste is a source of organic material and, when combined with biomass ash, can be a valuable raw material for fertilisation purposes.

According to Higa [2002], who was the first person to lay down the combination of microorganisms in preparation, broad spectrum of microorganisms in such preparations accelerate the mineralisation of organic mass, have antioxidant properties for the soil directly, and indirectly for the plant.

The aim of the research was the assessment of the effect of biomass ash, calcium fertilizer and BIOTOP bio-compost together with microbiological preparation EM on yield, its structure and physiological parameters of spring barley – Sebastian cultivar.

MATERIALS AND METHODS

The experiment was carried out in 2013 in Duninowo [51°21′ N, 21°40′ E]. The factors under analysis included: I. factor of 6 fertilisation variants; II. 2 levels of EM preparation use (Table 1).

Fertilisation with ash and bio-compost was done during spring cultivation. Spring barley – Sebastian cultivar was sown in the amount of 170 $kg \cdot ha^{-1}$ on 26 April 2013. Spraying with Pragma ($25g \cdot ha^{-1}$) herbicide and Soprano (0.4 $dm^3 \cdot ha^{-1}$) fungicide, as well as magnesium sulphate (VI) and manganese sulphate (VI) was done during vegetation period in the amount of $1kg \cdot ha^{-1}$. Fertilization with nitrogen and sulphur amounted to 170 kg N and 25kg S per hectare.

Spraying with microbiological preparation EM was done once, on 11 June 2013, in the amount of 40 $dm^3 \cdot ha^{-1}$. In the variant where the preparation was not

used, the area was sprayed with water in the same amount. The pH of soil on which barley was grown was 7.1.

During vegetation, the content of chlorophyll was determined with the use of photo-optical method using Minolta Spad 502 chlorophylo-meter in 10 measurements for each variant. Leaf area index (LAI) was determined using Ceptometer Accu Par in 5 measurements for each variant.

Tab. 1. Variants of fertilizer

Variant	Fertilization
1	Control
2	Lime 3,0 $t \cdot ha^{-1}$
3	ash from biomass 1,5 $t \cdot ha^{-1}$
4	Lime 3,0 $t \cdot ha^{-1}$ + ash from biomass 1,5 $t \cdot ha^{-1}$
5	ash from biomass 1,5 $t \cdot ha^{-1}$ + Biotop compost 20 $t \cdot ha^{-1}$
6	Lime 3,0 $t \cdot ha^{-1}$ + ash from biomass 1,5 $t \cdot ha^{-1}$ + Biotop compost 20 $t \cdot ha^{-1}$

The content of macrocomponents in soil in assimilable forms is to a large extent determined by the amount of precipitation which provides adequate moisture content especially during the vegetation period. The vegetation period of 2013 was assessed as moist due to precipitation in May and June which markedly exceeded the long-term average (www.ogimet.com).

After harvesting, the yield and selected components of the yield were determined.

The statistical analysis was done using the two-factor analysis of variance, and confidence half-intervals (LSD) were calculated using Tukey's test. Statistica ver.10 software was used for the calculations.

The lime fertiliser used in the experiment was a postcellulose lime fertiliser, variety 07, brand name PROFITKALK. The calcium content expressed as CaO was 39.2%.

Characteristics of biomass ash

The biomass ash used in this experiment was obtained from the combustion of wood material. The granulometric composition of ash was determined using the aerometric analysis by Prószyński and was the following: the content of sand fraction 32% d.m., silt fraction 41% d.m. and clay fraction 27% d.m.

The findings allowed for determining the soil classification of ash – heavy loam. Ash pH (in water) was 13.2. The content of available phosphorus expressed as $P_2O_5 \cdot 100g^{-1}$ d.m was < 0.01, available potassium – 10768 mg K_2O per 100 g. The content of available magnesium in the analysed ash from biomass was 118 mg $Mg \cdot 100g^{-1}$. The content of the remaining metals in dry mass

of ash was the following: zinc 563 mg Zn·kg^{-1}, copper 78.9 mg Cu·kg^{-1}, nickel 23.7 mg Ni·kg^{-1}, chromium 15.4 mg Cr·kg^{-1}, lead 12.1 mg Pb·kg^{-1}, cadmium 2.7 mg Cd·kg^{-1}, arsenic 2.0 mg As·kg^{-1}, mercury < 0.4 mg Hg·kg^{-1}.

The characteristics of BIOTOP compost

The BIOTOP compost was produced by Water Pipelines Ltd. in Słupsk. The composted ingredients were the following: straw 32%, stabilised sediment 32%, green waste 25%, bark waste 11%. The content of the product is the following: nitrogen, phosphorus and potassium–2.5, 1.0, 0.2% respectively. The content of metals does not exceed the following values: zinc 600 mg Zn·kg^{-1}, copper 40 mg Cu·kg^{-1}, nickel 9.5 mg Ni·kg^{-1}, chromium 5.0 mg Cr·kg^{-1}, lead 20.0 mg Pb·kg^{-1}, cadmium 0.8 mg Cd·kg^{-1}, mercury < 0.01 mg Hg·kg^{-1}. The compost's pH (in water) was 7.4

RESULTS AND DISCUSSION

Yield and its structure

Mean yield of spring barley cultivar Sebastian obtained in the experiment (Table 2) ranged from 6.86 to 7.29 Mg·ha^{-1}, and was comparable regardless of fertilization variant – 7.13 Mg·ha^{-1} on average. Spring barley cultivar Sebastian is a type of malting barley characterized by high technological properties. In the course of three-year-long research in Lubelszczyzna, the obtained yield amounted to 7.07 Mg·ha^{-1} as for the average level of agro-technology, and 8.21 Mg ·ha^{-1} as for high level of agro-technology [www.wodr.konskowola.pl]. The field experiment conducted by Liszewski et al. [2011] in the period of 2008-2009 using the split-block method on good wheat soil complex, produced the mean yield of spring barley cultivar Sebastian in the amount of only 4.93 Mg ·ha^{-1}. Relatively high amount of yield obtained from the control variant of fertilization, to a certain extent explains the lack of significant effect of fertilization variant used in the experiment (Table 2). Decreasing effect due to the increase of nitrogen doses is widely discussed in the literature on the subject: Wróbel [1993], Fotyma [1997], Noworolnik and Leszczyńska [2001].

The use of microbiological preparation contributed to the slight increase in barley yield, however it was not statistically significant (Table 2).

In comparison with the control variant, there was a tendency for an increase in the number of plants due to the use of all fertilization variants. However, the increase was statistically insignificant (Table 2).

According to various authors [Słaboński 1985, Liszewski i Błażewicz 2001, Pecio 2002, Thompson 2004, Żarski 2009], the malting barley, such as Sebastian cultivar, is particularly sensitive to weather conditions during stem elonga-

tion phase and earning stage – favourable conditions at that time are high temperature and moderate precipitation. Mean number of productive ears collected from 1m² amounted to 613, while the experiment conducted by Liszewski et al. [2011] in better meteorological conditions produced 965 ears from 1m². Due to precipitation in May and June, the vegetation period of 2013 was moist and as a result of used fertilization, there was a decrease in the number of ears per 1m². The number of ears were reported to increase only following the use of the three fertilizers: calcium, compost and ash.

The seeds weight ranged from 52.8 to 62.3 g (Table 2) and exceeded the mean weight of spring barley cultivar Sebastian as given by Liszewski et al. [2011], i.e. 40.8 g. The weight of 1000 seeds varied only slightly and did not present any patterns according to the effect on the substances under analysis.

The conducted experiment did not show any effect of the used microbiological preparation on the components of spring barley yield cultivar Sebastian (Table 2). The obtained results are confirmed by Martyniuk and Księżak [2011] who, on the grounds of their research as well as other international experiments, claim that preparations labelled as Microbiologically Effective (EM) do not have a significant effect on yield or soil properties.

To a certain extent, the results obtained in the research can be explained by the fact that the experiment was conducted on soil with relatively high pH, which results in the decrease of alkalizing effect of introduced fertilizers.

Tab. 2. Effect of fertilization (N) and the use of preparation of microbiological on yield and yield components of spring barley cv. Sebastian

Trait	Variant	Preparation of microbiological		Average
		without preparation	with preparation	
Yield [Mg ·ha^{-1}]	1	7,44	7,07	**7,25**
	2	6,98	7,48	**7,23**
	3	7,28	7,29	**7,29**
	4	6,34	7,39	**6,86**
	5	6,87	7,07	**6,97**
	6	6,99	7,40	**7,20**
Average		**6,98**	**7,28**	**7,13**
$LSD_{0.05}$ for		**F - n.s.; P – n.s.; F x P – n.s**		
Number of plants per m^2	1	242	240	**241**
	2	292	270	**281**
	3	290	252	**271**
	4	264	292	**278**
	5	300	284	**292**
	6	246	304	**275**
Average		**272**	**274**	**273**

$LSD_{0.05}$ for		**F - n.s.; P – n.s.; F x P – n.s.**		
Number of ears per m^2	1	602	636	**619**
	2	590	622	**606**
	3	572	608	**590**
	4	602	608	**605**
	5	590	642	**616**
	6	598	686	**642**
Average		**592**	**634**	**613**
$LSD_{0.05}$ for		**F -28,4; P – 26,2; F x P – n.s.**		
Number of grains per ears	1	22,0	20,1	**21,0**
	2	19,2	21,0	**20,1**
	3	21,9	20,9	**21,4**
	4	20,0	21,0	**20,5**
	5	20,2	19,8	**20,0**
	6	19,7	19,6	**19,7**
Average		20,5	20,4	**20,4**
$NIR_{0,05}$ dla:		**F - n.s.; P – n.s.; F x P – n.s.**		
Weight of 1000 seeds [g]	1	56,3	55,1	**55,7**
	2	62,3	57,4	**59,8**
	3	58,2	57,4	**57,8**
	4	52,8	57,7	**55,3**
	5	57,3	55,8	**56,6**
	6	59,4	55,0	**57,2**
Average		**57,7**	**56,4**	**57,1**
$LSD_{0.05}$ for		**F - n.s.; P – n.s.; F x P – n.s.**		

Physiological parameters of plants

Chlorophyll content in leaves (SPAD)

Tab. 3 Changes of chlorophyll content in of spring barley cv. Sebastian leaves (SPAD)

Variant	Preparation of microbiological		Average
	without preparation	with preparation	
1	48,9	51,1	**50,0**
2	54,8	57,2	**56,0**
3	56,1	56,6	**56,4**
4	52,6	53,4	**53,0**
5	45,9	56,1	**51,0**
6	52,4	56,4	**54,4**

Average	**51,8**	**55,1**	**53,4**
$LSD_{0.05}$ for	**F- 4,05; P – n.s. ; F x P – 5,72**		

In the conducted experiment, the mean value of SPAD was 53.4 and was comparable to that obtained by Liszewski et al. [2012], i.e. 51.4 for this cultivar. The use of calcium (2) as well as ash (3) resulted in an increase of chlorophyll in leaves of spring barley, as compared with the data obtained for control variant.

The results obtained by various authors [Fatyga 1995; Pecio and Bichońska 2003; Liszewski 2008] indicate that SPAD measurements, which reflect the nutritional state of plants (nitrogen uptake), are higher due to increase of the fertilizer dose. However, in the conducted experiment, the increase in nitrogen dose by means of use of BIOTOP compost, did not result in the increase of chlorophyll content in the leaves of barley grown as a part of the experiment. The result of total use of ash, calcium and compost was comparable to the results obtained with the use of calcium and ash (Table 3). It can be attributed to the high yield obtained in the control mode. The direct relationship between the increase of the SPAD values and the yield proves that the lack of increase in yield due to used fertilizer is reflected in the lack of changes in SPAD readings (Table 2 and 3).

The use of Effective Microorganisms microbiological preparation contributed to the certain increase in chlorophyll levels in barley leaves, however it was statistically insignificant – variations in the reactions of plants from individual fertilizer modes were random (Table 3).

Leaf area index (LAI)

The values of the leaf area index for the spring barley cultivar Sebastian (Table 4) varied due to the use of different fertilizer components and ranged from 3.81 to 6.24 m^2/m^2. The highest values of LAI index were obtained for the control variant. The use of ash, calcium or both fertilizers simultaneously had a negative effect on the properties under analysis. Value comparable to that obtained for control variant was determined for variant 6 (calcium + ash + compost).

The use of Effective Microorganisms microbiological preparation had a positive effect on the amount of assimilation area of crop per unit of the area LAI, as compared to results obtained for fertilizer variants without preparation.

Tab. 4. Effect of fertilization (N) and the use of preparation of microbiological on leaf area index of spring barley cv. Sebastian (LAI)

Variant	Preparation of microbiological		Average
	without preparation	with preparation	
1	5,60	5,67	**5,63**
2	4,43	5,30	**4,86**
3	3,95	6,24	**5,09**
4	3,81	4,67	**4,24**
5	5,11	5,11	**5,11**
6	5,37	5,08	**5,22**
Average	**4,71**	**5,34**	**5,03**
$LSD_{0.05}$ for	**F- 0,257; P – 0,154; F x P – 0,363**		

CONCLUSIONS

There was no significant effect of the use of fertilizer variants on the increase of spring barley yield, cultivar Sebastian.
Only the increase in the number of grains per spike of spring barley cultivar Sebastian was found following fertilization with three components: calcium, ash and compost.
Due to the use of Biotop compost fertilizer, the content of chlorophyll in the leaves of spring barley cultivar Sebastian (SPAD) decreased.
Fertilizer in the form of Biotop compost caused the increase of assimilation surface of crop per area unit (LAI).
The use of EM microbiological preparation did not have any effect on the analysed parameters characteristic for spring barley cultivar Sebastian: yield, the number of grains per spike, and SPAD values.
The positive effect of EM microbiological preparation on the size of the assimilation area of crop per area unit (LAI) was found.

LITERATURE

1. Dz. U. 2002 nr 165 poz. 1359 - Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi.
2. Dz. U. 2011 nr 86 poz. 476 - Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 5 kwietnia 2011 r. w sprawie procesu odzysku R10.

3. FATYGA J., CHRZANOWSKA-DROŻDŻ B., LISZEWSKI M. 1995. Wysokość i jakość plonów jęczmienia jarego pod wpływem różnych dawek azotu. Zeszyty Naukowe AR Wrocław. 278, 29–36.
4. FOTYMA E.1997. Efektywność nawożenia azotem podstawowych roślin uprawy polowej. Fragmenta Agronomica. 14: 46–66.
5. Higa T. 2002. Die wiedergewonnene Zukunft. Effektive Mikroorgansimen (EM) geben neue Hoffnung für unser Leben und unsere Welt. Xanten.
6. LISZEWSKI M. 2008. Reakcja dwóch form jęczmienia jarego pastewnego na zróżnicowane technologie uprawy. ZESZYTY NAUKOWE UNIWERSYTETU PRZYRODNICZEGO WE WROCŁAWIU ROZPRAWY CCLIV NR 565. 1-108.
7. LISZEWSKI M.; BŁAŻEWICZ J. 2001. Wpływ nawożenia azotem na wartość browarną ziarna jęczmienia odmian Rudzik i Brenda. Cz. 1. Zesz. Nauk. AR Wrocław, Technol. Żyw. 407: 91–100.
8. LISZEWSKI M.; BŁAŻEJEWICZ J.; KOZLOWSKA K.; ZEMBOLD-GUŁA A.; SZWED Ł. 2011. Wpływ nawożenia azotem na cechy rolnicze ziarna jęczmienia browarnego. Fragmenta Agronomica. 28(1) 40–49.
9. LISZEWSKI M.; BŁAŻEJEWICZ J.; ZEMBOLD-GUŁA A.; SZWED Ł.; KOZLOWSKA K. 2012. Wpływ sposobu nawożenia azotem na ekstraktywność słodu jęczmiennego. Fragmenta Agronomica. 29(1) 93–104.
10. MARTYNIUK S.; KSIĘŻAK J. 2011. Ocena pseudomikrobiologicznych biopreparatów stosowanych w uprawie roślin. Polish Journal of Agronomy. 6, 27–33.
11. NOWOROLNIK K.; LESZCZYŃSKA D. 2002. Porównanie reakcji odmian jęczmienia jarego na poziom nawożenia azotem. Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin. 221. 67-72.
12. PECIO A. 2002. Środowiskowe i agrotechniczne uwarunkowania wielkości i jakości plonu ziarna jęczmienia browarnego. Fragmenta Agronomica. 19(4): 7–97.
13. PECIO A.; BICHOŃSKI A. 2003. Stan odżywienia roślin azotem a plon i jakość browarną ziarna jęczmienia jarego. BIULETYN INSTYTUTU HODOWLI I AKLIMATYZACJI ROŚLIN. 230, 285-294.
14. PIEKARCZYK M., KOTWICA K., JASKULSKI D. 2011. Wpływ stosowania popiołu ze słomy jęczmienia jarego na chemiczne właściwości gleby lekkiej. Fragmenta Agronomica, 28: 91-99.
15. SŁABOŃSKI A. 1985. Jęczmień jary i ozimy. PWRiL Warszawa: ss. 92.
16. THOMPSON T.L., OTTMAN M.J., RILEY-SAXTON E. 2004. Basal steam nitrate tests for irrigated malting barley. Agronomy J, 96, 516–524.
17. WRÓBEL E. 1993. Wpływ nawożenia azotem na plonowanie i jakość białka ziarna jęczmienia jarego i owsa uprawianych na paszę. Acta Academiae Agriculturae ac Technicae Olstenensis. Agricultura 56,Suppl.B,1-52.

18. ŻARSKI J.; DUDEK S.; KUŚMIEREK-TOMASZEWSKA R. 2009. Wpływ deszczowania i nawożenia azotem na plonowanie jęczmienia browarnego na glebie lekkiej. INFRASTRUKTURA I EKOLOGIA TERENÓW WIEJSKICH, POLSKA AKADEMIA NAUK, Oddział w Krakowie, Nr 3. 69–78.
19. website 1: www.ogimet.com
20. website 2: www.wodr.konskowola.pl

WPŁYW STOSOWANIA WAPNA, POPIOŁU Z BIOMASY I KOMPOSTU ORAZ PREPARATU „EFEKTYWNE MIKROORGANIZMY" NA PLONOWANIE I KOMPONENTY PLONU JĘCZMIENIA JAREGO

STRESZCZENIE

Doświadczenie polowe przeprowadzono w roku 2013 w Duninowie [51°21´N, 21°40´E]. Badanymi czynnikami były: I. 6 wariantów nawożenia, II. 2 poziomy stosowania preparatu mikrobiologicznego. Celem przeprowadzonych badań była ocena wpływu popiołów z biomasy, nawozu wapniowego oraz biokompostu (BIOTOP) w połączeniu z preparatem mikrobiologicznym "Efektywne Mikroorganizmy". Przedmiot badań stanowiła analiza wpływu tych nawozów wprowadzonych do gleby na plon i strukturę plonu oraz parametry fizjologiczne jęczmienia jarego odm. Sebastian. Nie stwierdzono statystycznie istotnego wpływu zastosowanych wariantów nawozowych na wzrost plonu jęczmienia jarego odm. Sebastian. W wyniku wprowadzenia nawozu w postaci kompostu Biotop uzyskano obniżenie zawartości chlorofilu w liściach jęczmienia jarego odm. Sebastian (SPAD). Zastosowanie preparatu mikrobiologicznego nie miało wpływu na analizowane w doświadczeniu parametry fizjologiczne (plon, obsada kłosów i wartość SPAD) charakteryzujące jęczmień jary odm. Sebastian. Odnotowano dodatni wpływ preparatu mikrobiologicznego na wielkość powierzchni asymilacyjnej łanu przypadającą na jednostkę powierzchni (LAI)

Słowa kluczowe: popioły z biomasy, biokompost, jęczmień jary, nawożenie

UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI • ZESZYTY NAUKOWE NR 157

Nr 37 **INŻYNIERIA ŚRODOWISKA** **2015**

IZABELA KRUPIŃSKA*, ALEKSANDRA KONKOL**

WPŁYW WYBRANYCH PARAMETRÓW TECHNOLOGICZNYCH NA PRZEBIEG I SKUTECZNOŚĆ PROCESU KOAGULACJI W OCZYSZCZANIU WÓD PODZIEMNYCH

Streszczenie

W artykule przedstawiono i omówiono wyniki badań dotyczące wpływu wybranych parametrów technologicznych procesu koagulacji takich jak : rodzaj i dawka koagulantu, temperatura oczyszczanej wody, czas i szybkość mieszania podczas flokulacji na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej. Analiza wyników badań wykazała, że skuteczność testowanych koagulantów w usuwaniu zanieczyszczeń z wody podziemnej zwiększała się wraz z dawką testowanych koagulantów, wzrostem temperatury oczyszczanej wody, a także wydłużeniem czasu flokulacji. Najlepszą skuteczność oczyszczania wody podziemnej zapewnił koagulant wstępnie zhydrolizowany chlorek poliglinu Flokor 1,2A. Najmniej skutecznym koagulantem okazał się koagulant żelazowy siarczan(VI) żelaza(III) – PIX-112.

Słowa kluczowe: woda podziemna, substancje organiczne, koagulacja, temperatura oczyszczanej wody, czas i intensywność mieszania fazy flokulacji

WPROWADZENIE

Koagulacja jest procesem powszechnie stosowanym w oczyszczaniu większości wód powierzchniowych, rzadziej infiltracyjnych i podziemnych [Perchuć 1995; Kowalski 2000; Nawrocki 2002; Kowal i Świderska-Bróż 2007; Krupińska, Świderska-Bróż 2008; Krupińska 2009; Krupińska 2010a; Albrektiene i in. 2011; Krupińska i in. 2013]. Zapewnienie optymalnych parametrów technologicznych przebiegu procesu koagulacji (rodzaju i dawki koagulantu/flokulantu, wartości pH oraz warunków hydraulicznych) umożliwia częściowe usunięcie rozpuszczonych domieszek/zanieczyszczeń z wody oraz minimalizację niepożądanych skutków procesu koagulacji [Stumm i Morgan 1996; Kowal i Świder-

* Uniwersytet Zielonogórski; Instytut Inżynierii Środowiska; Zakład Technologii Wody, Ścieków i Odpadów

** Student, Uniwersytet Zielonogórski; Instytut Inżynierii Środowiska

ska-Bróż 2007]. Efektem skutecznej koagulacji oprócz zmniejszenia mętności i intensywności barwy jest również zmniejszenie ilości prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji i utleniania chemicznego, mikrozanieczyszczeń takich jak WWA, DDT, metali ciężkich, a także bakterii i wirusów [Świderska-Bróż 1984; Perchuć i Ziółkowska 1995; Rak i Świderska-Bróż 2001; Nawrocki 2002; Perchuć 2004; Krupińska 2012c]. Pierwszą fazą procesu koagulacji, jest faza destabilizacji zanieczyszczeń, występująca bezpośrednio po dodaniu koagulantu [Maćkiewicz 1987]. Zasadniczą rolę podczas fazy destabilizacji ma dobór właściwej dawki koagulantu, która będzie powodowała dostateczne zmniejszenie potencjału elektrokinetycznego układu koloidalnego oraz odpowiednie wymieszanie koagulantu z wodą [Nawrocki 2002]. Drugą fazą procesu koagulacji jest faza flokulacji. O kinetyce procesu flokulacji współdecydują: czas flokulacji, rodzaj i dawka koagulantu, charakter usuwanych zanieczyszczeń, temperatura oczyszczanej wody oraz warunki hydrauliczne. Intensywność mieszania podczas fazy flokulacji dobiera się tak, aby nie następowała sedymentacja kłaczków osadu oraz ich rozrywanie [Apolinarski i in. 2008; Krupińska 2011a; Krupińska 2012b]. Bez względu na rodzaj koagulantu zbyt długie i intensywne mieszanie w fazie flokulacji może wpłynąć destrukcyjnie na strukturę kłaczków oraz desorpcję zanieczyszczeń [Krupińska 2011a]. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi [Nawrocki 2002] wraz ze wzrostem temperatury oczyszczanej wody oraz dawki koagulantu zwiększa się szybkość flokulacji. O wyborze koagulantu decyduje jego zdolność do destabilizacji usuwanych zanieczyszczeń oraz pewność tworzenia trwałych, stabilnych i trudno rozpuszczalnych kłaczków, podatnych na sedymentację i usuwanie z wody. Analizując skuteczność koagulantów bierze się pod uwagę głównie stopień usuwania zanieczyszczeń oraz możliwość wystąpienia negatywnych skutków procesu koagulacji, takich jak agresywność kwasowęglowa wody. Stosowanie właściwego koagulantu oraz jego optymalnej dawki jest jednym z warunków skuteczności procesu koagulacji [Świderska-Bróż i Krupińska 2004; Kowal i Świderska-Bróż 2007]. Stwierdzono, że koagulanty glinowe są skuteczniejsze w eliminacji związków barwnych niż sole żelaza. Produkty hydrolizy glinu nie tworzą barwnych połączeń z substancjami organicznymi w przeciwieństwie do form żelaza, które tworzą rozpuszczone, barwne kompleksy ze związkami organicznymi, w tym z substancjami humusowymi [Krupińska i in. 2013; Krupińska 2014]. Wykazano również, że koagulanty wstępnie zhydrolizowane takie jak np. chlorki poliglinu zapewniają większą skuteczność usuwania substancji organicznych, zmniejszenia barwy i mętności, niż siarczan (VI) glinu [Rak i Świderska-Bróż 2001; Nawrocki 2002; Kowal i Świderska-Bróż 2007; Krupińska 2011b; Krupińska 2012a]. O większej efektywności koagulantów glinowych wstępnie zhydrolizowanych w usuwaniu zanieczyszczeń decyduje obecność polimerycznych kompleksów glinu o dużym dodatnim ładunku, skutecznie destabilizujących i mostkujących usuwane barwne zanieczyszczenia organiczne [Rak i Świder-

ska-Bróż 2001; Nawrocki 2002; Kowal i Świderska-Bróż 2007; Krupińska 2011a; Krupińska 2014]. Do właściwego przebiegu procesu koagulacji, oprócz zapewnienia odpowiedniego koagulantu bardzo ważne jest stosowanie ich optymalnych dawek, umożliwiających maksymalne zmniejszenie bezwzględnej wartości potencjału elektrokinetycznego [Kowal i Świderska-Bróż 2007; Apolinarski i in. 2008]. Optymalne dawki koagulantów zależą głównie od pH oczyszczanej wody oraz rodzaju usuwanych koloidów, zarówno organicznych jak i nieorganicznych [Minczewski i Marczenko 1998; Kowal i Świderska-Bróż 2007; Krupińska 2010b; Nawrocki 2002]. Stwierdzono, że obecność cząstek powodujących mętność i działających jednocześnie, jako obciążnik, zwiększa skuteczność obniżenia barwy oraz substancji organicznych, poprawia aglomerację oraz właściwości sedymentacyjne zawiesin pokoagulacyjnych [Świderska-Bróż 1995; Świderska-Bróż 2002]. Dawkowanie większej, niż wymagana ilość koagulantu nie poprawia skuteczności procesu, lecz może wręcz odwrotnie zmniejszyć jego efektywność. Zmniejszenie efektywności procesu w wyniku przedawkowania koagulantu spowodowane jest powstawaniem w oczyszczanej wodzie stabilnego układu koloidalnego o ładunku elektrycznym odpowiadającym ładunkowi stosowanego koagulantu [Kowal i Świderska-Bróż 2007]. Zdaniem wielu autorów [Edwards i Amirtharajah 1985; Edzwald i Bunker 1994; Edzwald i Van Benschoten 1990; Rak i Świderska-Bróż 2001], istnieje linowa stechiometryczna zależność między optymalną dawką koagulantu, a stężeniem substancji humusowych w wodzie. Jak podaje Karczewska, przy stężeniach kwasów humusowych powyżej 10 g/m^3, zależność ta jest zakłócona [Karczewska 1985]. Natomiast Eikebrokk i Fettig określili wymaganą dawkę koagulantu glinowego jako [Eikebrokk i Fettig 1990]:

$$D_{Al}\ (g/m^3) = 1{,}23 \cdot \mathrm{Abs}\ UV_{254}\ (m^{-1}) \qquad (1)$$

gdzie: Abs – absorbancja UV, m^{-1}.

Uważają również, że o stopniu usuwania substancji humusowych, poza dawką koagulantu decyduje również odczyn oraz początkowe stężenie i forma występowania substancji organicznych. Przykładem jest niejednokrotnie stwierdzana niższa skuteczność usuwania w procesie koagulacji dobrze rozpuszczalnych w wodzie kwasów fulwowych w porównaniu z efektywnością usuwania gorzej rozpuszczalnych kwasów huminowych. Generalnie, skuteczność koagulacji w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z wody jest wprost proporcjonalna do ich masy cząsteczkowej [Tuhkanen i in. 2004]. Wykazano, że odczyn oczyszczanej wody decyduje o formie, a tym samym o stabilności usuwanych zanieczyszczeń, a także o rodzaju i ładunku produktów hydrolizy koagulantów. Zapewnienie optymalnej wartości pH stwarza warunki maksymalnego wykorzystania koagulantu, co powoduje, że w oczyszczonej wodzie

pozostaje minimalna ilości kationu stosowanego koagulantu. Stwierdzono również, że rola pH jest większa podczas usuwania zanieczyszczeń decydujących o barwie i poziomie zanieczyszczeń organicznych niż o mętności [Kowal i Świderska-Bróż 2007]. Obniżenie wartości pH oczyszczanej wody, równoznaczne ze wzrostem dodatniego ładunku produktów hydrolizy koagulantów, zwiększa skuteczność neutralizacji usuwanych zanieczyszczeń organicznych, a w efekcie zwiększa stopień usuwania rozpuszczonego węgla organicznego. W przypadku koagulantów niezhydrolizowanych wstępnie (np. siarczanu (VI) glinu lub siarczanu (VI) żelaza (III)), warunkiem uzyskania odpowiedniej ilości dodatnich produktów hydrolizy jest obniżenie wartości pH poniżej 6, co powoduje niestety intensyfikację korozyjności wody [Rak i Świderska-Bróż 2002]. O przebiegu i efektywności procesu koagulacji, zwłaszcza koagulacji objętościowej, decyduje również temperatura oczyszczanej wody. Wraz z jej obniżeniem zmniejsza się skuteczność usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji. Spowodowane jest to zmniejszeniem szybkości reakcji hydrolizy i strącania wodorotlenków kationów stosowanych koagulantów oraz wzrostem lepkości wody, co może powodować zmniejszenie prędkości sedymentacji zawiesin pokoagulacyjnych i gradientu prędkości ruchu wody, przy tej samej prędkości mieszania [Apolinarski i in. 2008; Kowal i Świderska-Bróż 2007]. Badania prowadzone przez Kowala i Maćkiewicz, dla wody z rzeki Odry w zakresie temperatur od 1,5°C do 22,5°C wykazały, że taka sama dawka koagulantu w niższych temperaturach powodowała mniejsze obniżenie bezwzględnej wartości potencjału elektrokinetycznego, co zdaniem autorów wynikało z większej stabilności koloidów w niższych temperaturach oraz wzrostu lepkości wody [Kowal i Maćkiewicz 1976]. Według Maćkiewicz [Maćkiewicz 1987], podczas oczyszczania wód barwnych i mętnych w zakresie niskich wartości pH wzrost temperatury wody zwiększa skuteczność koagulacji. Natomiast przy pH > 7 wzrost temperatury zmniejsza skuteczność obniżenia intensywności barwy, co spowodowane jest desorpcją zanieczyszczeń. Podobnego zdania jest Anielak, która uważa, że jeżeli usuwanie zanieczyszczeń następuje głównie w wyniku adsorpcji, to wyższa temperatura powoduje pogorszenie efektów koagulacji [Anielak 2000]. Ujemny wpływ niskiej temperatury oczyszczanej wody na sprawność procesu koagulacji można zmniejszyć zapewniając optymalną wartość pH lub stosując koagulanty mniej wrażliwe na zmianę temperatury, a takimi są koagulanty wstępnie zhydrolizowane [Kowal i Świderska-Bróż 2007].

W artykule omówiono wpływ rodzaju i dawki koagulantu, temperatury oczyszczanej wody oraz czasu i intensywności mieszania podczas fazy flokulacji na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej w procesie koagulacji.

PRZEDMIOT, CEL I METODYKA BADAŃ

Przedmiotem badań była woda podziemna z utworów czwartorzędowych, o podwyższonej zawartości substancji organicznych (OWO od 4,59 do 6,45 mgC/dm^3, RWO od 4,32 do 5,51 mgC/dm^3 i utlenialność od 3,70 do 6,70 mgO$_2$/dm^3), której oczyszczanie w układzie konwencjonalnym oczyszczania wód podziemnych nie zapewnia jakości wody odpowiedniej do spożycia przez ludzi. Zakresy wartości wybranych wskaźników składu fizyczno-chemicznego wody surowej przedstawiono w tabeli 1. pH oczyszczanej wody zmieniało się w zakresie od 6,92 do 7,28, temperatura od 11,80°C do 18,50°C, a zawartość tlenu rozpuszczonego od 1,48 do 3,08 mgO$_2$/dm^3. Badana woda podziemna charakteryzowała się podwyższoną barwą do 19,71 mgPt/dm^3, mętnością do 7,20 NTU i znaczną zawartością związków żelaza ogólnego do 3,94 mgFe/dm^3, żelaza(II) do 3,84 mgFe/dm^3 i żelaza(III) do 0,35mgFe/dm^3, a także manganu do 0,39 mgMn/dm^3.

Tab. 1.Skład fizyczno-chemiczny oczyszczanej wody podziemnej
Tab. 1. Physicochemical parameters of the groundwater

Lp.	Wskaźnik	Jednostka	Wartość		
			Minimalna	Średnia	Maksymalna
1	Temperatura	°C	11,80	15,23	18,50
2	pH	-	6,92	-	7,28
3	Tlen rozpuszczony	mgO$_2$/dm^3	1,48	2,11	3,08
4	Barwa rzeczywista	mgPt/dm^3	6,65	8,43	19,71
5	Mętność	NTU	2,26	4,59	7,20
6	Żelazo ogólne	mgFe/dm^3	3,67	3,81	3,94
7	Żelazo (II)	mgFe/dm^3	3,48	3,62	3,84
8	Żelazo (III)	mgFe/dm^3	0,05	0,19	0,35
9	Mangan (Mn)	mgMn/dm^3	0,21	0,31	0,39
10	Zasadowość M	mmol/dm^3	3,20	3,40	3,50
11	Glin (Al)	mgAl/dm^3	0,01	0,02	0,03
12	Utlenialność	mgO$_2$/dm^3	3,70	4,20	6,70
13	OWO	mgC/dm^3	4,59	5,31	6,45
14	RWO	mgC/dm^3	4,32	4,88	5,51

Celem badań było określenie wpływu wybranych parametrów technologicznych procesu koagulacji takich jak: rodzaj i dawka koagulantu, temperatura oczyszczanej wody oraz czas i szybkość mieszania podczas fazy flokulacji na skuteczność oczyszczania wody podziemnej w procesie koagulacji objętościowej. Jako koagulanty stosowano: siarczan(VI) glinu (AlS), chlorek poliglinu (Flokor 1,2A) oraz siarczan(VI) żelaza(III) PIX-112. Koagulanty dawkowano w postaci wodnych roztworów, a ich dawki wyrażono w mgAl/dm^3 lub mgFe/dm^3

i zmieniano w zakresie od 2 do 4 mgAl (Fe)/dm^3. Charakterystykę testowanych koagulantów przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Charakterystyka stosowanych koagulantów [Kemipol Spółka z o.o.; Dempol-Eco]
Tab. 2. Characteristics of used coagulants [Kemipol Spółka z o.o.; Dempol-Eco]

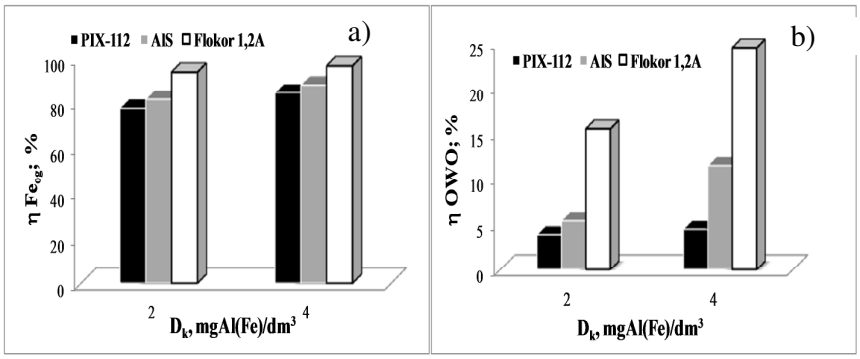
Rodzaj koagulantu	PIX-112	AlS	Flokor 1,2A
Fe_{og}, %	11,8±0,15	-	-
Al_2O_3, %	-	7,9 ± 0,4	≤ 20,79
Al^{3+}, %	-	4,2 ± 0,2	≤ 11,0
Cl^-, %	-	-	≥ 7,0
Zasadowość, %	-	-	80,0
pH	< 1,0	2,4 ± 0,5	≤ 4,5

Proces koagulacji objętościowej prowadzano w próbach wody podziemnej o objętości 1 dm^3 po napowietrzaniu (15 min), stosując w seriach badań, w których określano wpływ rodzaju (AlS, Flokor 1,2A, PIX-112) i dawki koagulantu (D_k=2 i 4 mgAl(Fe)/dm^3) oraz temperatury oczyszczanej wody (T= 9,8^{o}C i 16,3^{o}C D_k=3 mgAl/dm^3) na efektywność procesu koagulacji, 1 minutę szybkiego mieszania z intensywnością 250 obr./min oraz 25 minut wolnego mieszania z intensywnością 30 obr/min. W seriach badań, w których określano wpływ czasu i intensywności wolnego mieszania na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej w procesie koagulacji (AlS, Flokor 1,2A; D_k=3mgAl/dm^3) stosowano również 1 minutę szybkiego mieszania z intensywnością 250 obr./min, natomiast czas i szybkość mieszania podczas fazy flokulacji zmieniano w zakresie od 15 do 60 min oraz od 20 do 50 obr/min. Po procesie koagulacji próbki wody poddawano 1-godzinnej sedymentacji. W artykule jako kryterium skutecznego oczyszczania wody, przyjęto zmniejszenie wskaźników jakości wody, do wartości dopuszczalnych w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi, określonych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (z późniejszymi zmianami) [Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007]. Jako zmniejszenie wartości wskaźnika traktowano efekt oczyszczania uzyskany w wyniku napowietrzania, koagulacji i sedymentacji zawiesin pokoagulacyjnych. W wodzie surowej oraz uzdatnionej wykonywano następujące oznaczenia, stosując metody: pH – potencjometryczną (aparat wielofunkcyjny WTW MultiLine P4), zasadowość ogólna – miareczkową wobec oranżu metylowego, mętność – turbidymetryczną (mętnościomierz 2100 HACH), tlen rozpuszczony, za pomocą tlenomierza WTW ProfiLine Oxi 3315 z optyczną sondą tlenową FDO92, barwę rzeczywista i barwę pozorną – metodą spektrofotometryczną (spektrofotometr Dr 3900 HACH Lange). Barwę rzeczywistą

oznaczano w próbach wody po filtracji przez sączek o średnicy porów 0,45 µm, natomiast barwę pozorną w próbach wody bez wcześniejszego sączenia. Żelazo ogólne i żelazo(II) metodą spektrofotometryczną z 1,10-fenantroliną. Żelazo (III), jako różnica między stężeniem żelaza ogólnego, a stężeniem żelaza(II). Glin metodą spektrofotometryczną z eriochromocyjaniną R (spektrofotometr Dr 3900 HACH Lange) oraz kontrolnie metodą emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) (spektrometr plazmowy ICP-OES Philips PU 7000). Mangan metodą formaldoksymową spektrofotometryczną (spektrofotometr Dr 3900 HACH Lange).Utlenialność metodą z manganianem(VII) potasu w środowisku kwaśnym. Ogólny węgiel organiczny (OWO) oraz rozpuszczony węgiel organiczny (RWO) – metodą termiczną, spalanie przy użyciu katalizatora Pt-Co w atmosferze tlenu pod ciśnieniem 0,5 MPa (analizator TOC $V_{CSH/CSN}$ firmy Shimadzu). RWO oznaczano w próbach wody po filtracji przez sączek o średnicy porów 0,45µm.

WPŁYW RODZAJU I DAWKI KOAGULATU NA SKUTECZNOŚĆ USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ

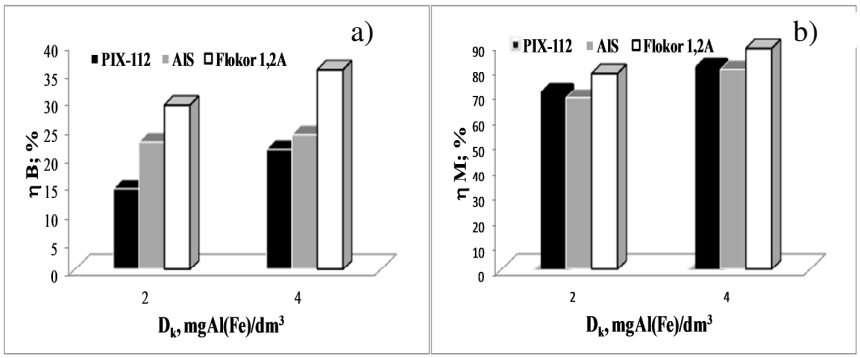
Bez względu na rodzaj stosowanego koagulantu stopień usuwania zanieczyszczeń z oczyszczanej wody zwiększał się wraz ze wzrostem dawek testowanych koagulantów, co dla dawki 2 i 4 mgAl(Fe)/dm^3 przedstawiono na rys. 1 i 2.



Rys.1. Wpływ rodzaju i dawki koagulantu na skuteczność usuwania związków żelaza (a) oraz substancji organicznych (b)
Fig.1. The effect of the type and dose of a coagulant on the efficiency of removing total iron (a) and decreasing the TOC (b)

Przeprowadzone badania wykazały, że koagulant żelazowy PIX-112 zapewnił najmniejszą skuteczność usuwania zanieczyszczeń takich jak związki żelaza,

substancje organiczne (rys. 1a i b.) oraz zanieczyszczeń powodujących barwę (rys. 2a.) z wyjątkiem zanieczyszczeń powodujących mętność (rys.2b). Najmniejsza efektywność koagulantu żelazowego PIX-112 w usuwaniu związków żelaza, substancji organicznych oraz obniżaniu barwy, spowodowana była prawdopodobnie obecnością dodatkowych ilości jonów Fe(III), (wprowadzanych z koagulantem), które mogły tworzyć barwne połączenia z substancjami organicznymi obecnymi w oczyszczanej wodzie. Większa skuteczność siarczanu(VI) żelaza (III) PIX-112 niż siarczanu(VI) glinu w obniżaniu mętności była prawdopodobnie wynikiem powstawania cięższych i łatwiej sedymentujących zawiesin pokoagulacyjnych, niż powstających w wyniku stosowania siarczanu(VI) glinu [Krupińska 2010a]. Skuteczniejsze w usuwaniu związków powodujących barwę okazały się testowane koagulanty glinowe: siarczan(VI) glinu oraz chlorek poliglinu, niż siarczan(VI) żelaza(III) (PIX-112), ponieważ zgodnie z doniesieniami literaturowymi produkty hydrolizy koagulantów glinowych nie tworzą barwnych połączeń z substancjami organicznymi, tak jak produkty hydrolizy koagulantów żelazowych [Kowalski 2000; Krupińska 2014].



Rys. 2. Wpływ rodzaju i dawki koagulantu na skuteczność obniżenia barwy (a) i mętności (b)
Fig.2. The effect of the type and dose of a coagulant decreasing the colour (a) and decreasing the turbidity (b)

W badaniach określono również stężenie glinu pozostałego w wodzie po koagulacji koagulantami glinowymi AlS oraz Flokor 1,2A. Stwierdzono, że i w tym aspekcie bardziej przydatny był chlorek poliglinu niż siarczan(VI) glinu. Stężenia glinu w wodzie po koagulacji koagulantem Flokor 1,2A były znacznie niższe (do ok. 0,03 mgAl/dm^3) niż w wodzie oczyszczonej siarczanem(VI) glinu (do 0,60 mgAl/dm^3). Spośród wszystkich testowanych koagulantów najskuteczniejszym w usuwaniu zanieczyszczeń z wody podziemnej oraz ze względu na glin pozostały okazał się wstępnie zhydrolizowany koagulant Flokor 1,2A. Dawkowanie do oczyszczanej wody chlorku poliglinu zapewniło powstawanie

kłaczków o lepszych właściwościach sedymentacyjnych, niż w wyniku dawkowania koagulantów niezhydrolizowanych wstępnie takich jak siarczan (VI) glinu i siarczan (VI) żelaza (III). Wstępnie zhydrolizowany koagulant glinowy Flokor 1,2A był najskuteczniejszy spośród testowanych koagulantów prawdopodobnie ze względu na większą zawartość polimerycznych kompleksów glinu o dużym dodatnim ładunku skutecznie destabilizujących zanieczyszczenia koloidalne oraz poprawiających przebieg flokulacji [Rak i Świderska-Bróż 2001; Nawrocki 2002; Kowal i Świderska-Bróż 2007; Kłos i Gumińska 2007; Krupińska 2011a; Krupińska 2012a]. Zarówno rodzaj, jak i wzrost dawki testowanych koagulantów, miały niewielki wpływ na skuteczność usuwania manganu z wody. Najmniejszą skuteczność usuwania manganu uzyskano stosując siarczan(VI) glinu powodujący największe obniżenie wartości pH oczyszczanej wody spośród wszystkich testowanych koagulantów (pH =7,52). Najlepsze efekty usuwania związków manganu ok. 37% uzyskano stosując koagulant żelazowy PIX-112, prawdopodobnie ze względu na adsorpcję manganu na wytrącającym się $Fe(OH)_3$. Parametry wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007] ze względu na stężenie żelaza ogólnego, substancji organicznych oraz barwy, mętności i stężenia glinu pozostałego uzyskano tylko w przypadku stosowania chlorku poliglinu Flokor 1,2A i dawki 4mgAl/dm^3. Niezależnie od rodzaju oczyszczanej wody skuteczność badanych koagulantów w usuwaniu żelaza ogólnego, zanieczyszczeń barwnych oraz substancji organicznych zmniejszała się zgodnie z szeregiem:

Flokor 1,2A > AlS > PIX-112

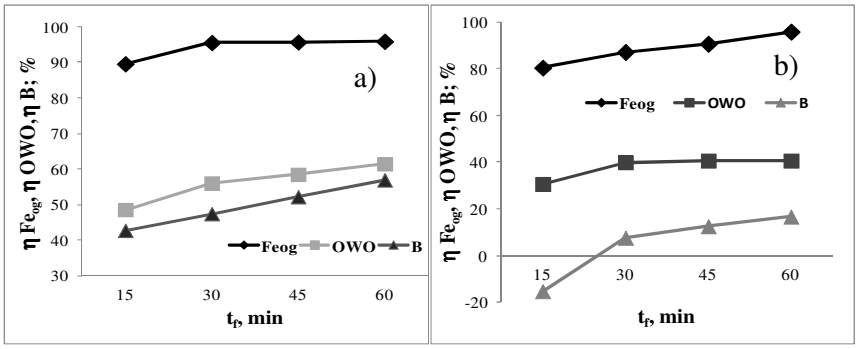
natomiast biorąc pod uwagę efekty zmniejszenia mętności, to przydatność koagulantów można uszeregować następująco:

Flokor 1,2A > PIX-112 > AlS

WPŁYW CZASU I SZYBKOŚCI MIESZANIA PODCZAS FLOKULACJI NA SKUTECZNOŚĆ USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ

Analiza uzyskanych wyników badań wykazała, że wydłużenie czasu flokulacji z 15 do 60 minut podczas koagulacji siarczanem (VI) glinu i koagulantem wstępnie zhydrolizowanym Flokor 1,2A zwiększyło skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej. Wpływ wydłużenia czasu flokulacji z 15 do 60 min na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej po napowietrzaniu był odwrotnie proporcjonalny do skuteczności testowanych koagulantów, stąd najmniejszy stwierdzono dla najskuteczniejszego koagulantu wstępnie zhydrolizowanego Flokor 1,2A (rys. 3 a i b.).

Wydłużenie czasu flokulacji z 15 do 60 minut, w przypadku stosowania koagulantu wstępnie zhydrolizowanego Flokor 1,2A oraz dawki 3 mgAl/dm^3 zapewniło uzyskanie wymaganej jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi ze względu na barwę, mętność, stężenie żelaza ogólnego oraz OWO, które wynosiły odpowiednio: B = 4 mgPt/dm^3, M = 0,80 NTU, Fe_{og}=0,17 mgFe/dm^3 oraz OWO = 3,30 mgC/dm^3.



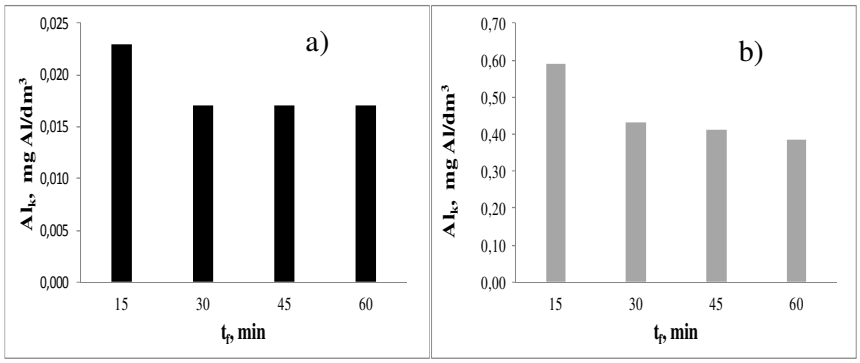
Rys. 3. Wpływ czasu flokulacji na skuteczność usuwania związków żelaza, substancji organicznych oraz obniżenia barwy w procesie koagulacji koagulantami glinowymi (D_k=3mgAl/dm^3): a) Flokor 1,2A i AlS (b)
Fig. 3. Influence of flocculation time on removing of iron compounds, organic matter and decreasing the colour in the coagulation process of the tested coagulants (D_c=3mgAl/dm^3): a) Flokor 1.2 A and AlS (b)

Tab. 3. Wpływ wydłużenia czasu flokulacji z 15 do 60 min na zwiększenie efektywności usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji (Δη%) (Dk=3mgAl/dm^3)
Tab. 3. Influence of elongation flocculation time from 15 to 60 min on increase the efficiency of removing impurities in the coagulation process (Δη%) (Dc=3mgAl/dm^3)

Rodzaj koagulantu	Wzrost efektywności procesu koagulacji w usuwaniu zanieczyszczeń (Δη %)			
	Fe_{og}	M	OWO	B
AlS	11,36	7,44	12,89	6,73
Flokor 1,2A	6,13	1,59	10,06	4,04

Analiza skuteczności usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej po zastosowaniu chlorku poliglinu wykazała również mniejszy wpływ wydłużenia czasu flokulacji z 15 do 60 minut na wzrost efektywności usuwania żelaza, OWO oraz barwy i mętności wody (Tab.3) niż w przypadku koagulacji siarczanem (VI) glinu. Generalnie największy wzrost skuteczności usuwania zanie-

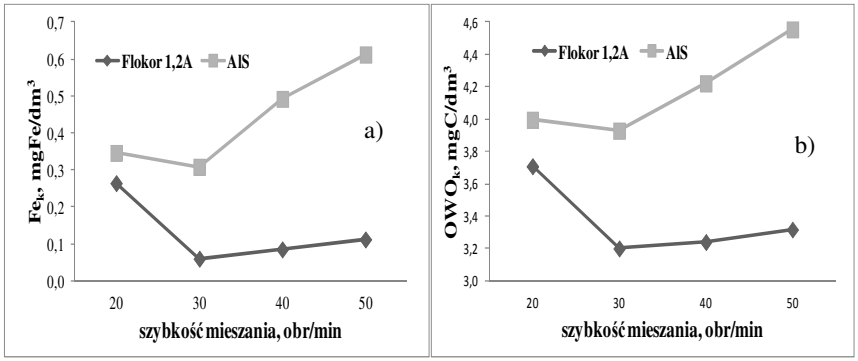
czyszczeń z wody podziemnej, niezależnie od rodzaju testowanego koagulantu (AlS i Flokor 1,2A) zapewniło wydłużenie czasu flokulacji z 15 do 30 minut. Podobny wpływ czasu flokulacji stwierdzono również w odniesieniu do stężenia glinu pozostałego w wodzie oczyszczonej koagulantami glinowymi (rys. 4). Stężenie glinu pozostałego w wodzie po koagulacji siarczanem(VI)glinu, dla wszystkich testowanych czasów flokulacji, przekraczało wartość 0,2 mgAl/dm^3 i było około 20-krotnie większe niż w wodzie oczyszczonej koagulantem wstępnie zhydrolizowanym Flokor 1,2 A. Stwierdzono, że i w tym aspekcie bardziej przydatny był chlorek poliglinu niż siarczan(VI)glinu.



Rys. 4. Wpływ czasu flokulacji oraz rodzaj koagulantu(D_k=3mgAl/dm^3) na stężenie glinu pozostałego: a) Flokor 1,2A i b) ALS
Fig.4. Influence of flocculation time and the type of coagulant(D_c=3mgAl/dm^3) on residual aluminum concentration: a) Flokor 1,2 A and b) ALS

Analiza uzyskanych wyników badań wykazała również, że zmiana szybkości mieszania z 20 do 50 obr./min podczas fazy flokulacji miała wpływ na efektywność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej (rys. 5).

Generalnie, największą skuteczności oczyszczania wody uzyskano stosując prędkość obrotową mieszadeł 30obr./min, co przykładowo dla żelaza ogólnego i OWO przedstawiono na rysunku 5. Podobne efekty wpływu szybkości mieszania podczas fazy flokulacji stwierdzono również w odniesieniu do stężenia glinu pozostałego w wodzie oczyszczonej koagulantami glinowymi. Zbyt długie i intensywne mieszanie (40 i 50 obr./min) wpłynęło destrukcyjnie na strukturę kłaczków i spowodowało desorpcję zanieczyszczeń. Aby proces flokulacji zachodził właściwie, musi dochodzić do bezpośrednich kontaktów między powstałymi kłaczkami koagulantu i usuwanymi zanieczyszczeniami, dlatego też zbyt wolne mieszanie (20 obr./min) nie zapewniło odpowiedniego wymieszania wody z testowanymi koagulantami [Apolinarski i in. 2008; Krupińska 2011a].



Rys. 5. Wpływ szybkości mieszania (obr./min) podczas flokulacji na końcowe stężenie żelaza ogólnego (a) i OWO (b)- (D_k=3mgAl/dm^3)
Fig. 5. Influence of agitation rate (rev/min) during the flocculation proces on the total iron concentration (a) and TOC (b)- (D_c=3mgAl/dm^3)

WPŁYW TEMPERATURY NA SKUTECZNOŚĆ USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ W PROCESIE KOAGULACJI

Zgodnie z doniesieniami literaturowymi temperatura jest ważnym parametrem technologicznym procesu koagulacji [Kowal, Świderska-Bróż M. 2007; Krupińska 2012a; Krupińska 2014]. Zdaniem wielu autorów zmniejszenie sprawności koagulacji w niskich temperaturach może być spowodowane zmniejszeniem szybkości reakcji hydrolizy i strącania wodorotlenków kationów stosowanych koagulantów, wzrostem lepkości wody, a tym samym zmniejszeniem prędkości sedymentacji kłaczków, a także wzrostem stabilności usuwanych koloidów. W celu określenia wpływu temperatury na efektywność procesu koagulacji siarczanem (VI) glinu i koagulantem wstępnie zhydrolizowanym Flokor 1,2A wykonano serię badań dla takiej samej wody podziemnej w dwóch temperaturach: 9,8°C i 16,3°C stosując stałą dawkę koagulantu 3 mgAl/dm^3.

*Tab. 4. Wpływ zwiększenia temperatury z 9,8°C do 16,3°C na wzrost skuteczności usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji (Δη **%**), D_k=3mgAl/dm^3*
Tab. 4. Influence of temperature increase from 9.8 ° C to 16.3 ° C on the effectiveness of removing contaminants of the coagulation process (Δη %), D_c=3mgAl/dm^3

Rodzaj koagulantu	Wzrost skuteczności usuwania zanieczyszczeń (Δη %)				
	Fe_{og}	M	OWO	Utl.	B
AlS	5,71	31,89	4,17	8,10	25,88
Flokor 1,2A	3,31	2,37	1,24	2,70	4,45

Wyniki badań przedstawione w tabeli 4 wykazały, że niezależnie od rodzaju stosowanego koagulantu wzrost temperatury wody podczas koagulacji zapewnił zwiększenie skuteczności usuwania związków żelaza i substancji organicznych oraz barwy i mętności. Podobnie jak we wcześniej omówionych seriach badań, w których określono wpływ rodzaju i dawki koagulantu na efektywność usuwania zanieczyszczeń z wody, koagulant Flokor 1,2A niezależnie od temperatury oczyszczanej wody, był najskuteczniejszy spośród testowanych koagulantów w usuwaniu zanieczyszczeń. Wpływ temperatury oczyszczanej wody na różnicę w efektywności koagulantów glinowych (AlS i Flokor 1,2A) był największy w przypadku zastosowania koagulantu niezhydrolizowanego wstępnie siarczanu(VI) glinu. Potwierdza to doniesienia, że koagulanty wstępnie zhydrolizowane są mniej wrażliwe na ujemny wpływ niskiej temperatury oczyszczanej wody literaturowe [Rak i Świderska-Bróż 2001; Nawrocki 2002; Kowal i Świderska-Bróż 2007; Krupińska 2011b; Krupińska 2012a; Krupińska 2014]. Stwierdzona prawidłowość dowodzi, że w okresie niskich temperatur oczyszczanej wody celowe jest zastąpienie koagulantu niezhydrolizowanego wstępnie chlorkiem poliglinu.

WNIOSKI

1. O skuteczności usuwania zanieczyszczeń w procesie koagulacji współdecydowały: rodzaj koagulantu i jego dawka, czas i intensywność mieszania podczas fazy flokulacji, a także temperatura oczyszczanej wody.
2. Skuteczność testowanych koagulantów w usuwaniu zanieczyszczeń z wody podziemnej zwiększała się wraz ze wzrostem dawki koagulantu, a także wraz ze wzrostem temperatury oczyszczanej wody.
3. Najlepsze efekty usuwania związków żelaza, substancji organicznych, a także związków powodujących barwę i mętność zapewnił koagulant wstępnie zhydrolizowany Flokor 1,2A, który był również najmniej wrażliwy na zmiany temperatury oraz czasu i szybkości mieszania podczas fazy flokulacji.
4. Z uwagi na skuteczność usuwania zanieczyszczeń oraz niepożądane skutki procesu koagulacji przydatność badanych koagulantów zmniejszała się zgodnie z szeregiem: Flokor 1,2A > AlS > PIX-112.
5. Skuteczność oczyszczania wody podziemnej zwiększała się wraz z wydłużeniem czasu flokulacji, przy czym największą poprawę efektywności spowodowało wydłużenie tego parametru z 15 do 30 minut.
6. Wpływ wydłużonego czasu flokulacji na skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej zmniejszał się wraz z efektywnością koagulantu.

7. Najlepszą skuteczność usuwania zanieczyszczeń z wody podziemnej uzyskano stosując podczas fazy flokulacji prędkość obrotową mieszadeł 30 obr./min.

LITERATURA

1. ALBREKTIENE R., RIMEIKA M., LUBYTE E.: The removal of iron-organic complexes from drinking water using coagulation process. Environmental Engineering. The 8th International Conference, Vilnius, Lithuania, 2011, 509-512
2. ANIELAK A.M.: Chemiczne i fizyko-chemiczne oczyszczanie ścieków. PWN, Warszawa 2000
3. APOLINARSKI M., PERCHUĆ M., WĄSOWSKI J.: Procesy jednostkowe w technologii wody.. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2008
4. EDWARDS A. G., AMIRTHARAJAH A.: Removing color caused by humic acids. JAWWA, 1985/3, s. 50
5. EDZWALD J.K., VAN BENSCHOTEN J.E.: Aluminum coagulation of natural organic matter. Chemical Water and Wastewater Treatment, Springer-Verlag 1990
6. EDZWALD J.K., BUNKER D.Q.: Dissolved air flotation. Pretreatment and comparisons to sedimentation. Chemical Water and Wastewater Treatment III, Springer-Verlag 1994
7. EIKEBROKK B., FETTIG J.: Treatment of coloured surface water by coagulation. Direct filtration: effect of water quality, type of coagulant and filter aids. Chemical Water and Wastewater Treatment, Springer-Verlag 1990
8. INFORMACJA KATALOGOWA Kemipol Spółka z o.o. (koagulant PIX-112)
9. INFORMACJA KATALOGOWA Kemipol Spółka z o.o. (siarczan(VI) glinu)
10. INFORMACJA KATALOGOWA DEMPOL-ECO (koagulant FLOKOR 1,2A)
11. KARCZEWSKA A.: Skuteczność koagulacji grup związków barwnych w wodach. Rozprawa doktorska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1985
12. KOWAL A., MAĆKIEWICZ J.: Wpływ odczynu na niektóre procesy oczyszczania wody. Gospodarka Wodna, 1976/7, s.203-207
13. KOWAL A., L., ŚWIDERSKA-BRÓŻ M.: Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. PWN, Wrocław, 2007

14. KOWALSKI T.: Zjawiska fizyczno-chemiczne towarzyszące koagulacji zanieczyszczeń wód powierzchniowych solami glinu i żelaza. Ochrona Środowiska, 2000 Vol. 77, nr 2, 15-19
15. KŁOS M., GUMIŃSKA J.: Wpływ zmiany rodzaju koagulantu na parametry procesu koagulacji. Ochrona Środowiska, 2007, nr 4, 73-76
16. KRUPIŃSKA I., Świderska-Bróż M.: Wpływ substancji organicznych na usuwanie związków żelaza z wody w procesach utleniania i sedymentacji. Ochrona Środowiska, 2008, nr 1, 3-7
17. KRUPIŃSKA I.: Formy połączeń żelazoorganicznych w wodach podziemnych. Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych. T. 3. / red. Z. Sadecka i in. Zielona Góra: Oficyna Wydawnicza Uniwersytetu Zielonogórskiego, 2009, 219 – 226
18. KRUPIŃSKA I.: Warunki efektywnego procesu koagulacji – przegląd literatury. Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego. Inżynieria Środowiska, 2010 a, nr 140 (20), 152-163
19. KRUPIŃSKA I.: Wpływ polielektrolitów na skuteczność usuwania żelaza z wody podziemnej. Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych. T. 4 / pod red. Z. Sadeckiej, Zielona Góra: Oficyna Wydaw. Uniwersytetu Zielonogórskiego, 2010 b, 263-271
20. KRUPIŃSKA I.: Wpływ czasu flokulacji na jakość wody uzdatnionej. Inżynieria i Ochrona Środowiska = Engineering and Protection of Environment , 2011 a, T. 14, nr 1, 17-28
21. KRUPIŃSKA I.: Koagulanty wstępnie zhydrolizowane. Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego. Inżynieria Środowiska, 2011 b, nr 141 (21), 126-137
22. KRUPIŃSKA I.: Przydatność koagulacji w oczyszczaniu wody podziemnej. Annual Set the Environmental Protection - 2012 a, Vol. 14, 491-501
23. KRUPIŃSKA I.: Problemy związane z występowaniem substancji humusowych w wodach podziemnych. Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego. Nr 28 Inżynieria Środowiska, 2012 b, 56 - 72
24. KRUPIŃSKA I.: Skuteczność koagulacji – oczyszczanie wód. Wodociągi – Kanalizacja, 2012 c, nr 12, 26-29
25. KRUPIŃSKA I., KOWALCZYK W., SZCZEPANIAK G.: Wpływ wartości współczynnika współwystępowania substancji organicznych i żelaza ogólnego w wodzie podziemnej na skuteczność jej oczyszczania. Ochrona Środowiska, 2013, nr 3, vol 35, 27 – 34
26. KRUPIŃSKA I.: Effect of the type of aluminium coagulant on effectiveness at removing pollutants from groundwater in the process of coagulation. The 9 th International Conference "Environmental Engineering", Vilnius, Lithuania, 2014
27. MAĆKIEWICZ J.: Flokulacja w procesach koagulacji i filtracji wód. PWN, Warszawa, 1987

28. MINCZEWSKI J., MARACZENKO Z.: Chemia analityczna 1. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa. PWN, Warszawa 1998
29. NAWROCKI J.: Uzdatnianie wody Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne Część 1. PWN, Warszawa, 2002
30. PERCHUĆ M.: Współudział żelaza i kwasów humusowych w kształtowaniu sposobu uzdatnianiu barwnych wód podziemnych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2004
31. PERCHUĆ M., ZIÓŁKOWSKA T.: Badania nad uzdatnianiem barwnych wód podziemnych. Ochrona Środowiska, 1995, 4(59) , 23 – 28
32. RAK M., ŚWIDERSKA-BRÓŻ M.: Przydatność wstępnie zhydrolizowanych koagulantów glinowych w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z wody, Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka. Częstochowa-Ustroń, 2001
33. RAK M., ŚWIDERSKA-BRÓŻ M.: Przydatność wstępnie zhydrolizowanych koagulantów glinowych w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z wody. Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka, s.9-19, Częstochowa-Ustroń 2002
34. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz.U. 2007 nr 61 poz. 417
35. STUMM W., MORGAN J. J.: Aquatic Chemistry Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. John Wiley & Sons, Inc. 1996
36. ŚWIDERSKA-BRÓŻ M.: Wpływ pH na usuwanie kwasów humusowych z wody. GWiTS. 10. Wyd. SIGMA-NOT. Warszawa 1984, 153-15
37. ŚWIDERSKA-BRÓŻ M.: Mętność: istotny wskaźnik jakości wody oraz jej wpływ na przebieg koagulacji. GWiTS, 1995/ 5, 154-156
38. ŚWIDERSKA-BRÓŻ M.: Wpływ wybranych parametrów oczyszczanych wód na skuteczność procesu koagulacji. Ekotechnika, 2002/ 2(22),10-13
39. ŚWIDERSKA-BRÓŻ M, KRUPIŃSKA I.: Skuteczność procesu koagulacji w usuwaniu związków żelaza z wód podziemnych. Ochrona Środowiska, 2004, 2, 15—19
40. TUHKANEN T., KETONEN A., GILBERG L., JAHELA J.: Removal of different size fractions of natural organic matter in drinking water by optimised coagulation. Chemical Water and Waste Water Treatment, 201-208, Orlando, Florida 2004

THE INFLUENCE OF SELECTED TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON THE COURSE AND EFFECTIVENESS OF COAGULATION IN GRAUND WATER TREATMENT

S u m m a r y

Article shows and discusses the results of research concerning influence of chosen technological characteristics of the coagulation process on the efficiency of aluminum coagulants: sulfate (VI) aluminum and polyaluminum chloride (Flokor 1,2A) and also iron coagulant: sulfate (VI) iron (III): PIX-112, in the removal of underground water pollution. The analysis of results showed that the efficiency of coagulant in underground water pollution removal increases along with the increase of dose tested coagulants, with the increase of water temperature and with flocculation process prolongation. Polyaluminum chloride Flokor 1,2A proved to be the most efficient. Sulfate (VI) iron (III) – PIX-112 turned out to be the least efficient one.

Key words: underground water, organic substances, coagulant, temperature of the treated water, time and speed of mixing during the flocculation stage

UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI • ZESZYTY NAUKOWE NR 157

Nr 37 **INŻYNIERIA ŚRODOWISKA** **2015**

ADAM SAMMEL*

SKŁAD CHEMICZNY OSADÓW DENNYCH ZBIORNIKÓW WODNYCH SYRENIE STAWY AGLOMERACJI SZCZECIŃSKIEJ I MOŻLIWOŚCI ICH WYKORZYSTANIA

S t r e s z c z e n i e

W obrębie aglomeracji szczecińskiej występuje kilka sztucznych zbiorników wodnych, przez które przepływają nieduże cieki wodne. Zbiorniki te, co pewien okres wymagają oczyszczania dna w wyniku, czego pozyskuje się dużą masę osadów dennych, których składowanie i wykorzystywanie stwarza znaczne problemy. Osady denne dwóch takich zbiorników zwanych Syrenimi Stawami objęto badaniami laboratoryjnymi. Wykazały one, że osady tych zbiorników posiadały odczyn obojętny, dużą zawartość materii organicznej. Osady ze stawu 2 na ogół posiadały słabe zanieczyszczenie metalami ciężkimi. Zwiększoną koncentrację metali ciężkich w osadach stwierdzono w stawie 1. Po wydzieleniu osadów zanieczyszczonych i zdeponowaniu ich na odpowiednio urządzonym składowisku pozostały materiał należy przeznaczyć do kompostowania wspólnie z odpadami pozyskanymi z pielęgnacji zielenie miejskiej. Otrzymany kompost należy wykorzystać jako nawóz organiczny przede wszystkim na potrzeby miasta.

Słowa kluczowe: zbiorniki wodne – jeziora, osady denne, skład chemiczny

WSTĘP

Aglomeracja Szczecińska jest stosunkowo bogata w jeziora i cieki wodne. Do głównych jezior należą: Dąbie, Głębokie, Portowe, Szmaragdowe, a ważniejsze cieki wodne to dolny bieg Odry Zachodniej i Wschodniej, a także liczne kanały i baseny portu szczecińskiego. Poza nimi w samym mieście Szczecinie spływają do Odry nieduże cieki wodne m.in. Osówka, Warszowiec, Bukowa i Glinianka.

Szczegółowy opis przepływu tych potoków i rys historyczny ich wykorzystywania do celów przemysłowych przedstawiają Białecki i Turek-

* Katedra Gleboznawstwa Łąkarstwa i Chemii Środowiska, ZUT w Szczecinie

Kwiatkowska [1991]. Wody Osówki wypływające z zachodnich stoków Wzgórz Warszewskich w górnym biegu przepływają przez sztucznie uformowane zbiorniki retencyjne nazywane Syrenimi Stawami.

Ocena jakości wód zbiorników wodnych na terenie Szczecina była przedmiotem wielu prac, m.in. Hłyńczak i wsp. [1998] oraz Poleszczuka i Wawrzyniaka [2002]. Z opracowań tych wynika, że podatność ich na degradację jest bardzo wysoka, a jego wody określono jako pozaklasowe, bądź w III klasie czystości. Przy czym autorzy zgodnie podkreślają, że chemizm wód w dużej mierze jest kształtowany przez wody zasilające te zbiorniki. W przypadku Syrenich Stawów są to wody cieku Osówka, w swych pracach Poleszczuk i wsp. 1997, Poleszczuk 2003 stwierdzili, iż wody przepływają przez Syrenie Stawy posiadają wyraźnie toksyczne właściwości.

Powszechnie uważa się, że wody powierzchniowe zbiorników wodnych w środowisku miejskim są szczególnie narażone na zanieczyszczenie różnymi substancjami. Stan ten jest wynikiem doprowadzania do nich ścieków komunalnych, ogrodowych i przemysłowych, a także nasilają go zjawiska erozji, zanieczyszczenia powietrza oraz przelewy burzowe wód z kanalizacji ogólnospływowych. W rezultacie małe zbiorniki wodne w miastach często z konieczności pełnią funkcje mechanicznych i biologicznych oczyszczalni ścieków, przyczyniając się w ich obrębie do nagromadzania znacznych ilości osadów dennych.

Celem pracy była szczegółowa analiza chemiczna osadów dennych z omawianych zbiorników Syrenie Stawy oraz możliwości ich wykorzystania.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

W czasie cyklicznego oczyszczania dna dwóch zbiorników wodnych zwanych Syrenimi Stawami pobrano próbki osadów dennych do badań laboratoryjnych. Z dna tych zbiorników pobrano 18 próbek zbiorczych osadów (po 3 z części dopływowej, środkowej i ujściowej akwenu).

W pobranym materiale oznaczono: zawartość materii organicznej poprzez wyżarzanie w temperaturze 550°C, pH_{KCl} – potencjometrycznie, ogólną zawartość makroskładników (K, P, Mg, Ca i Na) oraz mikroelementów (Fe, Mn, Cd, Pb, Cu, Zn, Ni i Co) analizowano po zmineralizowaniu próbek osadów w mieszaninie stężonych kwasów HNO_3+$HClO_4$. Zawartość potasu określono metodą fotometrii płomieniowej, a Ca, Mg i Na i metali ciężkich metodą absorpcji spektrometrii atomowej (FAAS) stosując spektrofotometr Salaar 929 firmy Unicam. Natomiast fosfor oznaczono kolorymetrycznie.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Badane osady denne sztucznych zbiorników nazywanych Syrenimi Stawami są zasobne w materię organiczną; występuje ona w nich przeważnie powyżej 20%, a niekiedy, zwłaszcza przy ujściu dochodzi do ponad 65%. Można więc osady te zaliczyć do organicznych. Bardzo korzystnie przedstawia się także zawartość makroelementów po zmineralizowaniu osadów w mieszaninie stężonych kwasów HNO_3+$HClO_4$ (tab. 1). Podobnie wysokie wartości potasu, fosforu i magnezu stwierdzono w osadach organiczno-mineralnych i organicznych Odry w obrębie kanałów i basenów portu szczecińskiego oraz w osadach toru wodnego Świnoujście-Szczecin, a także w miejscach odkładania urobku z pogłębiania na tzw. polach refulacyjnych [Niedźwiecki i in. 2001].

Na ogół uważa się, że osady o tak dużej zawartości materii organicznej i składników pokarmowych powinny być wykorzystywane do celów rolniczych. Jednakże szczegółowa analiza uzyskanych wyników (tab. 2) wykazuje, że badane osady, które zostały pobrane ze zbiornika położonego wyżej (staw 1), zawierają znaczne ilości metali ciężkich, zwłaszcza ołowiu, miedzi i cynku. Stwierdzona w stawie 1 zawartość ołowiu w osadach Kabata-Pendias i in. [1995] określają jako I^o w strefie dopływowej i środkowej, oraz II° zanieczyszczenia w odcinku ujściowym. Największa koncentracja miedzi (994,1 $mg \cdot kg^{-1}$ s.m.), została odnotowana strefie wejściowej, tuż przy ujściu cieku Osówka do stawu 1 (tab. 2). Wykazane w tym miejscu nagromadzenie tego pierwiastka w osadach kwalifikuje je do bardzo silnie zanieczyszczonych (V^o zanieczyszczenia). Natomiast zawartość cynku w osadach dennych stawu pierwszego wskazuje na ogół na ich słabe zanieczyszczenie (II°). Dotychczas tak wysoki stopień zanieczyszczenia stwierdzono tylko w osadach organiczno-mineralnych i organicznych kanałów i basenów portów w Szczecinie, Świnoujściu i w Policach oraz na niektórych odcinkach toru wodnego Świnoujście-Szczecin i w obrębie pól refulacyjnych [Niedźwiecki i in. 2001, Protasowicki i Niedźwiecki 1995, Protasowicki i in. 2001]. Natomiast osady nagromadzone w stawie 2, w porównaniu do osadów ze stawu 1, charakteryzowały się znacznie niższą zawartością metali ciężkich, co pozwoliło zakwalifikować je do 0 lub I stopnia zanieczyszczenia.

W toku oczyszczania dna omawianych zbiorników osady zgromadzone stawie 1, które stanowią stosunkowo niewielką objętość, ze względu na koncentrację w nich metali ciężkich, należy wydzielać z ogólnej masy i deponować na odpowiednio urządzonym składowisku dla urobku zanieczyszczonego (Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2002). Stwierdzone zawartości metali ciężkich w badanych osadach spełniają kryteria stawiane glebom zaliczanym do grupy B, a w przypadku wyższej koncentracji metali ciężkich grupy C, określonej w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 roku w sprawie standardów jakości gleb oraz standardów jakości ziemi (Dz. U. Nr 165 poz.

1359). Zgodnie z tym rozporządzeniem osady pochodzące z dna zbiorników powierzchniowych wód stojących lub wód płynących, powinny spełniać kryteria dopuszczalnych wartości stężeń dla gruntów występujących w miejscu przeznaczenia. Osady denne Syrenich Stawów o zawartości podwyższonej, bądź o zanieczyszczeniu słabym należy przeznaczyć do kompostowania wspólnie z odpadami stanowiącymi cenne zasoby substancji organicznej i składników mineralnych pozyskiwanymi z pielęgnacji zieleni miejskiej.

Tab. 1. Odczyn, zawartość materii organicznej i makroelementów w osadach dennych Syrenich Stawów w Szczecinie
Tab. 1. Reaction, content of organic matter and macroelements in bottom sediments of Syrenie Stawy in Szczecin

Lokalizacja Lokalization		Straty przy żarzeniu Losses on ignition %	pH		K	P	Mg	Ca	Na
			H_2O	KCl	$g \cdot kg^{-1}$				
Staw 1 Pond 2	strefa dopływowa inflow zone	50,1	7,28	7,00	2,45	1,14	2,34	19,8	0,424
	Strefa środkowa central zone	26,4	7,08	7,04	2,78	1,34	2,88	23,1	0,629
	strefa ujściowa outcome zone	65,9	6,00	5,88	1,34	1,21	1,28	10,7	0,286
średnia mean		47,5	6,79	6,64	2,19	1,23	2,17	17,9	0,446
Staw 2 Pond 2	strefa dopływowa inflow zone	45,9	6,00	5,88	2,26	1,23	1,90	21,0	0,392
	Strefa środkowa central zone	11,1	7,26	7,18	3,83	1,19	3,00	23,0	0,367
	strefa ujściowa outcome zone	26,7	7,32	7,30	2,25	1,08	1,66	9,9	0,243
średnia mean		27,9	6,86	6,79	2,78	1,17	2,19	18,0	0,334

Tabela 2. Zawartość mikroelementów w osadach dennych Syrenich Stawów w Szczecinie
Table 2. Content of microelements in bottom sediments of Syrenie Stawy in Szczecin

Lokalizacja Localization		Fe	Mn	Cd	Pb	Cu	Zn	Ni	Co
		mg·kg^{-1}							
Staw 1 Pond 1	strefa dopływowa inflow zone	15340	274,5	2,608	164,9	994,1	658,9	24,19	14,08
	strefa środkowa central zone	18850	293,1	3,437	152,8	876,1	931,8	28,38	16,92
	strefa ujściowa outcome zone	8715	177,7	0,788	206,2	462,1	275,4	11,36	2,813
średnia mean		14302	248,4	2,278	174,6	777,4	622,0	21,31	11,27
Staw 2 Pond 2	strefa dopływowa inflow zone	10095	234,7	0,843	6,477	42,99	25,02	31,58	4,300
	strefa środkowa central zone	18710	211,4	0,553	59,97	70,07	139,5	18,25	8,584
	strefa ujściowa outcome zone	9535	144,5	0,607	39,77	39,38	85,45	10,37	8,717
średnia mean		12780	196,9	0,668	35,41	50,81	83,32	20,07	7,200

Otrzymany kompost przede wszystkim należy przeznaczyć jako nawóz organiczny do wykorzystania w obrębie miasta na rabaty kwiatowe, zieleńce, potrzeby parkowe, cmentarze i inne. O przeznaczeniu jego do wykorzystywania w rolnictwie zadecyduje skład chemiczny i stosowne regulacje prawne. W przypadku niemożności kompostowania osadów gromadzonych przy oczyszczaniu omawianych zbiorników można je bezpośrednio wykorzystywać do rekultywacji biologicznej wysypisk odpadów komunalnych bądź do rekultywacji terenów zdewastowanych przeznaczonych na cele nierolnicze. Przede wszystkim jednak należy jak najszybciej poprawić jakość wód cieku Osówki, który w swym dalszym biegu zasila jezioro Rusałka stanowiące fragment Parku

Kasprowicza, miejsca szczególnie cenionego i wykorzystywanego do celów rekreacji przez mieszkańców Szczecina.

WNIOSKI

1. Osady denne badanych zbiorników wodnych zwanych Syrenimi Stawami posiadają zróżnicowany skład chemiczny. Najwyższą koncentrację metali ciężkich stwierdzono w osadach stawu 1, z którego urobek należy uznać za zanieczyszczony.
2. Po wydzieleniu osadów zanieczyszczonych i zdeponowaniu ich na odpowiednio urządzonym składowisku pozostały materiał należy przeznaczyć do kompostowania wspólnie z odpadami pozyskanymi z pielęgnacji zieleni miejskiej. Otrzymany kompost należy wykorzystać jako nawóz organiczny przede wszystkim na potrzeby miasta, a o jego zastosowaniu w rolnictwie zadecyduje skład chemiczny i stosowne regulacje prawne.

LITERATURA

1. BIAŁECKI T., TUREK-KWIATKOWSKA L., 1991: Szczecin stary i nowy (encyklopedyczny zarys dziejów historycznych dzielnic i osiedli oraz obiektów fizjograficznych miasta) t. I i II. Szczecin: 406 ss.
2. HŁYŃCZAK A.J., BARANOWSKA-BOSIACKA I., JANECZKO A., 1998: Występowanie niektórych metali ciężkich w wybranych zbiornikach wodnych Szczecina. Archiwum Ochrony Środowiska v. 24, nr 1: 57-67.
3. KABATA-PENDIAS A., PIOTROWSKA M., MOTOWICKA-TERELAK T., MALISZEWSKA-KORDYBACH B., FILIPIAK K., KRAKOWIAK A., PIETRUCH CZ., 1995: Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb – metale ciężkie, siarka i WWA, Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska. Bibl. Monit. Śr. Warszawa: 41 ss.
4. NIEDŹWIECKI E., PROTASOWICKI M., WOJCIESZCZUK T., ZABŁOCKI Z., MELLER E., MALINOWSKI R., SAMMEL A., 2001: Osady denne z pogłębiania torów wodnych, kanałów portowych oraz możliwości ich wykorzystania na przykładzie pola refulacyjnego Ostrów Grabowski w Szczecinie. Fol. Univ. Agric. Stetin. 217, Agricultura (87): 159-164.
5. POLESZCZUK G., HŁYŃCZAK A.J., LASOCKI Z., MOŻDZER A., 1997: Ekologiczna rola małych zbiorników wodnych w aglomeracjach miejskich (na przykładzie Syrenich Stawów w Szczecinie). Konf. Nauk.-Tech. nt. Ekologia w budownictwie – budownictwo w zgodzie z naturą. Szczecin: 51-60.

6. POLESZCZUK G., WAWRZYNIAK W., 2002: Jezioro Rusałka w Szczecinie – Badania jakości wód w cztery lata po wybagrowaniu osadów dennych. W: Ekologia pogranicza. Towarzystwo Współpracy Polska-Niemcy w Zielonej Górze. Europejskie Towarzystwo Ekologiczne – Rada Główna w Gorzowie Wlkp. Istytut Badań i Ekspertyz Naukowych w Gorzowie Wlkp. Gorzów Wlkp.: 163-167.
7. POLESZCZUK G., 2003: Ocena klasowości wód Syrenich Stawów w Szczecinie (według kryteriów Systemu Oceny Jakości Jezior-SOJJ) w roku 2001. Zesz. Nauk. Uniw. Szczec. Nr 374, Acta Biologia nr 10: 161-172.
8. PROTASOWICKI M., NIEDŹWIECKI E., 1995: Zanieczyszczenie osadów dennych ujścia Odry metalami ciężkimi w świetle wieloletnich badań. W: Europejski ład ekologiczny a problemy ochrony środowiska krajów nadbałtyckich. (red. J.C. Chojnacki i E.J. Pałyga), Bibl. Fund. im. J. Modrzejewskiego, Folia Human. 14(6): 122-127.
9. PROTASOWICKI M., NIEDŹWIECKI E., GONET S., 2001: Distribution of Trace Elements In Sediment Cores of Dąbie Lake, Poland. In: Biogeochemical Processes and Cycling of Elements in Environment. Wrocław: 179-180.
10. ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska, z dnia 16 kwietnia 2002 roku, w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony. Dz. U. nr 55: 498.
11. ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 roku w sprawie standardów jakości gleby, oraz standardów jakości ziemi, Dziennik Ustaw Nr 165, poz. 1359.

CHEMICAL COMPOSITION OF BOTTOM SEDIMENTS OF WATER RESERVOIRS SYRENIE STAWY LOCATED WITHIN THE AREA OF SZCZECIN MUNICIPALITY AND POSSIBILITIES OF THEIR UTILIZATION

Summary

Several artificial water reservoirs are located within the area of Szczecin municipality. The small streams are flowed through them. These water reservoirs need periodically cleaning of the bottom and substantial amounts of bottom sediments are collected during this process. Deposition and utilization of such material create of significant problems. The bottom sediments from two of such reservoirs named Syrenie Stawy were sampled for laboratory examination. The conducted chemical analysis of bottom sediments confirmed their neutral reaction, high content of organic matter. The contaminations of bottom sediments by heavy metals were low (II° of contamination) in the pond 2. Elevated concentrations of heavy

metals were found in bottom sediments collected in the pond 1.After selection of contaminated bottom sediments and their deposition on organized dumping site remained material should be used for composting together with waste material gained during cultivation of plants within the area of Szczecin municipality. Produced compost should be utilized as organic fertilizer mainly for needs of green area in town such as parks, flower borders, cemetery and other places.

Keywords: water reservoir, lake, sediments, chemical composition

UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI • ZESZYTY NAUKOWE NR 157

Nr 37 **INŻYNIERIA ŚRODOWISKA** **2015**

KAMILA HRUT, TOMASZ KAMIZELA*

WPŁYW WARUNKÓW FLOKULACJI NA PODATNOŚĆ NA ODWADNIANIE OSADÓW KONDYCJONOWANYCH DUALNĄ METODĄ CHEMICZNĄ

Streszczenie

W pracy przedstawiono zmiany podatności na odwadnianie osadów dualnie kondycjonowanych w zależności od warunków flokulacji oraz dawki polielektrolitu. Wykazano, iż osady mieszane przez okres 24 godzin w celu odgazowania charakteryzują się większą podatnością na odwadnianie w porównaniu z osadami poddanymi 24 godzinnej flokulacji koagulantem.

Słowa kluczowe: komunalne osady ściekowe, dualne kondycjonowanie, podatność na odwanianie, warunki flokulacji

WPROWADZENIE

Hybrydowe kondycjonowanie osadów ściekowych oparte na dozowaniu koagulantu PIX oraz polimeru organicznego jest obecnie stosowaną doraźnie metodą kondycjonowania, szczególnie w przypadku problemów eksploatacyjnych z odwadnianiem osadów komunalnych. Ogólnie, zastosowaniu koagulantu PIX przypisuje się zadanie neutralizacji ładunku powierzchniowego cząstek. Polielektrolit natomiast traktuje się jako czynnik sieciujący umożliwiający aglomerację cząstek.

Zasadniczą wadą tej metody jest jej niestabilna efektywność oraz koszty, rekompensowane jedynie w przypadku mechanicznego suszenia osadów poprzez organicznie zużycia medium grzewczego. Ponadto, w chwili obecnej nie istnieją „reguły technologiczne i projektowe" dotyczące kondycjonowania osadów metodą dualną. W tej sytuacji wymagane jest przeprowadzenie testów w skali laboratoryjnej, identyfikujących najistotniejsze zmienne operacyjne procesu dualnego kondycjonowania.

* Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska

Przypuszcza się, że metoda dualnego kondycjonowania osadów jest uzależniona od parametrów uszeregowanym kluczem: charakterystyka osadów, warunki destabilizacji cząstek koagulantem oraz warunki flokulacji polielektrolitem.

W niniejszej pracy przedstawiono zmiany podatności na odwadnianie osadów kondycjonowanych hybrydową metodą chemiczną w zależności od warunków flokulacji oraz dawki polielektrolitu.

SUBSTRAT BADAŃ

Substratem do badań były przefermentowane osady ściekowe pochodzące z Centralnej Oczyszczalni Ścieków WARTA S.A. w Częstochowie. Do oczyszczalni dopływają ścieki komunalne, a proces oczyszczania bazuje na biologicznej defosfatacji oraz usuwaniu związków azotu i fosforu. Przepływ ścieków kształtuje się na poziomie 45000 m^3/d, natomiast ilość wyprodukowanych osadów ściekowych w postaci granulatu wynosi ok. 9 t/d. Wybrane właściwości osadów pobranych do badań przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Wybrane właściwości fizykochemiczne badanych osadów ściekowych
Tab. 1. Selected physicochemical properties of sewage sludge investigated

Parametr	Wartość średnia	Odchylenie standardowe
Kwasowość [mval/dm^3]	11.42	0,68
Zasadowość [mg $CaCO_3$/dm^3]	4294	71
pH	7.16-7.68	-
Czas ssania kapilarnego [s]	1577	163
Sucha masa [%]	2.25	0,28
Sucha masa organiczna [% s.m.]	61.85	3,12

METODYKA BADAŃ

W celu kondycjonowania pobranych osadów zastosowano metodę hybrydową, polegającą na dozowaniu polimeru organicznego poprzedzonego wstępnym dawkowaniem koagulanta mineralnego. Do badań użyto następujących środków kondycjonujących:

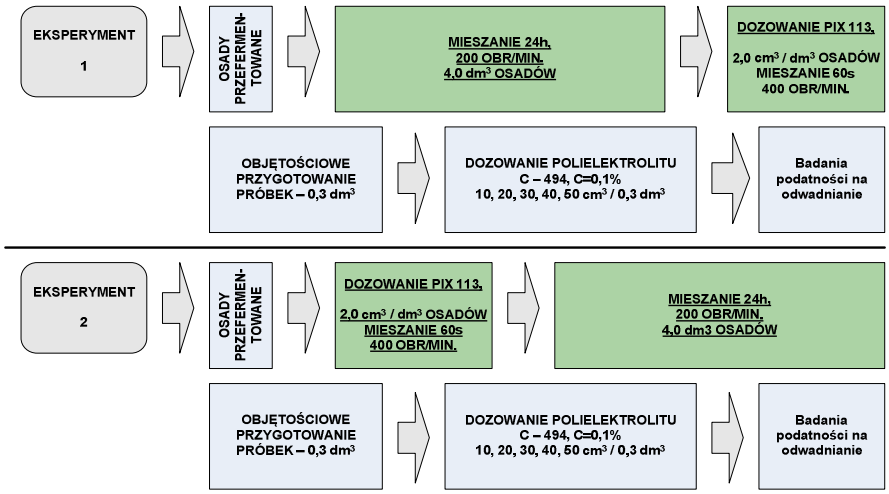
- nieorganiczne koagulanty żelazowe:
  - PIX 113
  - PIX 113 rozcieńczony

– polielektrolit Superfloc C-494 o stężeniu roboczym 0,1%

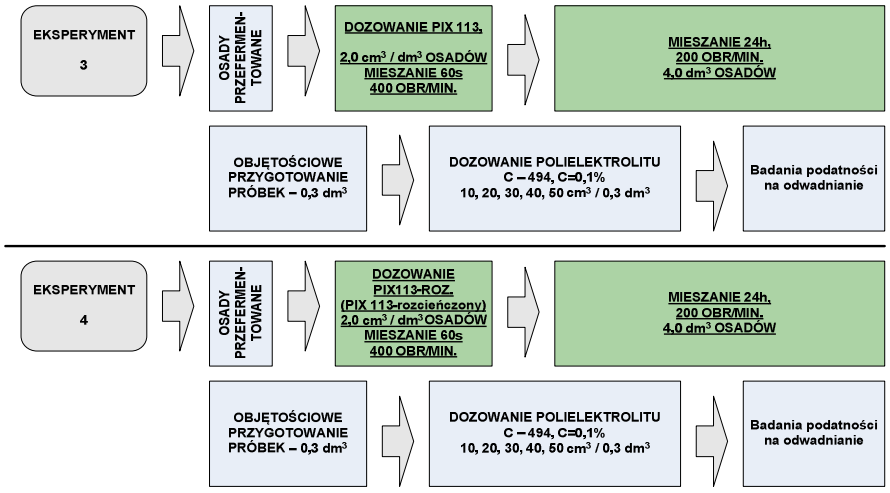
Tab. 2. Charakterystyka zastosowanych środków kondycjonujących
Tab 2. Characteristic of used conditioners

PIX 113	
Żelazo ogólne [%]	11,8
Gęstość [kg/m^3]	1570
PIX 113 - ROZ	
Żelazo ogólne [%]	10,16
Gęstość [kg/m^3]	1432
SUPERFLOC C-494	
Kationowość	słabo-kationowy
Lepkość w 25°C	100 mPa·s

Badania podzielono na 4 eksperymenty (rys.1, rys. 2) wynikające ze sposobu flokulacji cząstek oraz zastosowanego koagulanta. Eksperymenty zaplanowane zostały w sposób umożliwiający ich porównanie w dwóch grupach: pierwsza to zestawienie eksperymentów 1 i 2, druga z kolei stanowi porównanie eksperymentów 3 i 4.



Rys. 1. Schemat postępowania badawczego (eksperyment 1 i 2)
Fig. 1. Plan of the research procedure (experiment 1 and 2)



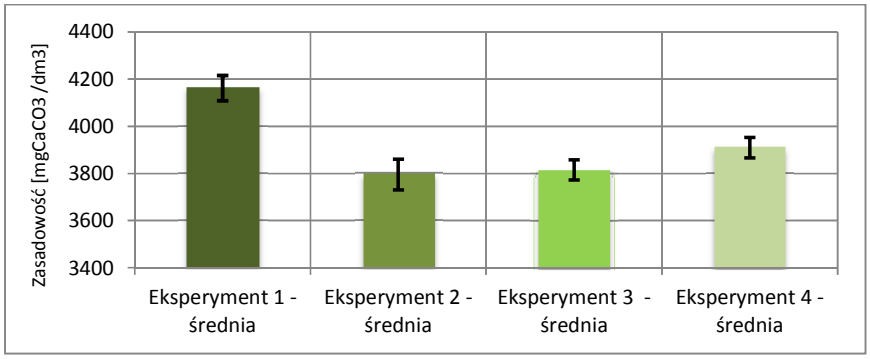
Rys. 2. Schemat postępowania badawczego (eksperyment 3 i 4)
Fig. 2. Plan of the research procedue (experiment 3 and 4)

Oznaczenia analityczne stosowane w trakcie prowadzonych badań realizowano w oparciu o następujące metody:

- Oznaczanie strat przy prażeniu suchej masy osadu według PN-EN 12879,
- Oznaczanie suchej pozostałości i zawartości wody według PN-EN 12880,
- Oznaczenie czasu ssania kapilarnego (CST) PN-EN 14701-1,
- Oznaczenie pH, kwasowości i zasadowości ogólnej według PN-91/C-04540.05

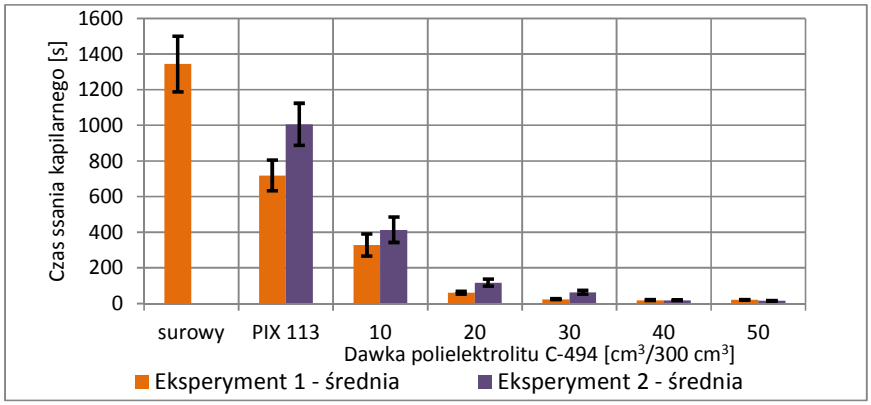
WYNIKI BADAŃ

Parametrem, który ma istotne znaczenie w kondycjonowaniu osadów metodą chemiczną jest ich zasadowość. W przypadku osadów przefementowanych wartości tego parametru kształtują się na poziomie $(2\text{-}6)\cdot 10^3$ mg $CaCO_3/dm^3$ [Podedworna 2008]. Osady, charakteryzujące się wysoką zasadowością zazwyczaj wymagają dozowania większych dawek środków kondycjonujących. Na podstawie analizy wartości zasadowości (rys. 3) zaobserwowano, że dodatek środków kondycjonujących spowodował spadek zasadowości średnio o 8,5% w przypadku PIX 113 i 6% po zastosowaniu PIX 113 rozcieńczonego. Wraz z przedstawionymi poniżej wynikami pomiarów czasu ssania kapilarnego stwierdzono, że zasadowość badanych osadów nie miała istotnego wpływu na przebieg procesu kondycjonowania.



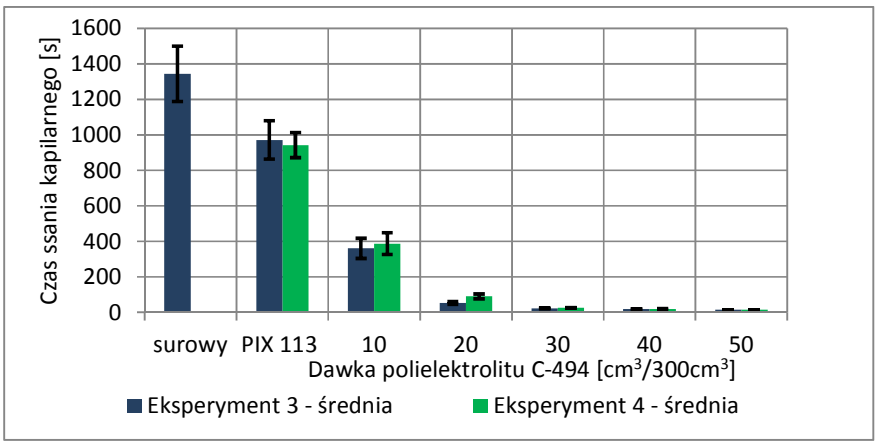
Rys. 3. Zasadowość badanych osadów
Fig. 3. Alkalinity of researched sludge

Porównanie czasu ssania kapilarnego osadów poddanych różnym warunkom kondycjonowania (rys. 4) pozwoliło stwierdzić znaczący wpływ czasu flokulacji na kształtowanie podatności na odwadnianie osadów dualnie kondycjonowanych. Osady poddane 24 godzinnej flokulacji cząstek koagulantem PIX 113 (eksperyment 2) charakteryzowały się znacznie mniejszą podatnością na odwadnianie, zarówno w układzie samodzielnym, jak i hybrydowym (z polielektrolitem), w porównaniu z osadami poddanymi 24 godzinnemu odgazowaniu przed dawkowaniem koagulanta (eksperyment 1). Za optymalną objętościowo uznano dawkę 20 cm^3 na 300 cm^3 osadów, która pozwoliła uzyskać wartości CSK wynoszące 61 s dla eksperymentu 1 i 117 s dla eksperymentu 2, co stanowi spadek w porównaniu do osadu surowego odpowiednio o 95.5% i 91,3%.



Rys. 3. Wartości CSK dla eksperymentów 1 i 2
Fig. 3. CSK values for the experiments 1 and 2

Na podstawie analizy porównawczej wartości CSK osadów poddanych działaniu dwóch koagulantów różniących się zawartością żelaza i gęstością (rys. 4) stwierdzono, że podatność na odwadnianie osadów kondycjonowanych PIX 113 (eksperyment 3) i PIX 113-rozcieńczonym (eksperyment 4) była porównywalna, jednakże zastosowanie koagulanta o wyższej zawartości żelaza pozwoliło uzyskać nieznacznie wyższą podatność osadów na procesy rozdziału fazy stałej. Na podstawie samych tylko testów CSK, pozwalających jedynie na ogólną ocenę jakościową, nie jest możliwe jednoznaczne porównanie efektywności tych dwóch koagulantów. W dalszym toku badan należy przeprowadzić analizę oporu właściwego filtracji, który stanowi wiarygosniejszą miarę podatności osadów na odwadnianie w warunkach przyłożonej siły.



Rys. 4. Wartości CSK dla eksperymentów 3 i 4
Fig. 4. CSK values for the experiments 3 and 4

Należy zwrócić uwagę na fakt, że na podstawie przeprowadzonych badań nie zaobserwowano efektu przedawkowania, zjawiska polegającego na spadku podatności na odwadnianie po przekroczeniu najkorzystniejszej dawki polielektrolitu.

Po dokonaniu przeliczeń dawek objętościowych na masowe (tab. 3) zauważono, że zastosowanie hybrydowej metody kondycjonowania pozwoliło osiągnąć dwukrotną redukcję dawki polielektrolitu w porównaniu z dawkami powszechnie stosowanymi w praktyce eksploatacyjnej, bazującej na metodzie polimerycznej. Dawka wybrana jako optymalna wynosząca 30 cm^3/300 cm^3 osadów, odpowiada 4,55 g/kg s.m., podczas gdy w praktyce eksploatacyjnej dawki wahają się w granicach 4-8 g/kg s.m. [Czekała i in. 2013], najczęściej jednak oscylują wokół wartości 10-11 g/kg s.m. [Ciborowski 2010].

Tab. 3. Przeliczenia stosowanych dawek
Tab. 3. The conversion of the used doses

DAWKI	PIX 113	PIX 113-ROZ	POLIELEKTROLIT C-494				
Objętość dozowanego koagulanta, cm^3	8	8	10	20	30	40	50
Gęstość, kg/dm^3	1,565	1,432					
Stężenie, %	-	-	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Objętość osadów, dm^3	4,0	4,0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Dawka objętościowa, cm^3/dm^3	2,0	2,0	33,3	66,6	99,9	133,2	166,5
Dawka, g/dm^3	3,1300	2,8640	0,0333	0,0666	0,0999	0,1332	0,1665
Dawka masowa, g/kg s.m.	**142,47**	**130,36**	**1,52**	**3,03**	**4,55**	**6,06**	**7,58**

WNIOSKI

Otrzymane wyniki badań pozwalają sformułować następujące wnioski:

- Warunki flokulacji są czynnikiem odgrywającym istotną rolę w kształtowaniu podatności na odwadnianie osadów dualnie kondycjonowanych. Korzytniejsze jest 24 godzinne mieszanie osadów, w celu ich odgazowania, podobnie jak ma to miejsce w otwartych komorach fermentacji w ciągu technologicznym oczyszczalni ścieków, aniżeli 24 godzinna flokulacja cząstek koagulantem.
- Zastosowanie hybrydowej metody kondycjonowania pozwala na dwukrotne zmniejszenie dawek polielektrolitu, w porównaniu do tych, stosowanych w praktyce eksploatacyjnej.
- Porównując zastosowanie dwóch koagulantów różniących się zawartością żelaza i gęstością, stwierdzono, że osady kondycjonowane PIX 113 charakteryzowały się nieco wyższą podatnością na odwadnianie.
- Na podstawie testów CSK nie zaobserwowano efektu przedawkowania polielektrolitu.
- Nie stwierdzono, by zasadowość badanych osadów wymuszała konieczność stosowania wyższych dawek środków kondycjonujących.
- W dalszym toku badań należy wykonać badania oporu filtracji, które w przeciwieństwie do testów CSK stanowią ilościową ocenę odwadnialności osadów.

Pracę zrealizowano w ramach środków BS/PB-401-301/11.

LITERATURA

1. CIBOROWSKI M.; 2010. Możliwości zastosowania koagulantu PIX w przeróbce osadów ściekowych. Forum Eksploatatora 3: 76-77.
2. CIBOROWSKI M.; 2012. Możliwości zastosowania koagulantu PIX do wspomagania odwadniania osadów ściekowych. Materiały seminaryjne, Kemipol, Nowoczesne systemy aplikacji chemii na obiektach komunalnych i przemysłowych, 55-66.
3. CIBOROWSKI M., HRUT K. CEGLAREK P., KAMIZELA T., KOWALCZYK M.; 2014. Podatność na odwadnianie osadów dualnie kondycjonowanych. Forum Eksploatatora 5, 52-54.
4. CIBOROWSKI M., HRUT K., KAMIZELA T.,KOWALCZYK M., POTIOMKIN K.; 2014. Dualne kondycjonowanie osadów ściekowych koagulantem i polielektrolitem. Forum Eksploatatora 3: 34-36.
5. CIBOROWSKI M., KAMIZELA T.; 2013. Kombinacja koagulantów i polielektrolitów. Przegląd Komunalny 8: 40-42.
6. CZEKAŁA J.; 2013. Odwadnianie osadów ściekowych – wybrane zagadnienia. Wodociągi i Kanalizacja 12.
7. PODEDWORNA J., UMIEJEWSKA K.; 2008. Technologia osadów ściekowych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa.

THE EFFECT OF FLOCCULATION CONDITIONS ON THE SUSCEPTIBILITY TO DEWATERING OF SLUDGE CONDITIONED WITH DUAL CHEMICAL METHOD

Summary

At this work, the changes in the susceptibility to dehydration of sludge conditioned with dual chemical method, in relation to the flocculation conditions and the dose of polyelectrolyte, were described. The results show that the sludge, were subjected to 24 hours of degassed prior to the application of coagulant characterized by a greater susceptibility to dewatering, than sludge which have undergone 24 hours of flocculation with coagulant. The use of the dual conditioning methods allowed halve the doses of polyelectrolyte, compared with the doses used in practice in sewage treatment plants.

Key words: municipal sewage sludge, dual conditioning, susceptibility to dehydrating, flocculation

UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI • ZESZYTY NAUKOWE NR 157

Nr 37 **INŻYNIERIA ŚRODOWISKA** **2015**

AGNIESZKA TUREK, MARIA WŁODARCZYK-MAKUŁA*

FOTOLIZA WWA W ROZTWORACH WODNYCH

S t r e s z c z e n i e

Celem pracy było określenie podatności na rozkład małocząsteczkowych WWA (3,- i 4,- pierścieniowych związków) podczas ekspozycji na promieniowanie ultrafioletowe. Badania fotolizy prowadzono z wykorzystaniem roztworów wodnych z dodatkiem standardowej mieszaniny wzorcowej WWA. Analizowano takie węglowodory jak: acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen i chryzen z wykorzystaniem układu złożonego z chromatografu cieczowego i detektora fluorescencyjnego. Naświetlanie roztworów promieniami ultrafioletowymi prowadzono w zmiennym czasie ekspozycji 1,5; 3,0 oraz 5,0 minut. Badania te prowadzono przy różnych wartościach pH środowiska reakcji. Efektywność usunięcia WWA wynosiła od 23 do 48% dla sumarycznej zawartości tych związków. Dla węglowodorów 3,- i 4-pierścieniowych była odpowiednio w zakresie od 0 do 23% oraz od 59 do 73%. Skuteczność degradacji zależała od czasu ekspozycji i pH roztworu.

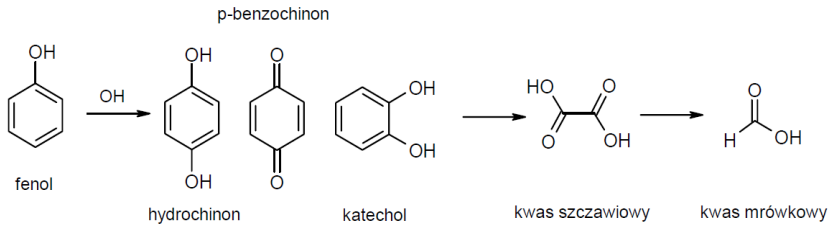
Słowa kluczowe: WWA, HPLC, fotodegradacja, pH

WSTĘP

Rozpatrując proces fotolizy musimy mieć na uwadze dwa procesy, które mogą zachodzić jednocześnie – fotolizę bezpośrednią i pośrednią. Wzbudzenie cząsteczki poprzez absorpcję fotonu to proces fotolizy bezpośredniej, której wynikiem jest reakcja chemiczna. Pod wpływem działania promieni UV może nastąpić przekształcenie związków organicznych w inne, zerwanie wiązań chemicznych w cząsteczkach związków chemicznych jak również całkowita degradacja substancji organicznych. Pośredniej fotolizie towarzyszy reakcja powstawania rodników fotochemicznych. Na skutek absorpcji kwantu energii przez cząsteczki następuje zerwanie wiązań i tworzy się bardzo reaktywna forma przejściowa – rodnik. Przykładowo podczas fotodegradacji fenolu rodniki hydroksylowe *OH biorą udział w tworzeniu produktów pośrednich tj. hydrochi-

*

nonu, p-benzochinonu, katecholu [Naffrechoux i in. 2000, Chunde i in. 2001] (rys. 1). Szybkość degradacji fenolu wzrasta wraz ze spadkiem wartości pH, a wzrostem stężenia rozpuszczonego tlenu w wodzie.



Rys. 1. Etapy procesu degradacji fenolu w roztworze wodnym [2]
Fig. 1. The steps of the process of degradation of phenol in water solution [2]

Proces fotolizy wykorzystywany jest również do degradacji wielu związków z grupy WWA (wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych) [Trapido i in. 1995, Beltran i in. 1999, Miller i Olejnik 2001, Kornmüller i Wiesmann 2003]. Działanie światła powoduje powstawanie utlenionych związków pośrednich [Bertilsson i Widenfalk 2002]. Węglowodory aromatyczne pod wpływem światła oraz tlenu stosunkowo łatwo ulegają przemianom fotochemicznym tworząc związki epoksydowe, chinony, diole, fenole i aldehydy oraz pochodne zawierające azot w pierścieniu, np.: 1,5-dihydroksynaftalen, karbazol, akrydyna, 9-fluorenon, 9-hydroksyfenantren, 4-hydroksyakrydyna, ksanton, antrachinon, 1,8-dihydroksyantrachinon, 1-nitropiren. Uważa się, że im bardziej polarny rozpuszczalnik, tym szybszy proces degradacji WWA, oraz im większa jest liczba skondensowanych pierścieni w cząsteczce WWA tym łatwiej się ona utlenia, również w wyniku reakcji substytucji elektrofilowej [Nakamiya i in. 2004]. Wpływ fotolizy na degradację WWA w wodach badali Xia i wsp. [Xia i in. 2009]. Dane literaturowe wskazują, że sposród acenaftenu, fluorenu, fenantrenu, fluorantenu i pirenu, największy stopień usunięcia uzyskano dla acenaftenu a najmniejszy dla fluorantenu. Efektywność degradacji zależy od występowania innych związków organicznych. Przykładowo stopień degradacji acenaftenu, fluorenu i fenantrenu spadał wraz ze wzrostem stężenia kwasów fulwowych co wyjaśniono wspomaganym przez kwasy powstawaniem aktywnego tlenu. Udział tlenu reaktywnego zwiększał stopień degradacji z 33 do 69% [Xia i in. 2009]. Także odczyn roztworu może wpływać na strukturę WWA, zmieniając jonową postać związku, a tym samym na fotochemiczne zmiany podczas trwania procesu [Miller i Olejnik 2001, Fasnacht i Blough 2002, Bertilsson i Widenfalk 2002, Shemer i Linden 2007, Jacobs i in. 2008]. Dane literaturowe dotyczące zastosowania fotolizy do usuwania WWA w warunkach laboratoryjnych wskazują, że długość fali, która może być zaadsorbowana zależy od struktury węglowodoru. Widma absorpcyjne WWA są w zakresie od 210 nm do 386

nm [Dabestani i Ivanov 1999]. Sanchez i współpracownicy badali skuteczność usuwania antracenu i benzo(a)pirenu w wodzie gruntowej, poddawanej naświetlaniu lampą LP-UV około 3 i 4 godzin. Uzyskali obniżenie stężenia badanych związków odpowiednio o 83% i 93%. Jednak należy mieć na uwadze, że niektóre związki pośrednie takie jak antrachinon mogą być toksyczne [Sanches i in. 2011].

Celem pracy było określenie podatności na rozkład małocząsteczkowych WWA (3,- i 4,- pierścieniowych związków) podczas ekspozycji na promieniowanie ultrafioletowe. Badania fotolizy prowadzono z wykorzystaniem roztworów wodnych z dodatkiem standardowej mieszaniny wzorcowej WWA przy różnych wartościach pH. Analizowano takie węglowodory jak: acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen i chryzen.

METODYKA BADAŃ TECHNOLOGICZNYCH

Materiał i przebieg badań

Badania fotodegradacji WWA prowadzono z wykorzystaniem wody destylowanej z dodatkiem standardowej mieszaniny WWA (Ultra Scientific). Sporządzono roztwór wyjściowy dodając do kolb miarowych 500 ml wody destylowanej i odpowiednią ilość roztworu wzorcowego WWA, tak aby stężenie każdego z węglowodoru wynosiło 200 ng/l. W roztworach wyjściowych oznaczono wartość pH, stężenie ogólnego węgla organicznego oraz stężenie wybranych WWA.

Badania prowadzono w trzech zakresach pH roztworów wyjściowego (pH 3,0; 5,0; 8,0). Korektę odczynu dokonywano odpowiednio za pomocą kwasu siarkowego (VI) (H_2SO_4 98% cz.d.a., CHEMPUR, Polska) oraz wodorotlenku potasu (NaOH cz.d.a., czystość 98%, CHEMPUR, Polska). Naświetlanie roztworów wodnych promieniami ultrafioletowymi prowadzono stosując zmienny czas ekspozycji wynoszący 1,5; 3,0 i 5,0 minuty. Badania prowadzono w warunkach statycznych, naświetlając próbki z wykorzystaniem lampy UV-C emitującej promienie o długości fali 264 nm. Badania te prowadzono w kuwetach porcelanowych, gdzie warstwa wodna wynosiła 2 mm.

Po ekspozycji na promieniowanie ultrafioletowe oznaczano ponownie stężenie wybranych węglowodorów oraz wartość OWO i mierzono odczyn pH.

METODYKA ANALITYCZNA WWA

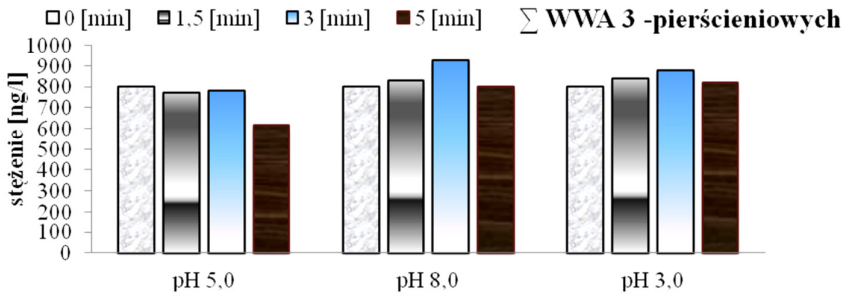
W celu oznaczenia WWA w przygotowanych próbkach wodnych wykorzystano metodę ekstrakcji substancji organicznych metodą ciecz – ciecz. Do 250 ml próbki dodano 2-propanolu (C_3H_6OH do HPLC – czystość 99,9 %, POCH, Polska) w ilości 17,5 ml na 100 ml próbki. Ekstrakcję prowadzono na kolumienkach spe C18 6 ml, 500 mg Oktadecyl, J.T. Baker zamontowanych na komorze SPE. Elucję WWA prowadzono porcjami heksanu (3 x 1ml). W celu zmiany rozpuszczalnika, roztwór heksanowy łagodnie odparowano do sucha w strumieniu azotu i rozpuszczono w 1 ml acetonirtylu (C_2H_3N do HPLC - czystości 99,5 %, POCH, Polska). Przygotowane próby poddano analizie na chromatografie cieczowym firmy Waters model Alliance 2695, wyposażonym w detektor fluorymetryczny Waters 2475, detektor fotodiodowy Waters 2998 oraz w komorę termostatowaną z chłodzeniem i grzaniem, kolumnę Supelcosil LC-PAH 15 cm x 4,6 mm x 5 µm. Czas trwania analizy wynosił 40 minut, z przepływem 1,5 ml/min. Dla roztworu wyjściowego wyznaczono wartości odzysku dla poszczególnych WWA. Na tej podstawie obliczono średnie stężenie poszczególnych WWA uwzględniając mnożnik odzysku. W próbkach oznaczono stężenie takich WWA jak : acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen oraz chryzen. Związki te zawierają od 12 do 18 atomów węgla w cząsteczce. Do węglowodorów trójpierścieniowych zalicza się acenaften, fluoren, które mają w swojej cząsteczce dwa pierścienie benzenowe i jeden cyklopentanowy, oraz fenantren i antracen zbudowane z trzech pierścieni benzenowych. Węglowodory czteropierścieniowe zbudowane są z czterech pierścieni benzenowych (piren, benzo(a)antracen, chryzen) oraz z trzech pierścieni benzenowych i jednego cyklopentanowego (fluoranten).

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Wartość wskaźnika OWO w roztworze wyjściowym była na poziomie: OWO – 412 mg/l, a wartość pH była na poziomie 5,0. Sumaryczne stężenie węglowodorów trzypierścieniowych przed procesem fotolizy wynosiło 800 ng/l (rysunek nr 1). Po naświetlaniu promieniami UV trwającymi 1,5 min. przy początkowym pH roztworu na poziomie 5,0 nie odnotowano znaczącego ubytku WWA (4%). Wydłużanie czasu naświetlania poprawiło efekt rozpadu rozpatrywanych WWA do 23%, a końcowe stężenie było na poziomie 619 ng/l. W czasie procesu fotodegradacji, gdy wartość pH roztworu wyjściowego była na poziomie 8,0 lub 3,0 oznaczono większe stężenia węglowodorów 3-pierścieniowych – rys. 2.

Na rysunku 3 przedstawiono zmiany stężenia poszczególnych węglowodorów 3-pierścieniowych jakie odnotowano podczas trwania fotolizy. Stężenie

acenaftenu po procesie było większe od 57 do 135% niż początkowe i zależało wprost proporcjonalnie od wzrostu czasu naświetlania promieniami UV. Ubytek fluorenu był mały (9%) przy czasie naświetlania równym 5,0 minut oraz gdy pH roztworu wyjściowego wynosiło 5,0. W pozostałych przypadkach oznaczano większe stężenia (do 36%) tego związku po procesie. Wzrost stężenia tych węglowodorów mógł być spowodowany rozkładem wielocząsteczkowych węglowodorów, które mogą w procesie fotolizy ulegać rozpadowi w inne formy małocząsteczkowych związków. Jak wynika z opisanych w literaturze i badań własnych acenaften i fluoren wykazują mniejszą reaktywność chemiczną, niż węglowodory wielocząsteczkowe. Wynikiem jest może być obecność trwałych wiązań π w pierścieniu cyklopentanowym.

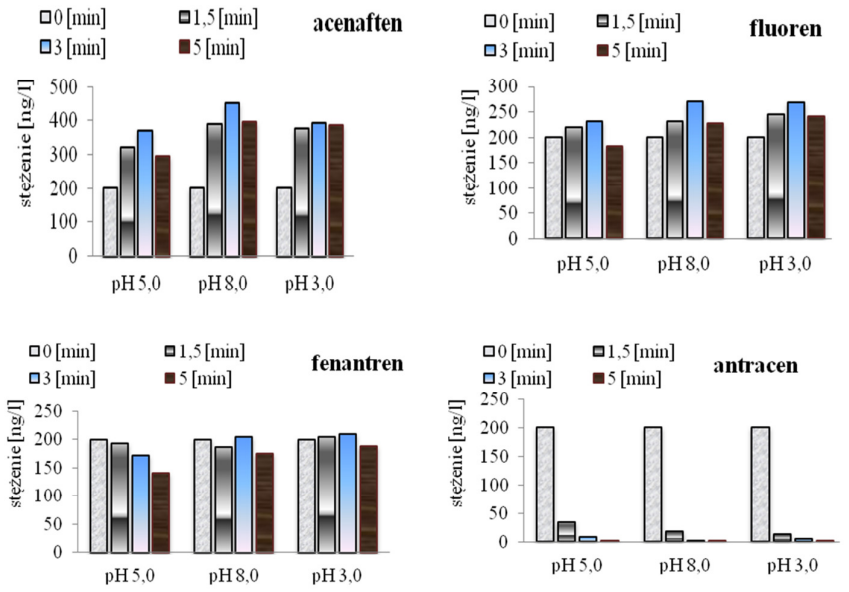


Rys. 2. Zmiany stężeń ∑ WWA 3 - pierścieniowych podczas procesu fotodegradacji
Fig. 2. Changes in the concentrations of 3-rings of PAHs during photodegradation

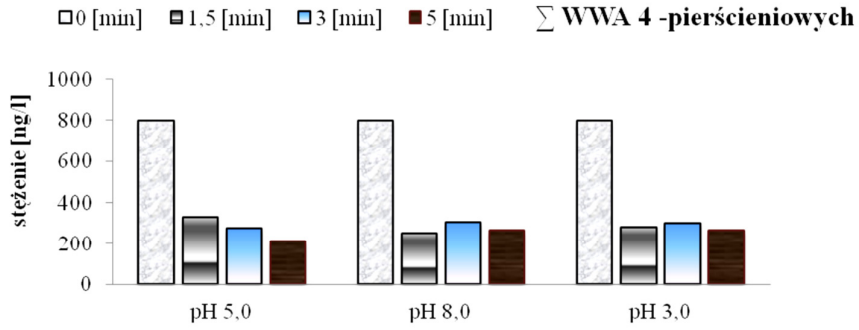
Stopień usunięcia fenantrenu był w granicach od 3 do 30% gdy pH roztworu wyjściowego wynosiło 5,0. Po naświetlaniu trwającym 5,0 minut i gdy pH wynosiło 8,0 zanotowano 13%-y rozpad fenantrenu. W środowisku kwaśnym (pH 3,0), efektywność usunięcia nie przekraczała 6% przy najdłużej trwającej ekspozycji UV (5,0 min.). Spośród analizowanych węglowodorów trójpierścieniowych w największym stopniu został usunięty antracen niezależnie od wartości pH. Przy najmniejszej dawce promieniowania (ekspozycja 1,5 min.) stopień usunięcia antracenu był w granicach od 83% do 91%, a przy największej (5,0 min.) – sięgał 99%. Wyniki badań wskazują, że najkorzystniejsze warunki rozpadu węglowodorów 3 – pierścieniowych to pH roztworu wyjściowego na poziomie 5,0 oraz czas ekspozycji – 5,0 minut. Pod względem reaktywności węglowodory można uszeregować następująco:

antracen > fenantren > fluoren > acenaften

Na rysunku 4 przedstawiono zmiany stężeń czteropierścieniowych WWA w roztworach wodnych w zależności od pH roztworu.

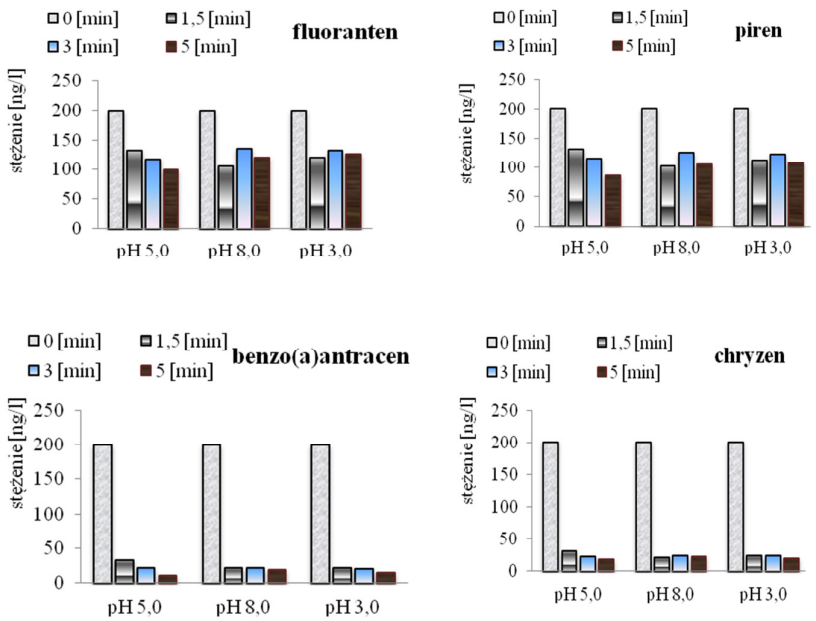


Rys. 3. Zmiany stężeń acenaftenu, fluorenu, fenantrenu i antracenu podczas procesu fotodegradacji
Fig. 3. Changes in the concentrations of acenaphtene, fluorene, phenantrene and anhtracene during the process of photodegradation



Rys. 4. Zmiany stężeń ∑ WWA 4 - pierścieniowych podczas procesu fotodegradacji
Fig. 4. Changes in the concentrations of 4 – ring of PAHs during photodegradation

Po naświetlaniu promieniami UV trwającym 1,5 minuty przy początkowym pH roztworu na poziomie 5,0 stopień usunięcia sumarycznej ilości węglowodorów czteropierścieniowych sięgał 59%. Wraz z wydłużaniem czasu naświetlania uzyskano 73% usunięcie rozpatrywanych związków (po 5 min. naświetlania). Końcowe stężenie sumaryczne 4-pierścieniowych węglowodorów było na poziomie 214 ng/l. Stopień usunięcia węglowodorów 4-pierścieniowych sięgał 69% przy pH 8,0 roztworu wyjściowego i czasie naświetlania 1,5 min., oraz 66% przy pH 3,0 i czasie naświetlania 5,0 minut. Przebieg zmian stężenia poszczególnych węglowodorów był zróżnicowany. Na rysunku 5 przedstawiono zmiany stężeń poszczególnych związków podczas trwania procesy fotolizy. Przy pH 5,0 stopień usunięcia fluorantenu był w zakresie od 34 do 50%, a końcowe stężenie wyniosło 100 ng/l. Wraz ze wydłużaniem czasu naświetlania uzyskano poprawę usunięcia tego związku. W środowisku zasadowym (pH 8,0), efektywność usunięcia była podobna (47%) i wydłużenie czasu naświetlania nie poprawiło efektywności procesu. W kwaśnym środowisku reakcji (pH 3,0) i czasie naświetlania 1,5 min. fluoranten uległ rozpadowi w najmniejszym stopniu (39%), a końcowe stężenie wynosiło 133 ng/l. Rozkład pirenu przy dawce promieniowania 1,5 min. i pH 5,0 był na poziomie 34%, a zwiększanie dawki do 5,0 min. poprawiło efekty rozkładu do 57%. Przy pH 3,0 efektywność rozkładu rozpatrywanego związku przyjęła pośrednią wartość (43%) przy czasie naświetlania wynoszącym 1,5 min. Dalsze wydłużanie czasu naświetlania nie poprawiało znacząco usunięcia pirenu (3%). Naświetlanie roztworu WWA w środowisku zasadowym spowodowało usunięcie pirenu w 49% przy dawce promieniowania 1,5 min. Wydłużanie czasu nie poprawiło efektywności procesu dla tego związku. Procent usunięcia benzo(a)antracenu wzrastał w miarę wydłużania czasu ekspozycji promieni UV, uzyskując największą wartość (95%) przy czasie naświetlania 5,0 minuty i pH 5,0. Przy pozostałych wartościach pH (pH8,0 i pH3,0) zaobserwowano, iż wydłużenie czasu naświetlania polepszyło efekt rozpadu tego związku o kilkanaście punktów procentowych. Podobną zależność zaobserwowano dla chryzenu, który przy pH roztworu wyjściowego 5,0 i czasie naświetlania 5,0 min. został usunięty w największym stopniu (91%), uzyskując końcowe stężenie 17,7 ng/l. W kwaśnym środowisku reakcji (pH 3,0) chryzen uległ rozpadowi w 88% już po najmniejszej dawce promieniowania (1,5 min. naświetlania). Zwiększenie dawki promieniowania nie wpływało znacząco na efektywność rozkładu (2%).



Rys. 5. Zmiany stężeń fluorantenu, pirenu, benzo(a)antracenu i chryzenu podczas procesu fotodegradacji
Fig. 5. Changes in the concentrations of fluorantene, pyrene, benzo(a)anthracene and chrysene during the process of photodegradation

Wyniki badań wskazują, że najkorzystniejsze warunki rozpadu węglowodorów 4-pierścieniowych występują wtedy, gdy pH roztworu wyjściowego jest na poziomie 5,0, a czas ekspozycji wynosi 5,0 min. Spośród 4-pierścieniowych WWA w najmniejszym stopniu został usunięty fluoranten, czego powodem mogło być występowanie pierścienia cyklopentanowego. Efektywność usunięcia benzo(a)antracenu oraz chryzenu przekraczała niekiedy 90%, gdyż związki te zawierają najwięcej nietrwałych wiązań σ w cząsteczce. Pod względem reaktywności węglowodory te można uszeregować następująco:

benzo(a)antracen > chryzen > piren > fluoranten

WNIOSKI

Na podstawie wyników badań, przeprowadzonych w przyjętych warunkach, można sformułować następujące wnioski

- Stopień rozkładu poszczególnych węglowodorów zależał od odczynu środowiska reakcji, czasu ekspozycji na promieniowanie UV i budowy cząsteczki.
- Najkorzystniejsze warunki fotodegradacji badanych węglowodorów były przy lekko kwaśnym odczynie roztworu wyjściowego (pH 5,0) i po czasie ekspozycji UV trwającym 5 min. W tych warunkach skuteczność usunięcia badanych węglowodorów sięgała 48%
- Pod względem reaktywności węglowodory 3 – pierścieniowe można uszeregować następująco: antracen > fenantren > fluoren > acenaften
- Reaktywność węglowodorów 4 – pierścieniowych w najkorzystniejszych warunkach fotodegradacji malała w szeregu: benzo(a)antracen > chryzen > piren > fluoranten.

Badania zrealizowano w ramach
BS-MN-402-402/12 oraz BS-PB-402-301/11

LITERATURA

1. CHUNDE W., XINHUI L., DONGBIN W., JINCHU F., LIANSHENG W., 2001. Photosonochemical Degradation of Phenol in Water, Water Research., 35, 3927-3933.
2. NAFFRECHOUX E.,CHANOUX S., PETRIER C., SUPTIL J., 2000. Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter, Ultrasonics Sonochemistry, 7, 255.
3. BELTRÁN FJ, RIVAS J, ÁLVAREZ PM, ALONSO MA, ACEDO B., 1999. A kinetic model for advanced oxidation processes of aromatic hydrocarbons in water: application to phenanthrene and nitrobenzene, Industrial & Engineering Chemistry Research, 38, 4189–4199.
4. KORNMÜLLER A, WIESMANN U., 2003. Ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil/water-emulsions: mass transfer and reaction kinetics, Water Research, 37, 1023–1032.
5. MILLER JS, OLEJNIK D., 2001. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, Water Research, 35, 233–243.
6. TRAPIDO M, VERESSININA Y, MUNTER R., 1995. Ozonation and advanced oxidation processes of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions — a kinetic study, Environ Technology, 16, 729–740.

7. BERTILSSON S., WIDENFALK A., 2002. Hydrobiologia, 469, 23–32.
8. NAKAMIYA K., FURUICHI T., ISHII K., SOUDA I., 2004. Degradation of chlorinated dioxin in denitrifying activated sludge from leachate treatment plant of a landfill, J. Mater. Cycles waste Management, 6, 35–40.
9. XIA X., LI G., YANG Z., CHEN Y., HUANG G.H., 2009. Effects of fulvic concentration and origin on photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution: Importance of active oxygen, Environmental Pollution, 157, 1352–1359.
10. FASNACHT MP, BLOUGH NV., 2002. Aqueous photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, Environmental Science & Technology, 36, 4364–4369.
11. JACOBS LE, WEAVERS LK, YU-PING C., 2008. Direct and indirect photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in nitrate-rich surface waters, Environmental Toxicology Chemistry, 27, 1643–1648.
12. BERTILSSON S, WIDENFALK A., 2002. Photochemical degradation of PAHs in freshwaters and their impact on bacterial growth — influence of water chemistry, Hydrobiology, 469, 23–32.
13. SHEMER H, LINDEN KG., 2007. Aqueous photodegradation and toxicity of the polycyclic aromatic hydrocarbons fluorene, dibenzofuran, and dibenzothiophene, Water Research, 41, 853–861.
14. DABESTANI R, IVANOV IN., 1999. A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons, Photochemistry Photobiology, 70, 10–34.
15. SANCHES S, LEITÃO C, PENETRA A, CARDOSO VV, FERREIRA E, BENOLIEL MJ, et al., 2011. Direct photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water sources, Journal of Hazardous Materials, 192, 1458–1465.

PHOTOLYSIS OF PAHS IN WATER SOLUTIONS

S u m m a r y

In natural environment photolysis takes place in the surface layer of surface waters and soil. The yield of photolysis depends on the irradiation intensity, pH and temperature. In the waters there is a natural organic matter, which components can both inhibit and facilitate the process of oxidation of PAHs. Aromatic hydrocarbons under the influence of light and oxygen are easily photochemical reactions to form derivatives, which identification is not exactly recognized. The aim of the study was to evaluate degradability of low molecular weight PAHs (3 - and 4 - ring compounds) when exposed to ultraviolet radiation. Photolysis studies con-

ducted using an aqueous solution containing a standard reference mixture of PAHs. Analyzed hydrocarbons such as acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene and chrysene using a system comprising a high performance liquid chromatography coupled with fluorescence detector. The irradiation with ultraviolet rays was carried out in solutions of variable exposure time of 1.5; 3.0 and 5.0 minutes. These tests were carried out at different pH reaction environment. The efficiency of removal of PAH ranged from 23 to 48% of the total content of these compounds. Hydrocarbon 3 - and 4-ring is properly in the range of 0 to 23% and from 59 to 73%. The efficciency of degradation depended on the exposure time and the pH of the solution.

Key words: PAHs, photodegradation, HPLC, pH

UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI • ZESZYTY NAUKOWE NR 157

Nr 37 **INŻYNIERIA ŚRODOWISKA** **2015**

MONIKA JAKUBUS*

ARE EFFECTIVE MICROORGANISMS (EM^{TM}) EFFECTIVE IN ENHANCEMENT OF SOIL FERTILITY?

Summary

The term Effective Microorganisms (EM^{TM}) refers to a microbial preparation promoting plant growth and health as well as improving soil fertility. In the study the effect of AEM^{TM} preparation (applied at a rate corresponding to 100 L per hectare) in combination with different organic substances (wheat straw, manure, sewage sludge, compost) on soil fertility and liberation of available nutrients was investigated in a 9-month incubation process. The soil samples were collected at the beginning and at the end of the incubation process. In the sampled soil material both main physicochemical properties and amounts of nutrients available for plants were analysed. On the basis of the results a positive role of the AEM^{TM} preparation may hardly be demonstrated, because its effect on most analysed properties was very weak and often could not be proven statistically. The interaction of experimental factors (incubation time and used organic substance) had a significant effect on quantitative changes in investigated nutrients. A special role of applied organic materials in the formation of available nutrients needs to be stressed, which was evident in the case of manure and compost.

Key words: effective microorganisms, decomposition, organic substances, soil properties, available nutrients

INTRODUCTION

In recent years management strategies in contemporary agriculture focus on reducing the inputs of chemical fertilizers and substitute them with natural substances. Natural fertilizers, also called biofertilizers [Mayer et al. 2010], are incomparably less harmful to the environment and as such they receive a lot of attention. Among different microbiological products, the EM^{TM} (Effective Microorganisms) preparation is widely discussed and evaluated [Jakubus et al. 2010, Jakubus et al. 2012, Zydlik and Zydlik 2013]. The EM preparation was

* Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gruntów, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

developed by Teruo Higa and has been described as a combination of over 80 genetically unchanged coexisting beneficial microorganisms [Higa 1994]. EM is reported to include a population of lactic acid bacteria and yeasts and smaller numbers of phototrophic bacteria, fungi and *Actinomyces*. According to Higa [1994], Woodwad [2003], Kaczmarek et al. [2008] and Sheng et al. [2008] such a selection of microorganisms in practice guarantees its high and advantageous impact on the environment exerted by maximizing conversion of organic matter into soil humus, increasing beneficial native microbiological populations and limiting the development of pathogenic organisms. Some studies reported that crop growth and yield were increased as a result of EM application [Khaliq et al. 2006, Javaid and Bajwa 2011, Hu and Qi 2013]. However, the reliability of these results is frequently questioned due to the short duration of these trials as well as their local nature [Condor Golec et al. 2006]. There is a certain group of authors who found no positive effects of EM on plants in general [Pyriadi et al. 2005, Van Vilet et al. 2006]. Despite these facts, studies dedicated to EM are being continued in many countries, including Poland. Polish researchers primarily focus on the determination of the effect of EM on the health and yields of crop plants [Boliglowa and Gleń 2008, Zydlik and Zydlik, 2013]. The reports concerning the role of EM in organic matter decomposition and improving soil quality in general are highly controversial and contradictory. Among different research projects one may notice some examples which confirmed such an influence [Formowitz et al. 2007, Valarini et al. 2003, Javaid and Bajwa 2011] and some which did not [Schenck zu Schweinsberg-Mickan and Müller 2009]. In the light of agricultural and environmental significance of organic matter, the effect of EM on its humification, mineralization and liberation of nutrients appears very important. The content of organic matter undergoes rapid changes and it is a natural process, especially in the case of intensive soil cultivation. Unfortunately, rapid organic matter decomposition leads to depletion in nutrients and creates a negative balance of organic substances in soil. Presently farmers can complement the organic matter using different fertilizers and wastes, which are very rich in both organic substances and nutrients. In Poland organic fertilizers such as manure and composts, as well as waste materials, e.g. sewage sludge and straw, are commonly used in practice. Despite their different chemical composition and the resulting diverse value, these substances are characterized by a common feature, i.e. slow release of nutrients in forms available for plants. According to the pioneer of EM technology, EM impact manifests itself in a faster rate of mineralisation-humification transformations of organic matter, which frequently results in increased quantities of organic carbon and improved soil fertility. Moreover, a combined application of EM with manure or organic substances is recommended to improve EM efficiency [Mayer et al. 2010].

Taking into account the above assumptions, an experiment was undertaken, which aims were:

i. evaluation of EM efficiency in decomposition of different organic substances and
ii. assessment of EM effects on enhancement of soil fertility, manifested by the increased amounts of available nutrients.

MATERIAL AND METHODS

Materials and experimental scheme

The assumed research objective was realised using soil samples from a 9-month incubation experiment conducted under controlled conditions of temperature (± 25°C) and humidity (± 60%). Soil used in experiment was collected from the humus horizon. Soil was classified according to WRB [IUSS Working Group WRB 2007] as Luvisols. The soil was incubated with wheat straw, manure, sewage sludge, compost and AEM™ preparation (Activated Effective Microorganisms). The organic material was applied into the soil at a rate corresponding to 4 tons of wheat straw per hectare (i.e. 1.4 g/kg of soil), 40 tons of manure per hectare (i.e.13.4 g/kg of soil), 10 tons of sewage sludge per hectare (i.e.3.3 g/kg of soil) and 30 tons of compost per hectare (i.e.10 g/kg of soil). Soil was mixed very carefully, sprayed with AEM™ at a rate corresponding to 100 L per hectare and then placed in 20 kg plastic containers of 32 cm in diameter and 42 cm in height. No additional mineral fertilization was applied during the experiment. The experimental design comprised the following treatments:

T1 – Luvisols (control)
T2 – Luvisols incubated with wheat straw
T3 – Luvisols incubated with wheat straw and AEM
T4 – Luvisols incubated with manure
T5 – Luvisols incubated with manure and AEM
T6 – Luvisols incubated with sewage sludge
T7 – Luvisols incubated with sewage sludge and AEM
T8 – Luvisols incubated with compost
T9 – Luvisols incubated with compost and AEM.

Each treatment was represented by 2 replications. The soil samples were collected at the first day of the experiment (initial stage - IS) and after 9 months of incubation (end stage - ES). Using hand auger individual samples were collected from 4 separated places into each container and then they were thoroughly mixed to obtain representative bulk soil samples.

Soil analyses

The following physicochemical properties were investigated in the soil samples collected from the combinations presented above: soil reaction (pH), hydrolytic acidity (Hh), total basic cations (Base Saturation - BS) and cation exchange capacity (CEC). CEC was calculated on the basis of Hh and BS values using the following formula: CEC=Hh+BS. The following chemical soil parameters were determined: contents of total carbon (C_{tot}) and total nitrogen (N_{tot}), amounts of available macroelements (mineral N, P, K, Mg and S-SO_4) and microelements (Cu, Mn, Zn, Fe). The above properties were determined using methods commonly applied in soil science analyses; their detailed descriptions can be found in [Jakubus 2013]. Briefly: soil reaction in 1 mol·dm^{-3} KCl was measured by potentiometry, hydrolytic acidity was determined with 1mol·dm^{-3} calcium acetate (2 h, 1:2,5, w/v), while total base content was determined with 0.1 mol·dm^{-3} HCl (1 h, 1:5, w/v). Total carbon and total nitrogen levels were determined using a Vario Max CNS apparatus. Mineral nitrogen (sum of NH_4^+ and NO_3^-) content was determined after extraction in 2 mol·dm^{-3} KCl (2 h, 1:20, w/v). Available forms of macronutrients in soil samples were assayed after extraction with a common extractor 0.04 mol·dm^{-3} $Ca(CH_3CHOHCOO)_2 \cdot 5H_2O$ (1.5 h, 1:50, w/v) for potassium and phosphorus; 0.0125 mol·dm^{-3} $CaCl_2$ (1.0 h, 1:10, w/v) for magnesium and 2% CH_3COOH (1.0 h, 1:5, w/v) sulphur. Available contents of metals in soil samples were determined by single extraction using 1 mol·dm^{-3} HCl. The soil:solution ratio was 1:2 Concentrations of microelements in extracts were determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) using a Varian Spectra AA 220 FS analyser.

Data presented in this study are means of results from three independent laboratories three laboratory analyses. The results were subjected to formal evaluation using the analysis of variance for double -factorial experiments (A – time of incubation and B – treatments) applying the F test at the level of significance p=0.95. The least significant differences were calculated using Tukey's test at the level of significance of α=0.05 and then uniform groups within the factor level were established.

RESULTS AND DISCUSSION

As it is evident from data in table 1, basic physicochemical properties of soil represented by CEC, Hh and pH did not undergo significant changes under the influence of the applied AEM. The values of CEC, BS and Hh varied only between the applied organic substances. The effect was particularly significant in the case of sewage sludge and composts. The highest values of CEC (255.5 mmol·kg^{-1}), Hh (12.0 mmol·kg^{-1}) and BS (243 mmol·kg^{-1}) were found in T8, being 40 - 60% higher than in the control soil, where the lowest values of CEC

(180.0 mmol·kg^{-1}), Hh (6.0 mmol·kg^{-1}) and BS (174.3 mmol·kg^{-1}) was recorded (tab. 1). Incubation time and AEM had no significant effect on physicochemical properties. Soil supplementation with a sewage sludge dose (T6) and a compost dose (T8) also resulted in the highest values of N_{tot} and C_{tot}. Irrespective of the treatment, as a result of incubation the amounts of total nitrogen in soil increased by 30 to 40% and at the same time the total carbon content decreased (tab. 1). However, the effect of experimental factors was confirmed only in the case of total nitrogen content.

These results appear to contradict literature data, which indicate a positive effect of AEM on reducing soil acidification (Hh) and increased soil sorption capacity (cation exchange capacity - CEC) [Valarini et al. 2003]. It is assumed that the objective of EM introduction to the soil is, among others, to stimulate quantitative changes of humus. Such a phenomenon was also confirmed by Valarini et al. [2003], who found a significant increase in the contents of C_{tot} (2.5 – 3.0 fold) and N_{tot} (by 45-65%) in loamy soil following EM application. However, the reports of the above-mentioned researchers were not corroborated by the results of our investigations, since neither the C_{tot} nor N_{tot} content changed in a meaningful manner after the addition of AEM.

Tab. 1. Basic physicochemical properties of soil and total nitrogen and organic carbon content
Tab. 1. Podstawowe właściwości fizykochemiczne gleby oraz zawartość azotu ogółem i węgla organicznego

Treatment-T Kombinacja	Hh*		BS		CEC		N_{tot}		C_{org}	
	mmol·kg^{-1}						g·kg^{-1}			
	IS*	ES	IS	ES	IS	ES	IS	ES	IS	ES
1	6.0	6.0	174.3	176.1	180.3	182.1	1.24	1.43	11.17	10.9
2	7.5	7.5	234.0	220.2	241.5	227.5	1.05	1.49	13.44	12.04
3	7.5	7.5	222.8	214.5	230.3	222.0	1.06	1.45	13.14	12.43
4	10.5	9.0	224.2	176.8	234.7	185.8	1.25	1.71	13.14	12.29
5	10.5	9.0	214.7	176.3	225.2	185.3	1.24	1.73	13.05	12.01
6	12.0	9.6	235.3	231.7	247.3	241.3	1.42	1.84	14.9	13.9
7	10.1	8.3	227.5	230.6	235.8	240.7	1.43	1.83	14.3	13.5
8	12.0	8.5	243.5	240.6	255.5	249.1	1.41	1.87	14.9	13.9
9	9.0	8.7	239.7	230.9	247.7	239.6	1.40	1.86	14.8	13.4
LSD for A	n.s. – n.i.		n.s. – n.i.		n.s. – n.i.		0.07		n.s. – n.i.	
LSD for B	n.s.- n.i.		n.s.- n.i.		n.s.- n.i.		0.15		n.s.- n.i.	
LSD for AxB	n.s.- n.i.		n.s.- n.i.		n.s.- n.i.		0.22		n.s.- n.i.	

*Descriptions see at Material and Methods n.s.- not significant – n.i. – nieistotne

Organic matter is a huge store of nutrients, which are present in strong bonds with organic compounds and as a result they are unavailable for plants. The possibility of nutrient release from the organic matrix is dependent on its decomposition. From the agronomic point of view, the most important are these nutrients, which are found in forms available for plants. The rate of organic matter decomposition strongly affects the amounts of nutrients in mineral, ionic forms, which may be directly absorbed by plant roots. For this reason this study focused on the available, mineral forms of essential macro- and micronutrients, which are of key importance for plant nutrition. According to Khaliq et al. [2006], Mupondi et al. [2006] and Muthaura et al. [2010], EM play an important role in the initiation of organic matter decomposition, leading to the liberation of nutrients. Data in Tables 2 and 3 show that the interaction of experimental factors significantly influenced amounts of analysed nutrients. The incubation process resulted in increased contents of nitrogen, phosphorus, sulphur, magnesium and potassium. Although this phenomenon was statistically confirmed (tab. 2), the rise in the amounts of available K, P and S was very slight about 13-16%. Despite such a common trend, it may be observed that in soil enriched with manure amounts of sulphur were higher by 20% (T4) or by 27% (T5), while it was by 35% (T5) in the case of potassium. On the other hand, the application of sewage sludge without EM (T6), and compost with and without EM (T8 and 9) resulted in an increase in the level of available phosphorus by 20 – 25% (tab. 2). From among the analysed macroelements, quantitative changes in the examined soil were considerable in the case of nitrogen and magnesium. Contents of the other nutrients underwent greater changes under the influence of the experimental factor. Irrespective of the experimental combination, the quantitative level of nitrogen ranged from 15.48 (IS) to 23.03 $mg \cdot kg^{-1}$ (ES), while that of magnesium ranged between 85.45 (IS) and 115.67 $mg \cdot kg^{-1}$ (ES) (tab. 2). These quantitative changes are presented in detail in Table 2. Regardless of the type of organic substance added to the soil, amounts of available nitrogen during incubation increased, being from 22% (T9) to 2.0 times (T2 –T5) higher in relation to the content at the beginning of the process. Following soil incubation with an addition of organic substances and biofertilizer to the soil, magnesium levels were also found to grow. This phenomenon was particularly marked in the soil enriched with manure and sewage sludge, with and without AEM preparation. Regardless of the above mentioned treatment, the contents of Mg were higher by 1.5 (T6 and T7) and 2.0 (T5 and T6) times at the end of incubation in relation to those initially found in soil (tab. 2). At the same time it should be mentioned that the effect of EM on the level of mineral nitrogen and magnesium was negligible.

Tab. 2. Influence of interaction of experimental factors on amounts of macronutrients available for plants (mg·kg^{-1})
Tab. 2. Interakcyjny wpływ czynników doświadczenia na zawartość przyswajalnych makroskładników dla roślin

Treatment Kombinacja	Nitrogen Azot		Phosphorous Fosfor		Sulphur Siarka		Potassium Potas		Magnesium Magnez	
	IS*	ES	IS	ES	IS	ES	IS	ES	IS	ES
1	10.06	10.90	287.90	283.94	105.66	112.99	124.80	122.70	40.59	45.73
2	11.52	19.40	309.87	347.62	116.92	121.00	133.83	145.83	43.59	49.66
3	10.87	23.77	306.62	350.83	114.47	122.98	124.60	144.10	47.52	47.87
4	20.10	35.44	377.0	412.68	106.79	135.55	160.38	164.70	81.98	148.59
5	19.25	35.77	385.91	411.19	108.18	130.05	159.53	167.50	84.13	135.71
6	15.25	19.94	323.33	404.28	165.59	185.27	241.05	277.90	91.31	129.29
7	15.93	17.50	324.91	376.37	168.82	179.06	243.40	268.55	91.91	132.14
8	16.19	20.04	319.43	383.41	179.45	194.12	317.58	378.15	142.86	173.08
9	20.13	24.50	321.94	387.33	179.45	197.81	310.48	382.13	145.21	179.0
mean średnia	15.48	23.03	328.54	373.07	130.98	153.20	201.74	227.95	85.45	115.67
LSD for A	1.116		7.979		3.500		5.130		2.531	
LSD for AxB	3.348		23.941		10.500		15.390		7.592	

* Descriptions see at Material and Methods

There was no statistical confirmation for the effect of incubation time on levels of mineral zinc and manganese forms in soil. In general the available amounts of iron and copper decreased during the incubation process (Tab. 3). After 9 months of incubation soil amended with manure alone (T4) and with EM (T5) was characterized by 22-29% lower amounts of copper. Simultaneously, soil incubation with a sewage sludge dose corresponding to 10 tons per hectare (T6) and together with AEM preparation (T7) showed revealed contents of iron lower by 33 and 31%, respectively (Tab. 3).

In view of the fact that the effect of incubation time on the release of nutrients in available forms was inconclusive in relation to the investigated elements, it was decided in this study to analyse their variability in terms of means for collection dates (Fig. 1). Such an interpretation of the data facilitates a comprehensive assessment of the effect of applied organic additives and EM. Generally the biofertilizer was found to have a slight effect. Irrespectively of the applied organic additions, the effect of EM was either statistically non-significant or it

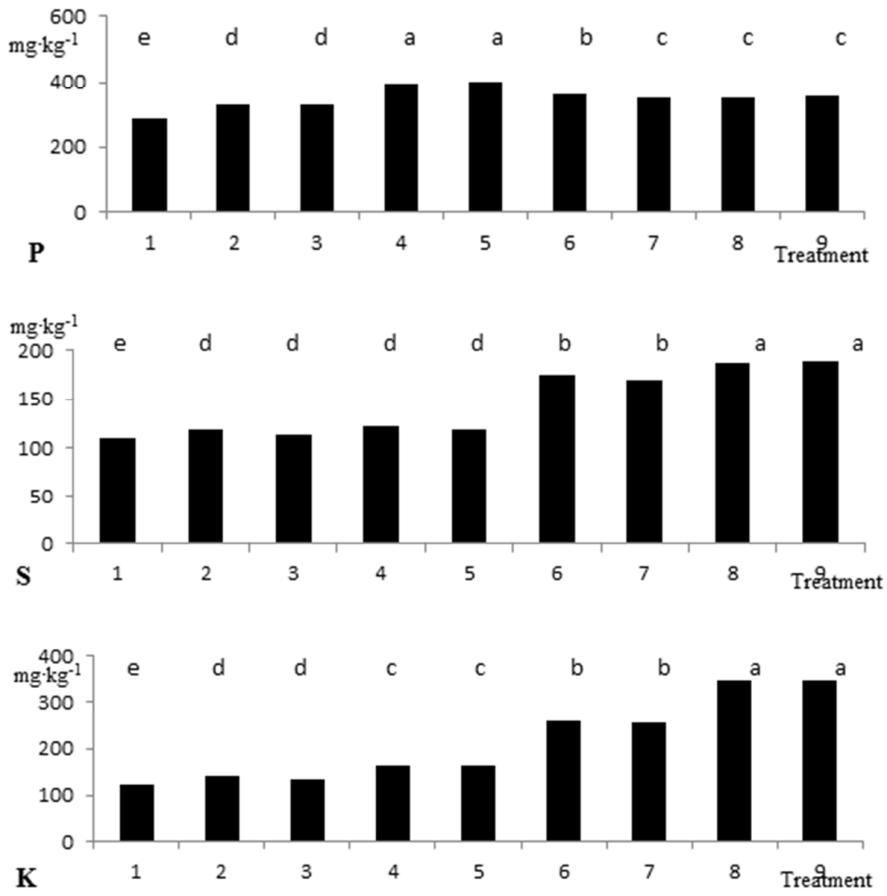
caused a decrease in the amounts available nutrients. As it is evident from data presented in figure 1, in comparison with the quantities of Fe, K, P and S in the soil supplemented with organic substances without AEM addition, their quantities were the same. With respect to mineral nitrogen, magnesium, copper, zinc and manganese, the effect of AEM was statistically verified; unfortunately, the quantitative differences were very small and ranged between 10 to 20% (Fig. 1). Primarily the mean values of macro- and microelements for different incubation times were strongly determined by the applied organic materials, with the lowest contents determined in the control soil and the highest amounts found in soil fertilized with manure (N, P, Zn and Cu) and compost (S, K, Mg and Mn). The differences between contents of elements found in the control soil and soil amended with organic substances were 1.5-4.0 fold for macroelements. Low variability needs to be in microelement contents in the examined experimental soil samples, with mean contents ranging from 27% (Cu) to 45% (Mn) (Fig. 1).

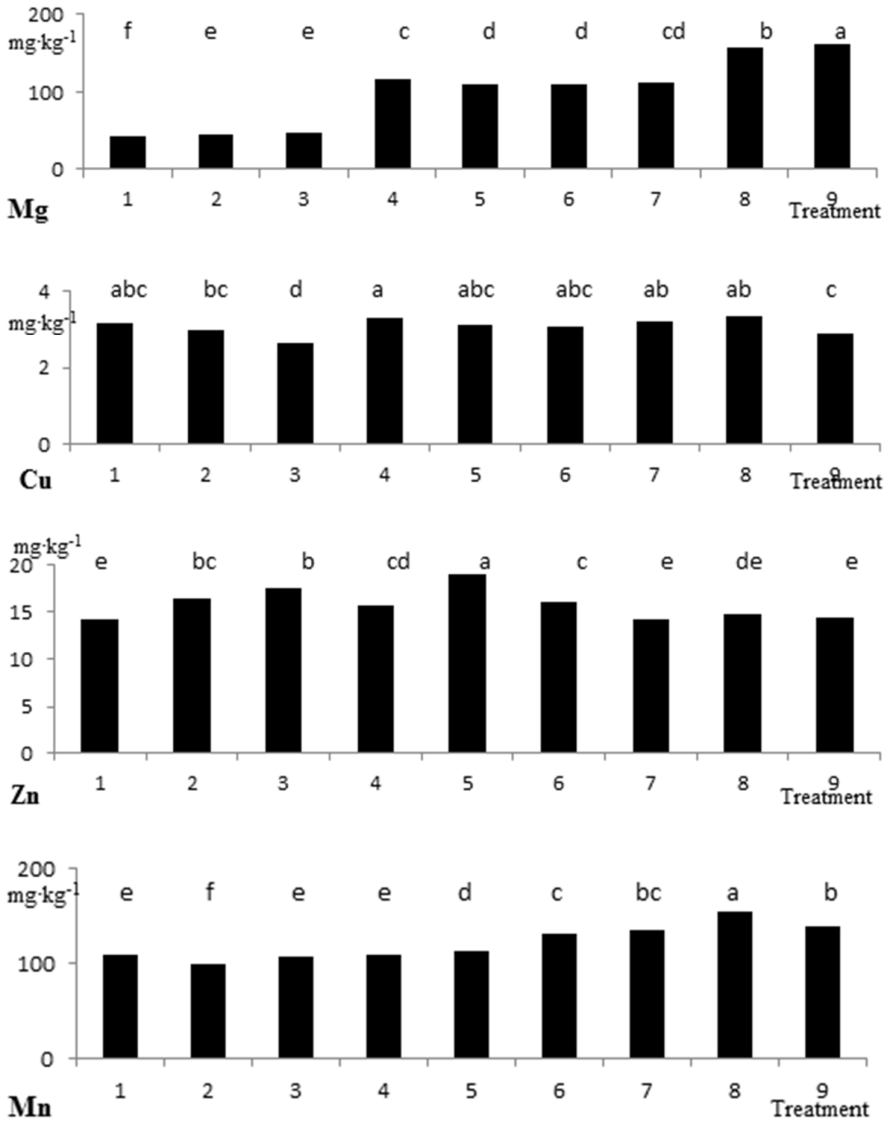
Tab. 3. Influence of interaction of experimental factors on amounts of micronutrients available for plants (mg·kg^{-1})
Tab. 3. Interakcyjny wpływ czynników doświadczenia na zawartość przyswajalnych mikroskładników dla roślin

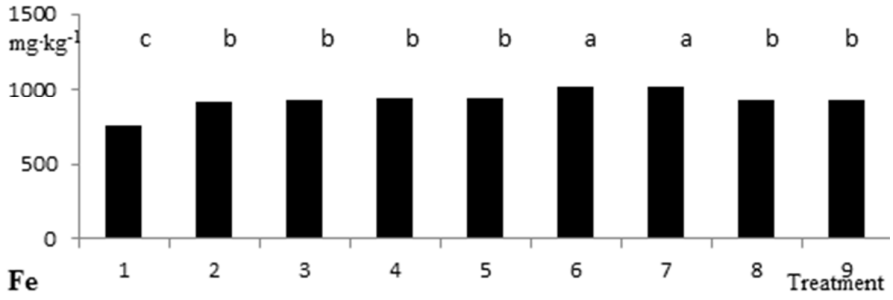
Treatment Kombinacja	Copper Miedź		Zinc Cynk		Manganese Mangan		Iron Żelazo	
	IS	ES	IS	ES	IS	ES	IS	ES
1	3.33	3.05	13.65	15.05	100.79	114.99	740.00	771.71
2	3.05	2.98	16.45	16.32	98.43	100.79	923.88	894.97
3	3.05	2.20	18.25	16.75	100.79	112.63	945.62	902.14
4	3.92	2.77	16.05	15.45	110.26	105.53	967.36	917.36
5	3.54	2.77	19.00	18.95	110.73	114.73	989.10	880.40
6	3.23	2.97	17.60	14.43	137.52	125.02	1210.00	820.00
7	3.23	3.23	13.55	15.02	135.44	135.44	1200.00	830.00
8	3.22	3.50	13.25	16.19	156.27	154.18	930.00	920.00
9	3.23	2.63	14.43	14.43	145.85	131.27	915.00	934.75
mean średnia	3.31	2.90	15.80	15.85	121.79	121.62	980.11	874.59
LSD for A	0.207		n.s.-n.i.*		n.s.-n.i.		27.558	
LSD for AxB	0.622		2.931		10.076		82.675	

* Descriptions see at Material and Methods n.s.- not significant – n.i. – nieistotne

There is no agreement in the literature on the effect of AEM on the amounts of available nutrients. Hu and Qi [2013] reported that application of EM significantly increased the uptake efficiency of organic nutrient sources. On the other hand, Mayer et al. [2010] found that EM did not improve soil quality. Javaid and Bajwa [2011] maintained that the lack of distinct changes in soil chemical properties after EM application is related to its single application. In view of the obtained data this statement may explain the results unfavorable for AEM recorded in this study. However, Mayer et al. [2010] cited above revealed no positive effects after 4 years of EM application in a field experiment. For this reason it is hard to prove the validity of practical use of Effective Microorganisms in soil fertility enhancement; what is more, soil fertility is usually combined with high levels of organic matter and available nutrients, which was not observed in the presented investigations.




200
mg·kg-1
100
0
f e e c d d cd b a
Mg
1 2 3 4 5 6 7 8 9
Treatment
4
mg·kg-1
2
0
abc bc d a abc abc ab ab c
Cu
1 2 3 4 5 6 7 8 9
Treatment
mg·kg-1
20
15
10
5
0
e bc b cd a c e de e
Zn
1 2 3 4 5 6 7 8 9
Treatment
200
mg·kg-1
100
0
e f e e d c bc a b
Mn
1 2 3 4 5 6 7 8 9
Treatment



* values followed by the same letter do not differ significantly

Fig. 1. Mean amounts of nutrients in soil for experimental treatments
Rys. 1 Ilości składników w glebie w uśrednieniu dla zastosowanych dodatków

CONCLUSIONS

1. The AEM preparation had no effect on the rate of decomposition of the applied organic substance during the incubation experiment, which showed its non-significant effect on total organic carbon as well as the basic physicochemical properties of soil represented by CEC, Hh and pH.
2. The use of AEM did not cause any increase in contents of available potassium, phosphorus, iron and zinc, while AEM had an effect on the amounts of available nitrogen, sulphur, magnesium and manganese.
3. The application of organic substances had a very strong, statistically confirmed effect on the content of available nutrients, which was observed especially in the case of manure and compost.
4. The higher amounts of available nitrogen, potassium, phosphorus, sulphur and magnesium found in soil samples after incubation were caused by the interaction of experimental factors.

REFERENCES

1. BOLIGŁOWA E.; GLEŃ K.; 2008. Assessment of effective microorganisms activity (EM) in winter wheat protection against fungal diseases. Ecol. Chem. Eng. A., 15 (1-2), 23-27.
2. CONDOR GOLEC A.F.; GONZALES PEREZ P.; LOKARE CH.; 2007. Effective Microorganisms. Myth or reality ? Rev. Peru. Biol., 14(2), 315 – 319.

3. FORMOWITZ B.; ELANGO F.; OKUMOTO S.; MÜLLER T.; BUERKERT A.; 2007. The role of „effective microorganisms" in the composting of banana (Musa ssp.) residue. J. Plant Nutr. Soil Sci., 170 (6), 722-728.
4. HIGA T.; 1994. Effective Microorganisms: A New Dimension for Nature Farming. Proceeding of the Second International Conference on Kyusei Nature Farming. Washington, USA, 20-22.
5. HU CH.; QI Y.; 2013. Long-term effective microorganisms application promote growth and increase yields and nutrition of wheat in China. Europ. J. Agronomy, 46, 63-67.
6. IUSS Working Group WRB; 2007. World Reference Base for Soil Resources 2006, first update 2007. World Soil Resources Reports, 103. FAO, Rome.
7. JAKUBUS M.; 2013. Choosen issues of soil science and agricultural chemistry (3rd ed.). Publisher Poznań Univeristy of Life Sciences. (in Polish)
8. JAKUBUS M.; KACZMAREK Z.; GAJEWSKI P.; 2010. Influence of increasing doses of EM-A preparation on properties of arable soils. Part II. Chemical properties. J. Res. Appl. Agric. Enging, 55 (3), 128- 132. (in Polish)
9. JAKUBUS M.; GAJEWSKI P.; KACZMAREK Z.; 2012. Evaluation of Effective Microorganism (EM) influence on solubility of microelements in soil. Research Notebook of University of Life Sciences Wroclaw, series Agriculture, 589, 93-102. (in Polish)
10. JAVAID A.; BAJWA R.; 2011. Field evaluation of effective microorganisms (EM) application for growth, nodulation and nutrition of mug bean. Turk. J. Agric.For., 35, 443-452.
11. KACZMAREK Z.; WOLNA–MARUWKA A.; JAKUBUS M.; 2008. Changes of the number of selected microorganism groups and enzymatic activity in the soil inoculated with effective microorganisms (EM). J. Res. Appl. Agric. Enging, 53 (3), 118 – 121.
12. KHALIQ A.; ABBASI M., K.; HUSSAIN T.; 2006. Effects if integrated use of organic and inorganic nutrient sources with effective microorganisms (EM) on seed cotton yield in Pakistan. Biores. Technol., 97, 967-972.
13. MAYER J.; SCHEID S.; WIDMER F.; FLIEβBACH A.; OBERHOLZER H.; 2010. How effective are "Effective microorganisms (EM)"? Results from a field study in temperature climate. Appl. Soil Ecol, 46, 230-239.
14. MUPONDI L.T.; MNKENI P., N., S.; BRUTSCH M.O.; 2006. The effects of goat manure, sewage sludge and effective microorganisms on the composting of pine bark. Comp. Sci. Utili., 14 (3), 201-210.
15. MUTHAURA CH.; MUSYIMI D.M.; OGUR J.A.; OKELLO S.V.; 2010. Effective microorganisms and their influence on growth and yield of pigweed (Amaranthus dubians) ARPN J. Agric. Biol. Sci. 5 (1), 17-21.

16. PYRIADI K.; ABDUL H.; SIAGIAN T.H., NISA C.; AZIZAH A.; RAIHANI N.; INUBUSHI K.; 2005. Effect of soil type, applications of chicken manure and effective microorganisms on corn yield and microbial properties of acidic wetland soils in Indonesia. Soil Sci. Plant Nutr., 51, 689-691.
17. SCHENCK ZU SCHWEINSBERG-MICKAN M.; MÜLLER T.; 2009. Impact of effective microorganisms and other biofertilizers on soil microbial characteristics, organic-matter decomposition, and plant growth. J. Plant Nutr. Soil Sci., 172, 704-712.
18. SHENG Z.; CHAOHAI W.; CHAODENG L.; HAIZHEN W.; 2008. Damage to DNA of effective microorganisms by heavy metals: Impact on wastewater treatment. J. Environ. Sci., 20, 1514-1518.
19. VALARINI P.J.; DIAZ ALVAREZ M.C.; GASCO J.M.; GUERRERO F.; TOKESHI H.; 2003. Assessment of soil properties by organic matter and EM- microorganism incorporation. R. Bras. Ci. Solo, 27, 519-525.
20. VAN VLIET P.C.J.; BLOEM J.; DE GOEDE R.G.M.; 2005. Microbial diversity, nitrogen loss and grass production after addition of Effective Micro-organisms (EM) to slurry manure. Appl. Soil Ecol., www.elsevier.com/locate/apsoil.
21. WOODWARD D.; 2003. Effective microorganisms as regenerative systems in earth healing. www.livingsoil.co.uk./learning/soilsustain.htm.
22. ZYDLIK Z.; ZYDLIK P.; 2013. The effect of microbiological products on soil properties in the conditions of replant disease. Zemdirbyst-Agriculture, 100 (1), 19-24.

CZY EFEKTYWNE MIROORGANIZMY (EM^{TM}) EFEKTYWNIE PODNOSZĄ ŻYZNOŚĆ GLEB?

S t r e s z c z e n i e

Preparatowi Efektywnych Mikroorganizmów (EM^{TM}) przypisuje się szerokie spektrum działania w produkcji roślinnej, co szczególnie wyrażone jest poprawą zdrowotności roślin oraz żyzności gleby. W niniejszej pracy w 9 miesięcznym doświadczeniu inkubacyjnym oceniano wpływ preparatu EM-A^{TM} (zastosowanego w dawce odpowiadającej 100 L na hektar w kombinacji) z różnymi substancjami organicznymi (słoma pszenna, obornik, osad ściekowy, kompost) na żyzność gleby oraz uwalnianie się przyswajalnych składników pokarmowych dla roślin. Próbki glebowe do badań pobrano na początku oraz końcu procesu inkubacji. W zgromadzonym materiale glebowym zostały określone właściwości fizykochemiczne gleb oraz ilości składników przyswajalnych dla roślin. Na podstawie uzyskanych danych trudno w jednoznaczny sposób wykazać pozytywna rolę

zastosowanego preparatu EM-A™, ponieważ jego wpływ był słaby i nie został potwierdzony statystycznie. Czynniki doświadczenia (czas inkubacji oraz zastosowane substancje organiczne) istotnie oddziaływały na zmiany ilościowe badanych składników. W tym kontekście należy podkreślić szczególną rolę wprowadzonego obornika oraz kompostu

Słowa kluczowe: efektywne mikroorganizmy, rozkład, substancje organiczne, właściwości glebowe, przyswajalne składniki

UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI • ZESZYTY NAUKOWE NR 157

Nr 37 **INŻYNIERIA ŚRODOWISKA** **2015**

PIOTR ZIEMBICKI*, JAN BERNASIŃSKI*

PORÓWNANIE UKŁADÓW TECHNOLOGICZNYCH DUŻYCH INSTALACJI KOLEKTÓRÓW SŁONECZNYCH WSPÓŁPRACUJĄCYCH Z WĘZŁAMI CIEPŁOWNICZYMI

S t r e s z c z e n i e

W publikacji przedstawiono układy technologiczne dużych instalacji kolektorów słonecznych współpracujących z węzłami ciepłowniczymi dla wielorodzinnych budynków mieszkalnych. Omówiono podstawowe zagadnienia dotyczące wykorzystania symulacji komputerowej do doboru tych instalacji. Przedstawiono wyniki symulacji pracy układów, a także porównano wybrane wskaźniki charakteryzujące te systemy (sprawność, uzysk energii słonecznej oraz temperatury wody w zasobniku i buforze).

Słowa kluczowe: węzły ciepłownicze, energia odnawialna, kolektory słoneczne, sprawność systemu, symulacja komputerowa.

WPROWADZENIE

Znaczny udział w zaopatrzeniu w ciepło budynków w Polsce mają scentralizowane systemy ciepłownicze (40%), w których funkcjonuje jedno lub wiele źródeł energii, a nośnik ciepła jest dystrybuowany do odbiorców za pośrednictwem sieci ciepłowniczych. Wśród odbiorców ciepła sieciowego, zdecydowaną większość (60%) stanowią budynki wielorodzinne, gdzie w ok. 60% przypadków ciepło sieciowe jest wykorzystywane również do przygotowania ciepłej wody użytkowej [Ziembicki 2013]. Duży udział zużycia energii na przygotowanie ciepłej wody użytkowej w bilansie energetycznym budynku, przy jednoczesnym wzroście wymagań związanych z efektywnością energetyczną jej produkcji sprawia, iż na znaczeniu zyskują alternatywne technologie produkcji ciepła, w tym systemy kolektorów słonecznych. Układy te zaliczane są do odnawialnych źródeł energii, co znacząco wpływa na wskaźnik efektywności energetycznej budynku oraz przede wszystkim obniża koszty jego funkcjonowania i redukuje emisje szkodliwych substancji, w tym CO_2.

Integracja instalacji kolektorów słonecznych z węzłem ciepłowniczym jest rozwiązaniem stosunkowo rzadko stosowanym, dlatego niezbędne jest prowadzenie badań i analiz w tym zakresie.

KOMPUTEROWA SYMULACJA UKŁADÓW TECHNOLOGICZNYCH

Hybrydowe źródła ciepła to układy technologiczne, w których do produkcji ciepła wykorzystywane są co najmniej dwa rodzaje energii. W tradycyjnych rozwiązaniach stosowanych w lokalnych lub niewielkich grupowych źródłach ciepła najczęściej wykorzystywany jest gaz ziemny jako energia pierwotna dla kotłów gazowych lub węzeł ciepłowniczy i energia słońca pozyskiwana za pośrednictwem instalacji kolektorów słonecznych. Ze względu na specyfikę dostępności energii słonecznej w Polsce, instalacje kolektorów słonecznych służą głównie do produkcji ciepła na potrzeby przygotowania ciepłej wody użytkowej i tylko w niewielkim stopniu do wspomagania instalacji grzewczej, głównie w okresach przejściowych roku [Pluta 2006, Chwieduk 2011, Kozioł 2012, Lewandowski 2012].

Prawidłowy dobór instalacji słonecznej i jej integracja z istniejącym lub projektowanym źródłem ciepła dla budynku wymaga znajomości rozwiązań technicznych i parametrów systemów solarnych, charakterystyki energetycznej budynku, profilu zużycia ciepłej wody użytkowej, a także danych klimatycznych w miejscu, w którym zlokalizowany jest budynek. Dane klimatyczne powinny obejmować roczne wartości nasłonecznienia oraz średnioroczne sumy promieniowania słonecznego w danym regionie [Guła 2008, Foit 2010].

Sposób projektowania i doboru instalacji kolektorów słonecznych uzależniony jest od stopnia złożoności systemu oraz od wiedzy i doświadczenia projektantów. Proste instalacje mogą być projektowane w oparciu o nomogramy, tabele katalogowe i wytyczne producentów kolektorów. Bardziej skomplikowane systemy, łączące w sobie wiele wariantów zaopatrzenia w ciepło oraz wiele odbiorników ciepła wymuszają zastosowanie zaawansowanych narzędzi w postaci programów komputerowych, pozwalających na symulacje projektowanych rozwiązań i wybór układów optymalnych. Każda ze stosowanych metod ma swoje zalety i wady. Nomogramy i tabele producentów wykorzystywane są do szybkiego i przybliżonego doboru instalacji kolektorów słonecznych (często na etapie poprzedzającym właściwe projektowanie). Zaletą tej metody jest szybkie oszacowanie wielkości instalacji, natomiast wadą jej niedokładność.

Dzięki zastosowaniu metod komputerowych można zwymiarować wszystkie elementy instalacji kolektorów słonecznych oraz dodatkowo przeprowadzić symulację ich pracy. Zaletą programów komputerowych jest to, że umożliwiają szybką zmianę parametrów instalacji i natychmiastową analizę wyniku takich

zmian, czyli wariantowanie obliczeń, co skutkuje precyzyjnym dopasowaniem instalacji do wymagań konkretnego obiektu.

W programach zaimplementowane są różne schematy (warianty) instalacji, które mogą być modernizowane lub symulowane w postaci niezmienionej. Celem symulacji instalacji kolektorów słonecznych przy wykorzystaniu programów komputerowych jest także określenie aspektu energetyczno-ekonomicznego przedsięwzięcia (określając ilość pozyskanej energii w okresie pracy instalacji i konfrontując to z energią i kosztem pozyskania z alternatywnego źródła energii). Wyniki przedstawiane są także graficznie, co zapewnia dużą czytelność informacji.

Na rynku dostępnych jest bardzo wiele tego typu narzędzi, natomiast aplikacje najbardziej zaawansowane i dające najwięcej możliwości to fchart, Getsolar, Polysun, ESOP, T*SOL Expert. Niektóre z nich (fchart) dostępne są w oryginalnej wersji językowej, inne zostały przetłumaczone na polski (Getsolar, Polysun, ESOP). Całkowicie polskim programem jest Kolektorek.

UKŁADY WSPÓŁPRACUJĄCE Z WĘZŁAMI CIEPŁOWNICZYMI

W budynkach wielorodzinnych w aglomeracjach miejskich najczęstszym rozwiązaniem zaopatrzenia w ciepło jest wykorzystanie miejskiego systemu ciepłowniczego za pośrednictwem węzła ciepłowniczego [Foit 2010]. W układzie technologicznym takiego węzła ciepłowniczego pracują wymienniki na potrzeby c.o. i c.w.u. w układzie szeregowo-równoległym (najczęściej) lub równoległym. Przy konfiguracji szeregowo-równoległej procesu przygotowania ciepłej wody odbywa się dwustopniowo. Wymiennik pierwszego stopnia podłączony jest szeregowo do przewodu powrotnego instalacji centralnego ogrzewania, a wymiennik drugiego stopnia zasilany w wodę sieciową - równolegle do instalacji centralnego ogrzewania. Przy niskiej temperaturze zewnętrznej powrotna woda systemu centralnego ogrzewania ma wystarczająco wysoką temperaturę, aby można było podgrzewać ciepła wodę tylko za pomocą podgrzewacza pierwszego stopnia. Obniżenie temperatury wody w przewodzie powrotnym sieci w istotny sposób wpływa na podniesienie sprawności źródła ciepła. Dzięki tym zaletom węzły tego typu najczęściej stosuje się w miejskich systemach ciepłowniczych. W polskich warunkach klimatycznych do wspomagania tak skonfigurowanych węzłów ciepłowniczych wykorzystuje się kolektory cieczowe płaskie lub próżniowe.

Istnieje wiele możliwości połączenia węzła ciepłowniczego dwufunkcyjnego z instalacją kolektorów słonecznych. W przypadku niewielkich budynków mieszkalnych wielorodzinnych (instalacje średniej wielkości – do ok. 50 m^2 powierzchni kolektorów słonecznych) stosuje się układ, w którym instalacja kolektorów słonecznych podgrzewa c.w.u. w podgrzewaczu pojemnościowym / zasob-

niku. W zależności od temperatury osiągniętej w podgrzewaczu pojemnościowym, ciepła woda użytkowa jest kierowana bezpośrednio do instalacji w budynku lub podgrzewana jest w wymiennikach I-go i II-go stopnia lub tylko w wymienniku II-go stopnia. W instalacjach o większej powierzchni kolektorów słonecznych zalecanym rozwiązaniem jest zastosowanie zbiorników buforowych wody grzewczej [Mirowski 2004]. Ciepło przekazywane jest z instalacji kolektorów słonecznych poprzez wymiennik ciepła do wody grzewczej w zbiorniku buforowym, a woda użytkowa podgrzewana jest w układzie wymienników zbiornika buforowego i węzła ciepłowniczego w sposób taki sam, jak w układzie z podgrzewaczem pojemnościowym.

PORÓWNANIE UKŁADÓW TECHNOLOGICZNYCH

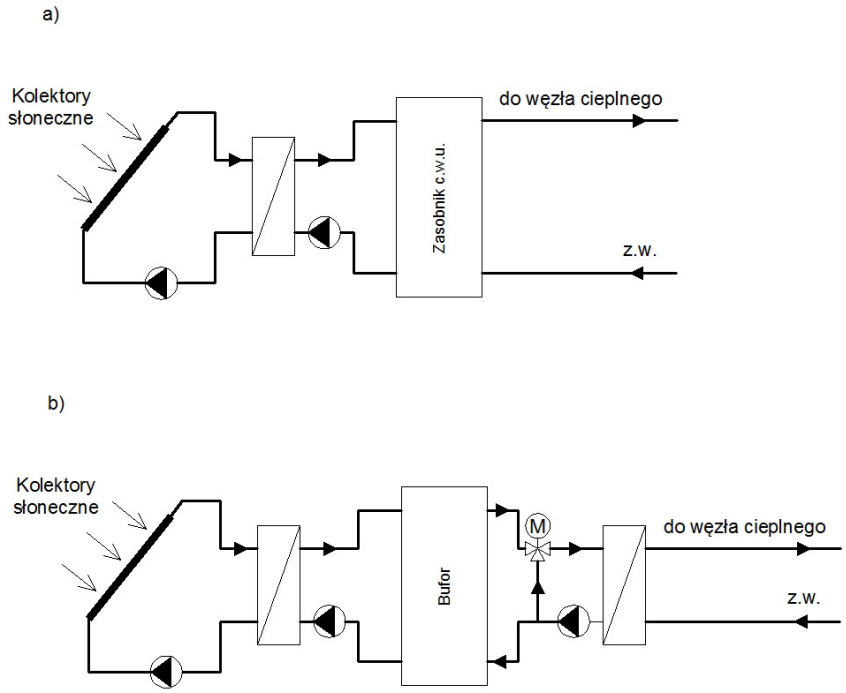
W celu porównania pracy układów technologicznych podgrzewu ciepłej wody użytkowej w budynkach wielorodzinnych przy pomocy kolektorów słonecznych, przeprowadzono symulację komputerową z wykorzystaniem oprogramowania T*SOL Expert 4.4. Przeprowadzono ją dla dwóch wariantów układów technologicznych magazynowania energii, w których podgrzew c.w.u. wspomagany jest przez instalację kolektorów słonecznych, tj.:

- wariant 1 – bezpośredniego przekazywania energii cieplnej z kolektorów w pojemnościowych podgrzewaczach / zasobnikach,
- wariant 2 – pośredniego przekazywania energii cieplnej z kolektorów poprzez zasobniki buforowe wody grzewczej.

Ideowe schematy układów przedstawiono na rys. 1. W obu wariantach w przypadku nie osiągnięcia zadanej temperatury c.w.u. jest ona dogrzewana w wymiennikach węzła ciepłowniczego przez wodę sieciową, przy czym typ węzła z punktu widzenia przeprowadzonej analizy porównawczej nie ma znaczenia. Porównanie wariantów przeprowadzono na przykładzie budynku badawczego MBJ2030, przyjmując dane dotyczące instalacji kolektorów słonecznych i zasobników energii słonecznej zgodnie z założeniami projektowymi.

Z zestawienia wyników obliczeń (tab. 1) wynika, że dla obu wariantów wskaźniki energetyczne i ekologiczne są porównywalne. Dla wariantu 1 średnioroczny stopień pokrycia zapotrzebowania na c.w.u. jest o 0,9% większy w stosunku do wariantu 2, przy czym maksymalna różnica pomiędzy nimi – 3,1% występuje w miesiącu lipcu (tab. 2 i rys. 2).

W okresie listopad – luty nieznacznie wyższy stopień pokrycia osiągany jest w wariancie 2. Identyczne relacje pomiędzy wariantami występują w przypadku sprawności systemu, przy czym średnioroczna sprawność systemu dla wariantu 1 jest o 1,68 % wyższa od wariantu 2 (rys. 3, tab. 2). Oba warianty istotnie różnią się temperaturą c.w.u. w podgrzewaczu pojemnościowym / zasobniku i wody grzewczej w zbiorniku buforowym (rys. 4).



Rys. 1. Schematy ideowe analizowanych wariantów a) wariant 1, b) wariant 2
Fig. 1. Schematic diagrams of the analyzed variants a) variant 1, b) variant 2

Tab. 1. Porównanie wskaźników energetycznych i ekologicznych dla symulowanych wariantów układu technologicznego
Tab. 1. Comparison of the energy and ecological indices for the simulated-variants of the technological system

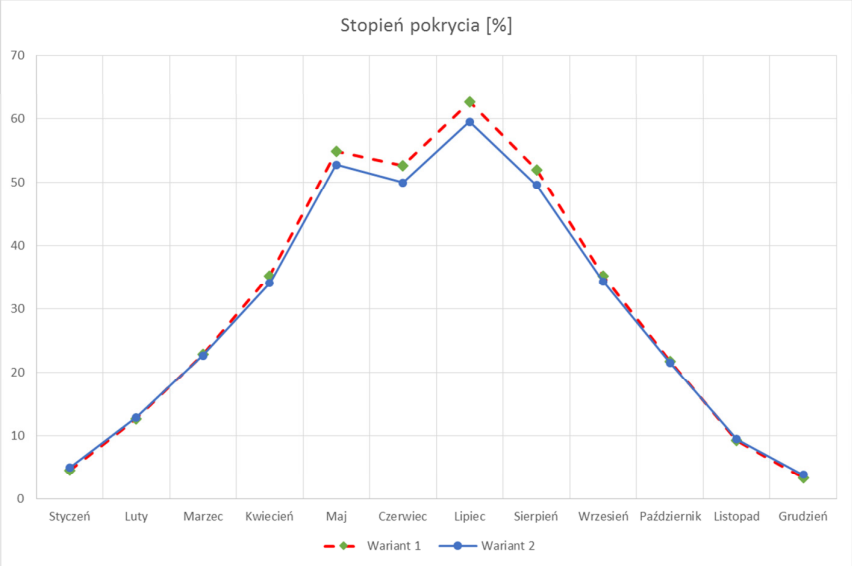
Parametr	Wariant 1	Wariant 2
Całkowita powierzchnia kolektorów próżniowych	145,25 m^2	145,25 m^2
Energia oddana przez instalację kolektorów	68,32 MWh 610,01 kWh/m^2	66,43 MWh 593,11 kWh/m^2
Stopień pokrycia rocznego zapotrzebowania energii na przygotowanie ciepłej wody użytkowej	28,70%	27,80%
Sprawność systemu	53,78%	52,10%

Tab. 2. Porównanie sprawności systemów w rozbiciu na okresy miesięczne
Tab. 2. Comparison of the systems efficiency in monthly periods

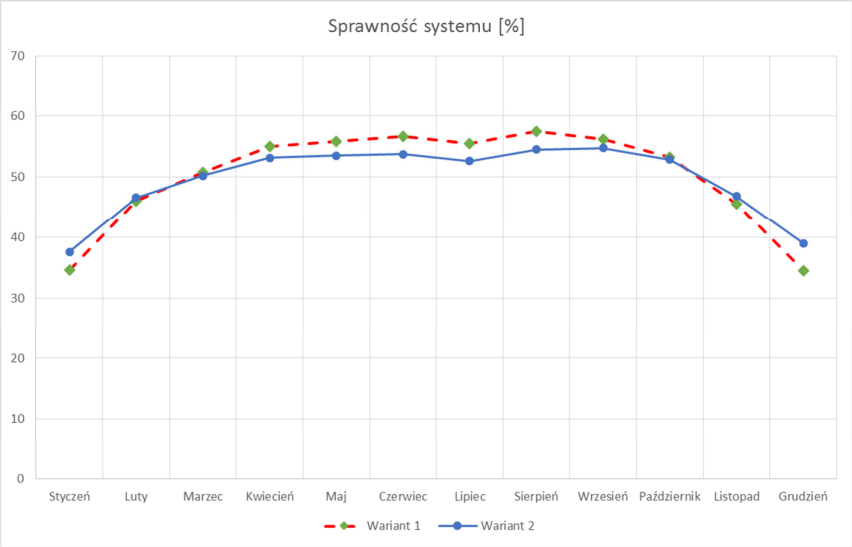
Miesiąc	Stopień pokrycia [%]	Sprawność systemu [%]	Temp śr. w zasobniku [°C]	Stopień pokrycia [%]	Sprawność systemu [%]	Temp śr. w zasobniku [°C]
	Wariant 1			Wariant 2		
Styczeń	4,6	34,6	11,9	5	37,6	10
Luty	12,7	46	14	12,9	46,6	13
Marzec	22,9	50,7	17,8	22,7	50,2	18
Kwiecień	35,3	55	22,3	34,1	53,1	23,9
Maj	54,9	55,8	29,8	52,8	53,5	33,4
Czerwiec	52,6	56,6	30	50	53,7	33
Lipiec	62,6	55,5	34,4	59,5	52,6	38,3
Sierpień	52	57,5	30,3	49,6	54,5	33,2
Wrzesień	35,2	56,1	24,5	34,3	54,7	25,5
Październik	21,8	53,2	19,2	21,6	52,8	19,3
Listopad	9,3	45,6	14,9	9,5	46,8	13,5
Grudzień	3,4	34,5	12,2	3,9	39	10,3

Dla analizowanego przypadku instalacji kolektorów słonecznych charakterystyczny jest zakres zmian temperatur średnich i maksymalnych w buforowym zasobniku wody grzewczej, a zwłaszcza c.w.u. w podgrzewaczu pojemnościowym. Zmniejszenie pojemności zbiorników magazynujących energię słoneczną będzie powodować wzrost temperatur c.w.u. / wody grzewczej, przy jednoczesnej redukcji stopnia pokrycia zapotrzebowania na c.w.u. i sprawności systemów. Istotnym parametrem decydującym, nie tylko o rozkładach temperatur w podgrzewaczach pojemnościowych c.w.u. / zasobnikach buforowych wody grzewczej, lecz także o stopniu pokrycia i sprawności systemu jest profil rozbioru c.w.u.

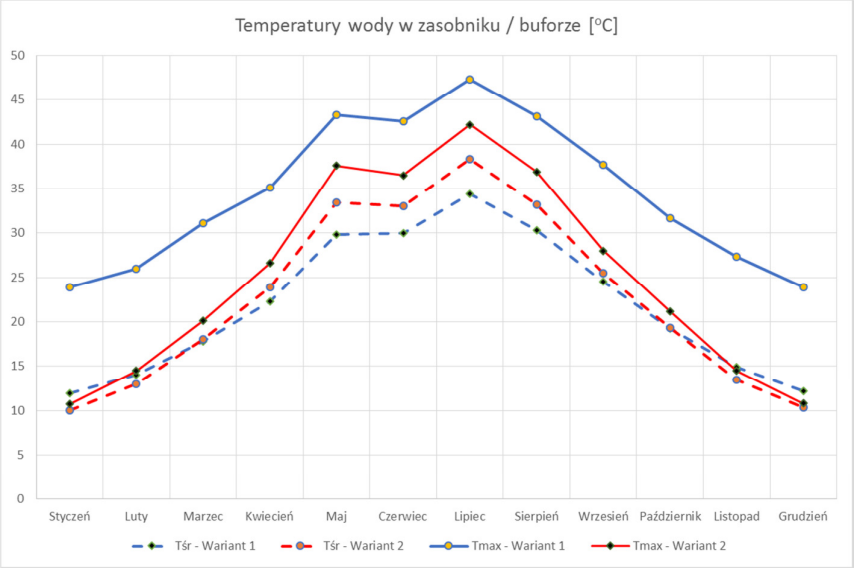
W układzie technologicznym według wariantu 2 w instalacji c.w.u. nie występuje zagrożenie rozwoju bakterii *Legionella*. Zagrożenie takie może wystąpić w wariancie 1. Nienaturalnymi środowiskami, w których rozwijają się te bakterie, są m.in. instalacje i zasobniki ciepłej wody użytkowej. Bakterie rozmnażają się w zakresie temp. 20-50°C, a optymalna temperatura dla ich rozwoju wynosi ok. 38°C.



Rys. 2. Stopień pokrycia zapotrzebowania na c.w.u.
Fig. 2. Domestic hot water solar fraction



Rys. 3. Sprawności analizowanych systemów
Fig. 3. The efficiency of analyzed systems



Rys. 4. Temperatury średnie i maksymalne w zbiorniku / buforze
Fig. 4. Average and maximum temperatures in hot water tank / buffer

Od stycznia 2008 r. obowiązuje przepis zobowiązujący do badania w budynkach zamieszkania zbiorowego i w zakładach opieki zdrowotnej zamkniętych stanu instalacji ciepłej wody na obecność bakterii Legionella, a w przypadku jej wykrycia (po przekroczeniu granicznego stężenia bakterii 100 jtk / 100 ml) obowiązek dezynfekcji instalacji [Rozporządzenie MI 2002]. Jedna z podstawowych zasad dostosowania instalacji ciepłej wody do działań zmniejszających ryzyko zakażenia bakteriami Legionella zawarta jest w Rozporządzeniu w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie [Rozporządzenie MZ 2007]. Zmiana dotycząca zakresu temperatury wody w instalacji w czasie dezynfekcji termicznej w przedziale 70-80°C wynika z wprowadzonych standardów w innych krajach europejskich. W rozporządzeniu nie określono czasu trwania dezynfekcji termicznej. Należy przyjąć, że prowadzi się ją do czasu, aż na powrocie instalacji cyrkulacyjnej otrzymamy temperaturę nie mniejszą niż 70°C. W przypadku instalacji bez cyrkulacji należy przyjąć, że temperatura powyżej 70°C powinna być uzyskana na zakończeniach instalacji, gdyż podniesienie temperatury tylko w zasobniku nie spowoduje zniszczenia bakterii w pionach i przewodach.

Oprócz najbardziej rozpowszechnionej metody termicznej stosuje się również dezynfekcję chemiczną. Przeprowadza się ją najczęściej przy wykorzystaniu podchlorynu sodu, a ostatnio głównie dwutlenku chloru, który dawkowany jest w sposób ciągły do utrzymania jego stałego stężenia na poziomie 0,2-04

mg/dm^3. Automatyczne zestawy do przeprowadzania takiej dezynfekcji oferuje obecnie wiele firm (np. Grundfoss). Metody fizyczne (naświetlanie promieniami UV, filtrowanie) wykorzystywane są sporadycznie.

Zalecenie stosowania układów z wykorzystaniem zbiorników buforowych wody grzewczej dla dużych instalacji solarnych nie wynika z faktu uzyskiwania wyższego stopnia pokrycia zapotrzebowania na ciepłą wodę użytkową i wyższej sprawności takiego układu, lecz tylko z możliwości wyeliminowania bardzo kłopotliwego do przeprowadzenia przegrzewu ciepłej wody użytkowej w trakcie dezynfekcji termicznej. Jest to szczególnie istotne w przypadku potrzeby wykorzystania energii elektrycznej dla przeprowadzenia dezynfekcji termicznej, co może mieć miejsce w okresach letnich kiedy maksymalne temperatury wody sieciowej nie przekraczają 70°C.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzona analiza porównawcza wykazała, że warianty analizowanych układów technologicznych są porównywalne. Nieznacznie wyższy stopień pokrycia zapotrzebowania na ciepłą wodę użytkową i sprawność systemu w przypadku wariantu 1 jest konsekwencją wprowadzenie dodatkowego stopnia podgrzewu c.w.u. w wariancie 2. Przy wyborze wariantu rozwiązania należy również przeprowadzić analizę ekonomiczną. Z oczywistych względów koszty inwestycyjne będą wyższe dla wariantu 2, natomiast koszy eksploatacyjne w przypadku konieczności przeprowadzania dezynfekcji instalacji c.w.u. dla wariantu 1. Dla obu wariantów dobór elementów układu technologicznego (powierzchni kolektorów, pojemności układu magazynowania energii itd.) powinien być optymalizowany przy wykorzystaniu programów komputerowych.

LITERATURA

1. CHWIEDUK, D.; 2011. Energetyka słoneczna budynku, Wydawnictwo „Arkady”, Warszawa.
2. FOIT, H.; 2010. Indywidualne węzły cieplne, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
3. GRONOWICZ, J.; 2010. Niekonwencjonalne źródła energii, Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacyjnej – PIB, Radom – Poznań.
4. GUŁA, A.; 2008. Odnawialne i niekonwencjonalne źródła energii. Poradnik, TARBONUS, Kraków – Tarnobrzeg.

5. KOZIOŁ, J.; 2012. Przegląd uwarunkowań i metod oceny efektywności wykorzystania odnawialnych źródeł energii w budownictwie, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
6. LEWANDOWSKI, W. M.; 2012. Proekologiczne, odnawialne źródła energii, Wydawnictwo WNT, Warszawa.
7. MIROWSKI, A., LANGE, G., JELEŃ, I.; 2004. Materiały do projektowania kotłowni i nowoczesnych systemów grzewczych, DWT Viessmann.
8. NAROWSKI P., WISZNIEWSKI A.; 2005. Konsekwencje wprowadzenia termicznej dezynfekcji instalacji ciepłej wody zasilanych z miejskich systemów ciepłowniczych, Ciepłownictwo Ogrzewnictwo Wentylacja, nr 11.
9. PLUTA, Z.; 2006. Podstawy teoretyczne fototermicznej konwersji energii słonecznej, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
10. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 12.04.2002 r. w sprawie warunków technicznych jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie. Dz.U.75/2002, poz. 690 wraz z późniejszymi zmianami.
11. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29.03.2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz.U. nr 61, poz. 417
12. ZIEMBICKI, P.; BERNASIŃSKI, J.; 2013. Rozproszone kogeneracyjne źródła energii dla budynków. Wyd. Uniwersytetu Zielonogórskiego, Zielona Góra.

COMPARISON OF THE LARGE SOLAR TECHNOLOGICAL SYSTEMS COOPERATING WITH THE DISTRICT HEATING NODES

S u m m a r y

The paper presents the technological systems of large solar installations cooperating with district heating substations, which is dedicated for multi-family buildings. One of the topics mentioned in the paper is connected with using of computer simulation for the selection of these installations. In the article authors described the results of simulation and compared selected indicators characterizing these systems (efficiency, hot water solar fraction and water temperature in the tank and buffer).

Key words: district heating substations, renewable energy, solar collectors, system efficiency, computer simulation

UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI
WYDZIAŁ INŻYNIERII LĄDOWEJ I ŚRODOWISKA
INSTYTUT INŻYNIERII ŚRODOWISKA

ZAPRASZA DO PODJĘCIA STUDIÓW

NA KIERUNKACH INŻYNIERIA ŚRODOWISKA
ORAZ ARCHITEKTURA KRAJOBRAZU

Studia pierwszego stopnia inżynierskie odbywają się w formie studiów stacjonarnych i niestacjonarnych (3,5-letnie).
Studia drugiego stopnia magisterskie odbywają się w formie studiów stacjonarnych i niestacjonarnych (1,5-roczne).
Studia trzeciego stopnia doktoranckie (dotyczy kierunku inżynieria środowiska) odbywają się w formie studiów stacjonarnych (4-letnie).

Informacje o kierunku i specjalnościach znajdziecie Państwo na stronie:
http://www.wils.uz.zgora.pl/oferta_dydaktyczna

Dziekanat WILiŚ (pok. 101 i 102, bud. A-8) czynny: wtorek, środa, czwartek, piątek - w godzinach 10-13, sobota (w czasie zjazdów WILiŚ): w godzinach 8-12, nieczynny – poniedziałek.

Informacje na temat rekrutacji: http://rekrutacja.uz.zgora.pl

Strona internetowa Wydziału Inżynierii Lądowej i Środowiska:
http://www.wils.uz.zgora.pl
Strona internetowa Instytutu Inżynierii Środowiska:
http://www.iis.uz.zgora.pl

UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI
INSTYTUT INŻYNIERII ŚRODOWISKA

ZAPRASZA
DO WSPÓŁPRACY

Oferujemy wykonanie:

- **ocen oddziaływania na środowisko i raportów środowiskowych, do dokumentacji budowlanej i opracowań planistycznych;**
- **opracowań ekofizjograficznych;**
- **projektów koncepcyjnych i wykonawczych rekultywacji terenów zdegradowanych;**
- **dokumentacji geologiczno-inżynierskich;**
- **operatów wodno-prawnych;**
- **badań właściwości wód powierzchniowych i podziemnych, w tym przeznaczonych do spożycia;**
- **badań ścieków komunalnych i przemysłowych, osadów ściekowych i odpadów;**
- **badań gleb i gruntów wraz z podaniem zaleceń uprawowych i rekultywacyjnych;**
- **projektów zagospodarowania terenów o różnej funkcjonalności.**