



WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

MONOGRAFIE KOMITETU INŻYNIERII ŚRODOWISKA

vol. 163

INNOWACJE W INŻYNIERII ŚRODOWISKA



INNOWACJE W INŻYNIERII ŚRODOWISKA

Redaktorzy:

Czerwionka Krzysztof

Gajewska Magdalena

Matej-Łukowicz Karolina

Wojciechowska Ewa

ISBN 978-83-63714-62-8

Gdańsk 2019

WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK
KOMITET INŻYNIERII ŚRODOWISKA

MONOGRAFIE
Nr 163

INNOWACJE W INŻYNIERII ŚRODOWISKA

Redaktorzy:
Czerwionka Krzysztof
Gajewska Magdalena
Matej-Łukowicz Karolina
Wojciechowska Ewa

GDAŃSK 2019

Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk 2019

© Komitet Inżynierii Środowiska PAN
ISBN 978-83-63714-62-8

Komitet Redakcyjny

prof. Anna Anielak	prof. Korneliusz Miksch
prof. Kazimierz Banasik	dr hab. inż. Maciej Mrowiec
prof. January Bień	prof. Hanna Obarska-Pempkowiak
prof. Ryszard Błażejowski	prof. Artur Pawłowski
prof. Michał Bodzek	dr hab. inż. Bernard Quant
dr hab. inż. Marcin Chodak	prof. Czesława Rosik-Dulewska
prof. Wojciech Dąbrowski	prof. Jadwiga Rotnicka
prof. Marzenna Dudzińska	prof. Marek Sozański
prof. Marek Gromiec	prof. Joanna Surmacz-Górska
dr hab. inż. Katarzyna Ignatowicz	prof. Krzysztof Szamałek
prof. Janusz Jeżowiecki	dr inż. Krystian Szczepański
prof. Katarzyna Juda-Rezler	mgr Andrzej Szweda-Lewandowski
prof. Małgorzata Kabsch-Korbutowicz,	prof. Kazimierz Szymański
dr hab. inż. Piotr Koszelnik	prof. Maria Waclawek
prof. Mirosław Krzemieniewski	prof. Józefa Wiater
prof. Izabela Majchrzak-Kucęba,	prof. Tomasz Winnicki
prof. Tadeusz Kuczyński	prof. Krzysztof Wojdyga
prof. Marian Kwietniewski	mgr Krzysztof Zaręba
prof. Marian Mazur	prof. Mirosław Żukowski

Redaktor Naczelny

prof. Lucjan Pawłowski

Druk

Perfekta info Paweł Markisz, tel. 81 46 10 229
20-280 Lublin, ul. Doświadczalna 48
www.perfekta.info.pl

Wstęp

U progu XXI wieku świat stoi przed nowymi wyzwaniami związanymi z rozwojem cywilizacyjnym, wzrostem liczby ludności i wyczerpywaniem się zasobów naturalnych. Dynamicznie rozwijające się miasta wymagają dostaw żywności, wody oraz energii, co przyczynia się do zanieczyszczenia powietrza i wód powierzchniowych, a także generowania coraz większej ilości odpadów. Pojawiają się nowe rodzaje zanieczyszczeń, do których należy zaliczyć przede wszystkim mikroplastiki, dziś powszechnie obecne w wodach morskich i śródlądowych. Uszczelnianie powierzchni na terenach zurbanizowanych prowadzi do zaburzenia cyklu hydrologicznego – z jednej strony tereny miejskie narażone są na częste występowanie nagłych powodzi i podtopień, z drugiej strony brak zasilania warstw wodonośnych przez infiltrujące wody opadowe prowadzi do deficytów wody w okresach suchych. Zjawiska te ulegają spotęgowaniu w wyniku postępujących zmian klimatycznych. Te wszystkie zmiany prowadzą do pogorszenia stanu środowiska oraz powodują zagrożenia dla zdrowia człowieka.

Oczyszczalnie ścieków stoją przed wyzwaniem dostosowania się do koncepcji gospodarki o obiegu zamkniętym. Istnieje wiele możliwości realizacji takich działań zarówno w odniesieniu do jednostkowych procesów oczyszczania, odzysku surowców i energii, jak i zagospodarowania odpadów zewnętrznych.

Poszukiwanie nowych rozwiązań dla tych problemów i doskonalenie metod opracowanych wcześniej stanowi podstawowe zadanie inżynierii środowiska. Niniejsza monografia stanowi przegląd aktualnych badań prowadzonych przez polskie uczelnie. Zaprezentowane zagadnienia dotyczą szerokiej tematyki. W kolejnych rozdziałach omówiono stan środowiska w Polsce - zasoby wód śródlądowych i ich jakość oraz zanieczyszczenie mikroplastikami. Podjęto zagadnienia związane z zaopatrzeniem w wodę i jej dezynfekcją oraz oczyszczaniem ścieków, a także gospodarką odpadami. Poruszono problematykę zagospodarowania wód opadowych w miastach, a także wpływu zanieczyszczenia powietrza na układ oddechowy człowieka oraz ze zwiększeniem efektywności produkcji i zużycia energii cieplnej.

Spis treści

Wpływ rozpuszczonej materii organicznej na stężenie THM w chlorowanej wodzie (<i>Dąbrowska L.</i>)	5
Wody śródlądowe - ekosystemy, zasoby, jakość (<i>Koszelnik P.</i>)	20
Problemy gospodarki odpadami cmentarnymi na przykładzie aglomeracji wrocławskiej (<i>Marcinkowski T.A., Janda A.</i>)..	34
Zanieczyszczenie wód śródlądowych mikroplastikiem (<i>Mrowiec B.</i>).....	52
Redukcja odpływu wód opadowych przy zastosowaniu zielonych dachów (<i>Mrowiec M.</i>).....	67
Analiza udziału węgla organicznego i azotu w hydrolizatach z dezintegracji termicznej osadów nadmiernych i bioodpadów (<i>Myszograj S.</i>)	83
Zmiany jakości wody w sieci wodociągowej (<i>Płuciennik-Koropczuk E., Krupińska I., Nowogoński I.</i>).....	97
Wpływ procesów dezynfekcji wody na zmiany wybranych frakcji węgla organicznego (<i>Rosińska A., Rakocz K.</i>).....	116
Analiza doboru syntetycznych czynników chłodniczych do pracy w organicznym obiegu Rankine'a ze zmodyfikowanym procesem sprężania (<i>Rusowicz A., Grzebielec A., Kajurek J.</i>)	132
Sorpcja i utlenianie WWA w uprzednio oczyszczonych ściekach przemysłowych (<i>Włodarczyk-Makuła M.</i>).....	150

Low temperature district heating networks as a step towards environmental protection (<i>Żukowski M.</i>).....	166
Fracje azotu organicznego w wywarze gorzelnianym (<i>Wilińska A., Czerwionka K.</i>).....	179
Charakterystyka procesu deamonifikacji oraz rozwój technologii usuwania azotu w oparciu o ten proces (<i>Grubba D., Al Hazmi H., Majtacz J., Mąkinia J.</i>).....	198
Oszacowanie ilości wód opadowych możliwych do wykorzystania na cele gospodarcze na przykładzie miasta o średniej wielkości w aspekcie zrównoważonego zagospodarowania wód opadowych (<i>Pieniaszek A., Wojciechowska E.</i>).....	225
Analiza wpływu pyłu zawieszzonego PM10, ditlenku siarki oraz ditlenku azotu na układ oddechowy człowieka, studium przypadku dla Cieszyna (<i>Jakubowicz P., Gajewska M.</i>).....	241
Partnerzy i sponsorzy konferencji.....	260

Wpływ rozpuszczonej materii organicznej na stężenie THM w chlorowanej wodzie

Lidia Dąbrowska

Wydział Infrastruktury i Środowiska, Politechnika
Częstochowska, ul. Dąbrowskiego 69, 42-200 Częstochowa
Email: dabrowska@is.pcz.czest.pl

Abstrakt

Do badań wykorzystano wody powierzchniowe pobrane w 2018 roku z rzek Warta i Stradomka w Częstochowie oraz ze zbiornika Kozłowa Góra w Świerkłańcu. Celem badań była ocena efektywności obniżenia poziomu zanieczyszczenia wód substancjami organicznymi w procesie koagulacji z wykorzystaniem wysoko zasadowego chlorku poliglinu. Zawartość związków organicznych oznaczono wskaźnikami: całkowity i rozpuszczony węgiel organiczny – OWO i RWO, utlenialność. Oznaczono również stężenie trihalometanów THM w wodach chlorowanych surowych i oczyszczonych.

Wody powierzchniowe charakteryzowały się bardzo zróżnicowaną mętnością wynoszącą od 4,5 do 134 NTU. Zawartość OWO i RWO wynosiła odpowiednio 7,6-28,8 i 6,3-22,3 mgC/L, a utlenialność – 5,4-17,4 mgO₂/L. Obniżenie zawartości OWO i RWO w wodach po koagulacji było odpowiednio w zakresie 28-53% i 19-46%, a utlenialności 41-65%. W wodach po procesie koagulacji poddanych chlorowaniu stężenie CHCl₃ wynosiło od 97 do 722 µg/L. Były to wartości o 34-62% niższe od uzyskanych stężeń CHCl₃ w nieoczyszczonych wodach powierzchniowych poddanych chlorowaniu. Główną rolę w powstawaniu CHCl₃ odgrywała rozpuszczona materia organiczna. Znaczący wpływ nierozpuszczonej materii organicznej stwierdzono przy bardzo wysokiej mętności wody.

Słowa kluczowe

materia organiczna; koagulacja; chlorki poliglinu; trihalometany; woda powierzchniowa

Wstęp

Różnorodne związki organiczne obecne w wodach powierzchniowych określane są najczęściej terminem naturalna materia organiczna. Wśród głównych składników należy przede wszystkim wymienić substancje humusowe – kwasy huminowe i fulwowe oraz związki o stosunkowo niskich masach cząsteczkowych, takie jak hydrofilowe kwasy, białka czy aminokwasy (Nawrocki 2010). Związki organiczne przyczyniają się do pogorszenia właściwości organoleptycznych wody, powodują zwiększenie wymaganych dawek koagulantów oraz środków dezynfekcyjnych. Reagując z utleniaczami są prekursorami ubocznych produktów utleniania (dezynfekcji), które cechuje negatywny wpływ na zdrowie konsumentów (Machi 2016). Dobrze poznaną grupą ubocznych produktów mogących powstawać podczas procesu chlorowania wody są trihalometany THM, do których należą: trichlorometan (CHCl_3), bromodichlorometan (CHCl_2Br), dibromochlorometan (CHClBr_2), tribromometan (CHBr_3). Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem IARC zakwalifikowała trichlorometan i bromodichlorometan do grupy czynników, które są potencjalnie kancerogenne dla człowieka (Guidelines 2011). Dopuszczalne stężenie sumy zawartości THM w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi wynosi $100 \mu\text{g/L}$ (Rozporządzenie 2017).

Z uwagi na różnorodność substancji organicznych, ich właściwości i formy występowania prowadzi się liczne badania dotyczące ich efektywnego usuwania z wody. Jedną ze stosowanych metod obniżania naturalnej materii organicznej w wodzie jest zastosowanie do jej

oczyszczania procesu koagulacji, głównie solami glinu. Coraz częściej w tym procesie zamiast siarczanu(VI) glinu stosowane są sole wstępnie zhydrolizowane m.in. chlorki poliglinu (Yang 2011; Lin 2014; Sillanpää 2018; Zhang 2018). Stopień usuwania substancji organicznych zwiększa się wraz z ich zawartością w oczyszczanej wodzie, także ich masą cząsteczkową i stopniem aromatyczności. Z tego względu najlepiej usuwane są absorbujące promienie UV wielkocząsteczkowe związki hydrofobowe, które stanowią główną grupę prekursorów chlorowanych związków organicznych, głównie THM (Świdarska-Bróz 2011). Liczne doniesienia literaturowe dotyczą efektywności stosowania również innych procesów technologicznych (m.in. membranowych, adsorpcji, zaawansowanego utleniania) w usuwaniu prekursorów THM czy też powstałych THM (Zainudin 2018).

Celem badań była ocena efektywności usuwania naturalnej materii organicznej w procesie koagulacji z wykorzystaniem wstępnie zhydrolizowanego chlorku poliglinu z wody powierzchniowej oraz określenie w jakim stopniu za powstawanie trihalometanów podczas chlorowania wody odpowiada nierozpuszczona i rozpuszczona materia organiczna.

Materiał i metodyka

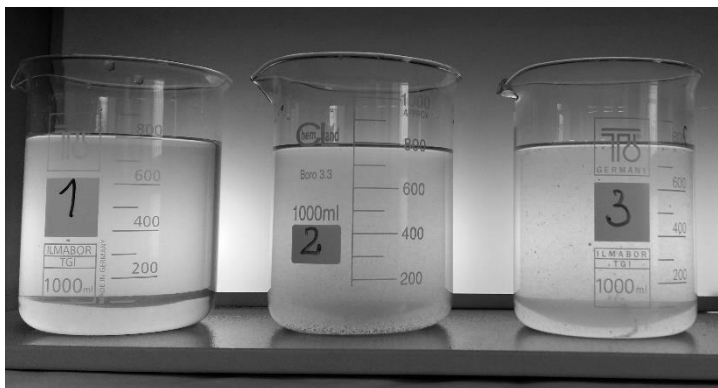
Do badań wykorzystano wody powierzchniowe zwane wodami surowymi pobrane w maju i październiku 2018 roku z rzeki Stradomka w Częstochowie, w czerwcu w rzeki Warta w Częstochowie i w lipcu 2018 roku ze zbiornika Kozłowa Góra (będącego źródłem zaopatrzenia SUW w Wymysłowie, województwo śląskie).

Jako koagulant zastosowano wysoko zasadowy, wstępnie zhydrolizowany chlorek poliglinu o nazwie handlowej PAX-XL19F

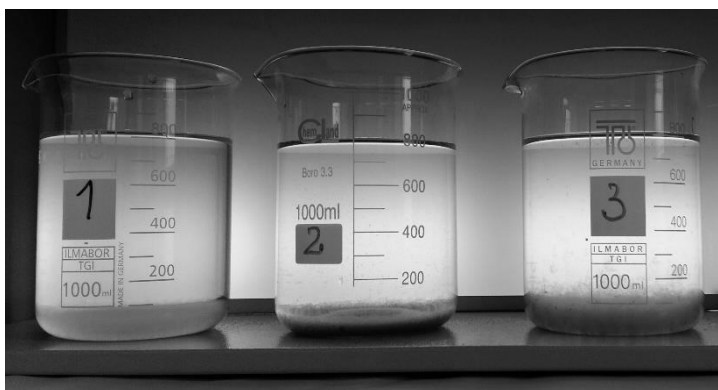
produkowany przez firmę KEMIPOL w Policach. Koagulant ten wybrano na podstawie wcześniej przeprowadzonych badań (Dąbrowska 2018b). Handlowy roztwór koagulantu charakteryzował się zasadowością równą 85% ($\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}=2,55$) oraz zawartością Al_2O_3 wynoszącą 16,1%. Do badań przygotowano roztwór roboczy koagulantu rozcieńczając produkt handlowy tak, aby zawierał 1,0 gAl/L roztworu.

Proces koagulacji przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych. Do zlewek szklanych o pojemności 2 L odmierzone 1,5 L badanej wody. Ze względu na dużą różnicę mętności w badanych wodach wprowadzono w przypadku oczyszczania wody z rzeki Warta i Stradomka (pobranej w październiku) 4,5 mL roztworu koagulantu, co odpowiadało dawce 3,0 mgAl/L, a w przypadku wody ze zbiornika Kozłowa Góra (pobranej w lipcu w czasie zakwitnięcia glonów) i rzeki Stradomka (pobranej w maju po intensywnych opadach) 6 mL roztworu koagulantu, co odpowiadało dawce 4,0 mgAl/L. Przy użyciu mieszadła mechanicznego przeprowadzono szybkie mieszanie przez 2 minuty (stosując 250 obrotów/min), a następnie przez 15 minut wolne mieszanie (25 obrotów/min). Po tym czasie próbki poddano sedymentacji trwającej 60 minut. Następnie zdekantowano 0,4 L wody i przeprowadzono analizę, która obejmowała oznaczenie: pH, mętności, barwy, utlenialności, ogólnego i rozpuszczonego węgla organicznego (OWO i RWO), absorbancji w nadfiolecie. Obliczono nierozpuszczony węgiel organiczny (NWO).

Wodę przed i po koagulacji przedstawiono na zdjęciach 1 i 2.



Zdj. 1. Woda powierzchniowa przed procesem koagulacji: 1- pobrana z rzeki Warta, 2- z rzeki Stradomka (maj 2018), 3- ze zbiornika Kozłowa Góra



Zdj. 2. Woda powierzchniowa po procesie koagulacji: 1- z rzeki Warta, 2- z rzeki Stradomka (maj 2018), 3- ze zbiornika Kozłowa Góra

Wskaźniki jakości wody powierzchniowej, przed i po procesie koagulacji, oznaczono metodami: pH – potencjometryczną, mętność – nefelometryczną (mętnościomierz TN-100 firmy Eutech Instruments), barwę – porównując z wzorcami w skali platynowo-kobaltowej, utlenialność – nadmanganianową, OWO oraz RWO (po przesączeniu wody przez sączeek membranowy 0,45 μm) – metodą spektrofotometrii w podczerwieni (analizator węgla Multi N/C firmy Analytik Jena), absorbancję w nadfiolecie UV przy długości fali 254 nm (kuweta 1 cm) przy wykorzystaniu spektrofotometru M501 firmy Camspec. Absorbancję UV_{254} wykorzystuje się powszechnie jako wskaźnik

zawartości grup aromatycznych, uważanych za składniki bardzo reaktywne podczas dezynfekcji wody (Machi 2016).

W celu oznaczenia potencjału tworzenia trihalometanów odmierzone do ciemnych butelek 50 cm³ wody surowej lub wody po koagulacji. Wprowadzono taką dawkę wody chlorowej przygotowanej z podchlorynu sodu, aby uzyskać po czasie 24 godz. w temp. ok. 22°C stężenie pozostałego chloru wolnego w zakresie od 3 do 5 mgCl₂/L. Do oznaczenia stężenia THM w próbkach wody po 24 godz. pobrano do probówek 10 mL wody, dodano 1 mL n-pentanu i intensywnie wytrząsano przez 2 minuty. Po rozdzieleniu się warstw pobrano mikrostrzykawką 2 µL ekstraktu, następnie dokonano rozdziału związków na kolumnie kapilarnej DB-5 (30m×0,25mm×0,25µm) i zanalizowano metodą chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów (chromatograf Agilent 6890N firmy Agilent Technologies).

Wyniki i dyskusja

Wartości wskaźników jakości wody: pH, mętności, barwy, OWO, RWO, utlenialności, absorbancji w nadfiolecie UV₂₅₄, przed i po procesie koagulacji prowadzonej z zastosowaniem PAX-XL19F w dawce 3 i 4 mgAl/L, przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Wody powierzchniowe pobrane w okresie maj – październik 2018 r. charakteryzowały się bardzo zróżnicowaną mętnością i barwą. Mętność wody rzeki Warta wynosiła 10,7 NTU, a rzeki Stradomka 4,5 NTU w październiku i 134 NTU w maju (intensywne opady). Również mętność wody zbiornika Kozłowa Góra ze względu na obecność glonów była bardzo wysoka – 94 NTU. Barwę w przypadku wód o bardzo wysokiej mętności (zdj. 1) nie określono, natomiast dla rzeki

Warta i Stradomka (październik) oceniono na poziomie 30 i 25 mgPt/L.

Tab. 1 - Wartości analizowanych wskaźników wody pobranej w czerwcu z rzeki Warta i lipcu ze zbiornika Kozłowa Góra, przed i po procesie koagulacji

Wskaźnik	Jedn.	Rzeka Warta		Zb. Kozłowa Góra	
		Surowa	Oczyszcz	Surowa	Oczyszcz
pH	-	6,95	6,90	8,51	7,65
Mętność	NTU	10,7	2,1	94,0	42,3
Barwa	mgPt/L	30	8	no zielona	55
Utlenialność	mgO ₂ /L	8,6	3,8	17,4	9,4
OWO	mgC/L	12,7	8,6	28,8	16,5
RWO	mgC/L	10,2	8,1	22,3	14,9
NWO	mgC/L	2,5	0,5	6,5	1,6
UV ₂₅₄	1/cm	0,186	0,053	0,282	0,137

no – nie oznaczono z powodu dużej mętności

Tab. 2 - Wartości analizowanych wskaźników wody pobranej w maju i październiku z rzeki Stradomka, przed i po procesie koagulacji

Wskaźnik	Jedn.	Rzeka Stradomka V		Rzeka Stradomka X	
		Surowa	Oczyszcz	Surowa	Oczyszcz
pH	-	6,83	6,85	6,85	6,78
Mętność	NTU	134	6,5	4,5	1,4
Barwa	mgPt/L	no	10	25	10
Utlenialność	mgO ₂ /L	13,4	4,7	5,4	3,2
OWO	mgC/L	19,1	8,9	7,6	5,5
RWO	mgC/L	14,5	7,9	6,3	5,1
NWO	mgC/L	4,6	1,0	1,3	0,4
UV ₂₅₄	1/cm	0,302	0,096	0,170	0,086

no – nie oznaczono z powodu dużej mętności

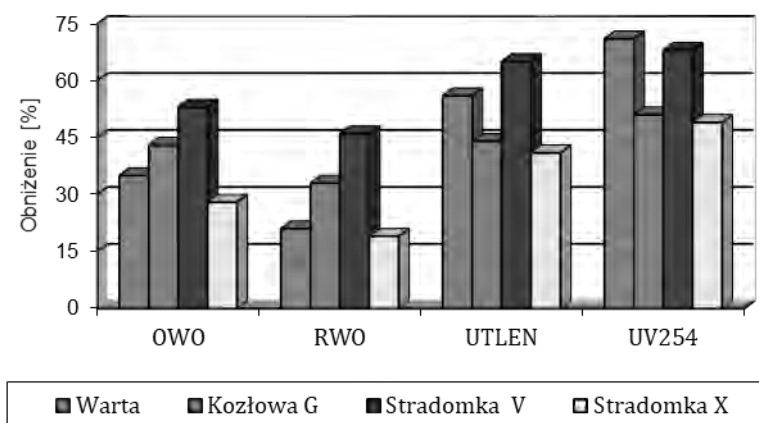
Odczyn wody był zasadowy - woda ze zbiornika Kozłowa Góra i lekko kwaśny w przypadku pozostałych wód. Zawartość OWO zmieniła się od 7,6 do 28,8 mgC/L, a utlenialność od 5,4 do 17,4 mgO₂/L. RWO stanowił 76-83% OWO. Absorbancja UV₂₅₄ wynosiła od 0,170 do 0,302 cm⁻¹. Najwyższe wartości analizowanych wskaźników takich jak: utlenialność, OWO i RWO uzyskano dla wody ze zbiornika Kozłowa Góra.

Podczas oczyszczania wody powierzchniowej w procesie koagulacji prowadzonej przy użyciu chlorku poliglinu PAX-XL19F uzyskano obniżenie mętności wody o 55–95%. Najwyższy efekt otrzymano w przypadku oczyszczania wody z rzeki Stradomka (z maja), najniższy dla wody ze zbiornika Kozłowa Góra. W wodzie tej pozostała również po koagulacji bardzo wysoka barwa (55 mgPt/L).

Procentowe obniżenie zawartości OWO i RWO oraz wartości utlenialności i absorbancji UV₂₅₄ podczas procesu koagulacji badanych wód powierzchniowych przedstawiono na rys. 1.

Zawartość związków organicznych, oznaczona jako OWO i RWO, w wodach po procesie koagulacji z zastosowaniem PAX-XL9F uległa obniżeniu odpowiednio o 28–53% i 19–46%. RWO stanowił 89-95% OWO. Utlenialność natomiast zmniejszyła się o 41-65%, a wartość absorbancji UV₂₅₄ o 49-71%. Największe obniżenie wartości wskaźników otrzymano w przypadku oczyszczania wody pobranej w maju z rzeki Stradomka. Uważa się (Matilainen 2010), że wyższe obniżenie wartości absorbancji w odniesieniu do obniżenia RWO oznacza, że substancje aromatyczne są usuwane skuteczniej podczas koagulacji niż inne frakcje naturalnej materii organicznej. Obliczony wskaźnik SUVA (UV₂₅₄/RWO) dla wód surowych był równy 1,3–2,7 m²/gC. Jak podano w pracy (Machi 2016) wartość ta w zakresie 2–4 m²/gC wskazuje, że w wodzie powierzchniowej występuje mieszanina substancji humusowych i niehumusowych,

hydrofilowych i hydrofobowych, wielko- i małocząsteczkowych, a skuteczność usuwania RWO w procesie koagulacji w przypadku zastosowania soli glinowych może wynosić od 25 do 50%. Natomiast wartość SUVA <2 m²/gC wskazuje na obecność w wodzie substancji niehumusowych, hydrofilowych, małocząsteczkowych. Tubiś i inni (2016) otrzymali przy zastosowaniu chlorku poliglinu około 50% obniżenie zawartości RWO oraz około 60% obniżenie wartości absorbancji UV₂₅₄.



Rys. 1 - Procent obniżenia zawartości OWO i RWO oraz wartości utlenialności i absorbancji UV₂₅₄ w procesie koagulacji.

W pobranych wodach powierzchniowych, jak i w wodach po procesie koagulacji nie stwierdzono obecności trihalometanów. Natomiast ich obecność wykazano w tych wodach po procesie chlorowania – tabele 3-6. W najwyższym stężeniu występował CHCl₃. Nie stwierdzono obecności CHBr₃.

Tab. 3 - Stężenia THM w chlorowanych wodach powierzchniowych i po procesie koagulacji.

Wskaźnik	Jedn.	Rzeka Warta		Zb. Kozłowa Góra 07	
		Surowa	Oczyszcz	Surowa	Oczyszcz
CHCl ₃	µg/L	403,0	152,0	1097,0	722,0
CHCl ₂ Br	µg/L	25,5	20,5	41,9	23,7
CHClBr ₂	µg/L	1,0	1,3	1,5	0,9
CHBr ₃	µg/L	nw	nw	nw	nw

nw – poniżej granicy oznaczalności

Tab. 4 - Stężenia THM w chlorowanych wodach powierzchniowych surowych i po procesie koagulacji przepuszczonych przez sączek 0, 45 µm.

Wskaźnik	Jedn.	Rzeka Warta		Zb. Kozłowa Góra 07	
		Surowa	Oczyszcz	Surowa	Oczyszcz
CHCl ₃	µg/L	361,0	136,2	707,0	376,0
CHCl ₂ Br	µg/L	30,7	20,9	33,2	22,8
CHClBr ₂	µg/L	0,8	1,4	1,1	0,8
CHBr ₃	µg/L	nw	nw	nw	nw

nw – poniżej granicy oznaczalności

Tab. 5 - Stężenia THM w chlorowanych wodach powierzchniowych surowych i po procesie koagulacji.

Wskaźnik	Jedn.	Rzeka Stradomka V		Rzeka Stradomka X	
		Surowa	Oczyszcz	Surowa	Oczyszcz
CHCl ₃	µg/L	493,0	191,1	194,3	97,2
CHCl ₂ Br	µg/L	26,2	20,4	23,4	21,5
CHClBr ₂	µg/L	0,7	0,9	2,2	2,6
CHBr ₃	µg/L	nw	nw	nw	nw

nw – poniżej granicy oznaczalności

Tab. - 6. Stężenia THM w chlorowanych wodach powierzchniowych surowych i po procesie koagulacji przepuszczonych przez sączek 0, 45 μm .

Wskaźnik	Jedn.	Rzeka Stradomka V		Rzeka Stradomka X	
		Surowa	Oczyszcz	Surowa	Oczyszcz
CHCl ₃	$\mu\text{g/L}$	279,0	171,1	168,2	91,1
CHCl ₂ Br	$\mu\text{g/L}$	19,8	18,5	20,7	18,3
CHClBr ₂	$\mu\text{g/L}$	0,6	0,7	1,4	1,7
CHBr ₃	$\mu\text{g/L}$	nw	nw	nw	nw

W przypadku wody pobranej ze zbiornika Kozłowa Góra i poddanej chlorowaniu przez 24 godziny stężenie CHCl₃ wynosiło 1097 $\mu\text{g/L}$, natomiast dla wód z rzek Warta i Stradomka odpowiednio – 403, 493 i 194 $\mu\text{g/L}$. Wartości te stanowiły odpowiednio 96; 94; 95; 88% sumy zawartości czterech analizowanych THM.

W wodzie ze zbiornika Kozłowa Góra oczyszczonej w procesie koagulacji i następnie poddanej chlorowaniu, stężenie CHCl₃ wynosiło 722 $\mu\text{g/L}$ i było o 34% niższe od wartości otrzymanych w chlorowanej wodzie surowej nie poddawanej koagulacji. Natomiast w przypadku pozostałych wód z rzeki Warta i Stradomka, oczyszczonych w procesie koagulacji i poddawanych chlorowaniu, stężenie CHCl₃ wynosiło odpowiednio 152; 191 i 97 $\mu\text{g/L}$ i było odpowiednio o 62; 61 i 50% niższe od wartości otrzymanych w chlorowanych surowych wodach powierzchniowych. Wartości były porównywalne z wcześniej uzyskanymi wynikami (51-62%) w badaniach oczyszczania wody z rzeki Stradomka i Warta (Dąbrowska 2016; 2018a) i świadczą o dużej efektywności usunięcia w procesie koagulacji organicznych składników wody będących prekursorami ubocznego produktu chlorowania trichlorometanu. Matilainen (2010) podaje, że w wodach oczyszczonych w procesie koagulacji można uzyskać obniżenie potencjału tworzenia THM od 25 do 66%.

Stężenie CHCl_2Br w wodach nieczyszczonych poddanych chlorowaniu było od 23,4 do 41,9 $\mu\text{g/L}$, a w wodach oczyszczonych w procesie koagulacji i chlorowanych wynosiło od 20,4 do 23,7 $\mu\text{g/L}$. Obecność CHClBr_2 była na poziomie 0,9-2,6 $\mu\text{g/L}$.

Ilość CHCl_3 tworzonego z nierozpuszczonego NWO i rozpuszczonego węgla organicznego RWO w wodach surowych i oczyszczonych w procesie koagulacji i poddanych chlorowaniu przez 24 godziny przedstawiono w tabeli 7.

Tab. - 7. Ilość CHCl_3 powstającego z RWO i NWO w chlorowanych wodach surowych i po procesie koagulacji.

CHCl_3 powstający z:	Ilość CHCl_3 powstającego w wodach surowych (%)			
	Rzeka Warta	Zb. Kozłowa Góra	Rzeka Stradomka V	Rzeka Stradomka X
RWO	90	64	57	87
NWO	10	36	43	13
CHCl_3 powstający z:	Ilość CHCl_3 powstającego w wodach oczyszczonych (%)			
	Rzeka Warta	Zb. Kozłowa Góra	Rzeka Stradomka V	Rzeka Stradomka X
RWO	89	52	90	94
NWO	11	48	10	6

Ilość CHCl_3 powstającego w chlorowanych wodach surowych z NWO w przypadku wód ze zbiornika Kozłowa Góra i rzeki Stradomka (z maja) wynosiła 36 i 43% całkowitej ilości (wody te charakteryzowały się bardzo wysoką mętnością), natomiast w wodach oczyszczonych 48 i 10%. Niższą wartość uzyskano dla wody z rzeki Stradomka, której mętność w procesie koagulacji usunięto w 95%. W przypadku pozostałych wód (z rzeki Warta i Stradomka pobranej w październiku) zarówno surowych, jak i oczyszczonych ilość CHCl_3 powstająca z NWO stanowiła 6-13% całkowitej ilości. Pozostała ilość

tworzona była z RWO. Zatem w celu ograniczenia powstawania THM istotne jest zwiększenie usuwania RWO np. poprzez wspomaganie koagulacji procesem ozonowania i/lub adsorpcji (Wang 2017).

Podsumowanie

Wody powierzchniowe charakteryzowały się zróżnicowaną mętnością, barwą i zawartością materii organicznej. Mętność wynosiła od 4,5 do 134 NTU, a zawartość związków organicznych oznaczonych jako utlenialność, OWO i RWO była odpowiednio w zakresie 5,4-17,4 mgO₂/L; 7,6-28,8 i 6,3-22,3 mgC/L.

W warunkach laboratoryjnych prowadzenia procesu koagulacji przy użyciu wstępnie zhydrolizowanego chlorku poliglinu PAX-XL19F obniżenie utlenialności, zawartości OWO i RWO w zależności od miejsca pobrania wód (zbiornik Kozłowa Góra, rzeka Warta, rzeka Stradomka) wynosiło odpowiednio 41-65%, 28-53% i 19-46%.

Stężenie trichlorometanu w wodach oczyszczonych było o 34-62% niższe niż w nieczyszczonych wodach powierzchniowych poddawanych chlorowaniu. Główną rolę w powstawaniu CHCl₃ odgrywała rozpuszczona materia organiczna (52-94%). Znaczący wpływ nierozpuszczonej materii organicznej (36-48%) stwierdzono przy bardzo wysokiej mętności wody.

Podziękowania

Praca została sfinansowana ze środków przeznaczonych na badania statutowe BS-402-301/2011.

Literatura

Dąbrowska L. Effect of variable content of organic matter in water on the efficiency of its removal in the coagulation process. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*. 2018a;21(2):171-181.

Dąbrowska L. Skuteczność usuwania materii organicznej z wody powierzchniowej z zastosowaniem chlorku poliglinu (Effectiveness of removing organic matter from surface water using polyaluminium chloride). *Proceedings of ECOpole*. 2017;11(2):489-496.

Dąbrowska L. The use polyaluminium chlorides with various basicity for removing organic matter from drinking water. *Desalination and Water Treatment*. 2018b;134:80-5.

Guidelines for Drinking-water Quality. 4th ed. Geneva, Switzerland: World Health Organization; 2011.

Lin Jr-L, Huang Ch, Dempsey B., Hu J-Y. Fate of hydrolyzed Al species in humic acid coagulation. *Water Research*. 2014;56:314-324.

Machi J, Mołczan M. Metody charakterystyki naturalnych organicznych składników wód ujmowanych z przeznaczeniem do spożycia przez ludzi (Methods for natural organic matter characterization in water taken and treated for human consumption). *Ochrona Środowiska*. 2016;38(4):25-32.

Matilainen A, Vepsäläinen M, Sillanpää M. Natural organic matter removal by coagulation during water treatment. A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2010;159:189-197.

Nawrocki J. (red.) *Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN; 2010.

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, poz. 2294.

Sillanpää M, Ncibi M.Ch, Matilainen A, Vepsäläinen M. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. *Chemosphere*. 2018;190:54-71.

Świdarska-Bróz M, Wolska M. Usuwanie frakcji ogólnego węgla organicznego z wody powierzchniowej w procesie koagulacji (Removal of total organic carbon fractions from surface water by coagulation). *Ochrona Środowiska*. 2011;33(1):9-12.

Tubić A, Agbaba J, Molnar Jazić J, Watson M, Dalmacija B. Pilot scale investigation of coagulation combined with ozonation and pH adjustment in treatment of NOM rich water. *Water Science Technology: Water Supply*. 2016;16(3):837-844.

Wang F, Gao B, Yue Q, Bu F, Shen X. Effects of ozonation, powdered activated carbon adsorption, and coagulation on the removal of disinfection by-product precursors in reservoir water. *Environmental Science and Pollution Research*. 2017;24:17945-17954.

Yang Z, Gao B, Wang Y, Wang Q, Yue Q. Aluminum fractions in surface water from reservoirs by coagulation treatment with polyaluminum chloride (PAC): Influence of initial pH and OH⁻/Al³⁺ ratio. *Chemical Engineering Journal*. 2011;170:107-113.

Zainudin F.M, Hasan H.A, Abdullah S.R.S. An overview of the technology used to remove trihalomethane (THM), trihalomethane precursors, and trihalomethane formation potential (THMFP) from water and wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018;57:1-14.

Zhang Z, Jing R, He S, Qian J, Zhang K, Ma G, Chang X, Zhang M, Li Y. Coagulation of low temperature and low turbidity water: Adjusting basicity of polyaluminum chloride (PAC) and using chitosan as coagulant aid. *Separation and Purification Technology*. 2018;206:131-9.

Wody śródlądowe- ekosystemy, zasoby, jakość

Piotr Koszelnik

Zakład Inżynierii i Chemii Środowiska, Wydział Budownictwa
Inżynierii Środowiska i Architektury, Politechnika Rzeszowska
im. I. Łukasiewicza Email: pkoszel@prz.edu.pl

Abstract

W pracy dokonano charakterystyki wód śródlądowych zdefiniowanych jako wody znajdujące się w granicach lądowych. Dokonano analizy zasobów tych wód z uwzględnieniem nierównomierności występowania oraz potrzeb retencjonowania. Opisano także główne problemy związane z pogarszaniem się jakości wód śródlądowych ze szczególnym uwzględnieniem nowo pojawiających się zanieczyszczeń.

Słowa kluczowe

Wody śródlądowe; wody słodkie; zasoby wód; jakość wód; nowo pojawiające się mikrozanieczyszczenia

Wstęp

Wody śródlądowe są to środowiska wodne znajdujące się w granicach lądowych. Definicją tą objęte są także wody przejściowe znajdujące się na obszarach przybrzeżnych, nawet w sąsiedztwie środowisk morskich. Systemy wód śródlądowych mogą być słodkie, solankowe lub mieszane. Nie należy utożsamiać wód śródlądowych jedynie z wodami słodkimi. Według powszechnej systematyki Morze Kaspijskie (woda słodka) i Morze Martwe (hipersolanka) należy tak klasyfikować, podczas gdy Morze Bałtyckie (również w dużej mierze słodkowodne) zostanie z tej klasyfikacji wyłączone (UN 1982).

W praktyce jednak, uwarunkowania wód śródlądowych koncentrują się na wodzie słodkiej, w dużej części dlatego, że środowiska słodkowodne dominują w wodach śródlądowych, ale także ze względu na znaczenie słodkiej wody na świecie. Powyższa definicja obejmuje wszystkie możliwe rodzaje znajdujących się w obrębie lądu części wód, w tym wody gruntowe i podziemne (UN 1982). Z ekologicznego i hydrologicznego punktu widzenia wszystkie wody gruntowe i podziemne stanowią integralną część ekosystemu wód śródlądowych, ponieważ słodka woda z opadów atmosferycznych spływając po powierzchni gruntu zasila rzeki, jeziora i mokradła. Wody śródlądowe, a zwłaszcza rzeki, są częścią wszystkich krajobrazów. W mniejszej skali śródlądowe ekosystemy wodne występują również we wszystkich biomach lądowych - w tym na łąkach, górach, lasach, wyspach, obszarach rolniczych, śródlądowych odcinkach stref przybrzeżnych oraz na pustyniach, gdzie oazy i rzeki sezonowe lub przejściowe podtrzymują życie. Wody śródlądowe obejmują zatem jeziora, rzeki, stawy, strumienie, wody gruntowe, źródła, tereny zalewowe, a także torfowiska, mokradła i bagna, które tradycyjnie są zgrupowane jako mokradła śródlądowe (CBD 2019).

Zasoby wód śródlądowych

Zasoby wód na ziemi są bardzo duże - ale większość z nich to słona woda w oceanach. Wody słone stanowią ponad 97% zasobów wodnych Ziemi. Pozostałe ok. 3% to woda słodka, która w dużej mierze uwięziona jest w lodowcach i śniegach polarnych. Nieco ponad 0,5% wód stanowią wody gruntowe i podziemne, zaś jedynie 0,1% wody w rzekach, choć szacuje się, że odpływ wód śródlądowych do mórz tą drogą to rocznie ok. 37 000 km³ (PFOZ 2019). Około 0,4% światowego zasobu wód zamknięte jest w jeziorach naturalnych, ale co ciekawe około 20-25% tego zasobu retencjonowane jest w jeziorze Bajkał,

które według szacunków może zapewnić stałe zaopatrzenie w wodę na wodę dla ponad miliarda ludzi (PWN 2019). W tabelach 1 i 2 zestawiono dystrybucję całkowitą wód oraz wód słodkich w poszczególnych geokomponentach występujących na Ziemi.

Tab. 1- Zasoby wodne świata (Małecka i Staszewski 2015).

Rodzaje wód	Objętość x 1000 km ³	% w stosunku do całości
Wody oceanu światowego	1338000,0	96,5
Lodowce i stała pokrywa śnieżna	26064,1	1,74
Wody podziemne	23400,0	1,7
w tym wody aktywne (do 100 m)	10530,0	0,76
Marzłość trwała	300,0	0,022
Jeziora	176,4	0,013
Wody glebowe	16,5	0,001
Para wodna w atmosferze	12,9	0,001
Bagna	11,47	0,0008
Rzeki	2,12	0,0002
Woda biologiczna	1,12	0,0001
Ogółem wody hydrosfery	1385984,0	100,0

Tab. 2- Zasoby wód słodkich (Małecka i Staszewski 2015).

Rodzaje wód	Objętość x 1000 km ³	% w stosunku do całości
Lodowce i stała pokrywa śnieżna	24064,1	68,7
Wody podziemne	10530,0	30,1
Wieczna zmarzlina	300,0	0,86
Jeziora słodkie	91,0	0,26
Wilgoć glebowa	16,5	0,05
Para wodna w atmosferze	12,9	0,037
Bagna	11,47	0,03
Rzeki	2,12	0,006
Woda biologiczna	1,12	0,003
Ogółem wody słodkie	35029,21	100,0

Wszystkie zasoby słodkich wód śródlądowych Ziemi mogłyby wystarczyć do zaspokojenia potrzeb całej populacji, lecz ich nierównomierne rozmieszczenie i nieracjonalne gospodarowanie nimi

przez człowieka powodują, iż w wielu krajach świata zaopatrzenie ludzi w ten surowiec stanowi ogromny problem. Deficyt wody najbardziej odczuwają kraje środkowej i północnej Afryki, Azji Środkowej oraz Ameryki Południowej. Szacuje się, że w niedługim czasie z niedostatkami wody do picia będzie się zmagać również wiele krajów europejskich, w tym Polska (WHO 2019).

Zasoby wód powierzchniowych Polski zmieniają się w granicach od 40 km³ w roku granicznie suchym do 90 km³ w roku granicznie mokrym, przy czym średnio jest to wartość wynosząca 63 km³. Z kolei zasób wód podziemnych szacowany jest na 15 km³ z czego dostępnych jest 2 km³. Orientacyjna dostępność wody dla jednego mieszkańca wynosi około 1600 m³ wody rocznie i jest do 4,5 razy mniejsza od przeciętnej światowej (Koszelnik i inni 2016). Dodatkowo, dostęp do tych zasobów jest niejednorodnie rozłożony zarówno sezonowo jak i przestrzennie. Większość obszarów Niziny Polskiej boryka się z problemami deficytu w bilansie wodnym przez 6-9 miesięcy w roku. Z kolei odpływ ze zlewni podgórskich w porach intensywnych opadów, bądź roztopów skutkuje silną falą powodziową. Wartość odpływu rzeczno-geologicznego z terenu Polski w przeliczeniu na jednego mieszkańca w latach dziewięćdziesiątych wahała się między 1,1 a 1,9 tys. km³, zaś retencjonowanych w warunkach sztucznych było zaledwie 6% tego ładunku. Opisana sytuacja determinuje konieczność budowy systemów retencjonowania wody zarówno jako zabezpieczenia przed suszą jak i wezbrzeniami (Gutry-Korycka i inni 2014).

Obserwowane w ostatnich latach zmiany klimatyczne oraz wymuszona rosnącymi kosztami racjonalizacja korzystania z istniejących zasobów wodnych determinują poszukiwanie nowych źródeł wód oraz sposobów zatrzymywania wód opadowych i sezonowych. Podstawową metodą retencji wód jest budowa zbiorników zaporowych. Wiąże się to także z dodatkowym, elementem

ekorozwoju, czyli pozyskiwaniem czystej energii elektrycznej na potrzeby rozwijającej się światowej gospodarki (Kennedy i inni 2003). Rozpoznanie i zrozumienie procesów limnologicznych i hydrologicznych obserwowanych w zbiornikach zaporowych traktowanych jako ekosystemy o charakterze rzeczno-jeziornym (Straskraba 1998), umożliwi odpowiednią politykę eksploatacji i ochrony tych obiektów (Zalewski i inni 2006).

Istnieją różne formy retencjonowania wody. Podstawowa systematyka wyróżnia retencję naturalną i sztuczną. Retencja naturalna tworzona jest przez naturalne elementy krajobrazowe takie jak np. lasy i mniejsze zadrzewienia czy zakrzaczenia, torfowiska i mokradła, jeziora i stawy, ale także śnieg i lodowce. Odgrywa ona olbrzymią rolę w gospodarce wodnej zlewni (Mioduszeński 2008). Retencja sztuczna to budowa wspomnianych sztucznych zbiorników wodnych mokrych i suchych (Koszelnik i inni 2016) oraz zabiegi agrotechniczne czy melioracyjne. Sztuczne zbiorniki wodne poprawiają bilans wodny zlewni poprzez wpływ na jakość biologiczną otoczenia. Dodatkowo: (i) mogą zatrzymywać wezbrania wód; (ii) stanowią element urozmaicający krajobraz; (iii) pełnią istotną funkcję gospodarczą, jako źródła wody komunalnej i irygacyjnej; (iv) stanowią trwałe elementy infrastruktury turystycznej. Należy jednakże pamiętać, że sztuczne ekosystemy wodne zmieniają radykalnie charakter zlewni. Zmiana ta może być zarówno korzystna jak i niekorzystna dla środowiska i człowieka. Tak więc ważne jest wyważenie potrzeb i skutków budowy zbiornika wodnego zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju.

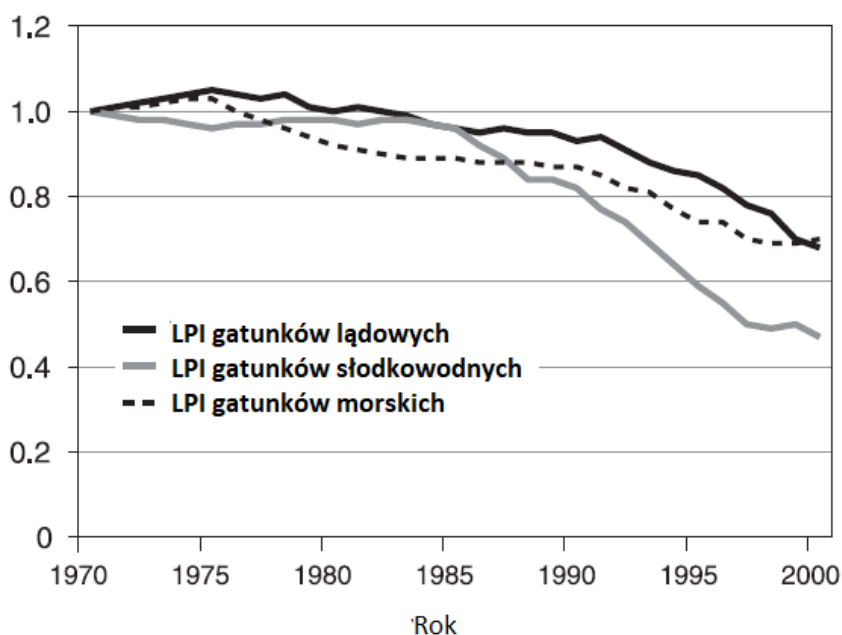
Zmiany jakości wód śródlądowych

Ilościowa i jakościowa degradacja systemów wód śródlądowych były inicjowane przez wiele czynników działających indywidualnie

i synergistycznie lub też kumulatywnie (Finlayson i inni 2006). Bezpośrednio odpowiedzialne są zmiany wynikające z funkcjonowania rolnictwa (nawadnianie, ale i osuszanie) rozprzestrzenianie się infrastruktury, zarówno miejskiej, przemysłowej, turystycznej jak i rekreacyjnej. Zmiany te wpływają głównie na zasolenie i eutrofizację. Dostrzegalna w ostatnich dziesięcioleciach globalna zmiana klimatu, doprowadzi prawdopodobnie do jeszcze dalszej degradacji i zaostrzenia istniejących presji. Obserwowane są i dalej będą dwa zjawiska: (i) zmiany różnorodności gatunkowej w obrębie siedlisk wodnych; (ii) pojawianie się nowych zanieczyszczeń posiadających działanie terapeutyczne przy mikro lub nano stężeniach na dm^3 .

Zmiany różnorodności gatunkowej w obrębie siedlisk wodnych dobrze opisuje stworzony przez Program Środowiskowy Organizacji Narodów Zjednoczonych Living Planet Indeks (LPI). LPI obrazuje zmiany w zakresie 3000 populacji 1145 gatunków kręgowców na całym świecie i w różnych typach siedlisk wodnych (Loh i Wackernagel 2004). Dla siedlisk słodkowodnych obserwowano 93 populacje gatunków ryb, 67 płazów, 16 gadów, 136 ptaków i 11 ssaków. LPI pokazuje, że populacje słodkowodne zmniejszały się systematycznie w szybszym tempie niż inne grupy gatunków, ze średnim spadkiem o 50% w latach 1970–2000. W tym samym okresie zarówno fauna lądowa, jak i morska zmniejszyła się zaledwie o 30% (Rys. 1). Jest to niezwykle negatywny trend świadczący o tym, że wody śródlądowe stają się siedliskiem trudnym do bytowania. Ramowa Dyrektywa Wodna zawiera regulacje oparte na wieloletnich obserwacjach wpływu chemicznych zanieczyszczeń środowiska na populacje i różnorodność gatunkową. Na tej podstawie opracowano zasady monitoringu środowiska wodnego, gdzie elementy (wskaźniki) biologiczne decydują o klasyfikacji stanu ekologicznego wód powierzchniowych, podczas gdy wskaźniki fizykochemiczne – często

traktowane jako decydujące – są jedynie elementami wspierającymi (GIOŚ 2015).



Rys. 1- Zmiany Indeksu Living Planet dla różnych rodzajów wód (Finlayson i inni 2006).

Powszechnie wiadomo, że stężenia związków biogennych znacznie wzrosły w wodach śródlądowych na całym świecie, co spowodowało postępującą ich eutrofizację, szkodliwe zakwity glonów i wysoki poziom azotanów w wodzie do picia (Ward i inni 2018). W krajach uprzemysłowionych zanieczyszczenie ściekami komunalnymi zostało w znacznym stopniu wyeliminowane, niestety pojawiają się coraz to nowe zanieczyszczenia, których negatywnych wpływ na kondycję środowisk wodnych jest jeszcze nierozpoznany. Kraje rozwijające się obok także rosnących mikrozanieczyszczeń ciągle borykają się z dużymi ładunkami związków biogennych zanieczyszczających wody powierzchniowe. Uważa się, że w Europie sektor rolny generuje około 50% całkowitego ładunku azotu i fosforu zasilającego rzeki. Źródła

komunalne stanowią około 25%, zaś przemysł i depozycja atmosferyczna kolejne 25% (Finlayson i inni 2006, Ward i inni 2018). Meybeck (2003) przedstawia przegląd problemów związanych z zanieczyszczeniem wody w wodach śródlądowych (Tabela 3). Wyraźnie widać, że globalny problem zaczynają stanowić mikrozanieczyszczenia organiczne. Identyfikacja źródeł pochodzenia i metody ich eliminacji *in situ* stanowią dziś jeden z głównych elementów ochrony wód (Geissen i inni 2015).

Tab. 3- Przyczyny pogarszania się jakości wód śródlądowych (Meybeck 2003, Finlayson i inni 2006).

Czynnik zanieczyszczający	Rzeki	Jeziora	Zbiorniki sztuczne	Wody podziemne
Patogeny	xxx	x	x	xx
Zawiesiny	xx	nd	x	nd
Rozkładalna materia organiczna	xxx	x	xx	x
Eutrofizacja	x	xx	xxx	nd
Azotany	x	0	0	xxx
Zasolenie	x	0	x	xxx
Metale ciężkie	xx	xx	xx	xx
Mikrozanieczyszczenia organiczne	xxx	xx	xx	xxx
Zakwaszenie	x	x	xx	0
xxx – poważne, globalne zagrożenie xx – istotne zagrożenie x – okazjonalne, regionalne zagrożenie		0 – niewielkie zagrożenie nd – nie dotyczy		

Nowo pojawiające się zanieczyszczenia

W literaturze naukowej coraz częściej pojawiają się raporty o obecności innych, nietypowych zanieczyszczeń w ekosystemach wodnych. Związki te określane są terminem „emerging pollutants”

(skrót EC's), rzadziej „emerging contaminants”, „emerging substances”, „contaminants of emerging concern”. W języku polskim najpowszechniej określane są jako „nowo pojawiające się zanieczyszczenia/mikrozanieczyszczenia” (Ziembowicz 2018).

„Nowo pojawiające się mikrozanieczyszczenia” to zanieczyszczenia śladowe, niedawno wprowadzone lub wykryte w środowisku w dużej mierze dzięki rozwojowi nowych technik analitycznych, które umożliwiły znaczne obniżenie granicy wykrywalności mikrozanieczyszczeń w próbkach środowiskowych.

Mikrozanieczyszczenia w środowisku pojawiają się i często mają działanie terapeutyczne na poziomie stężeń śladowych, w zakresie od μg do poniżej ng . Pomimo, iż większość tych substancji występuje w bardzo niskich stężeniach, są one dużym zagrożeniem dla środowiska, ponieważ cechuje je odporność na biodegradację oraz negatywny wpływ na organizmy żywe. Są to substancje zarówno pochodzenia naturalnego jak i antropogenicznego, ale głównym zagrożeniem dla zdrowia i życia ludzi oraz dla fauny i flory są mikrozanieczyszczenia pochodzenia antropogenicznego, wchodzące w skład wyrobów produkowanych przemysłowo na dużą skalę (Król i Dudziak 2018). W tabeli 4 przedstawiono główne grupy nowo pojawiających się mikrozanieczyszczeń antropogenicznych wykrywanych w środowisku oraz ich przykładowy wpływ na organizmy żywe.

Obecność grup mikrozanieczyszczeń organicznych w wodach powierzchniowych świadczy o tym, że konwencjonalne metody oczyszczania ścieków są niewystarczające i aktualnie pozostają badania nad opracowaniem skutecznej metody eliminowania tych związków, które często w małych ilościach są bardzo niebezpieczne i toksyczne dla środowiska (Kudlek i Dudziak, 2018; Ziembowicz i inni, 2018).

Mikrozanieczyszczenia antropogeniczne najczęściej nie ulegają

rozkładowi biologicznemu i są zaliczane do związków trudno- lub nierozkładalnych. Charakteryzują się one stosunkowo długimi czasami rozpadu, który jest uzależniony od rodzaju zanieczyszczenia i warunków naturalnych (Włodarczyk-Makuła, 2013).

Tab. 4- Przykłady nowo pojawiających się mikrozanieczyszczeń w środowisku oraz ich wpływ na organizmy żywe (za: Ziembowicz 2018).

Grupa mikrozanieczyszczeń	Przykłady związków	Wpływ na organizmy żywe
Antybiotyki	Tetracyklina, Erytromycyna	Oporność na antybiotyki
Dezynfektanty i uboczne produkty dezynfekcji	Alkohole, aldehydy, utleniacze i trihalometany	Genotoksyczność, cytotoksyczność, rakotwórczość
Środki higieny osobistej	Parabeny	Oporność bakteryjna, zaburzenia endokrynologiczne
Środki zmniejszające palność	Polibromowane etery difenylowe	Zaburzenia endokrynologiczne, wskazujące na zwiększone ryzyko zachorowania na raka
Pestycydy i insektycydy	Permetryna, Fenitroton	Zakłócenia endokrynologiczne
Plastyfikatory	Ftalan dioktylu, ftalan dibutyli, ftalan di-2-etyloheksyłu	Zaburzenia endokrynologiczne, wskazujące na zwiększone ryzyko zachorowania na raka

Grupa mikrozanieczyszczeń	Przykłady związków	Wpływ na organizmy żywe
Perfluorowane związki organiczne	Kwas perfluorooktanowy, kwas perfluorooktanosulfonowy	Działanie hepatotoksyczne i teratogenne, negatywny wpływ na układ rozrodczy i hormonalny
Benzotriazole	1H-benzotriazol, 5-metylobenzotriazol	Właściwości toksyczne, mutagenne i rakotwórcze

Ze względu na fakt, że występujące w środowisku mikrozanieczyszczenia antropogeniczne są bardzo zróżnicowane pod względem struktury chemicznej, a co się z tym wiąże – charakteryzują się innymi właściwościami fizykochemicznymi i w inny sposób działają na organizmy żywe obecne w środowisku, nie można wyróżnić jednego szlaku transformacji tych zanieczyszczeń w środowisku wodnym. W warunkach środowiskowych podlegają wielokierunkowym przemianom pod wpływem czynników fizycznych, chemicznych czy biologicznych. Główną rolę w mineralizacji zanieczyszczeń organicznych w środowisku odgrywają mikroorganizmy, jednak produkty biologicznych transformacji mogą charakteryzować się większą toksycznością niż produkt wyjściowy. Transformacja zanieczyszczeń w środowisku może zachodzić także na skutek działania czynników abiotycznych, takich jak: promieniowanie UV, wolne rodniki czy temperatura (Włodarczyk-Makuła, 2013; Miksch i inni 2016).

Podsumowanie

Analiza dostępnych danych wskazuje, że zarówno jakościowa jak i ilościowa degradacja wód śródlądowych postępuje niezależnie od wdrażania programów naprawczych np. Ramowej Dyrektywy Wodnej, których spowalaniający wpływ jest widoczny głównie w krajach rozwiniętych. Ochrona i wykorzystanie zasobów dobrej jakości wód śródlądowych jest stałym wyzwaniem dla społeczeństw, podobnie jak zmniejszanie negatywnych konsekwencji degradacji wód śródlądowych. Brak działań skutkujących zmniejszeniem i odwróceniem procesów degradacji jakościowej i ilościowej systemów wód śródlądowych będzie mieć dla człowieka konsekwencje dalekosiężne, ponieważ problem ten jest zarówno środowiskowy, jak i społeczny – mogący determinować skutki polityczne, takie jak migracje i wojny.

Literatura

UN 1982 [strona w internecie]. United Nations Convention on the Law of the Sea; 1982 [cytowana 10 maja 2019] Dostępna z https://www.un.org/Depts/los/convention_agreements/texts/unclos/closindx.htm

CBD 2019 [strona w internecie]. Convention on Biological Diversity; 2019 [cytowana 12 maja 2019]. Dostępna z <https://www.cbd.int/waters/about.shtml>

PFOZ 2019 [strona w internecie]. Polska Fundacja Ochrony Zasobów Wodnych; 2019 [cytowana 12 maja 2019]. Dostępna z <http://www.pfozw.org.pl/>

PWN 2019 [strona w internecie]. Encyklopedia PWN; 2019 [cytowana 12 maja 2019]. Dostępna z <https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/Bajkal;3873443.html>
Małecka I, Staszewski Z. Woda czynnikiem życia każdego organizmu. Zeszyty Naukowe. Inżynieria Łądowa i Wodna w Kształtowaniu Środowiska. 2015;(13):101-107.

WHO 2019 [strona w internecie]. World Health Organization; 2019 [cytowana 09 maja 2019]. Dostępna z <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>

Koszelnik P, Krupa J, Rymar S, Szpara K. Woda, Żywność, Turystyka – regionalne uwarunkowania zrównoważonego rozwoju obszarów południowo-wschodniej Polski, (pod red. J. Krupa). Dynów: Związek Gmin Turystycznych Pogórza Dynowskiego; 2016.

Gutry-Korycka M, Sadurski A, Pociask-Karteczka J., Skrzypczyk L. Zasoby wodne a ich wykorzystanie. Nauka. 2014; 1: 77-98.

Kennedy, R. H., Tundisi J. G., Straškrábová V., Lind O. T, Hejzlar J. Reservoirs and the limnologist's growing role in sustainable water resource management. *Hydrobiologia*. 2003; 504: xi-xii.

Straskraba M. Limnological differences between deep valley reservoirs and deep lakes. *International Review of Hydrobiology*. 1998; 83(special issue): 1-12.

Zalewski M. Flood pulses and river ecosystem robustness. W: Tchiguirinskaia I, Thein KNN, Hubert P, redaktorzy. *Frontiers in Flood Research*. Paris: IAHS Publication 2006, pp. 143-154.

Mioduszewski W. Mała retencja w lasach elementem kształtowania i ochrony zasobów wodnych. *Studia i Materiały Centrum Edukacji Przyrodniczo-Leśnej*. 2008, R. 10. Zeszyt 2 (18): 33-48.

Finlayson M, Brouwer J, Aladin NW, Davidson NC. *Inland Water System*. W: Hassan R, Scholes R, Ash N, redaktorzy. *Ecosystems and Human Well-Being: Current State and Trends*. Washington: Island Press; 2006.

Loh J, Wackernagel M. *The Living Planet Report 2004*. Gland: World Wide Fund for Nature; 2004.

GIOS 2015 [strona w internecie]. Program Państwowego Monitoringu Środowiska na lata 2016-2020; 2015 [cytowana 09 maja 2019]. Dostępna z http://www.gios.gov.pl/images/dokumenty/pms/pms_PPMS_2016-2020.pdf

Ward MH, Jones RR, Brender JD, de Kok TM, Weyer PJ, Nolan BT, Villanueva CM, van Breda SG. Drinking Water Nitrate and Human Health: An Updated Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018;(15/7):1557.

Geissen V, Mol H, Klumpp E, Umlauf G, Nadal M, van der Ploeg M, van der Zee S, Ritsema CJ. Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*. 2015; 3(1): 57-65.

Meybeck M. Global analysis of river systems: from Earth system controls to Anthropocene syndromes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences*, 2003(358/1440):1935-1955.

Ziembowicz S. Wykorzystanie alternatywnych katalizatorów w procesach chemicznego usuwania ftalanu di-n-butyłu z roztworów wodnych. Rozprawa doktorska. Rzeszów: Politechnika Rzeszowska; 2018.

Król M, Dudziak M. Występowanie i oznaczanie wybranych grup mikrozanieczyszczeń regulowanych dyrektywą 2000/60/WE w środowisku wodnym. *Ecological Engineering*, 2018; 19(2): 38-47.

Kudlek E, Dudziak M. Degradation pathways of pentachlorophenol and benzo(a)pyrene during heterogeneous photocatalysis. *Water Science and Technology*. 2018; 77(10): 2407-2414

Włodarczyk-Makuła M. Wybrane mikrozanieczyszczenia organiczne w wodach i glebach. Częstochowa: Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 2013.

Ziembowicz S, Kida M, Koszelnik P. Selected EPs in the water of certain Polish lakes and rivers. *E3S Web of Conferences*. 2018; 49: 00136.

Miksch K, Felis E, Kalka J, Sochacki A, Drzymała J. Micropollutants in the environment: occurrence, interactions and elimination. *Rocznik Ochrona Środowiska*. 2016; 3: 1-84.

Problemy gospodarki odpadami cmentarnymi na przykładzie aglomeracji wrocławskiej

Tadeusz A. Marcinkowski, Anna Janda

Zakład Technologii Odpadów i Remediacji Gruntów,
Politechnika Wrocławska, tadeusz.marcinkowski@pwr.edu.pl,
anna.janda@pwr.edu.pl

Abstract

Cmentarze, jako obiekty użytku publicznego, są miejscami powstawania odpadów. Zgodnie z polskim ustawodawstwem odpady cmentarne powinny być zbierane w sposób selektywny. Wpływ na stopień selektywnej zbiórki odpadów ma przede wszystkim ilość pojemników do selektywnej zbiórki oraz ich odpowiednia lokalizacja. Zgodnie z dostępnymi danymi szacuje się, że roczna ilość odpadów cmentarnych we Wrocławiu nie przekracza 1% całkowitego strumienia wytwarzanych odpadów komunalnych. Największa ilość odpadów powstaje w miesiącach jesiennych. Dla cmentarza komunalnego Osobowice łączna kubatura kontenerów do selektywnej zbiórki odpadów od roku 2013 zwiększyła się dwukrotnie i stanowi obecnie 49% całkowitej objętości kontenerów. Inaczej kształtuje się sytuacja dla parafialnego cmentarza św. Wawrzyńca, gdzie objętość kontenerów do selektywnej zbiórki stanowi jedynie 6% całkowitej kubatury pojemników. Badania zawartości wybranych kontenerów na odpady dla obu cmentarzy wykazały selektywną zbiórkę szkła, tworzyw sztucznych oraz odpadów biodegradowalnych w zakresie od 81% do 94%. Zwiększenie kubatury kontenerów na odpady ulegające biodegradacji na cmentarzu św. Wawrzyńca pozwoliłoby na obniżenie wysokiego udziału frakcji zielonej (od 22% do 38%) w kontenerach na odpady nieulegające biodegradacji.

Słowa kluczowe

odpady komunalne; odpady cmentarne; selektywna zbiórka;

Wstęp

Cmentarze stanowią miejsca kultu i pamięci o zmarłych. Ze względu na silnie religijny i refleksyjny charakter tych obiektów pożądane jest, aby były to miejsca zadbane i „miłe dla oka”. Cmentarze stanowią jeden z elementów zagospodarowania przestrzennego obszaru na którym, tak jak na wszystkich innych obiektach użytkowych, generowane są odpady. Źródła odpadów nie stanowią jedynie działania związane z pielęgnacją zieleni i utrzymaniem czystości. Większą część odpadów stanowią przedmioty przynoszone przez osoby odwiedzające mogiły bliskich. Po wykorzystaniu, elementy dekoracyjne przekształcają się w strumień odpadów, którego użytkownicy cmentarza chcą się pozbyć szybko i „na miejscu”.

Ze względu na fakt powstawania odpadów cmentarnych, konieczne jest wprowadzenie systemu zbiórki tych odpadów. Problem stanowić może fakt zmienności ilości powstających odpadów w funkcji czasu. W okresie poświątecznym ilość wytwarzanych na cmentarzach odpadów znacząco wzrasta (Jaworska-Szott, Marcinkowski 2014). Dodatkowo, zebrane odpady trudno jest poddać przetworzeniu. Dane literaturowe podają, że nawet strumień selektywnie zbieranych odpadów biodegradowalnych, ze względu na zanieczyszczenia, nie może zostać poddany kompostowaniu (Stejskal 2011). Brak jest również szczegółowych danych dotyczących efektywności selektywnej zbiórki odpadów cmentarnych.

Celem opracowania jest ukazanie systemu zbiórki odpadów na wybranych cmentarzach we Wrocławiu. Na podstawie analizy wyników badań przeprowadzonych w ramach realizacji prac

dyplomowych magisterskich na Wydziale Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej w latach 2015-2018 (Ziemiński 2018, Prędkiewicz 2018, Chmielewska 2015) oszacowano dla cmentarzy: ilość powstających odpadów, zmienność wielkości strumienia odpadów w czasie oraz stopień selektywnej zbiórki wybranych frakcji odpadów.

Regulacje prawne dotyczące gospodarki odpadami cmentarnymi w Polsce

Gospodarowanie odpadami pochodzącymi z cmentarzy podlega kilku aktom prawnym, określającym: podział odpadów cmentarnych, organy odpowiedzialne za zarządzanie obiektami cmentarnymi w tym za organizację zbiórki odpadów oraz sposób zbiórki tych odpadów.

Według obowiązującej Ustawy z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach oraz jej wykonawczego Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów, odpady z cmentarzy zaliczane są do grupy odpadów komunalnych, podgrupy odpadów z ogrodów i parków (w tym z cmentarzy)- **20 02**. Wyszczególnione rodzaje odpadów to: **20 02 01**- odpady ulegające biodegradacji, **20 02 02**- gleba i ziemia, w tym kamienie, **20 02 03**- inne odpady nieulegające biodegradacji. Na cmentarzach wyróżnić można również odpady opakowaniowe (grupa 15), w tym: **15 01 01**- opakowania z papieru i tektury, **15 01 02**- opakowania z tworzyw sztucznych, **15 01 07**- szklane odpady opakowaniowe.

Ze względu na przynależność odpadów cmentarnych do grupy odpadów komunalnych, gospodarowanie nimi określa *Ustawa z dnia 1 lipca 2011 r. o zmianie ustawy o utrzymaniu czystości i porządku w gminach oraz niektórych innych ustaw*. Ustawa ta nakłada obowiązek prowadzenia selektywnej zbiórki odpadów komunalnych, obejmującej

frakcje papieru, metali, tworzyw sztucznych, szkła, opakowań wielomateriałowych oraz odpadów ulegających biodegradacji. W odniesieniu do odpadów powstających na cmentarzach, system selektywnej zbiórki powinien obejmować frakcję szkła, tworzyw sztucznych oraz odpadów ulegających biodegradacji. Głównym celem selektywnej zbiórki odpadów cmentarnych jest umożliwienie stabilizacji biologicznej odpadów ulegających biodegradacji oraz recyklingu materiałowego i odzysku energii z pozostałych frakcji odpadów.

Zgodnie z Ustawą z dnia 31 stycznia 1959 r. o cmentarzach i chowaniu zmarłych, cmentarze można podzielić na komunalne oraz wyznaniowe. Utrzymanie cmentarzy komunalnych i zarządzanie nimi należy do władz samorządowych, czyli do wójta/burmistrza gminy lub prezydenta miasta. W praktyce, w przypadku cmentarzy komunalnych, gospodarką odpadami cmentarnymi zajmują się przedsiębiorstwa wyłonione przez zarządy gmin. Dla dużych aglomeracji miejskich, jedno przedsiębiorstwo gospodaruje zazwyczaj odpadami z kilku bądź wszystkich nekropolii komunalnych, co usprawnia proces zbiórki i odbioru odpadów (Jaworska-Szott, Marcinkowski 2014). Utrzymanie i zarządzanie cmentarzami wyznaniowymi należy do związków wyznaniowych (np. parafii) i to na nich spoczywa obowiązek stworzenia systemu zbiórki odpadów oraz znalezienia przedsiębiorstwa odbierającego zgromadzone odpady.

Źródła powstawania odpadów cmentarnych

Można wyróżnić dwa podstawowe źródła powstawania odpadów cmentarnych. Pierwszym z nich, generującym około 10% masy powstających odpadów, jest działalność pielęgnacyjna oraz remontowa na terenie cmentarza. W jej wyniku powstają odpady

biodegradowalne (liście, trawa, gałęzie) oraz piasek, kamienie, ziemia i gruz (Jaworska-Szott, Marcinkowski 2014). Dużą część tego strumienia odpadów stanowią odpady ulegające biodegradacji, które po odpowiedniej segregacji można poddać biologicznym procesom przetwarzania.

Drugim, dominującym źródłem odpadów cmentarnych, są przedmioty przynieszone przez odwiedzających cmentarze w celu dekoracji oraz porządkowania nagrobków. Do tej grupy zaliczyć można: wiązanki z żywych lub sztucznych, kwiatów, znicze i wkłady, doniczki, różnego rodzaju opakowania (plastikowe, tekturowe), a także odpady tekstylne. Do tego strumienia odpadów zaliczyć można kilku frakcji: szkło, tworzywa sztuczne, odpady ulegające biodegradacji, makulatura, odpady wielomateriałowe i tekstylia.

Największy problem dotyczący selektywnej zbiórki odpadów cmentarnych stanowi fakt, że elementy dekoracyjne nagrobków są wykonane zazwyczaj z kilku rodzajów materiałów. Przykład stanowić może wiązanka z żywych kwiatów na stałe przytwierdzona do plastikowego stelaża lub szklany znicz z metalową przykrywką oraz plastikowym wkładem z parafiną. W tej sytuacji rozdzielenie poszczególnych frakcji odpadów jest trudne i wymaga od użytkownika cmentarza dodatkowego nakładu pracy.

Tak jak już wcześniej wspomniano, ilość powstających odpadów cmentarnych jest zmienna w czasie. Znaczący wzrost ilości odpadów cmentarnych można zaobserwować w okresie przed- i poświątecznym, kiedy to groby są odwiedzane, porządkowane i dekorowane. W kalendarzu katolickim wyróżnić można 3 podstawowe święta zwiększające ilość osób odwiedzających cmentarze, a tym samym zwiększających również strumień odpadów cmentarnych: Wielkanoc (święto ruchome, przełom marca i kwietnia), Święto Wszystkich Świętych oraz Dzień Zaduszny (1 i 2 listopada) oraz

Święta Bożego Narodzenia (24-26 grudnia). Zwiększenie ilości odpadów cmentarnych może mieć również charakter sezonowy, związany głównie z pracami porządkowymi na cmentarzach. Ze względu na niski udział procentowy odpadów z pielęgnacji cmentarza w ogólnym strumieniu odpadów cmentarnych (10%) sezonowy wzrost ilości odpadów jest mało znaczący w porównaniu ze wzrostem w okresach przed- i poświątecznych (Ziemiński 2018). Dodatkowo magazynowane odpady biodegradowalne ulegają biologicznej stabilizacji, co powoduje spadek ich masy (Stejskal 2014).

Wrocław- charakterystyka miasta

Wrocław jest aglomeracją zlokalizowaną w południowo-zachodniej części Polski i stanowi stolicę województwa dolnośląskiego. Jego powierzchnia zajmuje obszar 293 km². Na terenie miasta znajduje się 6 cmentarzy komunalnych oraz 15 cmentarzy wyznaniowych. Cmentarze komunalne charakteryzują się znacznie większą powierzchnią niż cmentarze wyznaniowe i zajmują łącznie obszar około 1,27 km². Największe cmentarze komunalne to cmentarz Osobowice (0,53 km²), cmentarz Psie Pole (0,40 km²) oraz cmentarz Grabiszyn (0,28 km²). Brak jest szczegółowych danych dotyczących całkowitej powierzchni cmentarzy wyznaniowych. Szacuje się, że ich łączna powierzchnia stanowi mniej niż 0,25 km². Do największych, rzymskokatolickich cmentarzy wyznaniowych na terenie Wrocławia zaliczany jest cmentarz św. Wawrzyńca (0,04 km²) oraz cmentarz św. Maurycego (0,03 km²) (Jaworska-Szott, Marcinkowski 2014).

Zgodnie z polskim ustawodawstwem nadzór nad cmentarzami komunalnymi pełni prezydent miasta Wrocławia, a w praktyce- Zarząd Cmentarzy Komunalnych. Wszystkie te obiekty obsługiwane są przez spółkę WPO ALBA S.A. Wrocław.

Organizacja selektywnej zbiórki odpadów na wybranych cmentarzach

W okresie od maja 2013 r. do kwietnia 2014 r. na 6 cmentarzach komunalnych Wrocławia wytworzono łącznie około 23 453 000 kg odpadów, co stanowiło nieco ponad 1% strumienia masy odpadów komunalnych (Jaworska-Szott, Marcinkowski 2014). Wyniki te potwierdzają dane uzyskane dla 11 Brneńskich cmentarzy (Stejskal 2011), gdzie ilość wygenerowanych odpadów stanowiła nie więcej niż 1,1% odpadów komunalnych wytworzonych w ciągu roku na terenie miasta. Niestety brak jest danych dotyczących ilości odpadów cmentarnych wygenerowanych w latach 2014-2018. Dla badań z sezonu 2013/2014 największa ilość odpadów wygenerowana została w październiku, listopadzie i grudniu i stanowiła kolejno 32,9%, 19,5% oraz 13,7% całkowitego strumienia odpadów cmentarnych. Wyższy strumień odpadów odnotowano również w marcu (7,8%) i kwietniu (8,9%). Najmniejsza ilość odpadów powstała w miesiącach zimowych: styczniu i lutym (2,0% i 2,9%) oraz w miesiącach letnich: maj-wrzesień (łącznie 12,3%, średnio 2,5%/miesiąc).

Od sezonu 2012/2013 na cmentarzach komunalnych we Wrocławiu została wprowadzona selektywna zbiórka wybranych frakcji odpadów. W okresie wdrożeniowym łączna kubatura kontenerów do selektywnej zbiórki odpadów biodegradowalnych rozlokowanych na 6 cmentarzach komunalnych Wrocławia wynosiła 158,4m³. Objętość kontenerów do zbiórki szkła i tworzyw sztucznych wynosiła odpowiednio 73,4m³ oraz 19,5m³ (Jaworska-Szott, Marcinkowski 2014). Objętość kontenerów na odpady zmieszane wynosiła 393,8 m³, co stanowiło 61% ogólnej kubatury kontenerów. Wraz ze wzrostem świadomości użytkowników cmentarzy, dotyczącej segregacji

odpadów, ilość kontenerów do selektywnej zbiórki sukcesywnie się zwiększa.

Cmentarz Osobowice jest największym cmentarzem komunalnym Wrocławia, którego powierzchnia wynosi 0,53 km². W tabeli 1 przedstawiono ilość oraz kubaturę kontenerów na odpady cmentarne we wdrożeniowym latach 2013 oraz 2018.

Tab 1. Ilość oraz łączna kubatura kontenerów na odpady na cmentarzu Osobowice w latach 2013 i 2018 (Ziemiński 2018, Jaworska-Szott, Marcinkowski 2014).

Rodzaj kontenera	2013		2015	
	Ilość, szt.	Łączna objętość, m ³	Ilość, szt.	Łączna objętość, m ³
Odpady nieulegające biodegradacji	218	239,80	189	207,90
Odpady biodegradowalne	61	67,10	151	166,10
Odpady zielone	-	0,00	12	2,88
Tworzywa sztuczne	50	6,00	71	17,04
Szkło	50	6,00	59	14,16
RAZEM	379	318,90	482	408,08
w tym:				
na odpady zmieszane	218	239,80	189	207,90
na odpady selektywnie zbierane	161	79,10	293	200,18

Jak wynika z tabeli 1 ilość oraz objętość kontenerów na selektywnie zbierane odpady w 2018 roku była znacznie wyższa niż w 2013 roku. Przedstawione wyniki jednoznacznie świadczą o zwiększeniu stopnia selektywnej zbiórki odpadów cmentarnych jak również zwiększeniu ilości powstających odpadów cmentarnych na przestrzeni analizowanych lat. Rok 2013 był okresem wdrożeniowym systemu selektywnej zbiórki odpadów cmentarnych. Udział kubaturowy kontenerów do selektywnej zbiórki stanowił wtedy jedynie 25%, co przełożyło się na niski stopień rozdziału poszczególnych frakcji odpadów (około 15%). W 2018 roku, w porównaniu z 2013 rokiem,

ogólna ilość kontenerów do zbiórki odpadów zwiększyła się o ponad 100 sztuk. Ilość i kubatura kontenerów na odpady nieulegające biodegradacji zmniejszyła się o 29 sztuk i 32 m³ co stanowi spadek o 13% w porównaniu z 2013 rokiem. Po 5 latach od wprowadzenia systemu selektywnej zbiórki odpadów ogólne zapotrzebowanie na objętość kontenerów do selektywnej zbiórki wzrosła z 79 m³ do 200 m³. Kubatura kontenerów na odpady biodegradowalne zwiększyła się o 100 m³ (niemal 2,5-krotnie). Bardzo podobne wyniki odnotowano również dla pojemników do zbiórki szkła i tworzyw sztucznych. Podsumowując, w 2018 roku objętość kontenerów na odpady selektywnie zbierane stanowiła 49% całkowitej objętości pojemników na odpady cmentarne. W odniesieniu do powierzchni cmentarza, na 0,01 km² obszaru przypada prawie 3,80 m³ objętości kontenerów do selektywnej zbiórki.

Inaczej kształtuje się sytuacja dla cmentarzy wyznaniowych, gdzie za zarządzanie nimi odpowiedzialna jest wspólnota wyznaniowa. Ze względu na oddzielne organy zarządzające każdym z cmentarzy parafialnych, system organizacji zbiórki odpadów jest rozproszony i prowadzony przez różne przedsiębiorstwa. Obecnie na większości cmentarzy wydzielana jest co najmniej frakcja odpadów ulegających biodegradacji. Indywidualny charakter systemu zbiórki odpadów na każdym z cmentarzy wyznaniowych uniemożliwia pozyskanie szczegółowych danych statystycznych.

Cmentarz św. Wawrzyńca przy parafii Archidiecezji św. Jana Chrzciciela stanowi jeden z największych, rzymskokatolickich cmentarzy wyznaniowych Wrocławia (powierzchnia 0,04 km²). Pomimo obowiązujących regulacji prawnych jeszcze w 2015 roku na terenie cmentarza nie funkcjonował kompletny system selektywnej zbiórki odpadów. Generowane odpady zbierane były jedynie

w kontenerach na odpady zmieszane. W tabeli 2 przedstawiono ilość oraz kubaturę kontenerów na odpady cmentarne w latach 2015 i 2018.

Tab 2. Ilość oraz łączna kubatura kontenerów na odpady na cmentarzu św. Wawrzyńca w latach 2015 i 2018 (Prędkiewicz 2018, Chmielewska 2015).

Rodzaj kontenera	2015		2018	
	Ilość, szt.	Łączna objętość, m ³	Ilość, szt.	Łączna objętość, m ³
Odpady zmieszane/ nieulegające biodegradacji	15-30	16,50-33,00	27	29,70
Odpady biodegradowalne	-	-	1	1,10
Tworzywa sztuczne	-	-	2	0,48
Szkło	-	-	4	0,24
RAZEM		33,00		31,52
w tym				
na odpady zmieszane	30	33,00	27	29,70
na odpady selektywnie zbierane	-	-	7	1,82

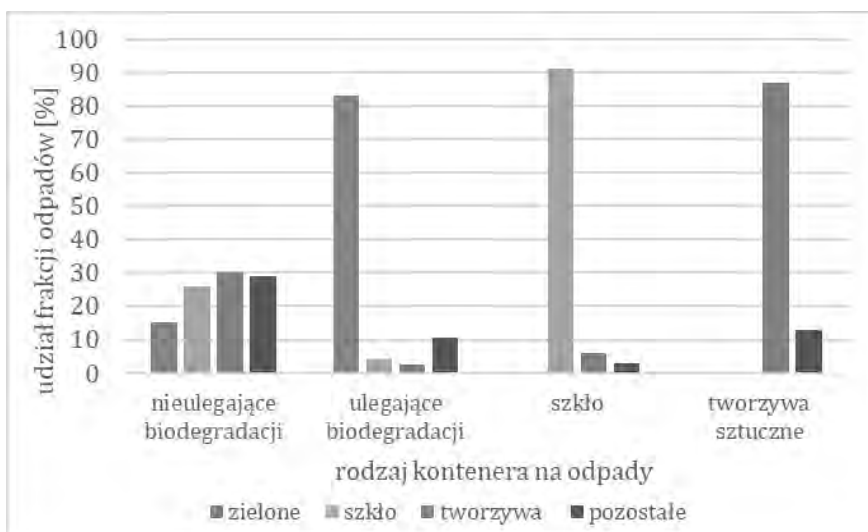
Przedstawione w tabeli 2 wyniki dowodzą, że ilość i kubatura kontenerów na odpady cmentarne w latach 2015 i 2018 są zbliżone. Dane z 2015 roku trudno jednak porównać, ponieważ całkowita dostępna objętość kontenerów na odpady zmieniała się w ciągu roku, w zależności od zapotrzebowania. W 2018 roku obecne były również kontenery do selektywnej zbiórki frakcji biodegradowalnej, szkła i tworzyw sztucznych. Objętość tych kontenerów stanowiła jednak jedynie około 6% całkowitej kubatury dostępnych pojemników. W przeliczeniu na powierzchnię cmentarza, na 0,01 km² obszaru przypada mniej niż 0,5 m³ objętości roboczej kontenerów na wydzielone frakcje odpadów.

W badaniach (Prędkiewicz 2018) podkreślono, że na terenie cmentarza, jak i przy bramie wejściowej nie umieszczono informacji dotyczącej konieczności prowadzenia selektywnej zbiórki odpadów. Dodatkowy problem stanowi zła lokalizacja kontenerów do

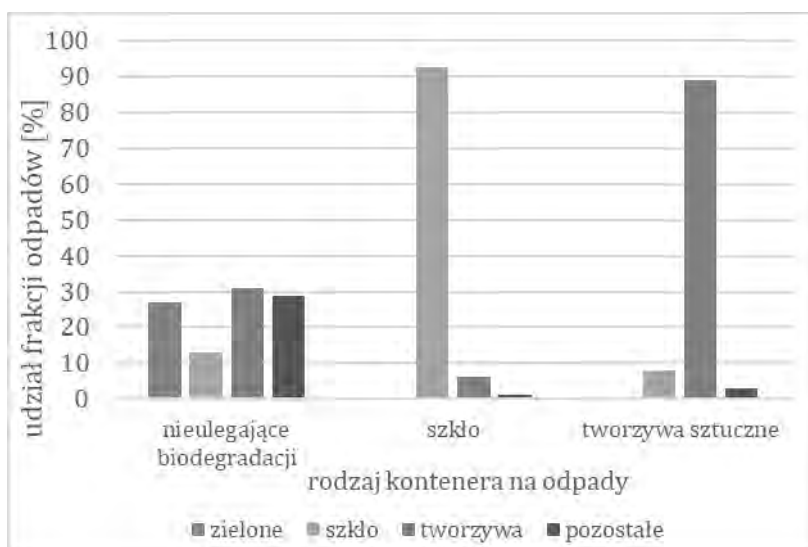
selektywnej zbiórki odpadów. Kontenery na szkło i tworzywa sztuczne były zlokalizowane w trzech miejscach: przy głównej bramie wejściowej na cmentarz, przy głównym skrzyżowaniu alejek cmentarnych oraz w końcowej części cmentarza. Natomiast jedyny kontener na odpady biodegradowalne umieszczony został w końcowej części cmentarza. Duża odległość większości nagrobków od kontenerów do selektywnej zbiórki powoduje gromadzenie całkowitego strumienia odpadów w pojemnikach na odpady nieulegające biodegradacji, które rozlokowane są na całej długości głównych alejek cmentarnych.

Efektywność selektywnej zbiórki odpadów cmentarnych we Wrocławiu

W analizowanych pracach (Ziemiński 2018, Prędkiewicz 2018) przytoczono wyniki badań dotyczące udziału poszczególnych frakcji odpadów w kontenerach przeznaczonych do selektywnej zbiórki na cmentarzu Osobowice oraz św. Wawrzyńca. Metodyka badań obejmowała analizę masową zawartości wybranych pojemników na odpady. Uzyskane wyniki umożliwiły obliczenie udziału procentowego każdej z analizowanych frakcji odpadów w wybranych kontenerach. Analizowane frakcje obejmowały: odpady zielone, szkło, tworzywa sztuczne oraz odpady pozostałe, w tym głównie: ziemię, kamienie, makulaturę, tekstylia, odpady wielomateriałowe, metale i odpady niebezpieczne. Badania przeprowadzono w kilku seriach w okresie wiosenno-letnim. Ze względów technicznych dla cmentarza św. Wawrzyńca nie wykonano analiz dla kontenera na odpady ulegające biodegradacji. Uśrednione wyniki uzyskane we wszystkich seriach pomiarowych przedstawiono na rysunkach poniżej.



Rys. 1- Uśredniony skład procentowy poszczególnych frakcji odpadów w wybranych kontenerach na odpady selektywnie zbierane na cmentarzu Osobowice (Ziemiński 2018).



Rys 2- Uśredniony skład procentowy poszczególnych frakcji odpadów w wybranych kontenerach na odpady selektywnie zbierane na cmentarzu św. Wawrzyńca (Prędkiewicz 2018).

Analizując powyższe wykresy stwierdzono, że udział selektywnie zbieranych frakcji odpadów w przeznaczonych do tego kontenerach mieścił się w przedziale od 71% do 91%. Wyniki te świadczą o wysokim stopniu selektywnej zbiórki odpadów. W najwyższym

stopniu oddzielane było szkło (około 90%) oraz tworzywa sztuczne (87-89%). Największe zanieczyszczenie frakcji szkła stanowiły tworzywa sztuczne (od 5% do 7%), w tym głównie nieoddzielone wkłady parafinowe. W kontenerach do zbiórki tworzyw sztucznych znaczący udział stanowiły odpady pozostałe, w tym głównie wielomateriałowe odpady opakowaniowe. W praktyce, podczas selektywnej zbiórki odpadów komunalnych w gospodarstwach domowych, odpady wielomateriałowe wydzielane są razem z frakcją tworzyw sztucznych. Z tego względu odpady te nie powinny być traktowane jako zanieczyszczenie frakcji tworzyw sztucznych. W kontenerach na tworzywa sztuczne znaleziono również jedynie odpady cementarne, zaliczane do grupy odpadów niebezpiecznych- tzw. wieczne znicze, wyposażone w akumulatorowe źródła zasilania.

Ze względów technicznych badania dotyczące rozdziału frakcji ulegającej biodegradacji przeprowadzono jedynie dla cementarza Osobowice. Stopień poprawnego wydzielenia frakcji osiągnął poziom 81-85%, a dominującym zanieczyszczeniem była ziemia, którą bardzo trudno oddzielić od systemu korzeniowego roślin. Dodatkowo zaobserwowano, że znaczący udział frakcji zielonej w każdym z kontenerów stanowiły odpady roślin iglastych.

Jedynym zanieczyszczeniem tzw. „frakcji suchej” deponowanej w kontenerach przeznaczonych na odpady nieulegające biodegradacji stanowiła frakcja biodegradowalna. Ze względu na małą ilość i trudną dostępność kontenerów do zbiórki frakcji zielonej, na cementarzu św. Wawrzyńca odnotowano znacznie wyższy poziom zanieczyszczenia frakcji suchej (od 20% do 38%) w porównaniu do cementarza Osobowice (od 13% do 17%). Poziom zanieczyszczenia uzależniony był od odległości kontenerów od pojemników na frakcję biodegradowalną. Co więcej, od 12% do 31% zawartości kontenerów na odpady nieulegające biodegradacji stanowiły zbierane selektywnie

frakcje szkła i tworzyw sztucznych. Dane te sugerują, że kontenery na odpady nieulegające biodegradacji są nadal, pomimo systematycznego zwiększenia ilości pojemników do selektywnej zbiórki, najłatwiej dostępne dla użytkowników cmentarza. Zwiększenie ilości pojemników na selektywnie zbierane odpady oraz umieszczenie ich w pobliżu kontenerów na odpady nieulegające biodegradacji pozwoliłoby zwiększyć stopień rozdziału wyznaczonych frakcji.

Recykling i dalsze przetwarzanie odpadów

Głównym celem selektywnej zbiórki odpadów cmentarnych jest wydzielenie podstawowych frakcji materiałowych, które następnie w łatwy sposób mogą zostać przetworzone lub poddane odzyskowi. Rozdzielenie strumienia odpadów cmentarnych pozwala na realizowanie zadań określonych w hierarchii postępowania z odpadami obowiązującej od 2012 roku.

Wydzielaną na cmentarzach frakcję szkła niemal w 100% stanowią znicze i stłuczka szklana. Frakcja szkła zanieczyszczona jest zazwyczaj pozostałościami parafiny, wkładami z tworzyw sztucznych oraz innymi metalowymi lub plastikowymi elementami. Metale i tworzywa sztuczne można jednak w łatwy sposób odseparować od szkła, a zanieczyszczenie szkła i stłuczki szklanej parafiną nie uniemożliwia recyklingu materiałowego tej frakcji - np. jako wsad do pieców szklarskich lub w budownictwie. W myśl najwyższego stopnia hierarchii postępowania z odpadami najkorzystniejsze byłoby wielokrotne wykorzystywanie przez użytkowników cmentarza zniczy na wymienne wkłady. Takie postępowanie pozwoliłoby na zmniejszenie ilości generowanych odpadów i zarazem stanowiłoby krok w kierunku modelu gospodarki odpadami „zero-waste”, czyli modelu bezodpadowego. Jednorazowe, zalewane znicze są jednak

nadal bardzo popularne i zazwyczaj tańsze od zniczy na wymienne wkłady, co przekonuje konsumentów do ich dalszego stosowania.

Frację tworzyw sztucznych stanowią głównie wkłady do zniczy, doniczki na kwiaty oraz torebki foliowe. Ze względu na wysokie zanieczyszczenie olejem i woskiem jedynym możliwym i opłacalnym sposobem zagospodarowania tych odpadów jest odzysk energii w procesach spalania lub współspalania. Wartość kaloryczna tworzyw sztucznych, w zależności od rodzaju tworzywa oraz stopnia zanieczyszczenia, mieści się w przedziale od 13 MJ/kg (PCW) do 41,80 MJ/kg (PE) (Wasilewski 2013), co nadaje im konkurencyjny charakter w porównaniu ze spalaniem paliwami kopalnymi. Niestety, spalarnie odpadów w Polsce nadal spotykają się z wysokim oporem społecznym, co bardzo często decyduje o deponowaniu wysokoenergetycznych odpadów na składowiskach ze względu na brak innych technologii przetwarzania lub odzysku.

Najtrudniejszą do zagospodarowania frakcją odpadów cmentarnych jest frakcja ulegająca biodegradacji. Polskie ustawodawstwo zakazuje składowania odpadów o podwyższonej zawartości frakcji organicznej. Z tego względu odpady cmentarne ulegające biodegradacji bezwzględnie muszą być poddane procesom stabilizacji na drodze tlenowej lub beztlenowej. Najprostszym do zrealizowania i najmniej zaawansowanym technologicznie procesem stabilizacji jest kompostowanie. Ze względu na niską jakość materiału wejściowego oraz znaczący udział części iglastych proces ten nie może być jednak traktowany jako forma recyklingu organicznego, a jedynie jako proces unieszkodliwiania umożliwiający późniejsze składowanie materiału. Teorię tę potwierdzają doniesienia literaturowe wykazujące bardzo niską jakość końcową kompostu wytworzonego z odpadów cmentarnych (Stejskal 2011). Alternatywnym rozwiązaniem jest fermentacja odpadów, której głównym celem jest ustabilizowanie

frakcji organicznej z jednoczesnym wytworzeniem biogazu. Jakość wejściowa materiału ma wpływ na ilość wytworzonego gazu oraz udział procentowy metanu, natomiast nie determinuje przydatności strumienia odpadów do tego rodzaju stabilizacji.

Podsumowanie

Cmentarze są obiektami użytku publicznego, na których wytwarzane są odpady. W zależności od rodzaju cmentarza zarządzają nimi władze miasta/gminy lub parafie. Zadaniem organów zarządzających tymi obiektami jest między innymi prowadzenie zbiórki odpadów cmentarnych.

Szacuje się, że roczna ilość powstających odpadów cmentarnych stanowi około 1% całkowitej masy wytworzonych odpadów komunalnych. Ilość powstających odpadów jest zmienna w ciągu roku. Największą ilość generowanych odpadów obserwuje się w miesiącach jesiennych: październiku, listopadzie i grudniu. Jest to związane głównie z obchodami świąt katolickich.

Zgodnie z polskim ustawodawstwem zbiórka odpadów cmentarnych, jako podgrupy odpadów komunalnych, powinna być prowadzona w sposób selektywny, z uwzględnieniem frakcji odpadów ulegających biodegradacji, szkła oraz tworzyw sztucznych. Rozdział tych frakcji umożliwia dalsze przetwarzanie zebranych odpadów. Wpływ na efektywność selektywnej zbiórki ma zarówno ilość kontenerów do selektywnej zbiórki odpadów, jak również ich odpowiednia lokalizacja na terenie cmentarza oraz komunikaty o prowadzonej selektywnej zbiórce odpadów umieszczane np. na bramach i furtkach cmentarza.

We Wrocławiu funkcjonuje 6 cmentarzy komunalnych oraz 15 cmentarzy wyznaniowych. Na cmentarzach komunalnych już w latach 2012/2013 wdrożono systemy selektywnej zbiórki odpadów. Dla

największego cmentarza wrocławskiego mieszczącego się na Osobowicach, objętość kontenerów do selektywnej zbiórki odpadów stanowi obecnie niemal 50% całkowitej objętości kontenerów i jest dwukrotnie większa niż we wdrożeniowym 2013 roku. Badania udziału poszczególnych frakcji odpadów w kontenerach przeznaczonych do selektywnej zbiórki wykazały segregację szkła, tworzyw sztucznych i odpadów biodegradowalnych na poziomie 80%-90%. Zmniejszenie ilości kontenerów na odpady nieulegające biodegradacji na rzecz tych do selektywnej zbiórki odpadów biodegradowalnych, szkła i tworzyw pozwoliłoby na zwiększenie stopnia segregacji poszczególnych frakcji.

Inaczej kształtuje się sytuacja na cmentarzach wyznaniowych. Przedstawione wyniki badań jednoznacznie wskazują, że na cmentarzu św. Wawrzyńca udział kontenerów do selektywnej zbiórki tworzyw sztucznych i szkła oraz przede wszystkim odpadów ulegających biodegradacji jest zbyt mały. Analiza składu kontenerów do zbiórki szkła i tworzyw sztucznych wykazała udział tych frakcji w przedziale od 89% do 94%. Niestety, zbyt mała kubatura kontenerów na odpady ulegające biodegradacji oraz ich lokalizacja w tylnej części cmentarza spowodowała wysoki udział frakcji zielonej (od 20% do 38%) w kontenerach na odpady nieulegające biodegradacji. Wysoki stopień rozdziału frakcji szkła i tworzyw sztucznych pozwala jednak sądzić, że zwiększenie kubatury pojemników do selektywnej zbiórki odpadów, w tym pojemników na odpady biodegradowalne, umożliwiłoby bardziej efektywny rozdział wybranych frakcji odpadów.

Literatura

Jaworska-Szott A, Marcinkowski TA. Zmiany ilości odpadów generowanych na cmentarzach w aglomeracji Wrocławskiej. Koszalin: Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej; 2014.

Stejskal B. Rozszerzona analiza utylizacji odpadów pochodzących z cmentarzy. Kraków: Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk; 2011.

Ziemiński F. Badania oraz ocena struktury i rodzajów odpadów generowanych na cmentarzu komunalnym w dużej aglomeracji miejskiej. Wrocław: praca dyplomowa magisterska, niepublikowana, Wydział Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej; 2018.

Prędkiewicz K. Badania oraz ocena struktury i rodzajów odpadów generowanych na dwóch wybranych cmentarzach parafialnych w dużej aglomeracji miejskiej. Wrocław: praca dyplomowa magisterska, niepublikowana, Wydział Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej; 2018.

Chmielewska A. Gospodarka odpadami na cmentarzach wyznaniowych. Badania całoroczne dla Wrocławia i Miękini. Wrocław: praca dyplomowa magisterska, niepublikowana, Wydział Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej; 2015.

Stejskal B. Wpływ długotrwałego gromadzenia odpadów z cmentarzy na zmianę ich masy. Kraków: wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk; 2014.

Wasilewski R. Odzysk energetyczny odpadowych tworzyw sztucznych. CHEMIK. 2013; 67(5):435-445.

Zanieczyszczenie wód śródlądowych mikroplastikiem

Bożena Mrowiec

Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej
Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska,
43-309 Bielsko-Biała ul. Willowa 2,
Email: bmrowiec@ath.bielsko.pl

Abstract

W artykule zaprezentowano informacje dotyczące problematyki występowania zanieczyszczeń z tworzyw sztucznych, tzw. mikroplastiku, w śródlądowych wodach powierzchniowych. W odniesieniu to prognozy dotyczącej produkcji tworzyw sztucznych i ilości deponowanych odpadów w środowisku, podkreślono znaczenie ograniczenia odprowadzania mikroplastiku wraz ze ściekami oczyszczonymi i spływami powierzchniowymi do wód odbiorników. Zwrócono również uwagę na doniesienia informujące o występowaniu mikroplastiku w wodzie kranowej. Ze względu, że wody powierzchniowe stanowią często ujęcia wód przeznaczonych do spożycia, problem występowania w nich cząstek mikroplastiku wymaga rzetelnej analizy, zarówno w kwestii jego rozpoznania jak i stosowania skutecznych metod eliminacji tego typu zanieczyszczeń z wód i ścieków.

Słowa kluczowe

odpady z tworzywa sztucznego, mikroplastik, wody śródlądowe, jakość wody

Wstęp

Postępujący wzrost produkcji tworzyw sztucznych od lat 50-tych ubiegłego wieku i ich zastosowanie niemal we wszystkich obszarach działalności człowieka skutkuje przedostawaniem się ogromnej masy plastikowych odpadów do środowiska. Wyróżnia się 7 podstawowych rodzajów tworzyw sztucznych: polietylen (PE), polipropylen (PP), polichlorek winylu (PCW), polistyren (PS), poliamid (PA), poliuretan (PUR) i politereftalan etylenu (PET) (Andrady 2011; Avio i in. 2016 Laglbauer i in. 2014; Solomon i Palanisami 2016). Natomiast najczęściej stosowanymi tworzywami sztucznymi są: PE, PP, PVC, PS i PET, stanowią one około 90% światowej produkcji (Venghaus i Barjenbruch 2017; Ziajahromi i in. 2016). Od 1950 do 2015 roku na świecie wyprodukowano łącznie 7800 mln ton różnych tworzyw i włókien. Połowa z tego, tj. 3900 mln ton, została wyprodukowana w ciągu ostatnich 13 lat. Prognozy w zakresie produkcji tworzyw sztucznych nie przewidują zwolnienia temp wzrostu, a wręcz przeciwnie obecnie obserwowany jest najsilniejszy w historii trend wzrostowy. Szacuje się, że jeśli taki kurs się utrzyma, to do końca 2050 roku ludzkość wyprodukuje ok. 34 000 mln ton plastiku, w tym ok. 26 000 mln ton tworzyw sztucznych, 6000 mln ton włókien i 2000 mln ton środków pomocniczych. Uwzględniając obecne globalne trendy w gospodarce odpadami do 2050 roku 9000 mln ton odpadów z tworzyw sztucznych zostanie poddanych recyklingowi, 12 000 mln ton zostanie spalonych, a 12 000 mln ton zostanie poddanych składowaniu na składowiskach odpadów lub trafi do środowiska naturalnego (Geyer i in. 2017).

Ze względu na narastający problem zanieczyszczenia środowiska naturalnego plastikiem, podejmowane są wielokierunkowe działania mające na celu ograniczenie ilości powstających odpadów z tworzyw

sztucznych oraz ich racjonalne utylizowanie. Tworzywa sztuczne są obecne w powietrzu, wodzie i żywności, a ich wpływ na zdrowie ludzi nie jest jeszcze rozpoznany. Problem ten jest szczególnie widoczny w odniesieniu do środowiska wodnego. Literatura naukowa dość szeroko prezentuje informacje na temat zanieczyszczenia mórz i oceanów, m.in. ze względu na tworzenie się tzw. „morskich wysypisk” głównie z odpadów z tworzyw sztucznych, które w środowisku wodnym ulegają tylko częściowemu rozkładowi, tworząc wtórne cząstki plastiku o mniejszych wymiarach. Podstawowym kryterium klasyfikującym odpady z tworzyw sztucznych występujących w środowisku wodnym jest wielkość cząstek. W tym zakresie literatura naukowa nie jest do końca spójna. Według Springer Science Reviews (2017), biorąc pod uwagę rozmiar cząstek, wyróżnia się: makroplastik ($> 25 \text{ mm}$); mezoplastik ($5 - 25 \text{ mm}$); mikroplastik ($0,1 \text{ }\mu\text{m} - 5 \text{ mm}$) oraz nanoplastik ($< 0,1 \text{ }\mu\text{m}$). Wiśniowska i in. (2018) prezentują tę klasyfikację następująco: makroplastik ($25 \text{ mm} - 1 \text{ m}$); mezoplastik ($1 - 25 \text{ mm}$); mikroplastik ($1 \text{ }\mu\text{m} - 1 \text{ mm}$) i nanoplastik ($< 0,1 \text{ }\mu\text{m}$). Często również w publikacjach spotyka się ogólną charakterystykę mikroplastiku, jako cząstki tworzyw sztucznych o wymiarach $< 5 \text{ mm}$ (Nocoń i in. 2018; Yu i in. 2018). Farias i Nash (2019) proponują ustalenie zdefiniowanej wielkości cząstek mikroplastiku w zakresie od $1 \text{ }\mu\text{m}$ do 5 mm .

Pośród szerokiej grupy odpadów tworzyw sztucznych trafiających do wód naturalnych mikroplastik stanowi obecnie poważny problem. Cząstki mikroplastiku mogą występować jako: włókna (nici); twarde elementy (granulat, odłamki plastiku), folie (błony) oraz pianki (Wessel i in. 2016). Mikroplastik może trafiać do środowiska wodnego jako tzw. mikroplastik pierwotny, czyli w postaci cząstek polimerów celowo wytworzonych w skali mikroskopowej (np. granulat z tworzywa sztucznego, mikroperełki stosowane w kosmetykach czy

środkach czyszczących). Po użyciu najczęściej mikrogranulki z kosmetyków i innych produktów są spłukiwane do kanalizacji i są odprowadzane ściekami (Cole i in. 2011; Hidalgo-Ruz i in. 2012; Van Cauwenberghe i in. 2015; Alomar i in. 2016; Peters i Bratton 2016; Graca i in. 2017). Drugi typ zanieczyszczeń to tzw. mikroplastik wtórny, który jest efektem fragmentacji makroplastiku. Rozpad na mniejsze cząstki może zachodzić w skutek mechanicznej, fotolitycznej i/lub chemicznej degradacji w środowisku wodnym (Lambert i in. 2017; Van Cauwenberghe i in. 2015; Alomar i in. 2016; Peters i Bratton 2016; Graca i in. 2017).

Jak wykazały liczne badania naukowe mikroplastik stanowi istotne zagrożenie dla organizmów wodnych, m.in. przez mylenie takich mikrodrobin z żywnością, a to wpływa na organizmy wszystkich poziomów troficznych, w tym na człowieka. Ponadto, cząstki mikroplastiku mogą zawierać jako własne domieszki oraz adsorbować z wody różnego rodzaju toksyczne substancje i w ten sposób transportować je do organizmów. Literatura dość szeroko prezentuje ten problem w odniesieniu do mórz i oceanów, natomiast stosunkowo mało informacji w tym zakresie przedstawia problematykę wód śródlądowych. Ze względu na fakt wykorzystywania wód powierzchniowych jako ujęcia wód przeznaczonych do spożycia, obecność mikroplastików i ich wpływ na organizmy żywe wymaga wyjaśnienia. W doniesieniach prasowych ostatnich dwóch lat, a obecnie już także w publikacjach naukowych pojawiają się informacje na temat obecności cząstek mikroplastiku w wodzie przeznaczonej do spożycia. Pomimo, iż brak jest jednoznacznych dowodów szkodliwego wpływu mikroplastików na zdrowie człowieka, istotną kwestią jest to, jaki wpływ na organizm ludzki wywierać będzie długoletnie pochłanianie mikroplastików. W tym zakresie istotne jest również zwrócenie uwagi na ograniczenie transportu tych

zanieczyszczeń do wód śródlądowych, możliwość ich efektywnej eliminacji w trakcie procesów oczyszczania ścieków, a także istotnymi zagadnieniami są opracowanie standardowych procedur poboru prób do badań oraz referencyjnych metod analitycznych.

Źródła mikroplastiku w wodach śródlądowych

Do głównych źródeł zanieczyszczenia wód w rzekach i jeziorach mikroplastikiem zalicza się: odpływy z oczyszczalni ścieków, spływy powierzchniowe z terenów zurbanizowanych i z terenów rolniczych nawożonych osadami komunalnymi, transport, rybołówstwo oraz odpady komunalne z terenów rekreacyjnych i turystycznych (Cole i in. 2011; Stolte i in. 2015; Peters i Bratton 2016; Alomar i in. 2016; Fleituch 2016; Michielssen i in. 2016; Solomon i Palanisami 2016; Graca i in. 2017; Mintening i in. 2017; Wright i Kelly 2017; Nocoń i in. 2018). Pomimo wielu zróżnicowanych opinii naukowców oczyszczalnie ścieków często są wymieniane jako znaczące źródła doprowadzanego ładunku cząstek mikroplastiku do wód śródlądowych. Drobinę mikroplastiku, na przykład z kosmetyków, pasty do zębów czy włókna syntetyczne z tkanin oraz inne odpady z tworzyw sztucznych, trafiają ze ściekami do oczyszczalni komunalnych (da Costa i in. 2016; Westphalen i Abdelrasoul 2018). Oszacowano, że ładunek mikroplastiku pochodzący z produktów higieny osobistej wprowadzany do ścieków wynosi ok. 7,5 g/osobę · roku (Venghaus i Barjenbruch 2017). Ponadto, jak podaje Stolte i in. (2015), koszulka z poliestru uwalnia ok. 1900 włókien w podczas jednego prania. Efektywność procesów oczyszczania ścieków, w zakresie usuwania mikroplastiku pierwotnego i wtórnego, może w niektórych technologiach osiągać wartości nawet powyżej 99% (Talvitie i in. 2017), ale duże ilości ścieków odprowadzanych do

odbiorników mogą skutkować znaczną ilością zanieczyszczeń z tworzyw sztucznych w wodach naturalnych (Murphy i in. 2016).

Badania Minteninga i współautorów (2017) dotyczące 12 oczyszczalni komunalnych w Niemczech wykazały zawartość w oczyszczonych ściekach od 0 do 50 cząstek/m³, charakteryzujących się wielkością > 500 µm oraz od 80 do 9 000 cząstek mikroplastiku/m³ o wielkości < 500 µm. Zawartość włókien syntetycznych wahała się w zakresie od 100 do 5000 sztuk/m³. Jak sugerują autorzy, zastosowanie trzeciego stopnia oczyszczania ścieków wykazało znacząco poprawę w usuwaniu cząstek mikroplastiku. Wysoką skuteczność w usuwaniu cząstek mikroplastiku w swoich badaniach przedstawili Talvitie i in. (2015), gdzie średnio zawartość zanieczyszczeń wynosiła 8,6 cząstek mikroplastiku i 4,9 włókien w 1 litrze ścieków. Takie zawartości mikroplastiku występowały w odpływie po trzystopniowym systemie oczyszczania ścieków. Ale jednak, mimo wysokiej wydajności oczyszczania ścieków, średnia zawartość włókien była 25 razy wyższa, a zawartość drobin mikroplastiku była 3 razy wyższa w ściekach oczyszczonych w porównaniu z wodami odbiornika. Autorzy badań zwracają uwagę na występowanie małych frakcji mikroplastiku (< 100 µm) oraz dominujący udział włókien syntetycznych w ściekach odprowadzanych do odbiorników naturalnych (Michielssen i in. 2016; Mintening i in. 2017). Wysoka efektywność usuwania cząstek mikroplastiku, nawet 99,9%, tj. 1-5 cząstek/m³, może być osiągnięta przy zastosowaniu w procesie oczyszczania reaktorów membranowych oraz filtrów grawitacyjnych (Taltive i in. 2017; Carr i in. 2016). Jednak w przypadku stosowania typowego mechaniczno – biologicznego oczyszczania skuteczność usuwania tego rodzaju zanieczyszczeń ze ścieków komunalnych może być znacznie niższa. Takie niepokojące dane przedstawiła Kalčiková i in. (2017) w odniesieniu do przeprowadzonych badań laboratoryjnych

z wykorzystaniem reaktora SBR, uzyskując efektywność usuwania mikrodrobin plastiku tylko na poziomie 52%. Autorzy pracy oszacowali, że w takich warunkach $112,5 \cdot 10^6$ cząstek mikroplastiku może być dziennie odprowadzanych ze ściekami oczyszczonymi do odbiornika, powodując jego zawartość w wodzie na poziomie 21 cząstek/ m^3 . Taka tezę potwierdzają również badania, w których wykazano znacznie większą zawartość mikroplastiku w wodzie rzecznej poniżej oczyszczalni ścieków w porównaniu z wodą powyżej punktu zrzutu ścieków, np. wzrost z 28 do 44 cząstek/ m^3 (Estahbanati i Fahrenfeld 2016), wzrost z 450 do 1970 cząstek/ m^3 (Kerstin i Noren 2014), czy wzrost z 2 do 18 cząstek/ m^3 (McCormic i in. 2016). Prezentowane powyżej dane wskazują, jak zaznaczono wcześniej, na zróżnicowaną ocenę udziału oczyszczalni ścieków w doprowadzaniu znacznego ładunku mikroplastiku do wód powierzchniowych. Niemniej jednak podkreślić należy, że efektywne oczyszczanie ścieków może znacząco zmniejszyć stopień zanieczyszczenia wód powierzchniowych mikroplastikiem.

Istnieją także doniesienia, które nie potwierdzają bezpośredniego związku między zanieczyszczeniami z tworzyw sztucznych w rzekach i oczyszczalniami ścieków (Carr i in. 2016; Estahbanati i Fahrenfeld 2016). Należy zauważyć, że większość rzek o wysokim wskaźniku występowania plastikowych zanieczyszczeń znajduje się w pobliżu dużych ośrodków miejskich i zawartość cząstek mikroplastiku może wynikać z odprowadzanych spływów powierzchniowych bezpośrednio do wód powierzchniowych. Ponadto jego zawartość jest wynikiem rozdrobnienia większych frakcji tworzyw sztucznych (rozrywania, erozji, wycierania, biodegradacji). Oszacowanie udziału spływów powierzchniowych w transporcie ładunku mikroplastiku do wód powierzchniowych jest obecnie trudne do oszacowania, ale jak podkreślają naukowcy, może on stanowić bardzo znaczący udział.

W tym zakresie znaczenie mają również spływy z terenów rolniczych, na których wykorzystywane są osady ściekowe do nawożenia. Według Taltve i in (2017) ok. 80% cząstek mikroplastiku ze ścieków surowych jest zatrzymywanych w osadach wstępnych, a jego zawartość w mieszaninie osadów wstępnego i nadmiernego wynosiła 63 611 cząstek/l, w osadach suchych (sm) 186 700 cząstek/kg_{sm} oraz 12 867 cząstek/l cieczy osadowej. Niższe zawartości cząstek mikroplastiku w osadach ściekowych stwierdzili Mintening i in. (2017), bo od 1000 do 24 000 cząstek/kg_{sm}. Zatem, rolnicze wykorzystanie osadów ściekowych może odgrywać również istotną rolę w transporcie mikroplastiku do środowiska naturalnego, a z powierzchni gruntu wraz ze spływami przedostawać się do wód powierzchniowych.

Rozbieżności uzyskiwanych wyników w odniesieniu do prezentowanych danych zawartości cząstek mikroplastiku w ściekach oczyszczonych czy osadach ściekowych wynikają nie tylko z analizy różnych układów technologicznych oczyszczania ścieków, ale różnic w zakresie procedury i metodyki analitycznej oznaczeń tego typu zanieczyszczeń. Ten sam problem dotyczy oceny zawartości mikroplastiku w wodach. Autorzy prac często podają wielkość analizowanych frakcji tworzyw sztucznych, ale zróżnicowane sposoby pobierania próbek, przygotowania materiału badawczego oraz metodyki analitycznej nie w pełni umożliwiają bezpośrednie porównania wyników. W tym zakresie istotne jest ustalenie standardowych procedur analityczno-badawczych.

Problem występowania mikroplastiku w wodach powierzchniowych na świecie jest szeroko dyskutowany, choć w Polsce stanowi jeszcze temat mało rozpoznany. Wydaje się jednak, że w tym zakresie sytuacja nie będzie istotnie odmienna. Wstępne badania dotyczące występowania mikroplastików w wodach zlewni Kłodnicy prowadzili Nocoń i in.

(2018) wskazując ogólnie na ich pochodzenie z odpływów z oczyszczalni ścieków. Połec i in. (2018) analizowały zawartość mikroplastiku w wodzie Wisły (Kraków) i w wodzie podziemnej. Wyniki badań wykazały zawartość mikroplastiku zarówno w wodzie rzecznej jak i podziemnej. Jednak ze względu na zbyt małą ilość analizowanych próbek oraz wstępnych charakter badań nie można przedstawić precyzyjnej oceny występującej sytuacji.

Woda powierzchniowa jako źródło wody pitnej

Zjawisko powszechnego występowania mikroplastiku w wodach powierzchniowych, w tym w rzekach i jeziorach, zwróciło uwagę na kolejny możliwy problem ekologiczny. Jak wiadomo, wody powierzchniowe powszechnie stanowią ujęcia wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi. Fakt ten skłonił do podjęcia w tym zakresie badań i oceny zawartości mikroplastiku w wodzie kranowej. Według opublikowanego przez Orb Media raportu (The plastic inside us 2017) uzyskane wyniki potwierdziły przypuszczenia, bo w 12 krajach na pięciu kontynentach stwierdzono obecność mikroplastików w wodzie pobieranej bezpośrednio przez konsumentów. Najwyższy poziom zanieczyszczenia wody kranowej mikroplastikiem stwierdzono w USA - 94% próbek, natomiast najmniejszy w Europie - 72% próbek badanych wód. Średnia zawartość cząstek mikroplastiku wynosiła 9,24 cząstek/l w USA oraz 3,8 cząstek/l w Europie, w tym najmniej w Niemczech 0,91 cząstek/l. Publikacja tych danych spowodowała zainteresowanie środowiska naukowego i w niektórych krajach europejskich zdecydowano się na własne badania oceny występowania mikroplastiku w wodzie dostarczanej do konsumentów. Przypuszczać można, że badania te miały na celu przede wszystkim weryfikację podawanych informacji w mediach oraz

uspokojenie opinii publicznej. Duński raport pt. „*Analysis of microplastic particles in Danish drinking water*” dotyczył 17 próbek przebadanej wody kranowej. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że cząstki mikroplastiku o wymiarach $> 100 \mu\text{m}$ występowały w zakresie od 4 - 30, średnio stwierdzono 15,6 cząstek na 50 l wody. W 94 % przebadanych próbek wody (w 16 z 17 próbek) uznano za prawdopodobnie występujące cząstki mikroplastiku (ograniczenia możliwości detekcyjnych metody analitycznej), które stanowiły średnią zawartość wynoszącą 29 cząstek na 50 l (tj. 0,58 cząstek/l). Ze względu na kształt, dominującymi formami cząstek mikroplastiku w analizowanej wodzie były mikro-włókna - 82%, mniejszy udział stanowiły mikro-cząstki - 14%, a najmniej występowało mikro-błon - 4% ogólnej zawartości cząstek. Ze względu na rodzaj tworzywa sztucznego stanowiącego zanieczyszczenia, najczęściej w wodzie występował PET, PP, PS, ABS oraz PUR (Strand i in. 2018). W Norwegii przebadano na zawartość mikroplastiku 72 próbki wody z 24 sieci wodociągowych i stwierdzono jednoznacznie, że woda nie zawiera cząstek tworzyw sztucznych oraz że mało prawdopodobnym jest, by cząstki były mniejsze niż możliwości detekcyjne zastosowanej metody (Norwegian Water 2018). Podobne wnioski zaprezentowano w Finlandii, wskazując że stosowana technologia oczyszczania wody efektywnie usuwa cząstki mikroplastiku z wody surowej. Natomiast niemieckie opublikowane dane dotyczące występowania mikroplastiku w wodzie pitnej wykazały nieznaczną obecność tego typu zanieczyszczenia w wodzie ze studni. Stwierdzono zawartość mikroplastiku w przedziale wartości od 0 do 7 cząstek/ m^3 (średnio 0,7 cząstek/ m^3). Autorzy pracy zasugerowali, że obecność mikroplastiku w wodzie ze studni prawdopodobnie jest skutkiem tarcia w trakcie procesów oczyszczania i transportu wody (Mintening i in. 2019). Pivokonsky i in. (2019) badali

występowanie cząstek mikroplastiku w wodzie z 3 oczyszczalni wody w Czechach. W przypadku tych badań uzyskano zaskakująco wysokie zawartości mikroplastiku, które wynosiły od 338 do 628 cząstek/l. Pomimo iż, autorzy wykazali uzyskiwaną efektywność stosowanej technologii oczyszczania wody w zakresie od 66 do 86% usuwania tego rodzaju zanieczyszczeń, stwierdzili że może ona być poważnym źródłem transportu drobin tworzyw sztucznych do organizmu ludzkiego. W Polsce jak do tej pory, nie opublikowano danych na temat występowania cząstek mikroplastiku w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Niemniej jednak wyjaśnienie tego zagadnienia wydaje się być istotne, zarówno ze względu na bezpieczeństwo konsumentów jaki i stosowanie skutecznych technologii oczyszczania wody.

Podsumowanie i wnioski

Mikroplastik stanowi poważny problem zanieczyszczenia środowiska, charakteryzujący się negatywnym oddziaływaniem na organizmy wodne. Ze względu na stale wzrastającą produkcję tworzyw sztucznych niezbędne są efektywne działania w zakresie ograniczenia odprowadzania do środowiska tego rodzaju zanieczyszczeń. Prezentowane wyniki badań w odniesieniu do wód powierzchniowych śródlądowych budzą duży niepokój środowiska naukowego, ze względu na wykorzystywanie tych wód jako ujęć wody przeznaczonej do spożycia. Oczyszczalnie ścieków odgrywają znaczącą rolę w transporcie mikroplastiku do wód powierzchniowych. Ale prezentowane wyniki badań wskazują, że zanieczyszczenia z tworzyw sztucznych mogą być skutecznie usuwane ze ścieków, pod warunkiem zastosowania odpowiednio efektywnej technologii. Trudniejszy do rozwiązania wydaje się być problem odprowadzania do wód

powierzchniowych mikroplastiku zawartego w spływach powierzchniowych z terenów zurbanizowanych oraz terenów rolniczych, nawożonych osadami ściekowymi. Tego rodzaju źródła zanieczyszczenia mikroplastikiem wymagają dokładnej analizy i ukierunkowanego działania w celu zmniejszenia zrzutów odpadów do środowiska wodnego. Biorąc pod uwagę ustalenia naukowców odnośnie obecności cząstek mikroplastiku w wodzie pitnej, istotną kwestią jest również stosowanie odpowiedniej technologii jej oczyszczania, w tym uwzględniającej stopień zanieczyszczenia wód powierzchniowych cząstkami mikroplastiku. Problem występowania mikroplastiku w środowisku wodnym wymaga obecnie opracowania skutecznych rozwiązań zarówno w zakresie gospodarki odpadami z tworzyw sztucznych, celem ograniczenia ich odprowadzania do środowiska, jak i w branży wodno-kanalizacyjnej w zakresie stosowania skutecznych sposobów eliminacji mikroplastiku w procesach oczyszczania wody i ścieków.

Literatura

- Alomar C, Estarellas F, Deudero S. Microplastics in the Mediterranean sea: deposition in coastal shallow sediments, spatial variation and preferential grain size. *Marine Environmental Research*. 2016;115:1-10.
- Andrady AL. Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*. 2011;62:1596-1605.
- Avio CG, Gorbi S, Regoli F. Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged treat. *Marine Environmental Research*. 2016;128: 2-11.
- Carr SA, Liu J, Tesoro AG. Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Research*. 2016;91:174-182.
- Cole M, Lindeque P, Halsband C, Galloway TS. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin*. 2011;62:2588-2597.
- da Costa JP, Santos PS, Duarte AC, Rocha-Santos T. (Nano)plastics in the environment - sources, fates and effects. *Science of the Total Environment*. 2016;566-567:15-26.

Estahbanati S, Fahrenfeld NL. Influence of wastewater treatment plant discharges on microplastic concentrations in surface water. *Chemosphere*. 2016;162:277-284.

Farias JP, Nash R. Microplastics: Finding a consensus on the definition. *Marine pollution Bulletin*. 2019;138:145-147.

Fleituch T. Mikroplastiki – koń trojański ekosystemów wodnych? *Chrońmy Przyrodę Ojczystą*. 2016;72(1):3-13.

Geyer R, Jambeck JR, Lawender Law K. Production, use and fate of all plastics ever made. *Science Advances*. 2017;3:e1700782.

Graca B, Szewc K, Zakrzewska D, Dolega A, Szczerbowska-Boruchowska M. Sources and fate of microplastics in marine and beach sediments of the Southern Baltic Sea – a preliminary study. *Environmental Science and Pollution Research*. 2017; 24:7650-7661.

Hidalgo-Ruz V, Gutow L, Thomason RC, Thiel M. Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification. *Environmental Science and Technology*. 2012;46(6):3060-3075.

Kalčíková G, Alič B, Skalar T, Bundschuh M, Žgajnar Gotvajn A. Wastewater treatment plant effluents as source of cosmetic polyethylene microbeads to freshwater. *Chemosphere*. 2017;188: 25-31.

Kerstin M, Noren F. Screening of microplastic particles in and downstream a wastewater treatment plant. Swedish Environmental research Institute, 2014; Report.

Laglbauer BJ, Franco-Santos RM, Andreu-Cazenave MA, Brunelli L, Papadatou M, Palatinus A, Grego M, Deprez T. Macrodebris and microplastics from beaches in Slovenia. *Marine Pollution Bulletin*. 2014; 89:356-366.

Lambert S, Christian S, Wagner M. Ecotoxicity testing of microplastics: considering the heterogeneity of physico-chemical properties. *Integrated Environmental Assessment and Management*. 2017;13(3): 470-475.

Mapping microplastic in Norwegian drinking water. Norwegian Water. 2018. Report. <https://www.niva.no/en/reports/report-presence-of-microplastics-in-norwegian-drinking-water-are-close-to-zero> (dostęp: 27.02.2018).

McCormic AR, Hoellein TJ, London MG, Hittie J, Scott JW, Kelly JJ. Microplastic in Surface waters of urban rivers: concentration, sources, and associated bacterial assemblages. *Ecosphere*. 2016;7(11):01556.

Micro - and nanoplastic pollution of freshwater and wastewater treatment systems. *Springer Science Reviews*. 2017; 5:19-30.

Mintening SM, Int-Veen I, Loder MG, Primpke S, Gerdtts G. Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Research*. 2017;108:365-372.

Mintening SM, Löder MG, Primpke S, Gerdts G. Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources. *Science of the Total Environment*. 2019;648:631-635.

Murphy F, Ewins C, Carbonnier F, Quinn B. Wastewater treatment works (WWTW) as a source of microplastics in the aquatic environment. *Environmental Science and Technology*. 2016;50:5800-5808.

Nocoń W, Moraczewska-Majkut K, Wiśniowska E. Mikroplastik w wodach powierzchniowych – problem i wyzwania. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*. 2018;8:304-308.

Peters CA, Bratton SP. Urbanization is a major influence on microplastic ingestion by sunfish in the Brazos River Basin, Central Texas, USA. *Environmental Pollution*. 2016;210:380-387.

Pivokonsky M, Cermakova L, Novotna K, Peer P, Gajthaml T, Janda V. Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water. *Science of the Total Environment*. 2018;643:1644-1651.

Poleć M, Aleksander-Kwaterczak U, Wątor K, Kmieciak E. The occurrence of microplastics in freshwater systems - preliminary results from Krakow (Poland). *Geology, Geophysics and Environment*. 2018;44(4):391-400.

Solomon OO, Palanisami T. Microplastics in the marine environment: Current status, assessment, methodologies, impacts and solution. *Journal of Pollution Effects and Control*. 2016;4(2) <http://dx.doi.org/10.4172/2375-4397.1000161>

Stolte A, Forster S, Gerdts G, Schubert H. Microplastic concentrations in beach sediments along the German Baltic coast. *Marine Pollution Bulletin*. 2015;99:216-229.

Strand J, Feld L, Murphy F, Mackevica A. Analysis of microplastic particles in Danish drinking water. *Scientific Report from DCE – Danish Centre for Environment and Energy*. 2018; No. 291:34.

Talvitie J, Mikola A, Koistinen A, Setälä O. Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment. *Water Research*. 2017;123:401-407.

Talvitie J, Mikola A, Setälä O, Heinonen M, Koistinen A. How well is microlitter purified from wastewater? – A detailed study on the stepwise removal of microlitter in tertiary level wastewater treatment plant. *Water Research*. 2017;109:164-172.

The plastic inside us. An investigative report. *Orb Media*. 2017. https://orbmedia.org/stories/invisibles_plastics - dostęp 02.11.2018

Van Cauwenberghe L, Devriese L, Galgani F, Robbens J, Janssen C. Microplastics in sediments: a review of techniques, occurrence and effects. *Marine Environmental Research*. 2015;111:5-17.

Venghaus D, Barjenbruch M. Microplastics in urban water management. *Technical Transactions*. 2017;1:137-146.

Westphalen H, Abdelrasoul A. Challenges and treatment of microplastics in Water. Intech. 2018; Chapter 5, 71-83 (<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.71494>).

Wessel C, Lockridge G, Battiste D, Cebrian J. Abundance and characteristics of microplastics in beach sediments: Insights into microplastic accumulation in northern Gulf of Mexico estuaries. *Marine Pollution Bulletin*. 2016;109:178-183.

Wiśniowska E, Nocoń W, Moraczewska-Majkut K. Mikroplastik w ściekach i osadach ściekowych. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*. 2018;7:269-275.

Yu Y, Zhou D, Li Z, Zhu C. Advancement and challenges of microplastic pollution in the aquatic environment: a review. *Water Air Soil Pollution*. 2018;229:140.

Ziajahromi S, Neale PA, Leusch FD. Wastewater treatment plant effluent as a source of microplastics: review of the fate, chemical interactions and potential risks to aquatic organisms. *Water Science and Technology*. 2016;74(10):2253-2269.

Redukcja odpływu wód opadowych przy zastosowaniu zielonych dachów

Maciej Mrowiec

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury
i Środowiska, Dąbrowskiego 73, 42-201 Częstochowa, email:
mrowiecm@is.pcz.pl

Abstract

Green roofs have considerable potential for stormwater source control, both for new developments and as a retrofit option. In Poland the lack of local quantitative performance data and modelling tools, together with more general barriers to sustainable drainage systems implementation, may explain their limited uptake to date. This paper presents findings from simulation of extensive green roof operation in 5 Polish cities (Warszawa, Poznań, Koszalin, Częstochowa, Bielsko-Biała). Based on water balance equation and daily meteorological data for 10 years (2008-2017) the average and maximum runoff coefficient for green roofs was calculated. Evapotranspiration rate for green roofs was simulated using Penman-Montieth equation for variable retention depth of green roofs (from 15mm to 50mm). Obtained simulation results indicate significant diversity of runoff coefficient for each location, so it is not recommended to use universal values of the runoff coefficient to whole country area. Simulations allowed also to define reduction of stormwater discharges to drainage network as result of green roof application as well as number of days when green roof has full retention capacity.

Słowa kluczowe

zielone dachy, wody opadowe, retencja

Wprowadzenie

Technologia zielonych dachów stanowi jeden z najbardziej efektywnych rozwiązań w zakresie gospodarki wodami opadowymi ze względu na duży powierzchni dachów w bilansie powierzchni zlewni miejskich. Umożliwiają one istotne ograniczenie odpływu wód opadowych z zarówno w zakresie całkowitej objętości jak i maksymalnych przepływów chwilowych dachów (Burszta-Adamiak i Mrowiec, 2013). Bardzo ważną zaletą zielonych dachów jest to, że poprawiają nie tylko bilans wodny zlewni ale także zwiększają izolacyjność termiczną dachu, obniżają temperaturę otoczenia, zmniejszają hałas, poprawiają estetykę krajobrazu miejskiego, zwiększają bioróżnorodność na obszarach zurbanizowanych (Sakson i Zawilski 2013, Mentens i in. 2015, Wojciechowska i in. 2015). Zwiększenie liczby i powierzchni zielonych dachów w miastach wymagać będzie uwzględnienia ich w obliczeniach projektowych systemów odwodnienia. Z uwagi na zróżnicowaną konstrukcję oraz zmienne warunki klimatyczne efektywność zielonych dachów w zakresie retencjonowania wód nie jest możliwe określenie jednego, uniwersalnego współczynnika spływu, co wykazały badania prowadzone przez Sobczyk i Mrowca (2015, 2016) – rys. 1. Dla hydrologicznego funkcjonowania ekstensywnych dachów zielonych kluczowe jest odzyskiwanie zdolności retencyjnej w okresie bezdeszczowym (Bengtsson i Olsson 2005, Stovin i in. 2012, Graceson i in. 2013, Viola i in. 2017).



Rys. 1- Stanowiska badawcze zielonych dachów o różnej konstrukcji (Sobczyk i Mrowiec 2016).

Wyniki badań prowadzonych między innymi przez Bursztę-Adamiak (2014) wykazały, że dla opadów o zbliżonej wysokości ilość zatrzymanej wody opadowej może się znacząco różnić. Wynika to przede wszystkim z ilości wody zmagazynowanej w warstwach zielonego dachu w momencie rozpoczęcia opadu (Stovin i in. 2017). Z powyższych względów ocena funkcjonowania ekstensywnych dachów zielonych wymaga wykonania analizy ciągłej dla okresu kilku miesięcy, w której uwzględni się parametry klimatu wpływające na zdolność retencyjną zielonych dachów (Stovin i in. 2013, Poë i in. 2015). Najtrudniejszym do ustalenia parametrem jest ewapotranspiracja, zależna od kilku czynników atmosferycznych w tym: temperatury, prędkości wiatru, nasłonecznienia, wilgotności powietrza (VanWoert i in. 2005). Dlatego też istotne jest prowadzenie badań mających na celu poszerzenie wiedzy w zakresie zdolności retencyjnej zielonych dachów w warunkach krajowych.

Metodyka badań

Celem badań było określenie współczynnika spływu dla zielonych dachów o znanej zdolności retencyjnej h_R (wyrażonej jako wysokość słupa wody w mm), przy uwzględnieniu zmiennych warunków

klimatycznych z okresu 10 lat. Analizę funkcjonowania zielonych dachów wykonano w oparciu o równanie bilansu wody obliczanego dla każdej doby:

$$h_{R(n)} = P_n - ET_n + h_{R(n-1)} \quad [mm]$$

$h_{R(n)}$ – ilość wody zmagazynowanej w zielonym dachu w dobie n (mm),

P_n – wysokość opadu w dobie n (mm),

ET_n – ewapotranspiracja wskaźnikowa w dobie n (mm),

$h_{R(n-1)}$ – ilość wody zmagazynowanej w zielonym dachu w dobie poprzedzającej (mm).

Dodatkowo zastosowano dwa warunki brzegowe:

- jeżeli $h_{R(n)} < 0$ to przyjmuje się $h_{R(n)} = 0$ (całkowite osuszenie zielonego dachu),
- jeżeli $h_{R(n)} > h_R$ to przyjmuje się $h_{R(n)} = h_R$, gdzie h_R jest maksymalną wysokością (mm) retencyjną zielonego dachu.

Drugi z wymienionych warunków odpowiada sytuacji gdy następuje całkowite nasycenie wodą zielonego dachu i generowany jest odpływ do zewnętrznego systemu odwodnienia. Wielkość odpływu (wyrażona jako wysokość w mm) w danej dobie oblicza się według wzoru:

$$h_{O(n)} = h_{R(n)} - h_R \quad [mm]$$

W badaniach uwzględniono następujące wysokości retencyjne dla zielonego dachu h_R : 15mm, 25mm, 35mm, 50mm. W takim zakresie wartości mieści się większość dostępnych na rynku konstrukcji ekstensywnych dachów zielonych.

Wartość współczynnika spływu dla zielonego dachu obliczano według standardowej definicji jako stosunek ilości wody deszczowej, która odpływa z danej powierzchni zlewni do ilości, która spadła na tę powierzchnię w danym okresie czasu:

$$\psi = \frac{\sum h_{O(n)}}{\sum P_n} \quad [-]$$

Wartość współczynnika może być obliczana dla pojedynczych zdarzeń jak i dłuższych okresów (miesiąc, rok). W niniejszej analizie obliczono

wartość współczynnika spływu dla okresu 6 miesięcy: kwiecień÷wrzesień, ponieważ w tym czasie rejestrowane są opady o największych sumach dobowych.

Analiza danych meteorologicznych

Z uwagi na duże zróżnicowanie warunków atmosferycznych na obszarze Polski, w analizie uwzględniono różne lokalizacje w celu oszacowania wpływu położenia geograficznego zielonego dachu na jego zdolność do redukcji odpływu wód opadowych. Wybrano pięć lokalizacji z różnych rejonów Polski, uwzględniając tereny podgórskie (Bielsko Białe, 349mnpm), wyżynne (Częstochowa, 253mnpm), nizinne (Warszawa, 100mnpm oraz Poznań, 80 mnpm) oraz miasto położone na Pomorzu (Koszalin, 30mnpm). Wymienione lokalizacje charakteryzują się odmiennymi warunkami klimatycznymi nie tylko w odniesieniu do opadów ale także innych parametrów atmosferycznych (temperatura, nasłonecznienie, prędkość wiatru), wpływających na dynamikę ewapotranspiracji. W analizie wykorzystano dane meteorologiczne (średnia dobowa temperatura powietrza, usłonecznienie rzeczywiste, suma opadów oraz prędkości wiatru) pochodzące z bazy danych IMGW dla wymienionych lokalizacji z lat 2008÷2017. W tabeli 1 przedstawiono średnie miesięczne sumy opadów oraz maksymalne sumy miesięczne w poszczególnych miastach. Spośród rozpatrywanych miejscowości zdecydowanie największe sumy opadów rejestrowane są w Bielsku Białej, średnia dla miesięcy IV-IX to blisko 700mm czyli więcej niż roczny opad na większości obszaru Polski. Zbliżone wartości sum opadów rejestrowane są w Częstochowie i Koszalinie (423÷427mm) natomiast w przypadku miast położonych w środkowej Polsce sumy opadów są wyraźnie niższe i wyniosły średnio 356mm w Poznaniu i 382mm w

Warszawie. Omawiane wartości pochodzą z relatywnie krótkiego okresu jak na standardy obserwacji hydrologicznych, niemniej są one zbliżone do wartości średnich z wielolecia.

Tab. 2- Średnie miesięczne sumy opadów (mm) oraz maksymalne miesięczne sumy opadów z okresu lat 2008-2017 dla wybranych lokalizacji.

Miasto		Miesięczne sumy opadów (mm)					
		IV	V	VI	VII	VIII	IX
Bielsko-Biała	średnia	69,4	153,3	120,6	143,5	85,3	114,4
	maks.	152,5	511,5	250,1	263,2	204,1	324,0
Częstochowa	średnia	46,8	80,4	77,2	90,2	65,4	63,9
	maks.	93,9	184,4	147,1	135,2	128,7	145,8
Poznań	średnia	33,4	55,6	70,6	102,0	59,9	34,8
	maks.	81,5	110,5	120,2	180,9	153,4	73,8
Warszawa	średnia	36,5	68,6	71,7	86,5	69,2	49,7
	maks.	70,6	144,1	106,6	272,4	127,1	149,7
Koszalin	średnia	34,4	48,5	84,8	95,9	96,2	66,8
	maks.	72,1	109,2	144,7	163,6	200,7	102,5

Mając na uwadze cel badań, jakim jest określenie ilości wód odpływających z zielonych dachów istotne w statystyce opadów są maksymalne dobowe sumy opadów. Porównanie maksymalnych sum dobowych jak i średnich z maksymalnych sum dobowych w rozpatrywanym okresie wskazuje za bardzo zróżnicowany rozkład, co ma przełożenie na ostateczne wyniki obliczeń symulacyjnych. Dla wszystkich lokalizacji miesiącami o najmniejszych sumach opadowych był kwiecień oraz wrzesień (dla Koszalina także maj), co uzasadnia ograniczenie analizy do miesięcy letnich.

Tab. 2- Maksymalne dobowe sumy opadów oraz średnie z maksymalnych wartości dobowych z okresu lat 2008-2017 dla wybranych lokalizacji.

Miasto		Miesięczne sumy opadów (mm)					
		IV	V	VI	VII	VIII	IX
Bielsko-Biała	maks.	34,2	162,7	55,6	47,8	92,3	51,3
	średnia	18,3	41,6	34,5	31,3	30,0	27,6
Częstochowa	maks.	37,9	54,1	37,6	42,5	70,7	29,7
	średnia	15,6	23,2	23,0	27,4	25,1	18,0
Poznań	maks.	29,2	28,0	44,5	69,3	36,8	24,9
	średnia	11,6	16,2	20,4	35,4	18,9	10,1

Miasto		Miesięczne sumy opadów (mm)					
		IV	V	VI	VII	VIII	IX
Warszawa	maks.	26,7	40,5	38,9	28,3	44,9	51,0
	średnia	12,6	20,1	23,7	18,8	25,5	16,9
Koszalin	maks.	42,6	33,2	62,1	45,6	48,8	47,5
	średnia	13,1	13,6	25,2	25,3	24,7	24,0

Zestawienia przedstawione w tabelach 1 i 2 stanowią uśredniony obraz danych o opadach w poszczególnych miejscowościach. Na ostateczny wynik symulacji wpływ mają nie tylko sumy opadów ale także ich czasowy rozkład (liczba zdarzeń opadowych, okresy bezdeszczowe). Analiza funkcjonowania zielonych dachów obejmowała łącznie 1830 dni, w tym okresie odnotowano następującą liczbę zdarzeń opadowych o sumach wyższych niż $h > 1\text{mm}$: Bielsko-Biała 662 zdarzenia, Częstochowa 564 zdarzeń, Poznań 506 zdarzeń, Warszawa 540 zdarzeń, Koszalin 567 zdarzeń - częstotliwość występowania opadów zasadniczo jest zgodna ze średnimi sumami opadowymi.

W przypadku opadów stosowano wprost wartości dobowych sum opadowych, natomiast w odniesieniu do ewapotranspiracji konieczne było zastosowanie wzoru, który uwzględniałby wymienione czynniki atmosferyczne (temperatura powietrza, prędkość wiatru, nasłonecznienie). Po analizie danych literaturowych publikowanych w kraju i za granicą w pracy do obliczania ewapotranspiracji wskaźnikowej zastosowano wzoru Penmana - Monteitha, który ma postać:

$$E_{To} = \frac{0,408\Delta(R_n - G) + \gamma \frac{900}{T+273} u_2 (e_s - e_a)}{\Delta + \gamma (1 + 0,34u_2)} \quad [\text{mm}]$$

gdzie:

E_{To} – ewapotranspiracja potencjalna [$\text{mm} \cdot \text{doba}^{-1}$]

R_n – promieniowanie netto [$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{doba}^{-1}$]

G – strumień ciepła w glebie [$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{doba}^{-1}$]

T – średnia dobową temperaturą powietrza na wysokości 2m [$^{\circ}\text{C}$]

u_2 – prędkość wiatru na wysokości 2m [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]

e_s – maksymalna prężność pary wodnej [kPa]

e_a – aktualna prężność pary wodnej [kPa]

γ – stała psychrometryczna [kPa · °C⁻¹]

Δ – tg kąta nachylenia krzywej ciśnienia pary wodnej [kPa·°C⁻¹]:

$$\Delta = \frac{4098 e^0(T)}{(T + 237,3)^2}$$

Ciśnienie pary nasyconej przy danej temperaturze T:

$$e^0(T) = 0,611 \cdot e^{\left(\frac{17,27T}{T+273,3}\right)}$$

Maksymalna prężność pary wodnej e_s wyznaczono jako średnią arytmetyczną z wartości ekstremalnych $e^0(T_{\max})$, $e^0(T_{\min})$:

$$e_s = \frac{e^0(T_{\max}) + e^0(T_{\min})}{2} \text{ (kPa)}$$

Stałą psychrometryczną γ wyznaczono na podstawie zależności wyrażającej ją w funkcji ciśnienia atmosferycznego P zależnego od wysokości nad poziomem morza.

$$\gamma = 0,665 \times 10^{-3} P$$

gdzie ciśnienie atmosferyczne: $P = 101,3 \left(\frac{293 - 0,0065z}{293}\right)^{5,26}$ (kPa)

W dostępnych publikacjach polskich wzór Penmana–Monteitha jest stosowany z powodzeniem do szacowania ewapotranspiracji, niemniej dotyczy to klasycznych upraw a nie zielonych dachów. Więcej danych można znaleźć w publikacjach autorów zagranicznych, którzy dokonywali pomiarów ewapotranspiracji z zielonych dachów posiadających roślinność (m.in. rozchodniki) i porównywali do wyników otrzymanych według przedmiotowego wzoru (Marasco i in. 2015). Otrzymane wyniki uzasadniają stosowanie formuły Penmana–Monteitha dla szacowania ewapotranspiracji zielonych dachów, na co wpływ ma uwzględnienie nie tylko średniej temperatury powietrza ale także prędkości wiatru i wilgotności i promieniowania słonecznego.

W tabeli 3 przedstawiono wartości miesięcznej ewapotranspiracji (średniej i maksymalnej) obliczonej na podstawie wzoru Penmana-Monteitha dla rozpatrywanych lokalizacji.

Tab. 3- Średnie miesięczne oraz maksymalne wartości ewapotranspiracji wskaźnikowej obliczone dla wybranych lokalizacji dla okresu 2008-2017 na podstawie wzoru Penmana-Monteitha.

Miasto		Miesiąc					
		IV	V	VI	VII	VIII	IX
Bielsko-Biała	średnia	72,2	84,6	96,1	105,3	92,2	62,3
	maks.	79,5	90,5	103,6	110,1	96,7	68,9
Częstochowa	średnia	82,2	88,2	103,4	113,6	99,1	66,0
	maks.	92,1	100,8	108,6	120,5	105,2	77,1
Poznań	średnia	85,4	92,9	103,9	117,5	102,6	69,8
	maks.	100,5	104,9	112,8	128,6	105,4	76,8
Warszawa	średnia	82,2	95,1	106,3	117,5	101,1	68,6
	maks.	95,6	102,8	113,8	126,1	106,5	74,2
Koszalin	średnia	59,1	76,2	89,8	106,5	95,7	69,0
	maks.	67,9	86,4	98,5	116,2	98,1	73,5

Maksymalne wartości ewapotranspiracji występują w okresie letnim głównie ze względu na wyższe temperatury i usłonecznienie, natomiast w okresie wiosennym i jesiennym dynamika parowania jest o 20÷35% mniejsza. Porównując wartości obliczone w poszczególnych latach do średniej z całego okresu należy podkreślić stosunkowo niewielką zmienności ewapotranspiracji, szczególnie jeśli porówna się ją do zmienności opadów.

Porównując średnie wartości sum opadowych oraz ewapotranspiracji dla poszczególnych miejscowości w poszczególnych miesiącach można zauważyć, że dla większości średnia miesięczne wysokości ewapotranspiracji są wyższe niż średnie miesięczne wartości opadu we wszystkich analizowanych miesiącach. Jedynie dla Koszalina w miesiącu sierpniu odnotowano wyższą średnią sumę opadów (96,2mm) od średniej ewapotranspiracji (95,7mm). Zupełnie odmienną zależność zanotowano dla Bielska Białej – z wyjątkiem

miesiąca kwietnia średnia wysokość opadów była wyższa niż ewapotranspiracja. Analizując wartości średnich wartości opadów oraz ewapotranspiracji w poszczególnych miejscowościach można się spodziewać największa efektywność zielonych dachów w zakresie zatrzymania wód opadowych (czyli najniższe wartości współczynnika spływu) wystąpią w miejscowościach położonych w centralnej Polsce.

Współczynnik spływu dla zielonych dachów

W tabeli 4 przedstawiono wyniki obliczeń współczynnika spływu dla rozpatrywanych miejscowości w latach 2008-2017 – wartość średnią dla całego 10-letniego okresu oraz wartości minimalne i maksymalne obliczone dla pojedynczego roku. Oczywistą zależnością, którą zaobserwowano we wszystkich przypadkach jest zmniejszenie wartości współczynnika spływu wraz ze wzrostem wysokości retencyjnej h_R . Zgodnie z wstępnymi spostrzeżeniami, dotyczącymi wartości uśrednionych opadu i ewapotranspiracji największe wartości średnie współczynnika spływu uzyskano dla miejscowości Bielska-Białej: od 0,445 dla $h_R=15\text{mm}$ do 0,276 dla $h_R=50\text{mm}$, przy czym w poszczególnych latach rozbieżności były dość duże. Wartości minimalne (0,026÷0,214) zanotowano w roku 2012 zaś maksymalne ($\Psi=0,59$ dla $h_R=15\text{mm}$) w roku 2014. Dla Częstochowy średnie wartości współczynnika spływu były już wyraźnie niższe i wyniosły od 0,111 dla $h_R=50\text{mm}$ do 0,331 dla $h_R=15\text{mm}$. Dla oceny stopnia zróżnicowania współczynnika spływu dla każdego wariantu obliczono współczynnik zmienności CV definiowany jako stosunek odchylenia standardowego do średniej arytmetycznej. We wszystkich przypadkach zaobserwowano, że ze wzrostem zdolności retencyjnej zwiększa się zróżnicowanie wartości Ψ . Dla Bielska-Białej uzyskano wyniki CV z zakresu 26%÷56% co oznacza przeciętną zmienność

podczas gdy dla Częstochowy były to wartości bardziej zróżnicowane (CV=30% dla $h_R=15\text{mm}$, CV=66% dla $h_R=50\text{mm}$).

Zbliżone wartości współczynnika spływu uzyskano dla Koszalina (średnia wartość Ψ w zakresie $0,137\div 0,291$) i Poznania (średnia wartość Ψ w zakresie $0,093\div 0,266$). Jednak wyraźnie odmienne były wartości CV, dla Koszalina z zakresu 28%÷54% zaś dla Poznania od 19% do nawet 83% ($h_R=50\text{mm}$). Najmniejsze wartości współczynnika spływu uzyskano dla Warszawy – średnio od 0,098 dla $h_R=50\text{mm}$ do $\Psi=0,235$ dla $h_R=15\text{mm}$, przy największej zmienności (CV od 50% do nawet 114%). Przedstawione wyniki wskazują, że zielony dach o minimalnej zdolności retencyjnej ($h_R=15\text{mm}$) zlokalizowany w Warszawie będzie się charakteryzował mniejszą wartością współczynnika spływu niż zielonych dach o ponad trzykrotnie większej zdolności retencyjnej ($h_R=50\text{mm}$) zlokalizowany w Bielsku-Białej.

Tab. 4- Wartości współczynnika spływu (średni, maksymalny i minimalny) dla zielonych dachów o zmiennej wysokości retencyjnej h_R (mm) w poszczególnych miastach w latach 2008-2017

Miasto	Wielkość	$h_R=15$	$h_R=25$	$h_R=35$	$h_R=50$
Bielsko-Biała	min.	0,214	0,132	0,062	0,022
	średnia	0,445	0,361	0,323	0,276
	maks.	0,590	0,532	0,509	0,480
Częstochowa	min.	0,152	0,110	0,070	0,023
	średnia	0,331	0,242	0,166	0,111
	maks.	0,460	0,345	0,275	0,234
Poznań	min.	0,172	0,101	0,054	0,010
	średnia	0,266	0,192	0,140	0,093
	maks.	0,350	0,310	0,282	0,231
Warszawa	min.	0,092	0,050	0,011	0,000
	średnia	0,235	0,157	0,124	0,098
	maks.	0,371	0,350	0,322	0,285
Koszalin	min.	0,207	0,142	0,086	0,032
	średnia	0,291	0,225	0,181	0,137
	maks.	0,440	0,341	0,301	0,248

Jeżeli odniesie się uzyskane wyniki do wartości współczynnika spływu dla dachów tradycyjnych (przeciętnie $\Psi=0,90$), to można stwierdzić, że nawet przy minimalnej zdolności retencyjnej zielony dach w będzie redukować roczny odpływ wód opadowych o 62 do nawet 75%. W rejonach podgórskich redukcja będzie nieco mniejsza i wyniesie około 50%. Zwiększanie zdolności retencyjnej zielonych dachów nie przekłada się na proporcjonalny przyrost redukcji odpływu wód. O ile uzasadnione jest rozpatrzenie wartości $h_R=25\text{mm}$ (dalsze zmniejszenie wartości Ψ o $0,07\div 0,09$), o tyle większe wartości h_R (35mm, 50mm) powodują zmniejszenie współczynnika spływu jedynie o 0,03-0,06 przy wzroście ciężaru jednostkowego konstrukcji zielonego dachu.

Analiza danych dla rozpatrywanego okresu 10 lat umożliwiła określenie liczby dni, w których zielone dachy dysponowały maksymalną teoretyczną zdolnością retencyjną, odpowiednio 15 mm, 25 mm, 35 mm, 50 mm. Charakterystyczne jest to, że im większa wysokość retencyjna h_R tym mniej jest dni, w których cała ta wartość będzie w pełni gotowa do retencjonowania wody. Przy minimalnej wartości wysokości retencyjnej $h_R=15\text{mm}$ dla Poznania odnotowano 813 dni (czyli 45% całego analizowanego okresu), dla pozostałych miast było to 35÷40% całego analizowanego okresu (Warszawa 732d, Częstochowa 685d, Koszalin 650d). Wyraźnie mniejszą wartość odnotowano dla Bielska Białej: 485 dni, co stanowi tylko 25% całego okresu. Zwiększenie zdolności retencyjnej zielonego dachu do $h_R=50\text{mm}$ powoduje znaczące zmniejszenie liczby dni z pełną zdolnością retencyjną: Poznań 620d, Warszawa 558d, Koszalin 430d zaś dla Częstochowy tylko 401 dni (22% analizowanego okresu). W przypadku Bielska Białej liczba dni z pełną zdolnością retencyjną wyniosła zaledwie 190d co stanowi nieco ponad 10% całego analizowanego okresu. Już tylko pobieżna analiza powyższych

wartości wskazuje, że ta sama konstrukcja zielonego dachu będzie się cechować zupełnie odmiennymi parametrami w różnych miejscowościach przykładowo dach o wysokości retencyjnej $h_R=25\text{mm}$ będzie w Warszawie miał blisko dwukrotnie dłuższy okres pełnej gotowości do przyjęcia wód opadowych niż w przypadku miejscowości podgórskich. Jest to także kwestia do rozważenia na etapie projektowania systemu na ile można szacować rzeczywista zdolność retencyjną zielonego dachu w momencie wystąpienia opadów nawalnych. Wydaje się uzasadnionym założenie, że jedynie 50% maksymalnej zdolności retencyjnej danej konstrukcji będzie dostępne.

Tab. 5- Liczba dni z pełną zdolnością retencyjną h_R (mm) w poszczególnych miastach w latach 2008-2017 (miesiące kwiecień-wrzesień, w sumie 1830 dni).

Miasto	$h_R=15$	$h_R=25$	$h_R=35$	$h_R=50$
Bielsko Biała	292	214	162	115
Częstochowa	412	332	283	240
Poznań	490	438	406	373
Warszawa	441	387	354	337
Koszalin	389	330	294	258

Wartości w tabeli 5 są także wskazówką dla konieczności dodatkowego nawadniania zielonego dachu w okresach suszy. Doświadczenia autora wskazują jednak, że większość gatunków roślin stosowanych w technologii zielonych dachów wykazuje dużą odporność na deficyt wody.

Kolejnym etapem było określenie liczby dni, dla których w analizowanym okresie zanotowano odpływ z zielonego dachu. W tabeli 6 przedstawiono zestawienie wyników, w których nastąpił odpływ wody deszczowej dla określonych wysokości retencyjnych h_R . Dla wysokości retencyjnej $h_R=15$ mm w Bielsku-Białej odpływ wystąpił

231 razy co stanowi 35% wszystkich dni opadowych (662 zdarzenia). W przypadku pozostałych miast liczba dni z odpływem wyniosła od 95 (Poznań) do 136 dni (Częstochowa) co stanowiło 17÷26% wszystkich dni, dla których zanotowano opady w poszczególnych miastach. W przypadku największej rozpatrywanej wartości $h_R=50\text{mm}$ w Bielsku Białej zanotowano 163 doby, dla których wystąpił odpływ (25% wszystkich zdarzeń opadowych) natomiast w pozostałych miastach efekty redukcji odpływu przez zielone dachy były zdecydowanie lepsze i w żadnym przypadku liczba dni z odpływem nie przekroczyła 10% wszystkich dni z zarejestrowanym opadem.

Tab. 6- Liczba dni z odpływem wody deszczowej z zielonych dachów o zmiennej wysokości retencyjnej h_R (mm) w poszczególnych miastach w latach 2008-2017 (L0 -liczba wszystkich zdarzeń opadowych w analizowanym okresie).

Miasto	L0	$h_R=15$	$h_R=25$	$h_R=35$	$h_R=50$
Bielsko Biała	662	236	204	191	174
Częstochowa	564	133	100	70	53
Poznań	506	94	72	55	40
Warszawa	540	110	72	52	41
Koszalin	567	117	88	68	51

Podsumowanie i wnioski

Uzyskane wyniki wskazują na konieczność uwzględniania regionalnych warunków klimatycznych, które w sposób istotny wpływają na zdolność retencyjną zielonych. Przyjmowanie uniwersalnych wartości współczynnika spływu dla całego kraju będzie prowadzić do istotnych rozbieżności pomiędzy zakładaną a rzeczywistą skutecznością zielonych dachów w zakresie redukcji odpływu wód opadowych do systemów odwodnienia miast. Szczególnie dla miejscowości z rejonów podgórskich konieczne jest stosowanie zdecydowanie wyższych wartości współczynników

spływu dla zielonych dachów. Bardzo istotną informacją jest określenie prawdopodobieństwa pełnej zdolności retencyjnej zielonych dachów – wraz ze wzrostem wysokości retencyjnej okres pełnej dyspozycyjności jest coraz krótszy. W przypadku większości miejscowości w kraju (wyłączając tereny górskie i podgórskie) zielone dachy są w stanie wyeliminować odpływ w zdecydowanej większości przypadków, przy czym ostateczny efekt zależy od zastosowanej wysokości retencyjnej h_R . Już przy wartości $h_R=15\text{mm}$ można ograniczyć liczbę dni z odpływem do systemów kanalizacyjnych 75 do nawet 84% a objętość odpływających wód o 62 do 75% w zależności od lokalizacji (w rejonach podgórskich redukcja jest mniejsza). Decyzja o zwiększeniu wysokości retencyjnej h_R musi uwzględniać zwiększenie obciążenie konstrukcji dachu, co przy istniejących obiektach może być czynnikiem ograniczającym dla stosowania zielonych dachów.

Literatura

- Bengtsson L., Olsson J.: Hydrological function of a thin extensive green roof in southern Sweden, *Nordic Hydrology*, 2005; 259 –268,
- Burszta-Adamiak E., Mrowiec M., Modelling of green roofs' hydrologic performance using EPA'sSWMM, *Water Science & Technology*. 2013; (68): 36–42.
- Burszta-Adamiak E., Zielone dachy jako element zrównoważonych systemów odwadniających na terenach zurbanizowanych, wyd. Uniwersytetu Przyrodniczego, Wrocław; 2014,
- Graceson A., Hare M., Monaghan J., Hall N., The water retention capabilities of growing media for green roofs, *Ecological Engineering*. 2013; (61) : 328 -334,
- Marasco D.E., Culligan P.J., McGillis W.R., Evaluation of common evapotranspiration models based on measurement from two extensive green roofs In New York City, *Ecological Engineering*. 2015; (84): 451-462.
- Mentens J., Raes D., Hermy M.: Green roofs as a tool for solving the rainwater runoff problem in the urbanized 21st century?, *Landscape and Urban Planning*. 2006; (77): 217-226.
- Mrowiec M., Sobczyk M: Retention capacity of extensive green roofs, *Journal of Water and Land Development*. 2016; 30: 113 –117,

Mrowiec M., Sobczyk M.: Wpływ ekstensywnych dachów zielonych na odpływ wód opadowych do sieci kanalizacyjnej, *Inżynieria Ekologiczna*. 2015; 44: 191-195.

Poë S., Stovin V., Berretta Ch., Parameters influencing the regeneration of a green roof's retention capacity via evapotranspiration, *Journal of Hydrology*. 2015; (523): 356-367.

Sakson G., Zawilski M., Wpływ zastosowania obiektów LID na funkcjonowanie miejskich systemów kanalizacyjnych, *Gaz, woda i technika sanitarna*. 2013; (6): 246 –248.

Stovin V., Poë S., Berretta Ch., A modelling study of long term green roof retention performance, *Journal of Environmental Management*. 2013; (131): 206 –215.

Stovin V., Vesuviano G., De -Ville S., Defining green roof detention performance, *Urban Water Journal*. 2017; (14): 574 –588.

Stovin V., Vesuviano G., Kasmin H., The hydrological performance of a green roof test bed under UK climatic conditions, *Journal of Hydrology*. 2012; (41): 148 –161.

VanWoert N.D., Rowe B.D., Andresen J.A., Rugh C.L., Fernandez R.T., Xiao L., Green Roof Stormwater Retention: Effects of Roof Surface, Slope, and Media Depth, *Journal Environmental Quality*. 2005; (34): 1036-1044.

Viola F., Hellies M., Deidda R., Retention performance of green roofs in representative climates worldwide, *Journal of Hydrology*. 2017; (53): 763 – 772.

Wojciechowska E., Gajewska M., Zurkowska N., Surówka M., Obarska – Pempkowiak H., *Zrównoważone systemy gospodarowania wodą deszczową*, wyd. Politechniki Gdańskiej, 2015,

Analiza udziału węgla organicznego i azotu w hydrolizatach z dezintegracji termicznej osadów nadmiernych i bioodpadów

Sylwia Myszograj

Uniwersytet Zielonogórski, Instytut Inżynierii Środowiska,
Zielona Góra, Polska, Email: S.Myszograj@iis.uz.zgora.pl

Abstract

Obok pozytywnych aspektów dezintegracji termicznej, takich jak produkcja hydrolizatów bogatych w lotne kwasy tłuszczowe i wzrost udziału rozpuszczonych związków węgla organicznego, procesowi upłynniania towarzyszy zwiększenie stężenia rozpuszczonych związków azotu w hydrolizatach.

W artykule przedstawiono charakterystykę hydrolizatów uzyskanych w procesie dezintegracji termicznej osadów nadmiernych i bioodpadów. Wyniki badań wskazują na wpływ zmiennych parametrów procesowych: temperatury i czasu dezintegracji na zmiany form i udziału azotu oraz stężenia lotnych kwasów tłuszczowych w hydrolizatach. W każdej serii badań wraz ze wzrostem temperatury obróbki stwierdzono wzrost upłynnienia frakcji stałej substratów. Wzrost temperatury obróbki prowadził do zwiększenia stężenia rozpuszczonego węgla organicznego i spadku stężenia węgla ogólnego, niezależnie od czasu trwania procesu. Udział rozpuszczonych form (azot amonowy i azot organiczny) w całkowitej zawartości azotu w hydrolizatach wynosił od 8,7% do 89,2%, przy początkowym udziale ok. 20% w osadach surowych oraz od 17,9% do 42,3%, przy początkowym udziale ok. 15% w bioodpadach. W osadach nadmiernych dezintegrowanych termicznie wyznaczony iloraz C:N zmieniał się w przedziale wartości od 5 do 10, natomiast dla bioodpadów od 17 do 30, malejąc wraz ze wzrostem temperatury obróbki. Wyniki badań potwierdzają,

że stosowanie procesu dezintegracji substratów organicznych wymaga oceny obciążenia wtórnego azotem części technologicznej oczyszczania ścieków i komór fermentacji metanowej.

Słowa kluczowe

obróbka termiczna; hydrolizaty; azot; węgiel organiczny

Wstęp

Dezintegracja termiczna osadów ściekowych powoduje uwolnienie wewnątrzkomórkowej materii organicznej do fazy ciekłej, natomiast obróbka biofrakcji odpadów komunalnych wpływa na ich upłynnienie, co w konsekwencji daje większą dostępność tych substratów dla mikroorganizmów. Hydrolizaty z tego procesu są bogate w związki organiczne, ponieważ węglowodany i tłuszcze przechodzą w formy łatwo rozkładalne, a białka tracą ochronną strukturę enzymatyczną (Neyens i Baeynes 2003). Doświadczenia eksploatacyjne i badawcze wskazują, że potencjalne korzyści z takiej metody obróbki substratów, to zwiększenie podatności na biodegradację substratów, zmniejszenie ilości i poprawa odwadnialności fermentatu i jego higienizacja, ograniczenie emisji substancji zapachowych podczas stabilizacji, wyższa produkcja biogazu i poprawa bilansu energetycznego procesu (Keep i in. 2000; Barjenbruch i in. 1999). Kolejną korzyścią jest możliwość wykorzystania metod dezintegracji osadów nadmiernych i bioodpadów do pozyskiwania lotnych kwasów tłuszczowych, celem ich wykorzystania jako źródła łatwo przyswajalnego węgla organicznego w procesach oczyszczania ścieków, m.in. denitryfikacji i defosfatacji biologicznej. Obok tych pozytywnych aspektów procesom dezintegracji towarzyszy wzrost stężenia rozpuszczonych związków azotu w hydrolizatach, które obciążają wtórnie część

biologiczną oczyszczalni. Doświadczenia eksploatacyjne potwierdzają, że ciecze osadowe mogą zawierać od kilku do kilkunastu procent ładunków zanieczyszczeń wprowadzanych do oczyszczalni ze ściekami surowym. Ładunek azotu i fosforu zawracanego wraz z wodami osadowymi powstającymi podczas przeróbki osadów wynosić może od 20 do 30 % ogólnego ładunku związków biogenicznych kierowanych do reaktorów biologicznych (Constantine i in. 2005). Podstawowym kryterium określającym wpływ cieczy osadowych na pracę oczyszczalni jest weryfikacja wymagań jakościowych stawianych ściekom dopływającym do reaktora z biochemicznym usuwaniem związków węgla, azotu i fosforu. Wskazana jest bieżąca kontrola ilości i jakości cieczy osadowych zawracanych do ciągu oczyszczania ścieków i ich uwzględnienie w ogólnym bilansie związków organicznych i biogenicznych. Decydujące znaczenie dla optymalnego przebiegu procesów biochemicznych, w których wykorzystywane są upłynniane substraty, ma wartość ilorazu C:N oraz zawartość substancji toksycznych i niebiodegradowalnych (Niu i in. 2013; Syaichurrozi i Sumardiono 2013). Wartości ilorazu C:N dla różnych grup odpadów zestawiono w tabeli 1.

Tab.1- Wartości ilorazu C:N dla różnych grup odpadów (Jędrczak 2007, Khanal 2008)

Odpad	Wartość C:N	Odpad	Wartość C:N
Niska zawartość azotu		Wysoka zawartość azotu	
Drewno	700 : 1	Biodopady	(10-25) : 1
Gazety i karton	560 : 1	Roślinność morska	19 : 1
Trociny	(200-500) : 1	Rośliny motylkowe	(18-20) : 1
Makulatura	(150-200) : 1	Odpady z gospodarstw domowych	18-40 : 1
Papier	(170-800) : 1	Nawóz krwi	18 : 1
Kora	(100-130) : 1	Nawóz kurzy	15 : 1
Słoma (sucha)	(80-100) : 1	Odpadowa żywność	15 : 1

Odpad	Wartość C:N	Odpad	Wartość C:N
Niska zawartość azotu		Wysoka zawartość azotu	
Liście i chwasty	90 : 1	Odpady kuchenne	(12-20) : 1

Odpowiednia wartość ilorazu C:N oraz dostępność zhydrolizowanych łatwo przyswajalnych związków organicznych dla mikroorganizmów prowadzących procesy jednostkowe jest jednym z głównych czynników decydujących o sprawności procesów rozkładu tlenowego oraz denitryfikacji i defosfatacji biologicznej (Myszograj 2015).

Dla prawidłowego metabolizmu mikroorganizmów osadu czynnego iloraz C:N, powinien wynosić około 5:1. Również w procesie fermentacji metanowej bardzo ważna jest zależność C:N: optymalna wartość odpowiada ilorazowi w granicach 10:1 - 25:1, niektóre pozycje literaturowe wskazują na maksymalnie 100:3 (Jokela i Rintala 2003, Maciołek 2013, Deublein i Steinhauser 2008). W przypadku przekroczenia wartości maksymalnej azot będzie wykorzystany przez bakterie fermentacji metanogennej i zmniejszy to ilość produkowanego biogazu. Jeżeli iloraz spadnie poniżej najniższej wartości, azot zostanie uwolniony w formie amoniaku i podwyższy odczyn środowiska. To z kolei zakłóci stan równowagi azotowej i toksycznie wpłynie na bakterie metanogennej (Jokela i Rintala 2003).

Metodyka

Celem badań było ustalenie, w jakim stopniu czas i temperatura dezintegracji substratów wpływają na zmiany udziału węgla organicznego i związków azotu w hydrolizatach, co determinuje możliwości ich wykorzystania w procesach biologicznego oczyszczania ścieków i w procesie fermentacji metanowej.

Substratami w badaniach były osady nadmierne i bioodpady. Osady nadmierne do badań pobierano w mechaniczno-biologicznej

oczyszczalni ścieków o przepustowości $Q_{sd} = 6450 \text{ m}^3/\text{d}$ pracującej w technologii niskoobciążonego osadu czynnego. W układzie technologicznym części mechanicznej nie ma osadnika wstępnego, a biologiczne oczyszczanie prowadzone jest w procesach nityfikacji, denityfikacji i defosfatacji. Usuwanie fosforu ogólnego wspomagane jest chemicznym strącaniem. Osady pobierano z osadnika wtórnego. Charakterystykę fizyczno-chemiczną osadów nadmiernych wykorzystanych w badaniach przedstawiono w tabeli 2.

Do badań stosowano również odpady komunalne zbierane z obszaru nowej zabudowy wielorodzinnej w Zielonej Górze. Oznaczenie składu ziarnowego polegało na przesianiu odpadów przez sita i zważeniu otrzymanych frakcji 0-10 mm, 10-20 mm i 20-80 mm. Frakcję nadsitową powyżej 80 mm odrzucono. Skład grupowy oznaczono we frakcji 20-80 mm wydzielając następujące składniki: odpady kuchenne i ogrodowe, szkło, tekstylia, tworzywa sztuczne, papier i tektura, odpady wielomateriałowe, metale, odpady mineralne, drewno i odpady niebezpieczne. Materiał badawczy stanowiły składniki ulegające biodegradacji wydzielone z frakcji 0-80 mm. W tym celu z odpadów wysegregowano szkło, papier, tworzywa sztuczne, metale, materiały tekstylne, odpady mineralne i inne. Pozostałą część odpadów podzielono na charakterystyczne składniki i ustalono ich udział w ogólnej masie próbki. W każdej serii badań przygotowywano świeże odpady surowe zgodnie z ustalonym składem morfologicznym i rozdrabniano je do frakcji ziarnowej nie większej niż 20 mm. Dla badanych bioodpadów sporządzono wyciągi wodne i poddano je analizie składu fizyczno - chemicznego (tabela 3).

Badania przeprowadzono w temperaturach: 55, 75, 95, 115, 135, 155 i 175°C w czasie 0,5, 1 i 2 godzin. Obróbkę termiczną realizowano w autoklawie Zipperclave 1.0 firmy Autoclave Engineers. Czas nagrzewania autoklawu w zależności od zadanej temperatury wynosił

od 10 do 20 min., a czas chłodzenia maksymalnie do 15 min. Ocenę wpływu dezintegracji termicznej osadów nadmiernych i biofrakcji odpadów na zmianę charakterystyki hydrolizatów przeprowadzono w oparciu o analizy fizyczno-chemiczne próbek surowych oraz próbek po obróbce wykonane zgodnie z obowiązującymi normami, w zakresie: sucha pozostałość, ogólny węgiel organiczny, azot ogólny Kiejdahla, azot amonowy (Myszograj 2017).

Tab. 2- Charakterystyka fizyczno-chemiczna osadów nadmiernych wykorzystanych w badaniach

Lp.	Parametr	Jednostka	Osady nadmierne		Ciecz osadowa	
			Zakres wartości	Wartość średnia ± odch. stand.	Zakres wartości	Wartość średnia ± odch. stand.
1.	Sucha pozostałość	mg s.m./dm ³	6050-6540	6330±210	545-680	622±40
2.	Węgiel organiczny	mg C/dm ³	3390-3500	3430±40	72-89	83±7
3.	Azot ogólny Kiejdahla	mg N/dm ³	345-391	378±16	50-66	56±6
4.	Azot amonowy	mg N-NH ₄ /dm ³	-	-	6-15	11±4
5.	LKT	mg CH ₃ COOH/dm ³	-	-	69-78	78±9

Tab. 3- Charakterystyka fizyczno-chemiczna bioodpadów wykorzystanych w badaniach i wyciągów wodnych

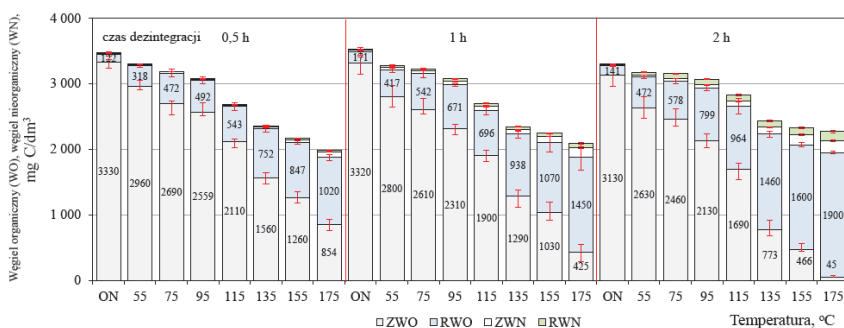
Lp.	Parametr	Jednostka	Zakres wartości	Wartość średnia ± odch. stand.
Bioodpady				
1.	Wilgotność	%	54,5-61,8	59,8±1,1
2.	Węgiel organiczny	% s.m.	24,4-32,9	29,4±0,7
3.	Azot ogólny Kiejdahla	% s.m.	1,00-1,40	1,10±0,05
Wyciągi wodne				
4.	Sucha pozostałość	mg s.m./dm ³	16000-18900	17100±688
5.	Węgiel organiczny	mg C/dm ³	83-229	190±42
6.	Azot ogólny Kiejdahla	mg N/dm ³	169-211	186±10
7.	Azot amonowy	mg N-NH ₄ /dm ³	54-69	61±6
8.	LKT	mg CH ₃ COOH/dm ³	60-85	71±7

Wyniki badań i dyskusja

Wyniki badań wskazują na wpływ zmiennych parametrów procesowych: temperatury i czasu dezintegracji na zmiany form i zawartości azotu oraz węgla organicznego w hydrolizatach. W każdej serii badań wraz ze wzrostem temperatury obróbki osadów nadmiernych i bioodpadów stwierdzono wzrost upłynnienia frakcji stałej substratów oraz rozkład substancji organicznych.

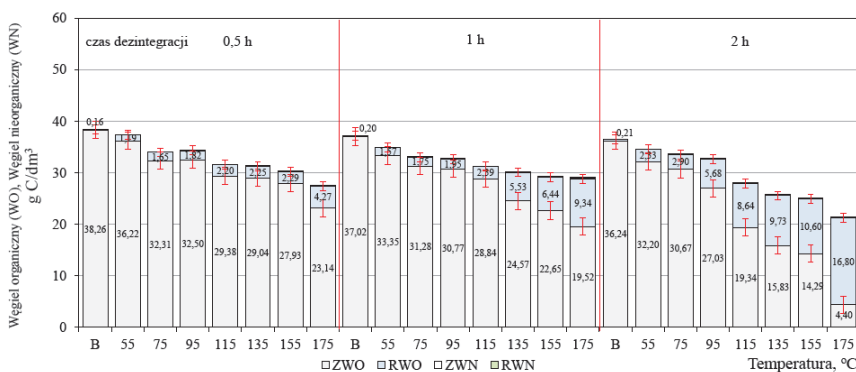
Zmiany stężenia węgla organicznego (ZWO i RWO) i nieorganicznego (ZWN i RWN), w osadach nadmiernych i hydrolizatach, w zależności od temperatury i czasu dezintegracji przedstawiono na rys. 1. Stężenie ogólnego węgla organicznego (OWO) w surowych osadach nadmiernych poddanych dezintegracji termicznej zmieniało się w zakresie od 3390 do 3500 mg C/dm³, z wartością średnią na poziomie 3430±40 mg C/dm³. Udział rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) w OWO wynosił 2,4% (od 72 do 89 mg C/dm³, wartość średnia 83±7 mg C/dm³). W każdej serii badań wraz ze wzrostem temperatury obróbki stwierdzono wzrost stężenia rozpuszczonego węgla organicznego i zmniejszenie stężenia węgla ogólnego. Najniższą średnią wartość stężenia rozpuszczonego węgla organicznego (122 mg C/dm³) uzyskano w próbkach dezintegrowanych w temperaturze 55°C przez 0,5 h, natomiast najwyższą, wynoszącą 1900 mg C/dm³ dla próbek poddanych obróbce w temperaturze 175°C przez 2 h. Udział RWO w całkowitej zawartości węgla (OWO i OWN) w tych próbkach wynosił odpowiednio 9,6% i 83,6%. Wraz ze wzrostem temperatury i czasu obróbki termicznej malała ogólna ilość węgla organicznego w upłynnianych próbkach. Maksymalne zmniejszenie ilości węgla organicznego w próbkach, wynikające z mineralizacji substancji organicznych, uzyskano po

dezintegracji w czasie 1 h i temperaturze 175°C (46,2%). Równie wysoki stopień degradacji węgla organicznego miał miejsce w tej samej temperaturze obróbki i w czasie 0,5 i 2,0 h, odpowiednio 45,7% i 40,6 % .



Rys. 1- Zmiany stężenia węgla organicznego (ZWO i RWO) i nieorganicznego (ZWN i RWN), w osadach nadmiernych i hydrolizatach, w zależności od temperatury i czasu dezintegracji

Zmiany stężenia węgla organicznego (ZWO i RWO) i nieorganicznego (ZWN i RWN), w bioodpadach i hydrolizatach, w zależności od temperatury i czasu dezintegracji przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2- Zmiany stężenia węgla organicznego (ZWO i RWO) i nieorganicznego (ZWN i RWN) w bioodpadach i hydrolizatach, w zależności od temperatury i czasu dezintegracji

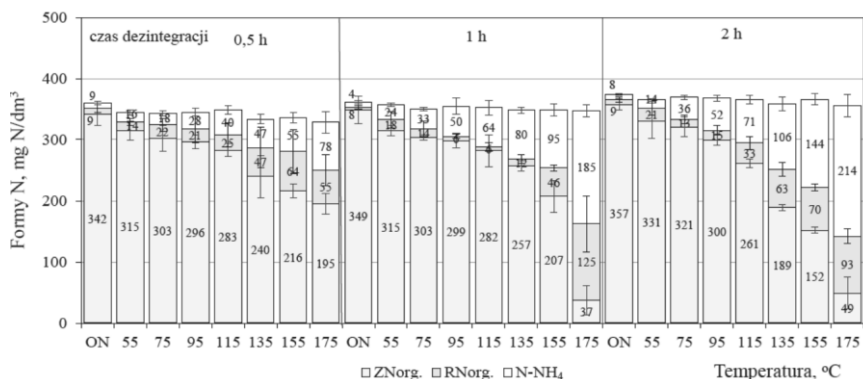
Stężenie ogólnego węgla organicznego (OWO) w bioodpadach poddanych dezintegracji termicznej zmieniało się w zakresie od 33,90 do 38,50 g C/dm³ (wartość średnia 37,40±1,77 g C/dm³). Średni udział

rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) w OWO, oznaczony w wyciągach wodnych z bioodpadów surowych, nie przekraczał 0,6% (od 0,083 do 0,229 g C/dm³, wartość średnia 0,190±0,042 g C/dm³). Wzrost temperatury obróbki prowadził do zwiększenia stężenia rozpuszczonego węgla organicznego i spadku stężenia węgla ogólnego, niezależnie od czasu trwania procesu. Najniższą średnią wartość stężenia rozpuszczonego węgla organicznego (0,157 g C/dm³) uzyskano w próbkach dezintegrowanych w temperaturze 55°C przez 0,5 h, natomiast najwyższą dla próbek poddanych obróbce w temperaturze 175°C przez 2 h (16,80 g C/dm³). Udział RWO w całkowitej zawartości węgla (OWO i OWN) w tych próbkach wynosił odpowiednio 3,2 i 78%. Wraz ze wzrostem temperatury i czasu dezintegracji termicznej malała ogólna ilość węgla w upłynnianych próbkach. Maksymalne zmniejszenie stężenia węgla ogólnego w próbkach uzyskano prowadząc dezintegrację przez 2 h i w temperaturze 175°C (41,7%). W tej samej temperaturze obróbki przez 0,5 i 1 h ubytek OW wynosił kolejno 28,7 i 22,4%.

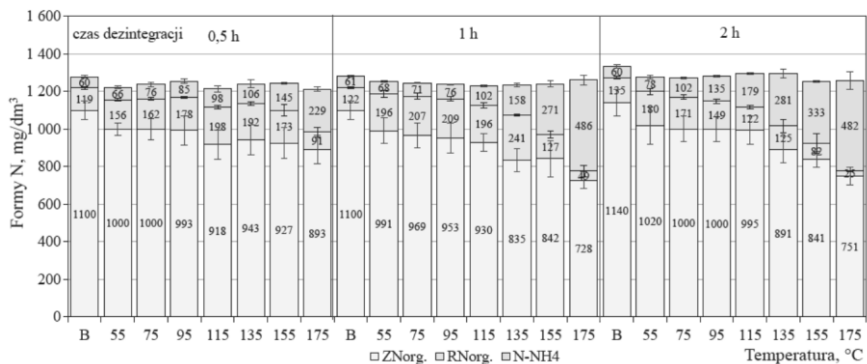
Upłynnienie frakcji stałej osadów nadmiernych w wyniku dezintegracji termicznej prowadziło do wzrostu stężenia azotu organicznego i azotu amonowego w hydrolizatach (rys. 3). Surowe osady nadmierne zawierały azot ogólny Kiejdahla w zakresie od 345 do 391 mg N/dm³ (wartość średnia 378±16 mg N/dm³). Azot rozpuszczony stanowił około 20% tej ilości. Stężenie azotu amonowego w cieczy osadowej wynosiło od 6 do 15 mg N-NH₄/dm³.

W mieszaninie bioodpadów przed dezintegracją stężenie azotu ogólnego Kiejdahla mieściło się w zakresie od 1210 do 1390 mg N/dm³ (wartość średnia 1300±59 mg N/dm³). Udział rozpuszczonych form azotu stanowił około 14,5%. Stężenie azotu amonowego wynosiło od 54 do 69 mg N-NH₄/dm³ (rys. 4). Udział rozpuszczonych form (azot amonowy i azot organiczny) w całkowitej zawartości azotu

w hydrolizatach wynosił od 8,7 do 89,2% dla osadów nadmiernych i od 17,9 do 42,3% dla bioodpadów.



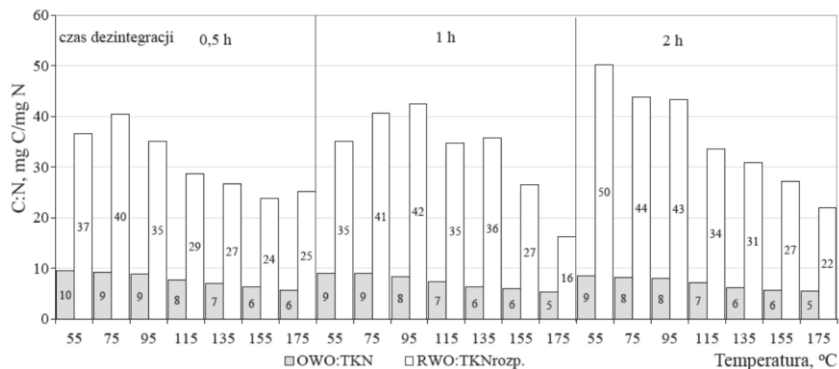
Rys. 3- Zmiany stężenia azotu organicznego i azotu amonowego w osadach nadmiernych i hydrolizatach, w zależności od temperatury i czasu dezintegracji



Rys. 4- Zmiany stężenia azotu organicznego i azotu amonowego w bioodpadach i hydrolizatach, w zależności od temperatury i czasu dezintegracji

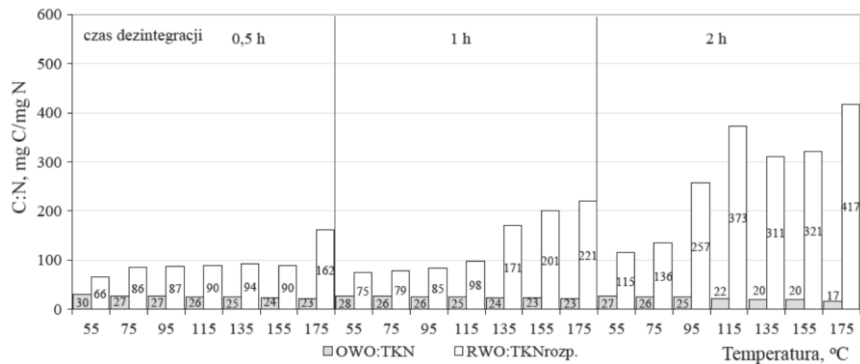
W osadach nadmiernych dezintegrowanych termicznie (rys. 5) wyznaczony iloraz C:N zmienił się w przedziale wartości od 16 do 50 (dla substancji rozpuszczonych) oraz od 5 do 10 (dla całkowitej zawartości wskaźników) malejąc wraz ze wzrostem temperatury obróbki. Na zmniejszenie wartości ilorazu C:N miało wpływ obniżenie ogólnej ilości węgla w hydrolizowanych próbkach wraz ze wzrostem temperatury i czasu obróbki termicznej. Maksymalne zmniejszenie ilości węgla organicznego wynikające z mineralizacji (utleniania)

substancji organicznych uzyskano podczas dezintegracji w czasie 1 h i w temperaturze 175°C (46,2%). Równie wysoki stopień ubytku węgla organicznego, 45,7 i 40,6%, miał miejsce w tej samej temperaturze obróbki oraz czasie odpowiednio 0,5 i 2h. Stwierdzono, że całkowita zawartość związków azotu nie zmieniała się w kolejnych seriach badawczych.



Rys. 5- Zależność ilorazu C:N od czasu i temperatury dezintegracji osadów nadmiernych

W bioodpadach dezintegrowanych termicznie (rys. 6) wartość ilorazu C:N, była znacznie większa, niż dla osadów nadmiernych i zmieniała się w przedziale wartości od 66 do 417 (dla substancji rozpuszczonych) oraz od 17 do 30 (dla całkowitej zawartości wskaźników).



Rys. 6- Zależność ilorazu C:N od czasu i temperatury dezintegracji bioodpadów

Wartość ilorazu C:N obliczona dla stężeń związków rozpuszczonych rosła proporcjonalnie wraz ze wzrostem temperatury obróbki w każdej serii badań (0,5, 1, 2 h). Natomiast wartość ilorazu C:N obliczona dla całkowitych stężeń węgla organicznego i związków azotu malała wraz ze wzrostem temperatury upłynniania odpadów.

Podsumowanie i wnioski

Wyniki badań potwierdzają, że stosowanie procesu dezintegracji termicznej osadów nadmiernych i bioodpadów wymaga oceny obciążenia wtórnego azotem części technologicznej oczyszczania ścieków i fermentacji metanowej. Analizując wymagania technologiczne w zakresie zależności C:N można stwierdzić, że obróbka niskotemperaturowa osadów nadmiernych generuje hydrolizaty o wyższej wartości tego parametru, a dezintegracja wysokotemperaturowa wpływa na jej obniżenie. W przypadku dezintegracji termicznej bioodpadów iloraz C:N osiągał bardzo wysokie wartości, w przypadku samych hydrolizatów (substancje rozpuszczone) wykraczające znacznie poza zakres optymalny np. dla procesu fermentacji metanowej (Jędrszak 2007).

Literatura

Barjenbruch M, Hoffmann H, Tränker J. Minimizing of foaming in digesters by pre-treatment of the surplus sludge. *Water Science Technology*. 1999;42: 235–242.

Constantine T, Shea T, Johnson B. Newer approaches for treating return liquors from anaerobic digestion, IWA Specialized Conference Nutrient Management in Wastewater treatment Processes and Recycle Streams. 2005; 455–464.

Deublein D, Steinhauser A. Biogas from waste and renewable resources. Wiley-VCH Verlag. 2008; ISBN 9783527318414.

Jędrszak A. Biologiczne przetwarzanie odpadów. Wydaw. Nauk. PWN, Warszawa. 2007; ISBN 9788301151669.

Jokela JPY, Rintala J. A. Anaerobic solubilisation of nitrogen from municipal solid waste (MSW). *Reviews in Environmental Science and Bio-Technology*. 2003;2:67–77.

Kepp U, Machenbach I, Weisz N, Solheim E. Enhanced stabilization of sewage sludge through thermal hydrolysis, 3 years of experience with full-scale plant. *Water Science Technology*. 2000;42:89–96.

Khanal SK. *Anaerobic biotechnology for bioenergy production*. Wiley-Blackwell, A John Wiley&Sons Publications. 2008; ISBN 9780813823461.

Maciołek P, Janowska B, Szymański K. Usuwanie azotu ze ścieków komunalnych z wykorzystaniem zewnętrznego źródła węgla organicznego. *Rocznik Ochrona Środowiska*. 2016;18:885–896.

Myszograj S. The impact of temperature on the removal of nitrogen compounds in activated sludge system. *British Journal of Applied Science & Technology*. 2015; 11:1–13.

Myszograj S. Produkcja biogazu z osadów nadmiernych i odpadów komunalnych dezintegrowanych termicznie. *Uniwersytet Zielonogórski*. 2017; ISBN 978-83-937619-9-9.

Neyens E, Baeyens J. A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability. *Journal of Hazardous Material*. 2003;98:51–67.

Niu Q, Qiao W, Qiang H, Li Y.Y. Microbial community shifts and biogas conversion computation during steady, inhibited and recovered stages of thermophilic methane fermentation on chicken manure with a wide variation of ammonia. *Bioresource Technology*. 2013;146: 223–233.

Syaichurrozi I, Sumardiono B.S, Predicting kinetic model of biogas production and biodegradability organic materials: Biogas production from vinasse at variation of COD/N ratio. *Bioresource Technology*. 2013;149:390–397.

Zmiany jakości wody w sieci wodociągowej

Ewelina Płuciennik-Koropczuk¹, Izabela Krupińska², Ireneusz Nowogoński³

^{1,2,3} University of Zielona Góra, Faculty of Civil Engineering, Architecture and Environmental Engineering; Institute of Environmental Engineering, 15 Prof. Z. Szafrana St, 65-516 Zielona Góra, Poland email: e.pluciennik@iis.uz.zgora.pl

Abstract

W artykule omówiono zmiany jakości wody w systemie dystrybucji oraz wykazano, że głównymi wskaźnikami wtórnego zanieczyszczenia były związki żelaza oraz barwa i mętność. Najwyższe stężenia tych parametrów, znacznie przekraczające wartości dopuszczalne dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, stwierdzono w punktach najbardziej oddalonych od SUW, dla których określono również największy wiek wody. Biorąc pod uwagę wartości indeksów Langeliera oraz Ryznara woda charakteryzowała się brakiem stabilności chemicznej, co sprzyjało rozpuszczaniu i uwalnianiu zanieczyszczeń do przepływającej wody.

Słowa kluczowe

System dystrybucji; woda wodociągowa; wtórne zanieczyszczenie wody

Wstęp

Specyfikacja systemu dystrybucji, który może obejmować wiele kilometrów rurociągów, zbiorniki retencyjne oraz przyłącza odbiorców stwarza możliwość wtórnego zanieczyszczenia wody [Kwietniewski i in 2014]. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi [Wolska i Mołczan 2015; Płuciennik-Koropczuk i Kumanowska 2018;

Jakubaszek i Mossetty 2019] pogorszenie składu fizyczno-chemicznego i bakteriologicznego wody podczas jej transportu do odbiorców stwierdza się w wielu systemach wodociągowych, a stopień tego zanieczyszczenia może być tak duży, że dyskwalifikuje wodę jako przydatną do spożycia przez ludzi zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z 7 grudnia 2017r. [Dz.U. 2017 poz. 2294].

Zmiany jakości wody w systemie dystrybucji są wynikiem wpływu wielu czynników wśród których bardzo istotne znaczenie ma stabilność chemiczna oraz biologiczna wody wprowadzanej do sieci wodociągowej. Poprawna eksploatacja systemu zbiorowego zaopatrzenia w wodę wymaga ciągłego monitoringu jakości wody na różnych etapach (ujmowania, uzdatniania, pompowania, dystrybucji). Istotnym parametrem związanym z jakością wody jest wiek wody, czyli czas od momentu wpompowania wody do sieci wodociągowej do jej pobrania przez odbiorców. Wiek wody w przewodach jest parametrem określającym świeżość wody i wpływającym na jej jakość [Boryczko 2016; Nowogoński i Ogiółda 2018; Ogiółda i in. 2017]. Stabilności wody wodociągowej nie sprzyja również zmienność warunków hydraulicznych, która jest charakterystyczna dla systemów wodociągowych zasilanych za pomocą pomp [Servais i in. 1989; Wolska i Mołczan 2015]. Zbyt mała prędkość przepływu wody sprzyja sedymentacji cząstek stałych i ich kumulacji na powierzchni przewodów wodociągowych. Duży i gwałtowny wzrost prędkości przepływu wody podczas dużych chwilowych poborów wody, powoduje wypłukiwanie do wody składników osadów chemicznych i biologicznych [Świdarska-Bróż i Wolska 2006; Lehtola i in. 2006 wody]. Woda jest stabilna chemicznie, jeżeli w określonych warunkach temperatury i ciśnienia nie powoduje niszczenia materiałów z których wykonana jest sieć wodociągowa oraz nie są z niej wytrącane związki trudno rozpuszczalne. Brak stabilności chemicznej wody jest

przyczyną niszczenia przewodów wodociągowych wynikającą z korozji metali, niszczenia materiałów zawierających cement lub wytrącanie z wody związków osadogennych oraz rozpuszczanie warstw ochronnych [Świdarska-Bróz i Wolska 2005]. Brak stabilności chemicznej wody wynika najczęściej z braku odpowiedniej alkalizacji wody na stacji uzdatniania wody [Krupińska 2017]. Do najważniejszych czynników decydujących o stabilności chemicznej wody zalicza się zawartość takich składników jak: agresywny ditlenek węgla, tlen rozpuszczony, siarczany (VI), chlorki oraz środki dezynfekcyjne, a także utrzymanie równowagi węglanowo-wapniowej [Palomo i in.1999; Wolska i Mołczan 2015; Krupińska 2018; Krupińska 2019]. Do oceny oddziaływania pomiędzy przepływającą wodą, a przewodami wodociagowymi najczęściej stosuje się wskaźniki Langeliera, Ryznara i Riddicka oraz wskaźnik agresywności kwasowęglowej [Dąbrowski i in. 2010; Dąbrowski 2011; Szostakiewicz-Hołownia 2009; Niedziółek i in. 2011]. Wskaźnik agresywności kwasowęglowej (I) wyznaczany z zależności 1:

$$I = (CO_{2agr})^2 / (CO_{2zw} + CO_{2agr}) \quad (1)$$

poza ilością agresywnego ditlenku węgla uwzględnia również rzeczywistą, zmierzoną w danym momencie ilość związanego ditlenku węgla. Woda ma charakter zdecydowanie agresywny, jeżeli wartość wskaźnika I jest większa od 1.

Indeksy Langeliera (I_L) oraz Ryznara (I_R), które uwzględniają pH badanej wody w danym momencie (pH_{rz}) i pH wody znajdującej się w stanie równowagi ze stałym węglanem wapnia (pH_s) wyznacza się z następujących zależności:

$$I_L = pH_{rz} - pH_s \quad (2)$$

oraz
$$I_R = 2pH_s - pH_{rz} \quad (3)$$

Wody są korozyjne, jeżeli $I_L < 0$ oraz $I_R > 6,8$. Wody, dla których $I_R > 8,5$ są bardzo korozyjne, natomiast, gdy $I_L=0$ oraz $I_R = 6,2 \div 6,8$ wody są stabilne. W indeksie proponowanym przez Riddica (RI) stosowanym do oceny wód miękkich uwzględniona jest twardość wody (tw), stężenie chlorków, azotanów (V), tlenu i krzemionki.

$$RI = [75/zasM] \cdot [CO_2 + 0,5 (tw - zasM) + Cl^- + 2NO_3^- (10/SiO_2) \cdot (O_{2rozp} + 2)/O_{2rozpsatur.}] \quad (4)$$

gdzie : tw, zasM - gCaCO₃/m³; NO₃⁻ - gN/m³; Cl⁻, SO₄²⁻ i O₂ - g/m³.

Warunkiem braku korozyjności wody jest wartość RI < 25 [Kowal i Świdarska-Bróz 2007]. Skład chemiczny produktów korozji, które uwalniane są do wody zależy od rodzaju korodowanych materiałów, którymi mogą być metale lub ich stopy. W związku z tym najczęściej są to związki żelaza, ale mogą być również związki metali ciężkich takie jak: ołów, miedź, cynk. Zanieczyszczenia te w zależności od składu chemicznego wody, mogą trafiać do odbiorców wody w formie nierozpuszczonej oraz w postaci związków rozpuszczonych najczęściej wodorowęglanów metali, które powstają w obecności agresywnego ditlenku węgla obecnego w wodzie. Rozpuszczalność produktów korozji metali zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia jonów H⁺ w wodzie oraz substancji organicznych tworzących z metalami rozpuszczalne połączenia [Wolska i Mołczan 2015; Krupińska 2017]. W przypadku żeliwnych i stalowych przewodów wodociągowych efektem wtórnego zanieczyszczenia wody jest brunatna barwa i zwiększona mętność wody [Świdarska-Bróz i Wolska 2006]. Materiały niemetalowe w środowisku wodnym zawierającym agresywny ditlenek węgla oraz duże stężenia jonów wodorowych i siarczanowych (VI) ulegają rozpuszczaniu lub korozji siarczanowej. Powstające produkty korozji gromadzą się na wewnętrznych powierzchniach przewodów wodociągowych i wraz ze związkami

wytrącającymi się z niestabilnej chemicznie wody tworzą osady chemiczne. Skład chemiczny osadów może być różny, lecz zwykle głównymi składnikami przewodów wykonanych z żeliwa i stali są związki żelaza, a w przypadku przewodów azbestocementowych stwierdza się mało związków żelaza i dużo związków wapnia, magnezu i krzemianów. Osady te powodują wtórne zanieczyszczenie wody oraz stanowią źródło substratów pokarmowych dla mikroorganizmów tworzących biofilm na wewnętrznych powierzchniach elementów systemu dystrybucji [Kowal i Świdarska-Bróz 2007; Wolska i Mołczan 2015]. Woda jest stabilna biologicznie, jeżeli nie podtrzymuje wzrostu mikroorganizmów, a więc jest pozbawiona nieorganicznych i organicznych substratów pokarmowych. Konsekwencją braku stabilności biologicznej wody oprócz tworzenia biofilmu jest również wtórne skażenie wody bakteriami chorobotwórczymi i lekoopornymi oraz niepożądany smak i zapach wody, wzrost intensywności barwy, mętności oraz poziomu zanieczyszczenia wody substancjami organicznymi, azotem amonowym i produktami korozji [Kołwzan 2011]. Według doniesień literaturowych o rozwoju mikroorganizmów w sieci wodociągowej poza związkami azotu i fosforu decyduje obecność biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego (BRWO), który jest łatwo przyswajalny przez organizmy heterotroficzne i stanowi 1-9% RWO [Martiny i in. 2003; Lehtola i in. 2004]. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi [Świdarska-Bróz i Wolska 2011], dopuszczalna zawartość biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego w wodzie wprowadzanej do sieci wodociągowej nie powinna przekraczać 150-200 (300) mgC/m³. Liczne badania wykazały, że substancje biodegradowalne powstają w wyniku transformacji wielkocząsteczkowych substancji organicznych do małowcząsteczkowych i że proces utleniania chemicznego prowadzi do bardzo dużego wzrostu BRWO. Inhibicję

wtórny rozwój mikroorganizmów może zapewnić bardzo skuteczne zmniejszenie BRWO oraz związków azotu i fosforu w wodzie wprowadzanej do systemu dystrybucji. Innym obok BRWO wskaźnikiem pozwalającym na jakościową ocenę substancji organicznych zawartych w wodzie jest absorbanca właściwa w nadfiolecie (SUVA). Absorbanca w nadfiolecie przy długości fali 254 nm odniesiona do zawartości rozpuszczonego węgla organicznego w wodzie umożliwia obliczenie wartości absorbanca właściwej w UV₂₅₄ (SUVA₂₅₄) [Mołczan i in.2006]. Wartości wskaźnika SUVA₂₅₄ ≥ 4 m²/gC wskazują na występowanie w wodzie głównie aromatycznej frakcji hydrofobowej o dużej masie cząsteczkowej (najczęściej substancji humusowych), z kolei wartości SUVA₂₅₄ ≤ 2m²/gC świadczą o obecności hydrofilowych substancji niehumusowych o małej masie cząsteczkowej. Wartości wskaźnika SUVA₂₅₄ z zakresu 2÷4m²/gC oznaczają, że w wodzie znajdują się zarówno hydrofilowe, jak i hydrofobowe oraz mało- i wielkocząsteczkowe naturalne związki organiczne [Karanfil i in. 2002; Ghernaout i in. 2009]. Korzystanie z wartości SUVA₂₅₄ zwiększa możliwości kontroli procesu oczyszczania wody, w szczególności dawkowania takich środków chemicznych, jak koagulanty i utleniacze. Pomaga też w dokonywaniu oceny skuteczności prowadzonych procesów technologicznych i jest źródłem informacji o ryzyku tworzenia ubocznych produktów utleniania i dezynfekcji. Zgodnie z wytycznymi technologicznymi dotyczącymi ryzyka tworzenia ubocznych produktów utleniania i dezynfekcji stwierdza się brak potrzeby stosowania koagulacji dla SUVA₂₅₄ <2m²/gC, a także spełnienie kryterium produkcji bezpiecznej wody do picia, gdy SUVA₂₅₄ ≤2 m²/gC w wodzie oczyszczonej przed dodaniem utleniacza. Wartość SUVA₂₅₄ wraz z OWO i RWO można uważać jako kryterium pozwalające stwierdzić, czy zostały spełnione wymagania związane z odpowiednim usuwaniem substancji organicznych ze

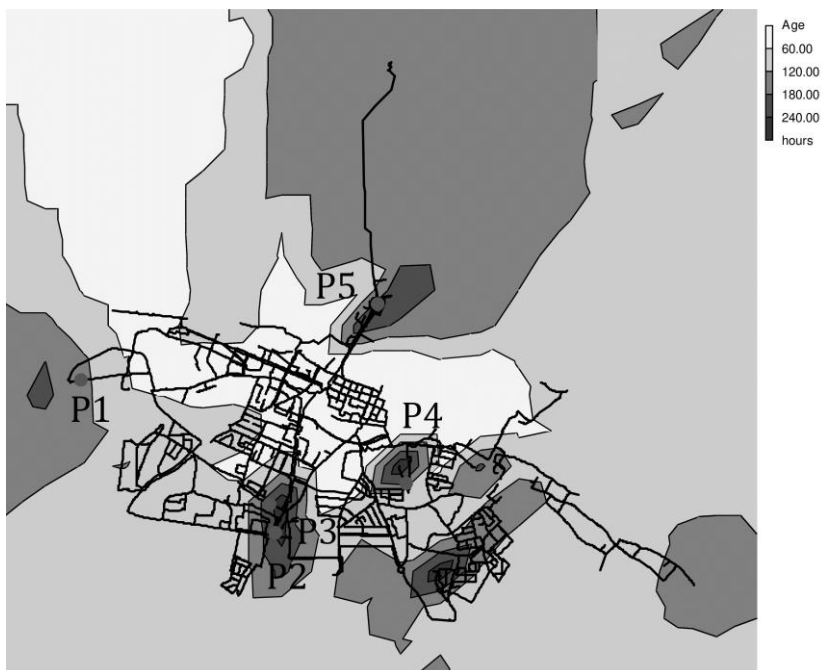
względu na bezpieczeństwo konsumentów wody pod kątem tworzenia ubocznych produktów utleniania i dezynfekcji (UPU/UPD) [Machi i Mołczan 2016]. Celem badań przedstawionych w artykule było określenie zmian jakości wody w sieci wodociągowej oraz ustalenie, które z analizowanych wskaźników jakości wody zmieniały się w największym stopniu.

Przedmiot i metodyka badań

Badania zmian składu fizyczno-chemicznego wody w sieci wodociągowej przeprowadzono na stacji uzdatniania wody ujmującej wodę podziemną za pomocą studni głębinowych z utworów czwartorzędowego piętra wodonośnego zalegającego na głębokości od 40 do 60 m. Przedmiotem badań były próbki wody surowej (podziemnej), wody uzdatnionej w miejscu jej wprowadzania do sieci wodociągowej oraz próbki wody w systemie dystrybucji pobranej z pięciu zaworów czerpalnych. Woda podziemna w okresie badań charakteryzowała się podwyższoną barwą ($32 \div 33$ mgPt/L), mętnością ($22,4 \div 34,6$ NTU), zawartością związków żelaza ($5,86 \div 9,19$ mgFe_{og}/L) i manganu ($0,67 \div 0,71$ mgMn/L) oraz spełniała warunki bakteriologiczne określone w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [Dz.U. 2017 poz. 2294]. Zawartość substancji organicznych mierzonych jako OWO zmieniała się w zakresie od 3,37 do 3,87 mgC/L, a RWO od $3,11 \div 3,58$ mgC/L. W wodzie surowej wśród substancji organicznych dominowała frakcja rozpuszczona (RWO) stanowiąca ok.92% zawartości OWO. Wśród rozpuszczonych substancji organicznych obecne były również substancje zawierające pierścienie aromatyczne, charakteryzujące się dużym potencjałem tworzenia UPU/UPD, o czym świadczyły wartości absorbancji w nadfiolecie zmieniające się

w zakresie od 12,9 do 24,4 m⁻¹. Obliczona wartość SUVA₂₅₄ wynosiła od 3,60 do 7,85 m²/gC (tab.2), co świadczy, że w wodzie surowej wśród substancji organicznych występowały głównie hydrofobowe wielkocząsteczkowe substancje humusowe (SUVA₂₅₄>4m²/gC), ale były również obecne wielkocząsteczkowe związki hydrofilowe, a także substancje małowcząsteczkowe zarówno o charakterze hydrofilowym jak i hydrofobowym (SUVA z zakresu 2÷4 m²/gC) (Mołczan i in. 2006; Machi i Mołczan 2016). Układ technologiczny oczyszczania ujmowanej wody podziemnej składa się z następujących procesów jednostkowych: napowietrzanie za pomocą aeratorów wieżowych, filtracja pospieszna przez złożę kwarcowe oraz dezynfekcja za pomocą promienników UV. Woda uzdatniona wtłaczana jest do sieci miejskiej za pomocą pomp polderowych. Punkty poboru próbek wody w układzie dystrybucji wybrano na podstawie wyników symulacji wieku wody w czasie 288 godzin pracy sieci wodociągowej (rys.1). Symulacja zrealizowana została przy użyciu modelu opracowanego przy użyciu programu Epanet.

Do programu EPANET zostały wprowadzone dane charakteryzujące poszczególne elementy systemu wodociągowego. Informacje uzyskano w oparciu o bazę danych zarządzaną przez Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji sp. z o.o. w Głogowie. Rozbiory wody i ich godzinowe zmienności, oszacowano w oparciu o dane o sprzedaży wody i rezultaty pomiarów ilości wody wprowadzanej do systemu w obiektach źródłowych. Analizę wieku wody przeprowadzono dla okresu 288 godzin. Po ponad 240 godzinach symulacji następuje stabilizacja wyników pozwalająca przyjąć wspomnianą wartość jako graniczną.



Rys. 3- Wiek wody w wodociągu w Głogowie w czasie symulacji trwającej 240 godzin

Wyniki symulacji pozwoliły na wskazanie obszarów objętych zasięgiem sieci wodociągowej, w której wiek wody może przekroczyć 240 godzin. Dotyczy to szczególnie końcówek sieci, położonych najdalej od źródła zasilania, lub obszarów na których istotnie zmniejszyły się rozbiory w stosunku do wartości projektowych. Odległość punktów poboru próbek wody z sieci od SUW była różna i wynosiła od 3,1 do 8,8 km (tabela 1).

Tab. 4- Odległość punktów poboru próbek wody z sieci od stacji uzdatniania wody wraz z wiekiem wody w tych punktach

Punkt poboru	P1	P2	P3	P4	P5
Odległość od SUW, km	7,5	8,8	6,2	6,4	3,1
Wiek wody, h	236	95	58	75	26

W analizowanym obszarze rurociąg magistralny i przewody rozdzielcze wykonane są z żeliwa, stali, PVC oraz PE. Tylko w przypadku punktu poboru P1 przeważają współczesne rurociągi tworzywowe. W pozostałych lokalizacjach, system tworzą stare rury żeliwne z tworzywowymi przyłączami do nowych obiektów i armatury.

Próbki wody do badań pobrano zgodnie z normą PN-ISO 5667-5: 2017-10. Badania składu fizyczno-chemicznego wody prowadzono w zakresie parametrów: pH, zasadowość, wolny ditlenek węgla, mętność, barwa, ogólny i rozpuszczony węgiel organiczny (OWO i RWO), absorbancja w nadfiolecie (UV_{254nm}^{1m}), żelazo ogólne, mangan, magnez i wapń. Oznaczenia wykonywane były zgodnie z obowiązującymi w Polsce normami. Temperaturę i pH oznaczano za pomocą aparatu wielofunkcyjnego WTW z automatyczną kalibracją. Do oznaczenia zasadowości ogólnej zastosowano metodę miareczkową wobec oranżu metylowego, a do oznaczenia ditlenku węgla wolnego zastosowano metodę miareczkową wobec fenoloftaleiny. Pomiaru mętności dokonano metodą turbidymetryczną z wykorzystaniem mętnościomierza 2100P HACH. Żelazo, mangan, magnez i wapń oznaczano metodą atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej z wykorzystaniem aparatu ISP-OES, 5300DV, Perkin Elmer Company, US. OWO i RWO analizowano metodą termiczną za pomocą analizatora TOC $V_{CSH/CSN}$ firmy Shimadzu. W celu oznaczenia RWO próbki wody poddano procesowi filtracji przez sącdek membranowy o średnicy porów 0,45 μ m. W próbkach wody po procesie filtracji przez sącdek membranowy o średnicy porów 0,45 μ m wykonano również oznaczenia barwy przy długości fali 410 nm oraz pomiar absorbancji przy długości fali 254 nm z wykorzystaniem spektrofotometru UV-VIS Agilent Cary 60. Na podstawie uzyskanych wyników badań RWO

i absorpcji w nadfiolecie (UV_{254}) obliczono wskaźnik $SUVA_{254}$ ($SUVA_{254}=UV_{254nm}/RWO [m^2/gC]$). W analizowanych próbkach wody na podstawie wolnego ditlenku węgla i zasadowości obliczono ditlenek węgla agresywny. Obliczono również wartości wskaźników korozyjności wody Langeliera ($I_L=[pH]_{rz}-[pH]_s$) i Ryznara ($I_R=2[pH]_s-[pH]_{rz}$) gdzie: $[pH]_{rz}$ - zmierzona wartość pH wody; $[pH]_s$ - wartość pH wody (o określonej zasadowości ogólnej) w stanie równowagi węglanowo-wapniowej.

Dyskusja wyników badań

Zakresy wartości analizowanych wskaźników jakości wody surowej, wody uzdatnionej w miejscu jej wprowadzania do sieci wodociągowej, próbki wody w systemie dystrybucji oraz wartości wskaźników korozyjności przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Charakterystyka jakości wody surowej, uzdatnionej i z systemu dystrybucji

Wskaźnik, jednostka	Woda surowa	Woda uzdatniona	Woda w systemie dystrybucji
Temperatura (°C)	15,4÷18,9	15,4÷19,0	15,3÷18,0
pH	7,2÷7,3	7,2÷7,4	7,3÷7,6
Barwa, (mgPt/L)	32÷33	4÷7	4÷29
Mętność, (NTU)	22,4÷34,6	0,50÷0,89	1,7÷14,0
Zasadowość ogólna(mval/L)	3,6÷3,7	3,4÷3,5	3,5÷3,6
Agresywny CO ₂ , mgCO ₂ /L	5,00÷14,50	0,00÷0,50	0,50÷6,00
Wskaźnik Langeliera (I _L)	-0,25÷0,25	-0,35÷0,10	-0,35÷0,10
Wskaźnik Ryznara (I _R)	7,70÷7,80	7,60÷7,90	7,40÷7,70
Żelazo ogólne, (mgFe _{og} /L)	5,86÷9,19	0,02÷0,03	0,13÷1,52
Żelazo ogólne nierozpuszczone, (mgFe _{og} /L)	-	-	0,60÷1,10

Wskaźnik, jednostka	Woda surowa	Woda uzdatniona	Woda w systemie dystrybucji
Magnez, (mgMg/L)	9,8÷10,4	9,6÷10,2	9,0÷9,7
Wapń, (mgCa/L)	99,2÷120,0	98,5÷104,0	93,3÷100,9
OWO, (mgC/L)	3,37÷3,87	2,48÷2,70	2,4÷3,11
RWO, (mgC/L)	3,11÷3,58	2,38÷2,53	2,27÷2,90
UV _{254nm} , (m ⁻¹)	12,9÷24,4	7,90÷7,97	6,80÷8,64
SUVA ₂₅₄ , (m ² /gC)	3,60÷7,85	3,12÷3,35	2,62÷3,69

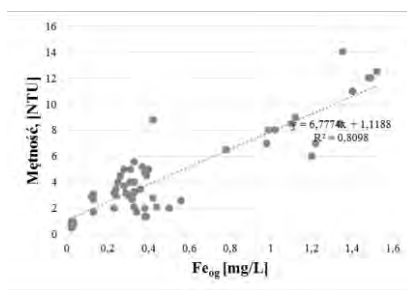
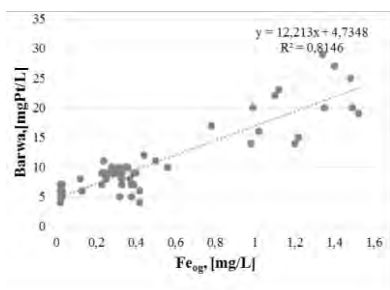
Próbki wody wprowadzanej do sieci wodociągowej spełniały wymagania stawiane wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi określone w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 7 września 2017 r. (Dz.U. z 2017 r. poz. 2294).

Porównanie zakresów wartości wskaźników jakości wody uzdatnionej pobranej na stacji uzdatniania wody oraz wody z sieci wodociągowej wykazało, że nastąpiło pogorszenie jej jakości w wyniku wtórnego zanieczyszczenia. O wtórnym zanieczyszczeniu wody w systemie dystrybucji współdecydowało zwiększanie mętności w zakresie od 1,7 do 14,0 NTU, barwy od 4 do 29 mgPt/L, związków żelaza od 0,13 do 1,52 mg Fe_{og}/L oraz manganu do wartości z zakresu 0,05÷0,11 mgMn/L. W analizowanych próbkach wody nie stwierdzono jednoznacznych zmian zawartości substancji organicznych mierzonych jako OWO, RWO i UV₂₅₄. OWO zmieniało się w zakresie od 2,4 do 3,11 mgC/L, RWO od 2,27 do 2,90 mgC/L, a absorbancja w UV₂₅₄ będąca wskaźnikiem zawartości rozpuszczonych substancji organicznych zawierających pierścienie aromatyczne uważane za składniki bardzo reaktywne podczas dezynfekcji wody od 6,80 do 8,64 m⁻¹ (tab.2.). Obliczone wartości SUVA₂₅₄ dla wody surowej zmieniały się w zakresie od 3,60÷7,85 m²/gC, dla wody uzdatnionej od 3,12 do 3,35 m²/gC, a dla próbek wody pobranej z systemu dystrybucji od 2,62 do 3,69 m²/gC. Na podstawie

obliczonych wartości $SUVA_{254}$ można stwierdzić, że podczas procesu oczyszczania z wody surowej usunięte zostały głównie hydrofobowe substancje humusowe o dużej masie cząsteczkowej ($SUVA > 4 \text{ m}^2/\text{gC}$), a w próbkach wody uzdatnionej oraz wody z systemu dystrybucji występowały zarówno hydrofilowe, jak i hydrofobowe oraz mało- i wielkocząsteczkowe związki organiczne ($SUVA_{254}$ z zakresu $2 \div 4 \text{ m}^2/\text{gC}$) (Mołczan i in 2006). W związku z tym, że obliczona wartość $SUVA_{254}$ dla wody uzdatnionej i wody w systemie dystrybucji była $>2 \text{ m}^2/\text{gC}$ istniałoby niebezpieczeństwo tworzenia UPU/UPD po zastosowaniu utleniaczy chlorowych. W próbkach wody z systemu dystrybucji stwierdzono niewielkie zmniejszenie stężenia związków wapnia i magnezu w porównaniu z wodą uzdatnioną (tab.2).

Większość próbek wody wprowadzanych do i pobranych z systemu dystrybucji nie zawierała agresywnego ditlenku węgla, co przyczyniło się do braku agresywności kwasowęglowej (tab.2), natomiast woda surowa zawierała od 5,00 do 14,50 $\text{mgCO}_{2\text{agr}}/\text{L}$. Ze względu na wartości indeksu Langeliera, w większości próbek $I_L < 0$ oraz indeksu Ryznara we wszystkich próbkach $I_R > 6,8$, można stwierdzić, że analizowane próbki wody są korozyjne, co było równoznaczne z niekorzystnym oddziaływaniem wody na materiał przewodów wodociągowych lub osadów zgromadzonych w ich wnętrzu.

Analiza uzyskanych wyników badań wykazała również, że w większości próbek wody z systemu dystrybucji intensywność barwy oraz mętność korelowały ze stężeniem żelaza ogólnego o czym świadczą równania regresji liniowej: Barwa = $12,213[\text{Fe}_{\text{og}}] + 4,7348$ ($R=0,902$); Mętność = $6,777[\text{Fe}_{\text{og}}] + 1,1188$ ($R=0,899$).



Rys. 2-Korelacja liniowa pomiędzy stężeniem żelaza ogólnego i intensywnością barwy oraz mętnością wody

Analiza wieku wody, czyli czasu od momentu wpompowania wody do sieci wodociągowej do jej pobrania przez odbiorców (Boryczko 2016) wykazała jej starzenie się wraz z odległością od stacji uzdatniania wody. W próbkach wody pobranych w punktach najbardziej oddalonych od SUW stwierdzono najwyższe stężenia żelaza ($Fe_{og} = 1,34$ i $1,52$ mgFe/L), mętności ($M = 8,5$ i 14 NTU) oraz intensywności barwy ($B = 19$ i 29 mgPt/L). Pod względem tych parametrów woda, nie spełniała kryteriów jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. 2017 poz. 2294).

W pozostałych punktach, mniej oddalonych od SUW (3,1 – 6,4 km) stężenia żelaza i mętność nieznacznie przekraczały wartości dopuszczalne dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi i nie stwierdzono przekroczenia wartości pozostałych parametrów jakości wody.

W punktach najbardziej oddalonych, od SUW wśród związków żelaza uwalnianych do wody dominowały jego formy nierozpuszczone stanowiące od ok. 43 do 72% żelaza ogólnego (tab.2). Wzrost zawartości żelaza ogólnego, a w szczególności jego nierozpuszczonych związków był przyczyną wzrostu mętności wody. W punktach tych mętność próbek wody była nawet 25 krotnie większa od wartości w wodzie uzdatnionej.

Stwierdzone pogorszenie parametrów fizyczno-chemicznych wody w obszarach bardziej oddalonych od SUW może wskazywać na jej stagnację lub być następstwem transportu produktów korozji żeliwa, z którego wykonane są przewody rozdzielcze i rurociąg magistralny, przy zwiększonym poborze wody.

Niejednoznaczna zmienność zawartości substancji organicznych wskazuje, że mogła ona być spowodowana przez uwalnianie do wody organicznych składników osadów (wzrost OWO w ok. 50% próbek wody; wzrost RWO w ok. 40% próbek wody; wzrost UV₂₅₄ w ok. 30% próbek wody) lub zużycie substancji organicznych przez mikroorganizmy (obniżenie OWO w ok 30% próbek wody; obniżenie RWO w ok. 60% próbek wody; obniżenie UV₂₅₄ w ok.70% próbek wody). W pozostałych próbkach nie stwierdzono zmian zawartości substancji organicznych. Analiza uzyskanych wyników badań wykazała, że o wtórnym zanieczyszczeniu wody w systemie dystrybucji decydowały przede wszystkim koloidy i zawiesiny, o czym świadczył duży wzrost mętności we wszystkich badanych próbkach. Uwzględniając częstotliwość i zmiany wartości badanych wskaźników jakości wody, jako główne wskaźniki zanieczyszczenia wody w systemie dystrybucji można uznać stężenie żelaza ogólnego i związane z nim mętność i barwa wody. Analiza uzyskanych wyników badań wykazała również, że wiek wody w przewodach wodociągowych stanowi ważny wskaźnik jej jakości i przydatności do spożycia.

Wnioski

Analiza uzyskanych wyników badań wykazała, że:

1. Woda wodociągowa w systemie dystrybucji ulegała zanieczyszczeniu, a głównymi wskaźnikami wtórnego

- zanieczyszczenia były związki żelaza ogólnego oraz barwa i mętność. W większości próbek wody intensywności barwy oraz mętność korelowały ze stężeniem żelaza ogólnego.
2. W analizowanych próbkach wody z systemu dystrybucji nie stwierdzono jednoznacznych zmian zawartości substancji organicznych mierzonych jako: OWO, RWO i UV_{254} co mogło być spowodowane uwalnianiem do wody organicznych składników osadów lub zużyciem substancji organicznych przez mikroorganizmy.
 3. Obliczona wartość $SUVA_{254}$ dla wody uzdatnionej wprowadzanej do sieci wodociągowej oraz pobranej z systemu dystrybucji wynosiła odpowiednio od 3,12 do 3,35 m^2/gC oraz od 2,62 do 3,69 m^2/gC co może świadczyć, że występowały w niej zarówno hydrofilowe, jak i hydrofobowe oraz małe- i wielkocząsteczkowe związki organiczne ($SUVA_{254}$ z zakresu $2\div 4 m^2/gC$). W związku z tym, że wartość $SUVA_{254}$ dla wody uzdatnionej i wody w systemie dystrybucji była $>2 m^2/gC$ istniałoby niebezpieczeństwo tworzenia ubocznych produktów dezynfekcji po zastosowaniu utleniaczy chlorowych.
 4. Najwyższe stężenia związków żelaza, barwy i mętności, znacznie przekraczające wartości dopuszczalne dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi stwierdzono w punktach najbardziej oddalonych od SUW, dla których określono również największy wiek wody. W próbkach wody dominowały nierozpuszczone formy żelaza.
 5. Na brak stabilności chemicznej wody w systemie dystrybucji wskazywały obliczone wartości indeksu Langeliera oraz indeksu Ryznara, co sprzyjało rozpuszczaniu i uwalnianiu zanieczyszczeń z osadów do przepływającej wody.

Literatura

- Kwietniewski M, Mulik B, Parafińska K, Parafiński J. Wytyczne dotyczące jakości wody do picia. Bydgoszcz: Wydawca Izba Gospodarcza ; 2014.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. 2017 poz. 2294.
- Boryczko K. Water age in the water supply network as health risk factor associated with collective water supply. *Ecological Chemistry and Engineering*. 2016; 23(1):33-43.
- Nowogoński I, Ogięda E. Modelling parameters characterizing selected water supply systems in lower Silesia province. *Civil and Environmental Engineering Reports*. 2017; 27 (4): 67–75.
- Ogięda E, Nowogoński I, Babiuch M. Influence of space-time heterogeneity of water consumption conditions on the parameters of a water supply system. *Civil and Environmental Engineering Reports*. 2017; 24 (1): 159–167.
- Wolska M, Mołczan M. Ocena stabilności wody wprowadzanej do sieci wodociągowej. *Ochrona Środowiska*. 2015;37(4):51-56.
- Płuciennik-Koropczuk E, Kumanowska P. Chemical stability of water in the water supply network - preliminary research. *Civil And Environmental Engineering Reports*. 2018;28 (3): 79–89.
- Jakubaszek A, Mossetty J. Changes to water quality in the water supply network of Zielona Góra. *Civil And Environmental Engineering Reports*. 2019; 29 (1): 92–101.
- Krupińska I. Removal of natural organic matter from groundwater by coagulation using prehydrolysed and non - prehydrolysed coagulants. *Desalination and Water Treatment*. 2018; 132 : 244–252.
- Krupińska I. Removal of iron and organic substances from groundwater in an alkaline medium. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*. 2019; 27(1):12-21.
- Servais P, Anzil A, Ventresque C. Simple method for determination of biodegradable dissolved organic carbon in water. *Applied and Environmental Microbiology*. 1989;55(10):2732-2734.
- Świdarska-Bróż M, Wolska M. Główne przyczyny wtórnego zanieczyszczenia wody w systemie dystrybucji. *Ochrona Środowiska*. 2006; 28(4):29-34.
- Lehtola MJ, Laxander M, Miettinen IT, Hirvonen A, Vartiainen T, Martikainen PJ. The effects of changing water flow velocity on the formation of biofilms and water quality in pilot distribution system consisting of copper or polyethylene pipes. *Water Research*. 2006;40(11): 2151-2160.
- Świdarska-Bróż M, Wolska M. Usuwanie frakcji ogólnego węgla organicznego z wody powierzchniowej w procesie koagulacji *Ochrona Środowiska*. 2011;33(1): 9-12.

Świdarska-Bróz M, Wolska M. Główne wskaźniki wtórnego zanieczyszczenia niestabilnej chemicznie wody wodociągowej w systemie jej dystrybucji. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*. 2005;8(2):159-169.

Krupińska I. The impact of potassium manganate (VII) on the effectiveness of coagulation in the removal of iron and manganese from groundwater with an increased content of organic substances. *Civil and Environmental Engineering Reports*. 2017; 27 (4): 29–41.

Palomo A, Blanco-Varela MT, Granizo ML, Puertas F, Vazquez T, Grutzeck MW. Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. *Cement and Concrete Research*. 1999; 29(7):997-1004.

Dąbrowski W, Buchta R, Dąbrowska A, Mackie RI. Calcium carbonate equilibria in water supply systems. *Environment Protection Engineering*. 2010; 36(2):75-94.

Dąbrowski W. Długość odcinków przewodów wodociagowych poddanych jednorazowo cementyzacji a jakość wody. *Instal*. 2011; 5: 38-41.

Szostakiewicz-Hołownia M. Agresywność wód powierzchniowych i podziemnych zlewni Białego Potoku. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 2009; 436(2): 515-521.

Niedziółek M, Dąbrowski W, Żaba T, Garity M, Głód K. Charakterystyka awarii rurociągów tranzytowych na przykładzie przewodów biegnących z ujęcia w Dobczycach do Krakowa. *czasopismo Techniczne Środowisko*. 2011; 108(1):147-160.

Kowal A, Świdarska-Bróz M. *Oczyszczanie wody*. Warszawa: Wydawnictwo PWN ; 2008.

Krupińska I. Effect of organic substances on the efficiency of Fe(II) to Fe(III) oxidation and removal of iron compounds from groundwater in the sedimentation process. *Civil And Environmental Engineering Reports*. 2017; 26 (3): 15–29.

Koźwzan B. Analiza zjawiska biofilmu - warunki jego powstawania i funkcjonowania. *Ochrona Środowiska*. 2011; 33(4): 3-14.

Martiny AC, Jorgensen TM, Albrechtsen HJ, Arvin E, Molin S. Long-term succession of structure and diversity of a biofilm formed in a model drinking water distribution system. *Applied and Environmental Microbiology*. 2003; 69(11): 6899-6907.

Lehtola MJ, Miettinen IT, Keinanen MM, Kekki TK, Laine O, Hirvonen A, Martikainen PJ. Microbiology, chemistry and biofilm development in a pilot drinking water distribution system with copper and plastic pipes. *Water Research*. 2004; 38(17): 3769-3779.

Mołczan M, Szlachta M, Karpińska A, Biłyk A. Zastosowanie absorbancji właściwej w nadfiolecie(SUVA) w ocenie jakości wody. *Ochrona Środowiska*. 2006; 28(4): 11-16.

Karanfil T, Schlautman MA, Erdogan I. Survey of DOC and UV measurement practices with implications for SUVA determination. *Journal AWWA*. 2002; 94 (12): 68–80.

Gheraout D, Gheraout B, Kellil A. Natural organic matter removal and enhanced coagulation as a link between coagulation and electrocoagulation. *Desalination and Water Treatment*. 2009; 2: 203–222.

Machi J, Mołczan M. Metody charakterystyki naturalnych organicznych składników wód ujmowanych z przeznaczeniem do spożycia przez ludzi. *Ochrona Środowiska*. 2016; 38(4): 25-32.

Wpływ procesów dezynfekcji wody na zmiany wybranych frakcji węgla organicznego

Agata Rosińska¹, Klaudia Rakocz

Wydział Infrastruktury i Środowiska, Politechnika
Częstochowska, ul. Dąbrowskiego 69, 42-200 Częstochowa,
Poland, ¹Email: rosinska@is.pcz.czest.pl

Abstract

Prowadzono badania wpływu dawki dezynfektanta oraz czasu kontaktu z wodą na zawartość wybranych form węgla organicznego tj. ogólnego węgla organicznego (OWO), rozpuszczonego węgla organicznego (RWO), biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego (BRWO) i przyswajalnego węgla organicznego (PWO). Do badań wykorzystano wody naturalne surowe oraz wody modelowe. Zastosowano trzy dawki podchlorynu sodu (NaClO) w przeliczeniu na chlor: 0,3, 0,16 i 0,08 mg/l. Przy wyborze dawek dezynfektantów sugerowano się rzeczywistym stężeniem dezynfektanta stosowanym w pobliskiej, miejskiej SUW. Formy węgla organicznego w wodach badanych oznaczono po 30 min i 24 h kontaktu wody z dezynfektantem. Wykazano, że stężenie i czas kontaktu dezynfektanta wpływa na zawartość BRWO i PWO po procesie dezynfekcji wody. Wraz ze wzrostem dawki podchlorynu sodu zwiększało się stężenie BRWO i PWO w wodach badanych. Im dłuższy czas kontaktu podchlorynu sodu z badanymi wodami, tym mniejsza ilość powstających frakcji biodegradowalnych węgla organicznego.

Słowa kluczowe

Biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny; przyswajalny węgiel organiczny; chlorowanie, woda przeznaczona do spożycia

Wstęp

Woda przeznaczona do spożycia musi spełniać szereg wymagań określonych w odpowiednich aktach prawnych. W Polsce regulacje dotyczące składu ilościowego i jakościowego wody przeznaczonej do spożycia zawarte są w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz.U. z 2017 poz. 2294). Wytyczne dotyczące dopuszczalnych wartości parametrów jakości wody podają również inne organizacje takie jak Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) czy Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US EPA). Również Rada Unii Europejskiej wydała Dyrektywę Rady 98/83/WE z dnia 3 listopada 1998 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dopuszczalne wartości parametrów jakości wody w wielu krajach różnią się, co często spowodowane jest różnym stopniem zanieczyszczenia wód naturalnych w poszczególnych krajach oraz technicznymi i ekonomicznymi możliwościami oczyszczania wody. Analiza wymaganego składu ilościowego i jakościowego wody przeznaczonej na potrzeby gospodarcze i spożycie wskazuje jednoznacznie, że liczba i stężenie niepożądanych substancji w wodzie systematycznie rośnie (Montgomery 2012; Ritson i in. 2014).

Większość reakcji utleniania stosowanych w stacjach uzdatniania wody (SUW) prowadzi do powstawania utlenionych produktów ubocznych, takich jak organiczne kwasy, aldehydy i inne niezidentyfikowane związki (Urbansky i Magnuson 2002; Świetlik i in. 2009). Rozpad środków dezynfekujących jest bezpośrednio związany ze wzrostem biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego (BRWO). Substancjami, które mają największy wpływ na rozwój

i wzrost mikroorganizmów w wodzie są substancje organiczne, a w szczególności BRWO (Bonalam i in. 2002; Chandy i Angels 2001; Chu i Lu 2004; Hem i Efraimssen 2001; Świdorska-Bróz 2010, Pan i in. 2016; Wolska, 2015). BRWO może być mineralizowany przez mikroorganizmy heterotroficzne w wodzie. Zjawisko to wiąże się z wtórnym zanieczyszczeniem mikrobiologicznym w oczyszczonej wodzie, zazwyczaj w systemach dystrybucji wody przeznaczonej do spożycia (Huck 1990; Hu i in. 2016) jednak tworzenie się BRWO jest często pomijane przez zakłady uzdatniania wody. Zarówno w Polsce jak i na świecie oznaczanie zawartości biodegradowalnej materii organicznej nie jest standardem.

Fracją, którą można uznać za bezpośredni wskaźnik związany z wtórnym zanieczyszczeniem mikrobiologicznym podczas dystrybucji wody jest tzw. przyswajalny węgiel organiczny (PWO) (Lautenschlager i in. 2013; Wang i in. 2014; Yu i in. 2011). PWO jest częścią BRWO i koreluje z występowaniem bakterii typu *coli* i podwyższoną ilością bakterii heterotroficznych (HPC) (Escobar i in. 2001).

W Polsce w nowym rozporządzeniu w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz.U. z 2017 poz. 2294)), wprowadzono termin „ocena ryzyka”, definiowany jako proces polegający na identyfikacji zagrożeń i analizie ryzyka. W ramach oceny ryzyka zakres parametrów wody przeznaczonej do spożycia podlegających monitorowaniu może zostać rozszerzony, gdy nie jest wystarczający do zapewnienia, że woda dostarczana konsumentom spełnia wymagania określone w rozporządzeniu. Wprowadzenie w nowym rozporządzeniu oceny ryzyka zdrowia człowieka odpowiada ogólnosiwiatowym trendom dokładnej analizy różnych składników

ryzyka w celu realizacji celów nie tylko finansowych ale także społecznych, kulturowych, środowiskowych (Nesticò 2018) w tym wdrożenia planów bezpieczeństwa (WSPs) (Omar i in. 2017). WSPs obejmują wszystkie etapy zaopatrzenia w wodę, a ich cele mają zapobiegać i zminimalizować skażenie wód źródłowych i zapobiegać zanieczyszczeniu podczas przechowywania, dystrybucji i zarządzania wodą pitną (Devas i Grant 2003; Summerill i in. 2011). Kontrola zawartości BRWO i PWO jako wyznaczników stabilności biologicznej wody stanowi nową koncepcję do oceny ryzyka zagrożeń mikrobiologicznych zgodnie z nowym rozporządzeniem.

Podczas procesu uzdatniania i dystrybucji wody istotna jest więc ocena zawartości BRWO i PWO ponieważ jako biodegradowalne produkty uboczne substancje te mogą powstawać na każdym etapie oczyszczania wody. Wymusza to na zakładach oczyszczających wodę takie dostosowanie parametrów uzdatniania, aby wyeliminować z maksymalną skutecznością powstanie produktów ubocznych w postaci biodegradowalnej (Hu 2016). Dlatego ocena zawartości, prognozowanie i monitorowanie stężenia BRWO i PWO w wodzie po procesie dezynfekcji ma bardzo ważne znaczenie prowadzące do zminimalizowaniu ich niekorzystnego wpływu na skład jakościowy wody przeznaczonej do spożycia oraz ogólny stan sieci wodociągowej (Rosińska i Rakocz, 2013).

W związku z powyższym celem badań było oznaczenie zawartości BRWO i PWO w wodzie przeznaczonej do spożycia oraz analiza wpływu procesu chlorowania wody na zawartość frakcji biodegradowalnego węgla organicznego.

Materiały i metodyka badań

Materiały do badań

Do badań wpływu dawki dezynfektanta oraz czasu kontaktu wykorzystano wody naturalne surowe oraz wody modelowe. Wodę surową poprano z przydomowej studni zlokalizowanej na terenie miasta Częstochowy. Wodę modelową do badań przygotowywano na bazie wody pobranej ze studni przydomowej, wzbogaconej kwasami huminowymi. Uzyskana w ten sposób woda modelowa charakteryzowała się zawartością OWO w zakresie od 7,9 do 9,8 mgC/l. Taka zawartość OWO pozwoliła na śledzenie zmian zawartości biodegradowalnych frakcji węgla organicznego w wodzie w porównaniu do oceny tych zmian w wodach podziemnych charakteryzujących się niską zawartością substancji organicznych. Badania przeprowadzono w skali modelowej na instalacji doświadczalnej. Wodę badaną wprowadzano do urządzenia do symulacji procesów dezynfekcji i poddano dezynfekcji za pomocą roztworu podchlorynu sodu.

Metodyka badań

Prowadzono badania wpływu dawki dezynfektanta oraz czasu kontaktu z wodą na zawartość wybranych form węgla organicznego tj. ogólnego węgla organicznego (OWO), rozpuszczonego węgla organicznego (RWO), BRWO i PWO. Zastosowano trzy dawki podchlorynu sodu (NaClO) w przeliczeniu na chlor: 0,3, 0,16 i 0,08 mg/l. Przy wyborze dawek dezynfektantów sugerowano się rzeczywistym stężeniem dezynfektanta stosowanym w pobliskiej, miejskiej SUW (0,16 mg/l). Dawki 0,3 i 0,08 mg/l to odpowiednio dawka dwa razy większa i dwa razy mniejsza od rzeczywistej.

Formy węgla organicznego w wodach badanych oznaczono po 30 min i 24 h kontaktu wody z dezynfektantem.

Oznaczenia OWO, RWO, BRWO, PWO

Oznaczenia OWO wykonano na analizatorze „TOC analyzer Multi N/C 2100”. Do badań przygotowano próbki 100 ml wód badanych. Frakcję węgla nieorganicznego odpędzono poprzez mieszanie. Granica oznaczalności metody wynosiła 0,01 mgC/l.

W celu uzyskania frakcji RWO próbki wody przefiltrowywano przez membranę o średnicy 25 mm o średnicy oczek 0,45µm wykonaną z PTFE. Oznaczenia RWO wykonano na analizatorze „TOC analyzer Multi N/C 2100”. Do badań przygotowano próbki 100 ml wód badanych. Frakcję węgla nieorganicznego odpędzono poprzez mieszanie.

Analizę zawartość BWRO prowadzono wykorzystując metodę Joreta. Użyto kilku jej modyfikacji tak, aby metodyka badawcza była jak najbardziej optymalna do analizy poszczególnych rodzajów próbek wód. Zawartość BDCO badano wykorzystując dwie procedury wg. schematu przedstawionego w tabeli 1. Metoda 2 uwzględnia przeprowadzone modyfikacje. Oznaczenie zawartości OWO, RWO i BRWO przeprowadzono trzy razy dla każdej z prób.

W przypadku próbek z inoculum z flory charakterystycznej dla danej próbki wody, powtarzalne wyniki uzyskano przy 5-dniowej inkubacji. Próbki bez inoculum wymagały 7-dniowej inkubacji.

Tab. 1 - Procedury badawcze BRWO w wodzie.

Metody badawcze
Etap wspólny: Oznaczenie stężenia BRWO w próbkach wody wymagało korzystania ze szkła pozbawionego wszelkich zanieczyszczeń, głównie organicznych. W tym celu wykonano następujące czynności: kolby przemywano detergentem, który następnie zmywano z powierzchni szkła gorącą wodą. Tak przygotowane kolby przepłukiwano 0,1N kwasem solnym dwa razy a następnie wielokrotnie przemywano wodą zdejonizowaną. Pozbawione zanieczyszczeń organicznych szkło wyprażano w temp. 400°C, w celu wyeliminowania węgla organicznego, który mógłby zawyżyć wyniki badań.

<u>Etap wspólny:</u> Z pobranych próbek wydzielono i przefiltrowano 100 ml wody badanej przez filtr 0,45 µm wykonany z PTFE. W otrzymanym przesączu oznaczano zawartość RWO ₀ za pomocą analizatora TOC	
<u>Metoda 1</u>	<u>Metoda 2</u>
Z pobranych próbek wody wydzielono porcję wody ok. 300 ml i dezynfekowano ją w temp. 100°C przez 10 min.	-
W celu uzyskania inoculum (wykorzystywanego do oznaczenia BRWO), do zaszczepienia prób wody uprzednio wyizolowano i namnożono w warunkach laboratoryjnych autochtoniczną mikroflorę pochodzącą z wód badanych. Drobnoustroje hodowano na agarze z dodatkiem ekstraktu drożdżowego (pożywka dla wód wodociągowych wg. Norm ISO). Namnożone bakterie zmywano 50 ml wody destylowanej. Pobierano uzyskaną zawiesinę, następnie wykonano kolejne rozcieńczenia wg skali McFarlanda przy użyciu biofotometru, tak by uzyskać w próbce wody 50 - 500 jtk/ml. Uzyskaną w ten sposób zawiesinę bakteryjną zaszczepiono próbki wody.	W przypadku drugiej serii badań pominięto proces inokulacji.
Próbki wody o objętości 300 ml po dodaniu inoculum inkubowano w temp. 20°C przez 5 dób.	W celu uzyskania próbek wód do tej serii badań odmierzano po 600 ml poszczególnych próbek wody, które inkubowano w temp. 20°C przez 7 dób.
Następnie przesączano próbki wody przez filtr 0,45 µm wykonany z PTFE.	DOC oznaczano w próbkach przefiltrowanych przez filtr 0,45 µm wykonany z PTFE
<u>Etap wspólny:</u> W otrzymanym przesączu oznaczano zawartość RWO _k za pomocą aparatu TOC.	
<u>Etap wspólny:</u> Zawartość BRWO oznaczano jako różnicę pomiędzy zawartością RWO przed inokulacją (RWO ₀) i po 5 lub 7 dniach inkubacji po inokulacji (RWO _k =RWO _n) gdzie n = 5 lub 7 według równania 1.	
$BRWO = RWO_0 - RWO_n$ <i>Równanie 1.</i>	

Analizę PWO prowadzono na podstawie Standard Methods (Standards methods for the examination of water and wastewater, 2005). Do oznaczenia PWO wykorzystano szczep *Pseudomonas fluorescens* P-17

(ATCC 49642) i szczep *NOX* z rodziny *Spirillum* (ATCC 49643) (Liu i in. 2002; Zhao i in. 2013). Badanie polegało na pomiarze wzrostu do maksymalnej gęstości małego *inoculum* w hodowli okresowej pasteryzowanej testowanej wody.

Wyniki badań

Wyniki zawartości frakcji węgla organicznego BRWO i PWO przy zastosowaniu różnego stężenia podchlorynu sodu i przy różnym czasie kontaktu przedstawiono w tabeli 2 dla wody modelowej i wody podziemnej.

Analizując zmiany zawartości OWO o RWO w wodzie modelowej wykazano, że zawartość OWO w wodzie po chlorowaniu nieznacznie zmalała (Rys.1), niezależnie od dawki dezynfektanta i czasu kontaktu z nim (z wyjątkiem chlorowania dawką 0,08 mg/L) . Podobną zależność wykazano dla RWO. Największe obniżenie (16,6%) zawartości RWO w wodzie zaobserwowano w przypadku dawki dezynfektanta 0,3 mg/l i 24 godzinnym kontakcie z nim.

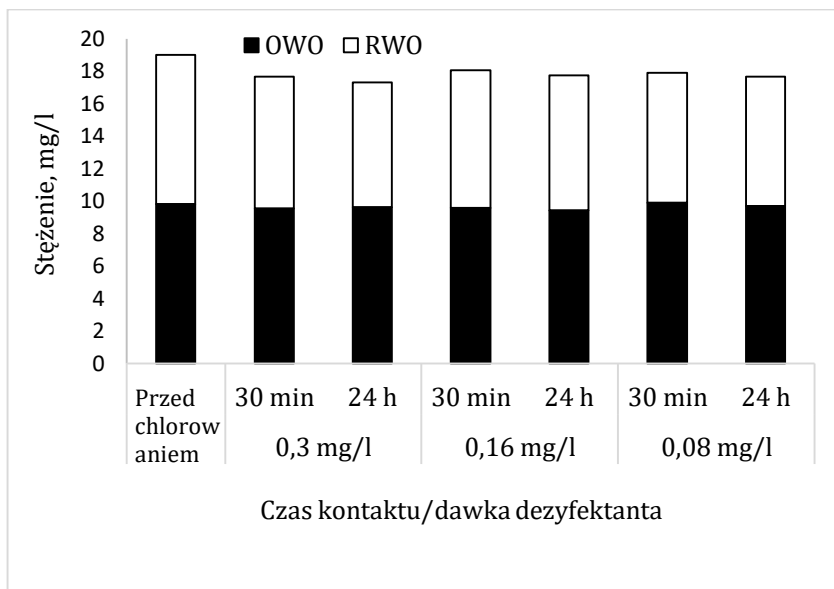
Tab. 2 – Zawartość BRWO i PWO w wodzie przed i po procesie chlorowania.

Fracja węgla	Przed dezynfekcją	Dawka NaClO/czas					
		0,3 mg/l		0,16 mg/l		0,08 mg/l	
		30 min	24 h	30 min	24 h	30 min	24 h
<i>Woda modelowa</i>							
BRWO	0,45	0,52	0,48	0,41	0,38	0,46	0,39
PWO	0,070	0,090	0,085	0,080	0,070	0,100	0,090
<i>Woda ze studni</i>							
BRWO	0,26	0,31	0,40	0,32	0,30	0,24	0,22
PWO	0,050	0,065	0,060	0,061	0,059	0,052	0,048

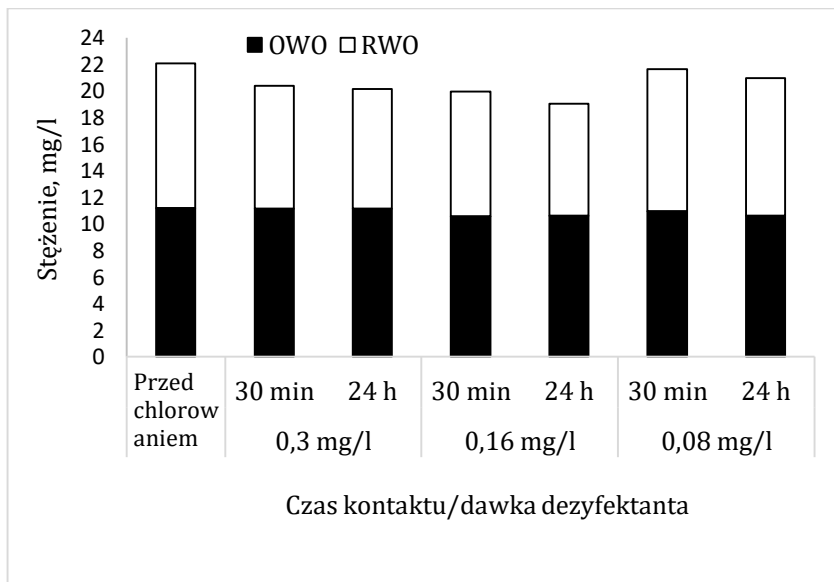
Analizując zmiany BRWO w wodzie modelowej wykazano, że zawartość tego wskaźnika przy dawce dezynfektanta 0,3 mg/l była wyższa niż w wodzie przed procesem chlorowania. Po 30 min kontaktu zawartość BBRWO wzrosła o 13,5%. Przy dawce 0,16 mg/l i po 24h kontaktu zawartość BRWO zmniejszyła się o 15,5% w stosunku wartości początkowej. Podobną zależność wykazano przy dawce 0,08 mg/l i 24 h kontaktu, gdzie zawartość BRWO zmniejszyła się o 13,3%. Porównując wyniki po czasie kontaktu 30 min 24 h i dawkach dezynfektanta 0,3 mg/l a 0,16 mg/l wykazano spadek zawartości BRWO odpowiednio 21,1 i 20,8%. Dla pozostałych próbek nie wykazano istotnych statystycznie zmian.

Analizując zmiany PWO w wodzie modelowej, przy dawce dezynfektanta 0,3 mg/l i czasie kontaktu 30 min oraz 24 h wykazano zwiększenie zawartości PWO w odniesieniu do wody przed procesem odpowiednio o 22,2 oraz 17,6%. Przy dawce dezynfektanta 0,16 mg/l i czasie kontaktu 30 min zawartość PWO wzrosła o 14,3% w stosunku do wody przed procesem. Przy dawce 0,08 mg/l i czasie kontaktu 30 min. zawartość PWO wzrosła o 30,0% w stosunku do wody przed procesem. Przy największej dawce równej 0,3 mg/L po 24 h kontaktu z dezynfektantem zaobserwowano obniżenie zawartości PWO o 17,6% w stosunku do zawartości tej frakcji przy dawce 0,16 mg/L. Porównując zawartość PWO w wodzie przy dawce 0,16 i 0,08 mg/L po 30 min kontaktu wykazano wzrost zawartości tej frakcji węgla o 20,0 i 22,2%. Pozostałe zmiany mieściły się w granicach błędu.

Zawartość OWO, RWO, w wodzie surowej ze studni przydomowej na terenie miasta województwa śląskiego przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 1 - Stężenie OWO i RWO w wodzie modelowej.



Rys. 2 - Stężenie OWO i RWO w wodzie ze studni przydomowej.

Woda ze studni przydomowej charakteryzowała się względnie wysokim poziomem zawartości OWO równym 11,22 mg/l. Zawartość OWO i RWO w wodzie badanej po dezynfekcji NaClO zmniejszyła się, niezależnie od dawki dezynfektanta i czasu kontaktu z nim. Największy

spadek (22,7%) zawartości RWO zaobserwowano w przypadku dawki dezynfektanta równej 0,16 mg/l i 24 godzinnym kontakcie z nim.

Po dezynfekcji NaClO, bez względu na stężenie dezynfektanta i czas kontaktu, zawartość BRWO była wyższa w badanej wodzie niż w wodzie przed procesem, z wyjątkiem próbki wody o dawce 0,08 mg/l (tab. 2). W odniesieniu do wody surowej, wzrost zawartości BRWO przy dawce dezynfektanta 0,3 mg/l po czasie kontaktu 30 min i 24 h wynosił odpowiednio 35,0 i 16,1%. Przy dawce 0,16 mg/l i czasie kontaktu 30 min. nie wykazano istotnych statystycznie zmian. Przy dawce 0,08 mg/l i po czasie kontaktu 24 h zaobserwowano spadek zawartości BRWO o 15,4%. Dla pozostałych próbek nie wykazano istotnych statystycznie zmian. Po dezynfekcji NaClO w dawce 0,3 mg/l i po 24h kontaktu z dezynfektantem zawartość BRWO zmniejszyła się o 22,5% w porównaniu do próbki wody po czasie kontaktu 30 min. Dla próbek wody przy dawce dezynfektanta 0,16 mg/l i 30 minutowym oraz 24 godzinnym kontakcie nie wykazano istotnych statystycznie zmian zawartości BRWO.

Zawartość BRWO w próbkach wody uległa zmianie przy zmniejszeniu dawki podchlorynu sodu z 0,16 mg/l do 0,08 mg/l. Po zastosowaniu dawki 0,08 mg/l i 30 min czasu kontaktu zauważono zmniejszenie zawartości BRWO o 17,2% w porównaniu do zawartości BRWO przy dawce 0,16 mg/l i 30 minutowym kontakcie z dezynfektantem. Porównując wyniki przy dawkach 0,3 i 0,16 mg/L oraz 30 min i 24h kontaktu zauważono, że zawartość BRWO spadła odpowiednio o 27,5 i 12,9%.

Analizując zmiany PWO w badanej wodzie w odniesieniu do wody surowej przy dawce 0,3 mg/l zaobserwowano zwiększenie jego zawartości po 30 min i 24 godzinach kontaktu z dezynfektantem odpowiednio o 23,1 i 16,7%. Przy dawce 0,16 mg/l również zaobserwowano zwiększenie jego zawartości po 30 min i 24 godzinach

kontaktem odpowiednio 18,0 i 15,3%. Przy najniższej dawce dezynfektanta zarówno po 30 min i 24 godzinach kontaktu nie wykazano istotnych statystycznie zmian PWO.

Oceniając wpływ stężenia chloru dodawanego do wody badanej na wybrane formy węgla organicznego wykazano zwiększenie zawartości BRWO i PWO wraz ze wzrostem dawki dezynfektanta. Otrzymane rezultaty badań poszerzają wiedzę w zakresie określenia rodzaju i ilości biodegradowalnych czy przyswajalnych substancji organicznych powstających w procesie dezynfekcji, a przede wszystkim przemian tej materii w systemie dystrybucji. Utleniacze takie jak podchloryn sodu, dwutlenek chloru i chlor tworzą w reakcji z substancjami organicznymi łatwo biodegradowalne carboxylic acids and aldehydes. Ilość tych związków, powstających w wyniku chlorowania, wskazuje na wzrost biodostępności rozpuszczonego węgla organicznego, co w konsekwencji może być wskaźnikiem niestabilności biologicznej wody. Powstające kwasy karboksylowe są związkami łatwo biodegradowalnymi, stanowią część BRWO i tym samym mogą być jedną z przyczyn zachwiania biostabilności wody i powstawania biofilmu w sieci wodociągowej. Wpływ chlorowania na formy węgla organicznego badały m.in. Świdorska-Bróz i Wolska (2011), które wykazały, że zawartość OWO w wodzie po procesie chlorowania zmalała, natomiast BWRO wzrosła. Autorki powyższe zmiany tłumaczyły transformacją niebiodegradowalnych rozpuszczonych substancji organicznych do form biodegradowalnych. Wyniki badań potwierdzają, wzrost stężenia PWO wraz ze wzrostem dawki podchlorynu sodu w zakresie od 15,2 do 23,1%. Inni autorzy stwierdzili, że wstępne chlorowanie wody może powodować aż 5-krotne zwiększenie ilości przyswajalnego węgla organicznego (Volk i Lechevallier 2002). Podobne wyniki uzyskali Zhang i in. (2016), którzy wykazali, że zawartość PWO wzrasta w wodzie poddanej

chlorowaniu. Autorzy badali stabilność biologiczną wody pobieranej przez rok z wybranej SUW w Chinach. Autorzy stwierdzili, że po chlorowaniu wody wzrosła zawartość PWO a zawartość BRWO nie zmieniła się znacząco. Podobnie Polańska i in. (2005) badali wpływ chloru na zawartość PWO. W każdej próbce poddanej chlorowaniu zaobserwowano wzrost stężenia PWO w zakresie od 3 do 621% (średnio 80%) początkowego stężenia PWO. Wpływ procesów utleniania na zmianę struktury substancji organicznych naturalnie występujących w wodzie badali Raczyk-Stanisławiak i in., (2005). Materiałem badawczym była woda powierzchniowa z rzeki Bogdanka oraz woda modelowa. Zastosowanie chloru spowodowało istotne zmiany we właściwościach fizyczno-chemicznych cząsteczek substancji organicznych, zarówno dla wody modelowej jak i dla wody z rzeki. Po chlorowaniu wykazano zmniejszenie zawartości PWO o 4,2%. Zawartość BRWO dla wody modelowej po procesie chlorowaniu wzrosła o 6,6%. W przypadku rzeki Bogdanki zawartość BRWO po chlorowaniu spadła o 13,7%. Autorzy uważają, że znaczący wzrost BRWO do dezynfekcji dwutlenkiem chloru stwarza korzystne warunki do ponownego wzrostu bakterii w systemie dystrybucji szczególnie dla wód o wysokim stężeniu RWO i/lub z długim czasem przebywania w sieciach dystrybucyjnych.

Wnioski

1. Dla wód badanych wód podziemnych najkorzystniejszą dawką podchlorynu sodu ze względu na ilość powstającego BBRWO i PWO była najniższa dawka (0,08 mg/l).
2. Stężenie i czas kontaktu wybranych dezynfektantów wpływa na zawartość BRWO i PWO po procesie dezynfekcji wody:.

3. Wraz ze wzrostem dawki podchlorynu sodu zwiększało się stężenie BRWO i PWO w wodach badanych. Im dłuższy czas kontaktu podchlorynu sodu z badanymi wodami, tym mniejsza ilość powstających frakcji biodegradowalnych węgla organicznego.

Badania wykonano w ramach realizacji pracy BS/MN- 402-301/13 and BS/MN 402-301/18.

Literatura

- Bonalam M, Mathieu L, Fass S, Cavard J, Gatel D. Relationship between coliform culturability and organic matter in low nutritive waters. *Water Research*. 2002;36(10):2618-26.
- Chandy JP, Angles ML. Determination of nutrients limiting biofilm formation and the subsequent impact on disinfectant decay. *Water Research*. 2001;35(11): 2677-82.
- Chu CH, Lu C. Effects of oxalic acid on the regrowth of heterotrophic bacteria in the distributed drinking water. *Chemosphere*. 2004;57:531-9.
- Devas N, Grant U. Local government decision-making - citizen participation and local accountability: some evidence from Kenya and Uganda. *Public Administration and Development*. 2003;23:307-16.
- Escobar IC, Randall A. Assimilable organic carbon (AOC) and biodegradable dissolved organic carbon (BDOC): complementary measurements. *Water Research*. 2001;35(18): 4444-54.
- Hem LJ, Efraïmsen H. Assimilable organic carbon in molecular weight fractions of natural organic matter. *Water Research*. 2001;35(4):1106-10.
- Hu HY, Du Y, Wu QY, Zhao X, Tang X, Chen Z. Differences in dissolved organic matter between reclaimed water source and drinking water source. *Science of the Total Environment*. 2016;551-552:133-42.
- Huck PM. Measurement of Biodegradable Organic Matter and Bacterial Growth Potential in Drinking Water. *Journal AWWA Distribution System*. 1990; 82(7):78-6.
- Lautenschlager K, Hwang C, Liu WT, Boon N, Köster O, Vrouwenvelder H, Egli T, Hammes F. A microbiology-based multi-parametric approach towards assessing biological stability in drinking water distribution networks. *Water Research*. 2013;47(9): 3015-25.
- Liu W, Wu H, Wang Z, Ong SL, Hu JY, Ng WJ. Investigation of assimilable organic carbon (AOC) and bacterial regrowth in drinking water distribution system. *Water Research*. 2002;36(4):891-98.

Montgomery JM. Water treatment principles and design, John Wiley and Sons Ltd, New York; 2012.

Nesticò A. 2018. Risk-Analysis Techniques for the Economic Evaluation of Investment Projects. Integrated Evaluation for the Management of Contemporary Cities, Part of the Green Energy and Technology book series (GREEN). Mondini et al. (Eds.). 2018;617-29, Springer, Cham. doi.org/10.1007/978-3-319-78271-3

Omar YY, Parker A, Smith JA, Pollard SJT. Risk management for drinking water safety in low and middle income countries - cultural influences on water safety plan (WSP) implementation in urban water utilities. *Science of the Total Environment*. 2017;576:895-06.

Pan Y, Li H, Zhang X, Li A. Characterization of natural organic matter in drinking water: Sample preparation and analytical approaches. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. 2016;12:23–30.

Polańska M, Huysman K, van Keer C. Investigation of assimilable organic carbon (AOC) in Flemish drinking water. *Water Research*. 2005;39(11):2259–66

Raczyk-Stanisławiak U, Świetlik J, Nawrocki J. Badania wpływu chloru, dwutlenku chloru i ozonu na stabilność biologiczną wody. *Ochrona Środowiska*. 2005;27(3): 33-7.

Rakocz K, Rosińska A. Changes in the content of biodegradable organic matter in tap water in the city of Częstochowa. *Civil and Environmental Engineering Reports*. 2016;20(1): 89-9.

Ritson JP, Grahamb NJD, Templeton MR, Clark MR, Gough R, Freemant C. The impact of climate change on the treatability of dissolved organic matter (DOM) in upland water supplies: A UK perspective. *Science of the Total Environment*. 2014;473–474:714–30.

Standards methods for the examination of water and wastewater. Edited Eaton AD, Clesceri LS, Rice EW, Greenberg AE. 21st Edition, Centennial Edition. Procedure 9215, 9217, 9050, 9060;2005.

Summerill C, Pollard SJT, Smith JA, Breach B, Williams T. Securing executive buy-in for preventative risk management — lessons from water safety plans. *Water Science Technology Water Supply*. 2011;11: 682–91.

Świdarska-Bróż M. Skutki obecności biofilmu w systemach dystrybucji wody przeznaczonej do spożycia. *Ochrona Środowiska*. 2010;32(3):7-13.

Świdarska-Bróż M, Wolska M. Skuteczność procesów oczyszczania wody powierzchniowej w usuwaniu biodegradowalnych substancji organicznych. *Ochrona Środowiska*. 2011;33(4):77-80.

Świetlik, J, Raczyk-Stanisławiak U, Nawrocki J. The influence of disinfection on aquatic biodegradable organic carbon formation. *Water Research*. 2009;43(2):463-73.

Swietlik J, Dąbrowska A, Raczyk-Stanisławiak U, Nawrocki J. 2004. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Research*. 2004;38(3):547–58.

Urbansky ET, Magnuson ML. Analyzing drinking water for disinfection byproducts. *Analytical Chemistry*. 2002;74(9):260A-67A.

Volk CJ, LeChevallier MW. Effects of conventional treatment on AOC and BDOC levels. *Journal American Water Works Association*. 2002;94(6):112–23.

Wang QH, Tao T, Xin KL, Li SP, Zhang WF. A review research of assimilable organic carbon bioassay. *Desalination of Water Treatment*. 2014;52:2734-40.

Wolska M. Biological stability of water in water distribution systems. the effect of water treatment trials, *Environment Protection Engineering*. 2015;41(2):147-57.

Yu WZ, Gregory J, Liu T, Yang Y.L, Sun M, Li GB. Effect of enhanced coagulation by KMnO₄ on the fouling of ultrafiltration membranes. *Water Science & Technology*. 2011;64:1497-502.

Zhang J, Li W-Y, Wang F, Qian L, Xu C, Liu Y, Qi W. Exploring the biological stability situation of a full scale water distribution system in south China by three biological stability evaluation methods. *Chemosphere*. 2016;161:43-52.

Zhao X, Hu H, Liu S, Jiang F, Shi, X, Li M, Xu X. Improvement of the assimilable organic carbon (AOC) analytical method for reclaimed water. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2013;7(4):483-91.

Analiza doboru syntetycznych czynników chłodniczych do pracy w organicznym obiegu Rankine'a ze zmodyfikowanym procesem sprężania

Artur Rusowicz, Andrzej Grzebielec, Jakub Kajurek

Politechnika Warszawska, Wydział Mechaniczny Energetyki
i Lotnictwa, 00-665 Warszawa, ul. Nowowiejska 21/25, Polska,
Email: rusowicz@itc.pw.edu.pl

Abstract

The work analyze the influence of the synthetic organic fluids properties on the performance of the experimental installation with electric power 1kW driven by the waste heat and working based on the organic Rankine cycle. Compared to commonly used ORC system the examined installation is characterized by one essential difference: expansion process. The expansion machine, used in typical ORC structure, is replaced by two connected tanks, between which the turbine is installed. The basic operation parameters in nominal conditions were determined for selected working fluids: R134a, R152a, R227ea, R236fa, R245fa, R1234yf, R1234ze(E). Analogical calculations were also done for conventional ORC system working with the same parameters and providing the same electric power.

Słowa kluczowe

organiczny obieg Rankine'a, syntetyczne czynniki chłodnicze

Wstęp

Organiczny Obieg Rankine'a to niekonwencjonalna i bardzo obiecująca metoda produkcji energii elektrycznej ciesząca się coraz większą popularnością (Chaczykowski 2013, Chen 2010, Hung 1997). Istota

instalacji opartych o obiegi ORC sprowadza się do pracy parowego obiegu Rankine'a, z tą różnicą, że czynnikiem roboczym nie jest woda, a związki organiczne lub nieorganiczne charakteryzujące się niską temperaturą wrzenia (Hung 1997, Hung 2010).

Woda mimo bardzo wielu zalet, do których zalicza się: duże ciepło przemiany fazowej, wysoka wartość ciepła właściwego w fazie ciekłej, stabilność chemiczna w szerokim zakresie temperatur, mała lepkość, nietoksyczność, niepalność czy dostępność, posiada także jedną, szczególną wadę - wysoką normalną temperaturę wrzenia, równą 100°C, która eliminuje jej praktyczne wykorzystanie w układach niskotemperaturowych (Mikielewicz 2010, Quoilin 2013, Saleh 2007, Tchanche 2011). Czynniki organiczne to z kolei substancje charakteryzujące się niską normalną temperaturą wrzenia, często niższą od 0°C (Grzebielec 2011).

Literatura przedstawia wiele badań dotyczących doboru optymalnej substancji pracującej w określonych warunkach (Roy 2010, Shokati 2015, Zhai 2016). Pozycja (Hung 2001) analizuje wpływ właściwości czynnika roboczego na nieodwracalność obiegu zasilanego ciepłem odpadowym o mocy 10 MW i temperaturze 600K. Spośród weryfikowanych związków: benzen, toluen, paraksylen, R113 i R123, dwa ostatnie (R113 i R123) charakteryzowały się największą nieodwracalnością obiegu, która jednocześnie malała wolniej wraz ze wzrostem ciśnienia parowania, niż dla pozostałych związków (Ho 2012). Badania zawarte w pracy (Lakew 2010) skupiają się na wpływie ciśnienia parowania czynników R134a, R123, R227ea, R245fa, R290 I n-pentanu na moc obiegu Rankine'a zasilanego źródłem o zmiennej temperaturze mieszczącej się w zakresie od 80°C do 200°C, którego temperatura skraplania była równa 20°C. Dla wszystkich związków wraz ze wzrostem ciśnienia zauważalny był wzrost mocy układu do wartości maksymalnej, po której następował jej powolny spadek.

W przedziale temperatur od 80°C do 160°C najwyższą moc osiągnął czynnik R227ea, zaś w zakresie od 160°C do 200°C R245fa. Mikielewicz w swej publikacji (Mikielewicz 2010) zaleca związki do stosowania w domowych układach ORC, służących do produkcji ciepła i energii elektrycznej o mocy 4 kW. Spośród analizowanych związków: amoniak, metanol, etanol, heptan, izoheksan, R11, R12, R123, toluen, R152, R134a, R141b, R227, R245ea, R245ca, dla temperatury wlotowej do turbiny równej 170°C i temperatury skraplania wynoszącej 50°C największą sprawność osiągnęły czynniki R123, R141b i etanol. Kryterium porównawczym w badaniach przeprowadzonych w pracy (Wang 2012) dla czynników roboczych: R123, R134a, R141b, R142b, R152a, R227ea, R236ea, R236fa, R245ca, R245fa, R600, R600a i n-pentanu była minimalizacja powierzchni wymiany ciepła i maksymalizacja efektywności odzysku ciepła. Również i w tym przypadku otrzymane wyniki były zależne od temperatury źródła. Dla zakresu temperatur od 100°C do 180°C najlepszy okazał się czynnik R123, zaś dla źródeł powyżej 180°C R141b. W opracowaniu (Maizza 2001) starano się dobrać substancję roboczą, która przy danej temperaturze zasilania, zmienianej w czasie badań od 150°C do 250°C, i stałej temperaturze wody chłodzącej skraplacz równej 5°C zapewni maksymalną moc. Spośród czynników: R143a, R134a, R142b, R245fa, R245ca, R123, R365mfc, pentan, R141b, heksan, benzen, toluen, przegrzanych dodatkowo w parowniku o 5K, z których część pracowała w obiegu nadkrytycznym, najwyższą moc w zakresie temperatur: od 150°C do 175°C osiągnął R134a, od 175°C do 185°C R142b, od 185°C do 210°C R245fa, od 210°C do 225°C R245ca, od 225°C do 230°C R365mfc i od 230°C do 250°C R123. Podsumowanie rekomendacji stosowania czynników chłodniczych w zależności od

temperatury górnego źródła ciepła przedstawia tabela 1.

Tab. 1. Rekomendowane czynniki.

Temperatura źródła [°C]	Rekomendowany czynnik
<100	R32, R125, R134a, R143a,
100-120	R124, R227ea, R290, R1234yf, R1270
120-160	R114, R141b, R123, R124, R245fa, R601a, R1243ze
160-200	R123, R141b, R1234ze, RC218, R236fa, R236ea, R600, R601
>200	benzen, paraksylen, toluen, heksan

Poza czynnikami jednoskładnikowymi w obiegach ORC mogą być stosowane także mieszaniny. Dają one możliwość lepszego dopasowania płynu roboczego do źródła ciepła, a także pozwalają na stworzenie substancji o odpowiednich właściwościach, uwzględniających wymagania środowiskowe i bezpieczeństwa. Temperatura górnych źródeł ciepła zasilających instalacje często ulega zmianom. Cechą charakterystyczną substancji jednoskładnikowych jest stała temperatura przemiany fazowej. Odmiennie zachowują się czynniki wieloskładnikowe, zeotropowe, dla których w czasie przemiany fazowej występuje tzw. poślizg temperatury (Chys 2012, Grzebielec 2015). Zmiana temperatury płynu w procesie dostarczania ciepła wpływa na lepsze dopasowanie profilu temperatury czynnika do profilu temperatury źródła ciepła (Li 2014). Zmniejszeniu ulegają wówczas straty ciepła i egzergii, a zwiększeniu sprawność układu (Liu 2014). Te pozytywne efekty są możliwe jedynie dla określonego składu mieszaniny zeotropowej, a co za tym idzie, dla odpowiedniego poślizgu temperaturowego (Zhao 2014).

Czynniki zeotropowe były również przedmiotem wielu badań. W pracy (Heberle 2012) analizowano wpływ składu mieszanin R600a/R601a

i R227ea/R245fa na sprawność układu ORC zasilanego energią geotermalną o zmiennej temperaturze, dla którego dolnym źródłem ciepła była woda chłodząca o temperaturze 20°C. Dla 90% udziału molowego R600a w mieszaninie R600a/R601a uzyskano 8% wzrost sprawności w porównaniu do czystego związku, zaś maksymalna sprawność dla mieszaniny R227ea/R245fa wystąpiła przy 80% udziale molowym R227ea w mieszaninie i była wyższa o 15% w stosunku do układu współpracującego z czynnikiem jednoskładnikowym. Wzrost sprawności, w porównaniu do czynników jednoskładnikowych był osiągany jedynie dla temperatur poniżej 120°C, dla wyższych wartości, R227ea i R600a zapewniały wyższe sprawności. W opracowaniu (Bao 2013) badano pracę instalacji ORC z mieszaninami pentan/heksan i R245fa/R365mfc. Uzyskany wzrost sprawności w zakresie temperatur zasilania od 150°C do 250°C wyniósł od 6% do 16%, zaś moc elektryczna zwiększyła się o 20%. Dowiedziono również, że praca instalacji z mieszaninami trójskładnikowymi nie przyczynia się znacząco do poprawy sprawności. W pracy (Liu 2014) sprawdzano natomiast wpływ poślizgu temperatury mieszanin R600/R601, R600/R601a, R600a/R601, R600a/R601a na pracę instalacji ORC. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że wzrost sprawności układu współpracującego z mieszaninami, w porównaniu do systemu współpracującego z czynnikami jednoskładnikowymi jest możliwy jedynie dla poślizgu temperatury mniejszego od zmiany temperatury medium zasilającego parownik. Podobne wnioski przedstawiono w pracy (Zhao 2014), gdzie dowiedziono, że głównym czynnikiem determinującym wybór mieszaniny jest temperatura źródła ciepła. Istnieje bowiem zakres temperatur, dla których sprawność i moc instalacji pracującej z czynnikami jedno-składnikowymi jest większa

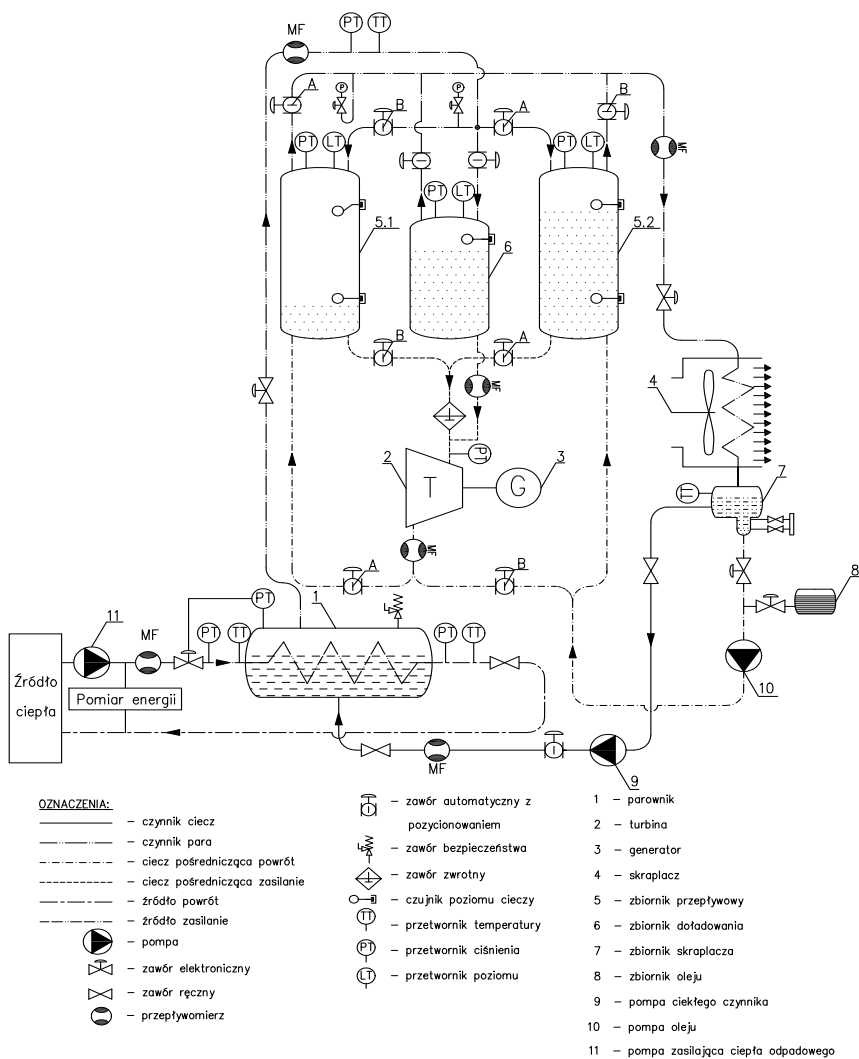
od sprawności i mocy systemu pracującego z mieszaninami.

Opis urządzenia

Celem pracy jest analiza wpływu właściwości syntetycznego czynnika organicznego na działanie instalacji doświadczalnej, której uproszczony schemat przedstawia rys. 1. Mimo, iż czynnik roboczy w obiegu rozważanego układu podlega takim samym przemianom jak w przypadku organicznego obiegu Rankine'a: izobaryczne parowanie, rozprężanie, izobaryczne skraplanie oraz sprężanie cieczy, to zauważalne są zasadnicze różnice (Brown 2015, Chacartegui 2009). Najistotniejszy jest przebieg procesu rozprężania czynnika. Urządzenie rozprężające, którym w przypadku układów ORC może być: turbina, rozprężarka tłokowa czy śrubowa, zastąpione jest przez dwa cylindryczne zbiorniki wypełnione cieczą pośredniczącą. Napęd generatora instalacji doświadczalnej nie odbywa się kosztem spadku entalpii czynnika w turbinie, a wyniku zmiany wysokości słupa cieczy zawartej w zbiornikach przepływowych. Analizowana instalacja, tak samo jak klasyczny układ ORC, może być zasilana ciepłem niskotemperaturowym. Wówczas nośnik ciepła, o temperaturze wyższej od temperatury czynnika organicznego, przepływając przez parownik (1) powoduje odparowanie czynnika chłodniczego. Cykl pracy urządzenia zaczyna się, gdy poziom cieczy pośredniczącej w jednym z cylindrów jest maksymalny (5.2), a w drugim minimalny (5.1). Na podstawie wiadomości o skrajnych położeniach płynu w zbiornikach, otrzymanej z czujnika poziomu cieczy, zawory A ulegają otwarciu, zaś zawory B zamknięciu. Czynnik o wysokim ciśnieniu, równym ciśnieniu parowania, wpływa do zbiornika 5.2. W tym samym czasie ze zbiornika 5.1 do obszaru o niskim ciśnieniu, równym ciśnieniu skraplania, zaczyna wypływać para, która napełniła zbiornik w poprzednim cyklu. Na skutek powstałej różnicy ciśnień ciecz

pośrednicząca przepływa ze zbiornika wysokociśnieniowego (5.2) do niskociśnieniowego (5.1), wykonując pracę w pompie (T) umieszczonej pomiędzy nimi. Gdy wysokość cieczy pośredniczącej w zbiorniku niskociśnieniowym, na wskutek naporu czynnika organicznego na płyn zawarty w zbiorniku wysokociśnieniowym, osiągnie wartość maksymalną, położenie zaworów wlotowych ulegnie zmianie: zawory A zamkną się, zaś zawory B otworzą się. Ciecz pośrednicząca będzie wówczas przepływać ze zbiornika 5.1 do 5.2, dzięki czemu pompa (T) będzie stale napędzana. Kierunek przepływu medium pośredniczącego przez pompę nie ulegnie zmianie, gdyż jego króćce wlotowe i wylotowe połączone są kolektorem zbiorczym. Położenie zaworów, przy skrajnych położeniach cieczy pośredniczącej, każdorazowo będzie ulegało zmianie zapewniając przepływ przez pompę i ciągłą produkcję energii elektrycznej w generatorze G. Dalsze przemiany czynnika organicznego są ponownie takie same jak w organicznym obiegu Rankine'a. Czynnik chłodniczy po wypłynięciu ze zbiornika niskociśnieniowego trafia do skraplacza (4), gdzie ulega przemianie fazowej oddając ciepło do dolnego źródła ciepła, z którego ponownie jest transportowany do części wysokociśnieniowej instalacji za pomocą pompy (9) umieszczonej na przewodzie cieczowym. Instalacja wyposażona jest w niezbędne akcesoria regulujące pracę. Zbiornik 6 stanowi tzw. doładowanie, które zwiększa przepływ cieczy przez turbinę w przypadku wzrostu obciążenia generatora. Również i w tym przypadku przepływ wymuszony jest przez czynnik organiczny znajdujący się pod wysokim ciśnieniem. Element oznaczony numerem 7 jest zbiornikiem ciekłego czynnika i równocześnie separatorem medium, które zostało porwane przez pary czynnika i które osadza się w jego dolnej części. Właściwy poziom płynów w zbiornikach przepływowych zapewniany jest przez naczynie wzbiorcze i pompę (10). Parametry pracy, tj. ciśnienie, temperatura

i przepływ kontrolowane są odpowiednio przez przetworniki ciśnienia, przetworniki temperatury, przetworniki poziomu oraz przepływomierze.



Rys. 1. Schemat analizowanej instalacji.

Wyniki i analiza

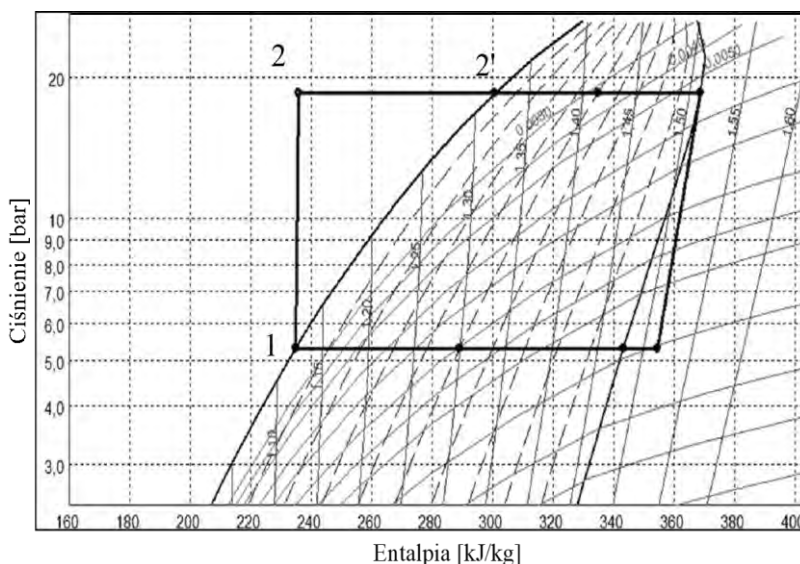
Obliczenia instalacji doświadczalnej, przeprowadzono dla mocy elektrycznej równej 1kW i sprawnościach elementów układu odpowiednio równych:

- sprawność pompy: $\eta_{TS} = 0,92$;
- sprawność mechaniczna przekładni pompy: $\eta_{TM} = 0,95$;
- sprawność elektryczna generatora: $\eta_{GEL} = 0,93$;
- sprawność układu wyprowadzania mocy: $\eta_{TW} = 0,98$;
- sprawność rozprężania czynnika w zbiornikach: $\eta_{ZB} = 0,92$;
- sprawność przekładni pompy: $\eta_{PM} = 0,95$;
- sprawność elektryczna silnika pompy: $\eta_{PEL} = 0,98$.

Dodatkowo założono, że wymiary zbiorników przepływowych we wszystkich przypadkach będą jednakowe, równe:

- wysokość: $l = 0,5 \text{ m}$;
- średnica: $d = 0,2 \text{ m}$.

Przyjęte uproszczenia posłużyły także do analizy klasycznego układu ORC, zapewniającego taką samą moc, pracującego z takimi samymi czynnikami i przy takich samych warunkach jak instalacja doświadczalna. Dla obu rozwiązań przeanalizowano zarówno układy podstawowe. Zgodnie z opisem pracę instalacji może porównać do pracy obiegu ORC, którego podstawowe przemiany zostały przedstawione na rys. 2.



Rys. 2. Wykres ciśnienie-entalpia dla obiegu teoretycznego R227ea

Nominalne warunki pracy instalacji doświadczalnej wynoszą odpowiednio:

- Temperatura parowania: 80°C;
- Temperatura skraplania: 30°C.

Zgodnie z teorią przedstawioną obiegu ORC, o rodzaju czynnika w danym zakresie temperatur decyduje przebieg krzywej nasycenia pary na wykresie T-s. Z grupy analizowanych czynników, w nominalnych warunkach pracy instalacji, związkami mokrymi są: R134a, R152a, zaś suchymi: R227ea, R2236fa, R245fa (tab.1). R1234yf i R1234ze(E) mogą być uznane za związki izentropowe, pomimo że ich końcowy punkt rozprężania nie leży dokładnie na krzywej nasycenia pary. W przypadku pierwszej substancji stopień suchości pary na końcu procesu rozprężania jest równy 0,997 (tab. 2), czyli położony jest bardzo blisko linii nasycenia pary, temperatura końca rozprężania drugiego związku wynosi zaś 32,6°C, i jest niemal równa temperaturze skraplania czynnika. Proces ich rozprężania jest zatem identyczny jak dla czynników izentropowych. R1234ze(E) to również czynnik, dla

którego rozprężanie przebiega częściowo przez obszar pary wilgotnej, mimo iż koniec procesu leży w obszarze pary suchej.

Z grupy analizowanych związków wszystkie czynniki mokre charakteryzują się wyższymi wartościami ciśnień roboczych w porównaniu do czynników suchych. Najwyższe ciśnienie parowania i skraplania dla nominalnych warunków pracy posiada R134a (tabl. 2). R245fa, R236fa to z kolei czynniki o najniższym ciśnieniu parowania i skraplania. Mimo że R245fa charakteryzuje się najniższymi wartościami ciśnień roboczych, to wyróżnia się największym ich stosunkiem. Warto nadmienić, że w żadnym z przypadków ciśnienie skraplania nie jest niższe od ciśnienia atmosferycznego, co będzie chroniło układ przed możliwością wykraplania się wilgoci wskutek przedostającego się powietrza.

Substancją o najniższym cieple przemiany fazowej w analizowanym zakresie temperatur jest R227ea. Istotną właściwością, z punktu widzenia instalacji doświadczalnej, jest objętość właściwa par czynnika wpływającego do zbiorników przepływowych. To bowiem od wartości tego parametru, zależy strumień objętości cieczy pośredniczącej przepływającej przez urządzenie rozprężające. Z pośród analizowanych substancji organicznych największą objętość właściwą pary nasyconej o ciśnieniu parowania posiada R245fa, powyżej 20 dm³/kg. Związkami o najmniejszej objętości właściwej pary, nieznacznie przekraczającymi 5 dm³/kg, są: R134a, R227ea i R1234yf. Strumień objętości może być również wyrażony jako stosunek mocy instalacji (dla badanego przypadku równej 1kWe) do różnicy ciśnień pomiędzy ciśnieniem parowania i skraplania. Im większa różnica ciśnień dla stałej mocy układu, tym mniejszy strumień objętości cieczy pośredniczącej jest wymagany. Z grupy analizowanych związków najmniejszego przepływu cieczy potrzebuje instalacja z R134a (tabl.2), który wymaga większego strumienia, nieco ponad

0,5 l/s. Z kolei współpraca instalacji z czynnikami o najmniejszej różnicy pomiędzy ciśnieniem parowania i skraplania (R245fa, R236fa) wymaga największego strumienia objętości (tab.2). Tak samo jak w przypadku wartości ciśnień zauważalna jest zależność zgodnie, z którą strumień objętości czynników mokrych jest niższy od strumienia objętości czynników suchych.

Czas przełączeń zaworów jest odwrotnie proporcjonalny do strumienia objętości par czynnika o ciśnieniu parowania, dlatego w przypadku związków o wysokim przepływie objętościowym czas przełączeń będzie krótki, zaś dla substancji o małym strumieniu objętości czas przełączeń będzie dłuższy (tab.2). Wartości objętości właściwej pary nasyconej o ciśnieniu parowania, ciśnieniu parowania i skraplania, oraz moc instalacji decydują o strumieniu masy czynnika. Największego strumienia masy wymaga natomiast instalacja współpracująca z R227ea. Jest to wynik jego niskiej objętości właściwej pary nasyconej. Do pozostałych związków o dość małym strumieniu masy, większym od 120g/s, zaliczają się: R1234yf i R236fa. R245fa, mimo najmniejszej różnicy ciśnień roboczych z pośród wszystkich analizowanych związków, lecz dzięki dość wysokiej objętości właściwej pary nasyconej, plasuje się jako czynnik o średnim strumieniu masy w porównaniu do pozostałych płynów. Strumień masy czynnika w instalacji doświadczalnej, w każdym z przypadków, jest większy od przepływu masowego czynnika pracującego w klasycznym układzie ORC, który zapewnia taką samą moc elektryczną jak analizowany system. Dla wszystkich związków jest to wartość niemal dwukrotnie wyższa w porównaniu do układu ORC.

Sprawność instalacji, zarówno doświadczalnej, jak i ORC, jest równa stosunkowi mocy elektrycznej pomniejszonej o moc napędową pompy czynnika do ciepła dostarczonego. Wraz ze spadkiem mocy pompy i ilości ciepła dostarczonego do układu sprawność instalacji rośnie.

Z grupy wybranych związków organicznych najmniejszej mocy pompy cieczowej wymaga R245fa, czyli czynnik o najmniejszej różnicy ciśnień i o dość małym strumieniu objętości cieczy czynnika przez pompę. Tak mała wartość strumienia objętości płynu przez pompę, a w przypadku R245fa także mała różnica ciśnień, ma decydujący wpływ na moc napędową pompy. Największej mocy pompy czynnika wymaga instalacja współpracująca z R1234yf, czyli z czynnikiem o wysokim strumieniu objętości cieczy. Jest to także związek o najwyższej temperaturze na końcu procesu pompowania (tabl. 2). Wysoka wartość energii niezbędnej do zasilenia pompy może wynikać z jej częściowego zużycia na podniesienie temperatury cieczy.

Najmniejszą ilością ciepła pobranego z górnego źródła odznacza się R152a i R134a. Z kolei R227ea o największym strumieniu masy, ale o najmniejszym cieple parowania, wymaga dostarczenia największej ilości ciepła do układu.

Podobnie jak w przypadku przepływu masowego, zarówno moc napędowa pompy, jak i ciepło pobrane z górnego źródła ciepła są większe dla instalacji doświadczalnej, niż dla układu ORC. Maksymalna i minimalna moc napędowa pompy instalacji doświadczalnej i układu ORC jest osiągnięta także dla tych samych czynników: R134a - moc maksymalna, R245fa - moc minimalna. Dla ciepła dostarczonego z górnego źródła maksima i minima występują również dla tych samych związków.

Niska moc pompy cieczowej czynnika, a także mała ilość ciepła dostarczonego z górnego źródła sprawia, że spośród wszystkich analizowanych związków R245fa gwarantuje najwyższą sprawność, zarówno w przypadku instalacji doświadczalnej, jak i klasycznego układu ORC (tab.2). Najniższą sprawnością charakteryzuje się R1234yf. Jest to związek, dla którego moc pompy ciekłego czynnika jest największa. Niemalże taką samą sprawnością odznacza się R227ea,

Tab. 2 Parametry obiegu podstawowego.

Właściwość	R134a		R152a		R227e		R236fa		R245fa		R1234yf		R1234ze(E)	
	Mokry	Mokry	Mokry	Suchy	Mokry	Suchy	Mokry	Suchy	Mokry	Suchy	Mokry	Suchy	Mokry	Suchy
Rodzaj czynnika														
Ciśnienie parowania p_p [kPa]	2633,2	2342,4	1858,3											
Ciśnienie skraplania p_k [kPa]	770,2	689,8	528,4											
Ciepło parowania q_p [kJ/kg]	106,42	190,28	67,81											
Ciepło skraplania q_k [kJ/kg]	173,1	273,16	108,71											
Srednie ciepło właściwe cieczy ¹ c_w dla p_p [kJ/kgK]	1,55	1,99	1,32											
Srednie ciepło właściwe pary ² c_p dla p_s [kJ/kgK]	1,03	1,27	0,91											
Objętość właściwa pary nasyconej v_3 [m ³ /kg]	0,0064	0,0123	0,0057											
Stopień suchości pary na końcu rozprężania	0,959	0,941	1											
Temperatura czynnika po sprężaniu T_2 [°C]	31,3	31,1	30,9											
Temperatura czynnika po rozprężaniu T_4 [°C]	30	30	41,6											
Strumień objętości czynnika V_3 [l/s]	0,67	0,76	0,94											
Strumień masy czynnika m_R [kg/s]	0,1039	0,0618	0,1652											
Ciepło dogrzania cieczy Q_{dp} [kW]	8,18	6,07	10,68											
Ciepło parowania Q_p [kW]	11,06	11,71	11,20											
Ciepło pobrane z górnego źródła Q_{czc} [kW]	17,95	17,84	21,88											
Ciepło skraplania ² Q_k [kW]	17,24	15,89	17,92											
Ciepło oddane do dolnego źródła Q_{dzc} [kW]	17,24	15,89	19,71											
Moc napędowa pompy czynnika P_{pc} [kW]	0,205	0,146	0,202											
Sprawność instalacji doświadczalnej η_D [%]	4,13	4,79	3,65											
Czas przełączeń zaworów τ [s]	23,5	20,7	16,7											
Przegzew pary dla czynników mokrych ³ ΔT [K]	4,9	10,5	n.d.											

¹ Dla temperatur od temperatury skraplania do temperatury parowania.

² Dla czynników mokrych od danego stopnia suchości pary do cieczy nasyconej.

³ Koniec procesu rozprężania rzeczywistego położony na linii nasylenia pary.

który wymaga dostarczenia największej ilości ciepła z górnego źródła. Również w przypadku klasycznego układu ORC R227ea i R1234yf to czynniki wyróżniające się minimalnymi sprawnościami.

Podsumowanie i wnioski

Z grupy analizowanych czynników, w nominalnych warunkach pracy instalacji doświadczalnej ($T_p=80^{\circ}\text{C}$, $T_k=30^{\circ}\text{C}$), maksymalną sprawnością odznaczają się R152a i R245fa.

Wybór odpowiedniego czynnika organicznego z grupy zaproponowanych związków może przyczynić się do 57% wzrostu sprawności w stosunku do substancji, dla której instalacja osiągała najniższą wydajność. Jednakże, bez względu na właściwości związku organicznego sprawność instalacji osiąga bardzo niskie wartości, od 3,62% dla najgorszego czynnika - R1234yf, do 4,79% dla najlepszego czynnika - R152a. W przypadku pozostałych substancji sprawności mieszczą się w zakresie od 4% do 4,5%. Niemal dwukrotnie wyższe wartości osiągnęte są dla tych samych płynów, pracujących w takich samych warunkach w układzie ORC. W eksperymentalnej instalacji zastosowano czynnik syntetyczny R245fa (Bujalski 2018).

Literatura

- Bao J., Zhao L.: A review of working fluid and expander selections for organic Rankine cycle, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 24/2013, 325-342.
- Brown J. S., Brignoli R., Quine T.: Parametric investigation of working fluids for Organic Rankine cycle applications, *Applied Thermal Engineering*, 90/2015, 64-74
- Bujalski, W., Futyma, K., Milewski, J., Szczeńiak, A. A model of the novel concept liquid piston engine sourced by waste heat. *MATEC Web of Conferences*, 2018, 240, 1-5.

Chacartegui R., Sánchez D., J.M. Muñoz, Sánchez T.: Alternative ORC bottoming cycles FOR combined cycle power plants, *Applied Energy* 86/2009, 2162-2170.

Chaczykowski M., Papierowska E.: Wykorzystanie technologii ORC w celu wytwarzania energii ze źródeł odnawialnych, *Przegląd Naukowy - Inżynieria i Kształtowanie Środowiska* nr 61, 2013: 336-347.

Chen H., Goswami D. Y., Stefanakos E. K.: A review of thermodynamic cycles and working fluids for the conversion of low-grade heat, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 24/2010, 3059-3067.

Chys M., van den Broek M., Vanslambrouck B., De Paepe M.: Potential of zeotropic mixtures as working fluids in organic Rankine cycles, *Energy* 44/2012, 623-632.

Cyklis P., Janisz K., An innovate ecological hybrid refrigeration cycle for high power refrigeration facility, *Chemical and Process Engineering*, 2015, 33(3), 321-330, DOI: 10.1515/cpe-2015-0022

Grzebielec A., Pluta Z., Ruciński A., Rusowicz A.: Czynniki chłodnicze i nośniki energii, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2011

Grzebielec A., Rusowicz A.: Aspekty prawne i techniczne zamiany czynników chłodniczych w instalacjach chłodniczych i klimatyzacyjnych, *Czasopismo inżynierii lądowej, środowiska i architektury*, 1/2015, 359-367

Hærving J., Sørensen K., Condra T. J.: Guidelines for optimal selection of working fluid for an organic Rankine cycle in relation to waste heat recovery, *Energy* 96/2016, 592-602

He C., Liu C., Zhou M., Xie H., Xu X., Wu S.: A new selection principle of working fluids for subcritical organic Rankine cycle coupling with different heat sources, *Energy* 68/2014, 283-291

Heberle F., Preißinger M., Brüggemann D.: Zeotropic mixtures as working fluids in Organic Rankine Cycles for low-enthalpy geothermal resources, *Renewable Energy*, 37/2012, 364-370.

Ho T., Mao S. S., Greif R.: Comparison of the Organic Flash Cycle (OFC) to other advanced vapour cycles for intermediate and high temperature waste heat reclamation and solar thermal energy, *Energy* 42/2012, 213-223

Hung T. C.: Waste heat recovery of organic Rankine cycle using dry fluids, *Energy Conversion and Management*, 42/2001, 539-553.

Hung T. C., Shai T. Y., Wang S. K.: A review of organic Rankine cycles (ORCs) for the recovery of low-grade waste heat, *Energy*, 7/1997, 661-667.

Hung T. C., Wang S. K., Kuo C. H., Pei B. S., Tsai K. F.: A study of organic working fluids on system efficiency of an ORC using low-grade energy sources, *Energy*, 35/2010, 1403-1411

Kajurek, J., Rusowicz, A., Grzebielec, A., Bujalski, W., Futyma, K., Szczeńsiak, A., Rudowicz, Z.: Selection of refrigerants for a modified organic Rankine cycle. *Energy*, 2019, 168, 1-8.

Lakew A. A., Bolland O.: Working fluids for low-temperature heat source, *Applied Thermal Engineering*, 30/2010, 1262-1268.

Lecompte S., Huisseune H., Van den Broeck M., Vanslambrouck B., De Paepe M.: Review of organic Rankine cycle (ORC) architectures for waste heat recovery, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 47/2015, 448-461.

Li Y. R., Du M. T., Wu C. M., Wu S. Y. Liu C.: Potential of Organic Rankine cycle using zeotropic mixtures as working fluids for waste heat recovery, *Energy* 77/2014, 509-519

Liu B. T., Chien K. H., Wang C. C.: Effect of working fluids on organic Rankine cycle for waste heat recovery, *Energy* 2009/2004, 1207-1217

Liu Q., Duan Y., Yang Z.: Effect of condensation temperature glide on the performance of organic Rankine cycles with zeotropic mixture working fluids, *Applied Energy*, 115/2014, 394-404.

Maizza V., Maizza A.: Unconventional working fluids in organic Rankine-cycles for waste energy recovery systems, *Applied Thermal Engineering*, 21/2001, 381-390.

Mikielewicz A. Mikielewicz J.: A thermodynamic criterion for selection of working fluid for subcritical and supercritical domestic micro CHP, *Applied Thermal Engineering*, 30/2010, 2357-2362.

Quoilin S., Van Ben Broek M., Declaye S., Dewallef P., Lemort V.: Techno-economic survey of Organic Rankine Cycle (ORC) systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22/2013, 168-186

Roy J. P., Mishra M. K., Misra A.: Parametric optimization and performance analysis of a waste heat recovery system using Organic Rankine Cycle, *Energy*, 35/2010, 5049-5062

Saleh B., Koglbauer G., Wendland M., Fischer J.: Working fluids for low-temperature organic Rankine cycles, *Energy*, 32/2007, 1210-1221

Shokati N., Ranjbar F., Yari M.: Comparative and parametric study of double flash and single flash/OC combined cycles based on exergoeconomic criteria, *Applied Thermal Engineering*, 91/2015, 479-495.

Tchanche B. F., Lambrions G., Frangoudakis A., Papadakis G.: Low-grade heat conversion into power using organic Rankine cycles - A review of various applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15/2011, 3963-3973.

Vélez F., Segovia J. J., Martin M. C., Antolin G., Chejne F., Quijano A.: A technical, economical and market review of organic Rankine cycles for the conversion of low-grade heat for power generation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16/2012, 4175-4189.

Wang Z. Q., Zhou N. J., Wang X. Y.: Fluid selection and parametric optimization of organic Rankine cycle using low temperature waste heat, *Energy*, 40/2012, 107-115.

Zhai H., An Q., Shi L., Lemort V., Quoilin S.: Categorization and analysis of heat sources for organic Rankine cycle systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 64/2016, 790-805

Zhao L., Bao J.: Thermodynamic analysis of organic Rankine cycle using zeotropic mixtures, *Applied Energy* 130/2014, 748-756.

Sorpcja i utlenianie WWA w uprzednio oczyszczonych ściekach przemysłowych

Maria Włodarczyk-Makula

Wydział Infrastruktury i Środowiska, Politechnika
Częstochowska Email: mwm@is.pcz.czest.pl

Abstract

The aim of the study was to determine the effectiveness in the removal of 2 and 3- ring of PAHs during oxidation and sorption processes separately and when these processes carried out simultaneously. Technological research was conducted with the use of biologically purified coking wastewater. Oxidation was carried out with dihydrogen peroxide. The adsorption process was carried out with four powdered activated carbon was carried out (CWZ-22, CWH-22, CWZ-30, AKPA-22). Quantitative and qualitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons with gas chromatograph and mass spectrometer system were done. Research was conducted at constant pH of reaction condition and constant temperature. The oxidation efficiency of the tested hydrocarbons under oxidation conditions ranged from 8 to 43%. In the condition simultaneous oxidation process and adsorption on activated carbon, the PAHs removal ranged from 74 to 91%. It was depended on characteristic of active carbons and on properties of analyzed hydrocarbons.

Słowa kluczowe

WWA; utlenianie; nadtlenek wodoru; adsorpcja; węgiel aktywny; GC-MS

Wstęp

Aktualne problemy technologii ścieków skupiają się nie tylko na poszukiwaniu nowych metod jak i modyfikacjach znanych

i stosowanych, a także opracowania skutecznych metod doczyszczania odpływów z oczyszczalni. Dotyczy to nie tylko ścieków komunalnych lecz także i ścieków przemysłowych (Rizo 2011, Meng 2014 Włodarczyk-Makuła 2011, Pistelok 2014). Działania te są podejmowane w celu spełnienia kryteriów prawnych dotyczących warunków jakie muszą być spełnione w obu w/w przypadkach. W odniesieniu do ścieków przemysłowych podstawowym działaniem jest zamykanie obiegów wodno-sciekowych zgodnie z zaleceniami BAT (Best Available Techniques) (Directive 2010). Jest to możliwe dzięki zastosowaniu wysokoefektywnych metod oczyszczania ścieków lub/i ich doczyszczania w dodatkowych procesach jednostkowych lub zintegrowanych. Spośród ścieków przemysłowych, ścieki koksownicze uważane są za szczególne ze względu na zawartość trudno rozkładalnych, toksycznych związków. Ścieki koksownicze są często oczyszczane w zakładowych biologicznych oczyszczalniach, a następnie wykorzystywane np. do gaszenia koksu lub odprowadzane do miejskich oczyszczalni. Należy jednak zwrócić uwagę na to, że ścieki oczyszczone w tych oczyszczalniach zawierają nadal pewną ilość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) (Aljouburya 2015, Włodarczyk-Makuła 2015). Niektóre z nich charakteryzują się rakotwórczym i mutagennym oddziaływaniem na organizmy i względną trwałością w środowisku. Dlatego zastosowanie dodatkowych procesów w celu ich doczyszczania może zminimalizować emisję do środowiska wraz ze ściekami lub do powietrza - w przypadku stosowania tych ścieków do gaszenia koksu. Dane literaturowe i badania własne wskazują, że w WWA mogą być usuwane ze ścieków w procesie sorpcji jak również podczas pogłębionego utleniania AOP (Advanced Oxidation Processes) (Smol 2014, Ayranci 2010, Brandli 2008, Rubio-Clemente 2014). Jest to zgodne z Dyrektywą IED (Industrial Emissions Directive 2010/75/EU)

mającą na celu zintegrowane zapobieganie i ograniczanie emisji zanieczyszczeń z przemysłu, gdzie wymagane jest stosowanie Najlepszych Dostępnych Technik BAT (Best Available Techniques) (Directive 2010). Dotychczas najszerze zastosowanie do usuwania zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych w procesie sorpcji mają węgle aktywne, w tym także otrzymany z różnych materiałów odpadowych. Najważniejszym parametrem procesu jest zdolność sorpcyjna węgla aktywnych o czym decyduje struktura porowata oraz aktywna chemicznie powierzchnia (Pan 2008, Dąbek 2013, Huang 2003, Nkansah 2012, Yuan 2010, Bhabananda 2015, Perchuć 2009). Wśród licznych badań sorpcji substancji organicznych na węglach aktywnych niewiele badań dotyczy usuwania WWA ze ścieków. Wcześniejsze badania współautorskie potwierdziły możliwość usuwania WWA na różnych sorbentach (Smol 2014, Smol 2018). Efektywność adsorpcji węglowodorów rakotwórczych na węglu aktywnym sięgała 97%, natomiast na sorbentach mineralnych nie przekraczała 84%.

Dane literaturowe (Barbusiński 2013, Huang 2003, Neyens 2003, Pouran 2014, Ribeiro 2015) potwierdzają wysoką skuteczność metod AOP do degradacji trudnorozkładalnych związków organicznych. Podstawą tych metod jest rozkład tych związków z wykorzystaniem rodników, np. hydroksylowych OH•. W procesach chemicznego utleniania najczęściej stosowany jest nadtlenek wodoru, który dozowany jest samodzielnie, wraz z ozonem czy jako składnik odczynnika Fentona (Soon 2011, Toledo 2003, Jin 2012, Deng 2015). Wyniki tych badań wskazują, że występuje silna korelacja pomiędzy efektywnością degradacji WWA a stężeniem początkowym, rodzajem i dawką reagentów, wartości pH oraz temperatury. Większość badań opisywanych w literaturze dotyczy usuwania pojedynczych związków organicznych z roztworów wodnych. Należy w środowisku takim jak

ścieki występuje mieszanina różnych związków organicznych, a tym samym skuteczność sorpcji wybranych substancji może być ograniczona z uwagi na sorpcję konkurencyjną oraz obecność cząstek stałych. Dlatego proponuje się proces zintegrowany polegający na połączeniu sorpcji z pogłębionym utlenianiem (Rubio-Clemente 2014). W przypadku procesów zintegrowanych sorpcję i utlenianie prowadzi się dwuetapowo lub symultanicznie. W drugim przypadku węgiel aktywny równocześnie pełni funkcję sorbenta związków organicznych jak i katalizatora tworzenia rodników hydroksylowych biorących udział w degradacji związków organicznych. (Nkansaha 2012, Toledo 2003). W literaturze opisuje się wyniki badań w zakresie zaawansowanych metod utleniania jak i sorpcji związków organicznych (Aljuboury 2017). Jednak badania rozkładu WWA w ściekach rzeczywistych w warunkach utleniania w obecności węgla aktywnego są nieliczne. Wcześniejsze badania współautorskie jakie prowadzono w tej tematyce obejmowały:

- usuwanie WWA z roztworów wodnych i ścieków z wykorzystaniem nadtlenu wodoru, także w obecności katalizatorów (Włodarczyk-Makuła 2011, Turek 2014, Turek 2016)
- fotoutlenianie WWA w modyfikowanym procesie fotoFentona w ściekach koksowniczych (Kozak 2018, Kozak 2017)
- usuwanie WWA w procesie utleniania i sorpcji na węglu C 2186 (Merck) (Włodarczyk-Makuła 2018)

Celem pracy było określenie efektywności usuwania małocząsteczkowych WWA podczas utleniania z wykorzystaniem nadtlenu wodoru oraz sorpcji na węglach aktywnych o zróżnicowanej charakterystyce oraz w procesie zintegrowanym.

Metodyka

Materiały

Surowe ścieki koksownicze pochodzące z oczyszczania gazu koksowniczego kierowane są do oczyszczalni zakładowej. Jest to oczyszczalnia biologiczna oparta o technologię osadu czynnego, w której oprócz utleniania związków organicznych prowadzi się nityfikację azotu amonowego. Badania prowadzono z wykorzystaniem biologicznie oczyszczonych ścieków koksowniczych. Ścieki pobrano z zakładu jednorazowo i scharakteryzowano wstępnie określając ogólną zawartość związków organicznych (i niektórych nieorganicznych) za pomocą wskaźnika ChZT oraz początkowe stężenie WWA.

Przebieg badań

Badania technologiczne prowadzono z wykorzystaniem silnego utleniacza jakim jest nadtlenek wodoru H_2O_2 . Stosowano roztwór 30%-y. Dawka tego utleniacza, która została ustalona we wcześniejszych badaniach wynosiła 10ml/L (Turek 2014, Turek 2016). Sorpcję natomiast prowadzono z wykorzystaniem następujących pylistych węgla aktywnych: CWZ-22, CWH-22, CWZ-30, AKPA-22, których wybrane właściwości przedstawiono w tab.1. Czas trwania procesu utleniania, sorpcji oraz połączonych procesów był stały i wynosił 4 godziny. Po upływie tego czasu oznaczono ponownie wartość ChZT oraz stężenie wybranych węglowodorów w ściekach. W celu określenia strat WWA wynikających z ulatniania tych związków jak również z przebiegu innych procesów równolegle przygotowano próbkę kontrolną (bez utleniacza i bez sorbenta). Była ona przechowywana w tych samych warunkach laboratoryjnych, a analizę WWA wykonano po upływie 4 godzin.

Tab.1 Wybrane właściwości węgla aktywnych

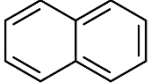
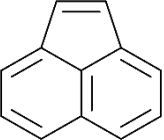
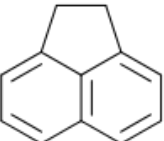
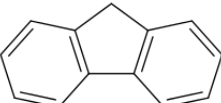
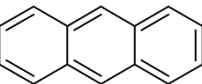
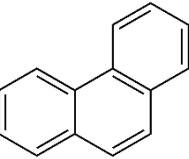
Wskaźnik	Jednostka	Rodzaj węgla aktywnego			
		CWZ-22	CWH-22	CWZ-30	AKPA-22
Liczba metylenowa	cm ³	28	29	34	28
Wilgotność	%	0,6	0,7	0,3	b.d
Zawartość popiołu	%	4,1	0,8	4,2	10,3
pH wyciągu wodnego	-	10,6	5,8	> 8	10,5
Uziarnienie >0,12 mm	%	6,3	0,5	1,5	b.d
Uziarnienie <0,06 mm	%	72,6	85,5	83,6	98,0

Metodyka analityczna WWA

W celu oznaczenia WWA, wstępne przygotowanie próbek polegało na ekstrakcji substancji organicznych metodą ciecz – ciecz. Do próbki ścieków dodano cykloheksan i dichlorometan w mieszaninie objętościowej (v/v – 5:1). Ekstrakcję prowadzono poprzez intensywne mieszanie próbek na wytrząsarce poziomej przez 1 godzinę. Następnie ekstrakty oddzielano od ścieków w rozdzielaczu szklanym, przepłukując kilkakrotnie ścianki rozdzielacza. Następnie prowadzono oczyszczanie ekstraktów na żelu krzemionkowym w warunkach próżniowych w komorze SPE Baker. Oczyszczone ekstrakty zateżano w strumieniu azotu do stałej objętości wynoszącej 2 ml. Przygotowane ekstrakty poddano identyfikacji jakościowo-ilościowej z wykorzystaniem układu chromatograficznego złożonego z chromatografu gazowego firmy Fisons i spektrometru masowego (układ GC-MS). Czas trwania analizy wynosił 50 minut. Prędkość przepływu próbki wynosiła 1,5 ml/min. Dla roztworu wyjściowego wyznaczono wartości odzysku dla poszczególnych WWA. Na tej podstawie obliczono średnie stężenie poszczególnych WWA. W próbkach oznaczono stężenie takich WWA jak : naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, antracen, fenantren. Wybrane

właściwości tych związków istotne z punktu widzenia sorpcji i utleniania (rozpuszczalność w wodzie, logarytm współczynnika podziału oktanol/woda, struktura cząsteczki) przedstawiono w tab.2.

Tab.2. Wybrane właściwości WWA (Rubio-Clemente 2014, Włodarczyk-Makuła 2015)

WWA	Nr CAS	Skrót	¹ L/C	² R g/L	³ Log k_{ow}	Struktura cząsteczki
naftalen	91-20-3	Naf	2/0	31,7	3,37	
acenaftylen	208-96-8	Acyl	2/1	3,93	4,07	
acenaften	83-32-9	Ac	2/1	3,90	4,33	
fluoren	86-73-7	Flu	2/1	2,00	4,18	
antracen	120-12-7	Antr	3	0,07	4,54	
fenantren	85-01-8	Fen	3	1,30	4,57	

¹L/C - Liczba pierścieni benzenowych /cyklopentanowych

² R - rozpuszczalność w temperaturze 25°C

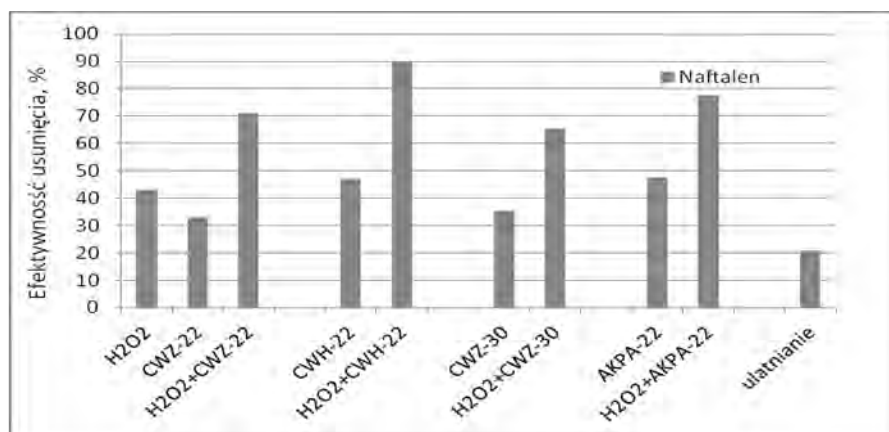
³Log k_{ow} - logarytm współczynnika podziału oktanol/woda

Związki te zawierają od 10 do 14 atomów węgla w cząsteczce i 8, 10 lub 12 atomów wodoru. Związki te należą do najlepiej rozpuszczalnych w wodzie, spośród najczęściej oznaczanych węglowodorów wielopierścieniowych. Wyróżniają się stosunkowo małymi wartościami logarytmu współczynnika podziału oktanol/woda. Opisywane węglowodory są zbudowane z dwóch (naftalen) lub trzech (antracen, fenantren) pierścieni benzenowych. Pozostałe związki zbudowane są z dwóch pierścieni benzenowych oraz jednego pierścienia cyklopentanowego (acenaftylen, acenaften, fluoren). Wymienione węglowodory należą do najbardziej lotnych związków (spośród 16 US EPA), w odniesieniu do których nie potwierdzono działania rakotwórczego na organizmy wskaźnikowe.

Wyniki badań

Zawartość związków organicznych w ściekach pobranych z koksowni wyrażona wskaźnikiem ChZT była na poziomie - 1215 mg/l, a wartość pH wynosiła 6.8. Po upływie 4 godz. wartość ChZT była w zakresie od 506 do 640 mg/l. Początkowe sumaryczne stężenie analizowanych węglowodorów wynosiło 10082 µg/L. W próbce kontrolnej stężenie sumaryczne WWA było mniejsze od początkowego o 15%. Dla poszczególnych węglowodorów ubytek był w granicach od 5 do 20%. Największe straty dotyczyły naftalenu (20%) jako węglowodoru najbardziej lotnego (największa wartość prężności par). Oprócz ulatniania straty te mogły być spowodowane reakcjami pomiędzy składnikami ścieków przebiegającymi podczas przechowywania ścieków w warunkach laboratoryjnych. Po dodaniu nadtlenu wodoru odnotowano 35%-y ubytek analizowanych WWA. Jednak efektywność degradacji poszczególnych związków była zróżnicowana (7-43%). Struktury zbudowane z pierścieni benzenowych (antracen, fenantren)

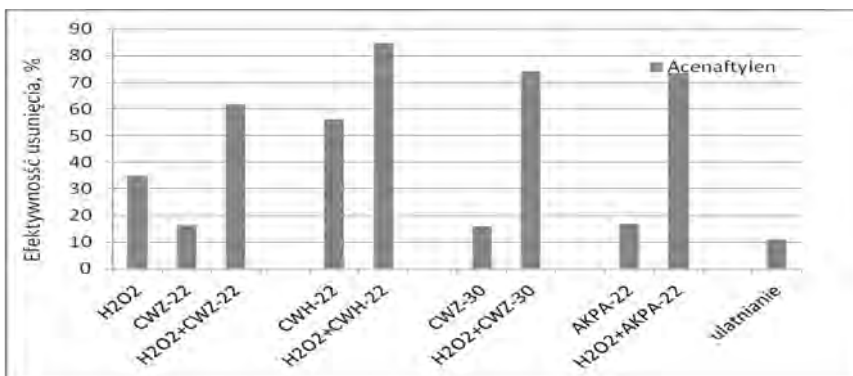
były bardziej stabilne niż zawierające pierścień cyklopentanowy. Wprowadzenie węgla aktywnego do ścieków skutkowało spadkiem stężenia WWA w roztworze o 30 do 49%. W przypadku połączenia procesu utleniania i sorpcji, uwzględniając sumaryczne stężenie sześciu węglowodorów oraz straty na ulatnianie, efektywność usunięcia była w zakresie od 56 do 761%. Efektywność usuwania poszczególnych związków była w każdym przypadku większa w warunkach sorpcji i utleniania niż podczas procesów jednostkowych. Na rys. 1 przedstawiono efektywność usuwania naftalenu jaką odnotowano podczas badań.



Rys. 1. Efektywność usuwania naftalenu podczas procesu utleniania oraz utleniania i adsorpcji na węglach aktywnych

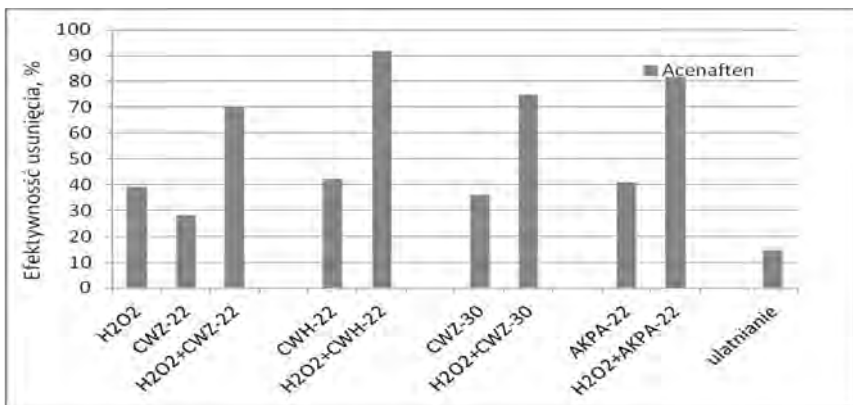
Uwzględniając straty naftalenu w wyniku utleniania i innych przemian, efektywność usuwania naftalenu z wykorzystaniem węgla aktywnych nie przekraczała 23%. W obecności utleniacza i węgla aktywnego spadek stężenia naftalenu sięgał 90%. Wynik ten otrzymano przy zastosowaniu węgla CWH-22 o najmniejszej zawartości popiołu, lekko kwaśnym odczynie wyciągu wodnego i dużym udziale najdrobniejszej frakcji cząstek (tab.1). Porównanie efektywności usuwania acenaftyleny w różnych warunkach przedstawiono na rys. 2. Podobnie

jak w przypadku naftalenu także efektywność usuwania acenaftylenu była największa w obecności węgla CWH-22 i sięgała 85%, podczas gdy podczas procesów jednostkowych – nie przekraczała 56%.



Rys.2. Efektywność usuwania acenaftylenu podczas procesu utleniania oraz utleniania i adsorpcji na węglach aktywnych

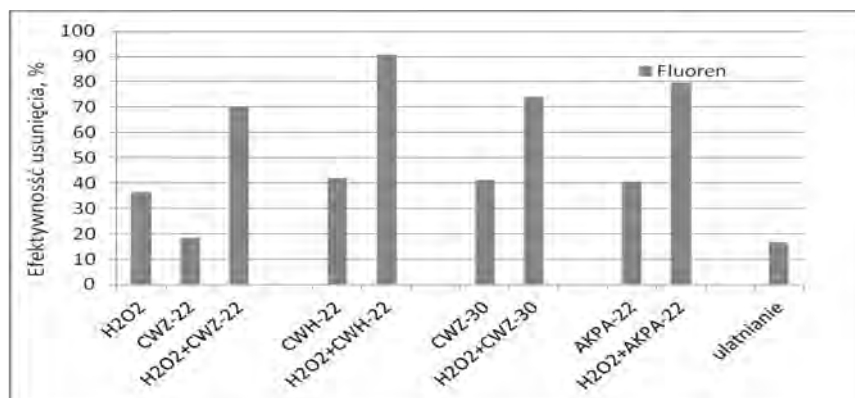
Na rys. 3 przedstawiono efektywność usuwania acenaftenu podczas eksperymentu. W tym przypadku straty na ulatnianie i inne przemiany wynosiły 14%, natomiast efektywność usuwania w wyniku sorpcji sięgała 28%.



Rys.3. Efektywność usuwania acenaftenu podczas procesu utleniania oraz utleniania i adsorpcji na węglach aktywnych

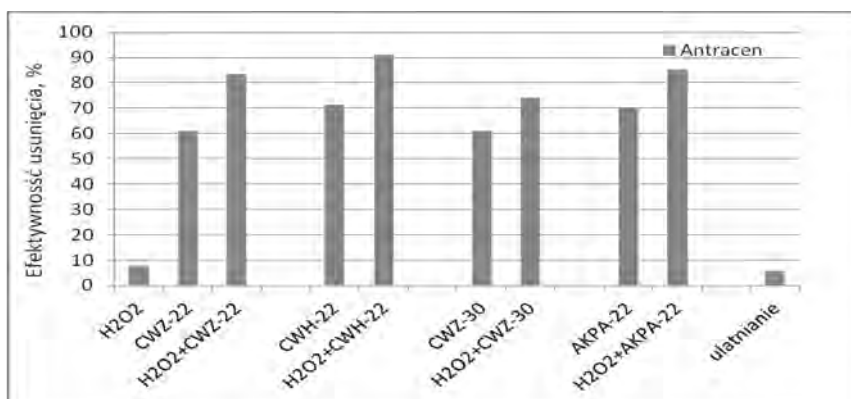
W obecności nadtlenu wodoru skuteczność degradacji acenaftenu nie przekraczała 40%. Podobnie jak w przypadku wyżej opisanych

węglowodorów także acenaften był usuwany najskuteczniej (71-91%) w warunkach sorpcji i utleniania. Na rys. 4 zestawiono wyniki otrzymane dla fluorenu podczas badań.

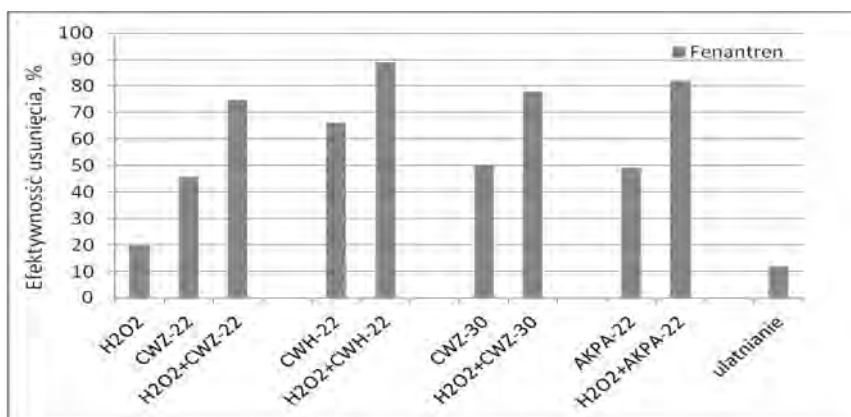


Rys.4. Efektywność usuwania fluorenu podczas procesu utleniania oraz utleniania i adsorpcji na węglach aktywnych

Podobnie jak dla innych węglowodorów zawierających pierścień cyklopentanowy w strukturze cząsteczki, straty fluorenu w wyniku utleniania, ulatniania i inne przemiany były na poziomie 36%. Wprowadzenie węgla aktywnego CWH-22 do ścieków wspomagało usuwanie fluorenu do 91%. Na rys. 5-6 przedstawiono efektywność usuwania węglowodorów zbudowanych z trzech pierścieni benzenowych czyli odpowiednio antracenu i fenantrenu.



Rys.5. Efektywność usuwania antracenu podczas procesu utleniania oraz utleniania i adsorpcji na węglach aktywnych



Rys.6. Efektywność usuwania fenantrenu podczas procesu utleniania oraz utleniania i adsorpcji na węglach aktywnych

Antracenu i fenantrenu były bardziej trwałe niż te związki, które posiadają pierścień cyklopentanowy w strukturze. Efektowność utleniania za pomocą nadtlenu wodoru w ustalonym czasie nie przekraczała 20%. Także straty na ulatnianie i inne przemiany były małe i nie przekraczały odpowiednio 5% i 11%. Sorpcja natomiast odgrywała znaczącą rolę w usuwaniu tych związków i ubytek antracenu i fenantrenu po dodaniu węgla aktywnego sięgał odpowiednio 71 i 66%. Są one mniej rozpuszczalne w wodzie i charakteryzują się większą wartością współczynnika podziału

oktanol/woda i łatwiej ulegają sorpcji niż wcześniej opisywane związki. W warunkach utleniania i sorpcji natomiast efektywność usunięcia fenantrenu i antracenu wzrosła odpowiednio do 90%.

Podsumowanie i wnioski

Wyniki badań wskazują, że korzystniejsze warunki usuwania wszystkich analizowanych węglowodorów występują podczas symultanicznego utleniania i adsorpcji. Można zatem stwierdzić, że węgiel aktywny może odgrywać rolę katalizatora w tworzeniu rodników hydroksylowych i tym samym wspomaga utlenianie nie tylko związków organicznych, co opisano w literaturze, lecz także WWA obecnych w roztworze. Uwzględniając właściwości węglowodorów większy stopień usunięcia odnotowano dla węglowodorów zbudowanych z pierścieni benzenowych (nie zawierających pierścienia cyklopentanowego w strukturze cząsteczki) i jednocześnie mniej rozpuszczalnych i o wyższych wartościach współczynnika podziału oktano/woda. Na podstawie wyników badań, przeprowadzonych w przyjętych warunkach, można sformułować następujące wnioski:

- Stopień usunięcia poszczególnych węglowodorów zależał od właściwości węglowodorów oraz obecności i właściwości węgla aktywnego
- Efektywność usuwania WWA, uwzględniając sumaryczne stężenie sześciu związków, wynosił 36 % w warunkach utleniania, natomiast w warunkach symultanicznego utleniania i adsorpcji na węglu aktywnym była w zakresie 74-91% przy czym straty wynikające z ulatniania i innych przemian WWA kształtowały się na poziomie 15%.

- Spośród badanych węgla aktywnych najskuteczniejszym sorbentem WWA był CWH-22 charakteryzujący się najmniejszą zawartością popiołu, lekko kwaśnym odczynem wyciągu wodnego oraz dużym udziałem frakcji cząstek nie przekraczających 6 mm.

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

Literatura

Aljuboury DA, Puganeshwary P, Hamidi B A, Shaik F, Salem S A. Performance of the photocatalyst and Fenton processes to treat the petroleum wastewater - A review, *Global NEST Journal*, 2017;19(3): 396-411.

Ayranci E, Duman O. Structural effects on the interactions of benzene and naphthalene sulfonates with activated carbon cloth during adsorption from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 2010; 156: 70-77.

Barbusiński K. Zaawansowane utlenianie w procesach oczyszczania wybranych ścieków przemysłowych. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej;2013

Bhabananda B, Binoy S, Ruhaida R, Ravi N. Bioremediation of PAHs and VOCs: Advances in clay mineral-microbial interaction. *Environment International*. 2015;85:168-181

Brandli RC, Hartnik T, Henriksen T, Cornelissen G. Sorption of native polyaromatic hydrocarbons (PAH) to black carbon and amended activated carbon in soil. *Chemosphere*. 2008;73(11)1805-1810.

Choudhary RK, Chaudhari PK. Removal of pollutants of coking wastewater by adsorption. *Desalination and Water Treatment*.2017;75:45-57

Dąbek L, Ozimina E, Picheta-Oleś A. Badania nad usuwaniem barwnych związków organicznych ze ścieków z przemysłu włókienniczego. *Annual Set the Environment Protection*.2013;15: 901-913.

Deng Y, Zhao R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Report*. 2015; 1:167-176.

DIRECTIVE 2010/75/EU INDUSTRIAL EMISSIONS

Huang H. H, Lu M. C, Chen J N, Lee C T. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons. *Chemosphere*. 2003;51:935-943,

Jin XH, Peldszus S, Huck PM. Reaction kinetics of selected micropollutants in ozonation and advanced oxidation processes. *Water Research*. 2012;46(19):6519-6530.

Kozak J, Włodarczyk-Makuła M. Comparison of the PAHs degradation effectiveness using CaO₂ or H₂O₂ under photo-Fenton reaction. *Desalination and Water Treatment*. 2018a;134:57-65.

Kozak J, Włodarczyk-Makuła M. Degradacja małowcząsteczkowych WWA w modyfikowanym procesie foto-Fentona. *Annual set the Environment Protection*. 2018b;20:1418-1429.

Meng Q, Weixiao Q, Huijuan L, Jiuhui Q. Occurrence, behavior and removal of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in a biological wastewater treatment plant. *Water Research*. 2014;52:11-19.

Neyens E, Baeyens J, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*. 2003; B98:33-50.

Nkansah M. A, Christy A A, Barth T, Francis G W. The use of lightweight expanded clay aggregate (LECA) as sorbent for PAHs removal from water. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;217:360-365.

Pan B, Baoshan X. Adsorption Mechanisms of Organic Chemicals on Carbon Nanotubes. *Environment Science Technology*. 2008;42(24): 9005-9013.

Perchuc M, Król P, Grąbczewski P., Badania adsorpcji kwasów humusowych z roztworów wodnych na pylistym węglu aktywnym. *Ochrona środowiska*. 2009;31(4):43-46.

Pistelok F, Jureczko I. Concentration of PAHs in municipal wastewater In selected sewer collectors of the upper silesian urban area, Poland. *Archives of Environmental Protection*. 2014;40(4): 101 - 111.

Pouran S R, Abdul A, Abdul R, Wan M, Ashri W D. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*. 2014;64:24-35.

Ribeiro AR, Nunes OC, Pereira MFR, Silva, AMT. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*. 2015;75:33-51.

Rizzo L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research*. 2011;45(15):4311-4340.

Rubio-Clemente A, Torres-Palma RA, Penuela GA. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: A review. *Science of the Total Environment*. 2014; 478:201-225.

Smol M, Włodarczyk-Makuła M. The Effectiveness in the Removal of PAHs from Aqueous Solutions in Physical and Chemical Processes: A Review. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 2017;4: 292-313.

Smol M, Włodarczyk-Makuła M, Włóka D. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from aqueous solutions on different sorbents. *Civil and Environmental Engineering Reports*. 2014;13(2): 86-97.

- Soon AN, Hameed BH. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*. 2011;269:1-16.
- Toledo LC, Silva ACB, Augusti R, Lago R.M. Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds. *Chemosphere*. 2003;50:1049-1054.
- Turek A, Włodarczyk-Makuła M, Bajdur WM. Effect of catalytic oxidation for removal of PAHs from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*. 2016;57(3):1286 -1296.
- Turek A, Włodarczyk-Makuła M, Nowacka A. Efektywność usuwania wybranych WWA ze ścieków przemysłowych podczas utleniania. *Annual set the Environment Protection*. 2014;16:453-469.
- Włodarczyk-Makuła M. Physical and chemical fates o organic micropollutants. Saarbrucken. Scholar's Press. 2015
- Włodarczyk-Makuła M. Simultaneous oxidation and adsorption of PAHs in effluents from industrial treatment plant. *Desalination and Water Treatment*. 2018;117:329-339.
- Włodarczyk-Makuła M. Zmiany ilościowe WWA w ściekach oczyszczonych podczas utleniania. *Annual Set the Environment Protection*. 2011;13:1093-1104.
- Yuan M, Tong S, Zhao S, Jia C Q. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water using petroleum coke-derived porous carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;181(1):1115-1120.

Low temperature district heating networks as a step towards environmental protection

Mirośław Żukowski*

Department of HVAC Engineering, Faculty of Civil Engineering and Environmental Engineering, Białystok University of Technology, Poland

* Corresponding author's e-mail: m.zukowski@pb.edu.pl

Abstract

Due to more and more noticeable climate changes, many activities related to increasing the efficiency of production and consumption of thermal energy are carried out. One of such project is the implementation of 4th generation district heating (DH) networks. The main assumption of this concept is to decrease the temperature of the heating medium transporting along the DH pipelines. Two cases of twin steel pre-insulated pipes differing in the supply and return temperature were subjected to a comparative analysis of heat distribution losses. The research method used in this work was computer energy simulations. Computational analysis was performed using the Ansys/Fluent software package. The results of the calculations showed that it is possible to reduce annual energy losses by about 29% as a result of the medium temperature reduction from 85/50oC (currently used 3rd generation of DH network) to 50/35oC (4rd generation low temperature DH network).

Keywords

low temperature district heating networks, pre-insulated twin-pipes system, energy losses.

1. Introduction

The pollution of outdoor air in the urban environment has a very negative impact on human health. It is still one of the most urgent problem to be solved among others in Poland. One of the solutions that will allow to reduce air pollution is centralization of heat production. Large heat plants allow the use of devices characterized by high efficiency of the combustion process and enable the use of effective flue gas cleaning. In addition, their high chimneys allow the discharge of exhaust gases into the upper atmosphere. In this type of plants it is safe to burn biomass as a renewable energy source, which emits a large amount of very harmful small dust fractions during incineration. Heat networks are inseparably connected with central heat generation. Currently district heating (DH) networks, so-called 3th generation, are used. The medium that transports heat is water under pressure at the supply temperature from 90 °C to 70 °C and return from 60 °C to 55 °C. Currently, many research teams are working on the introduction of the next generation of DH networks. It is assumed that 4th generation networks will be environmentally friendly and more efficient heat supply technology. The main advantages of this technical solution, according to Castro Flores et al. (2017), are:

- Reduction of heat losses during heat distribution,
- Increasing the efficiency of combined heat and power (CHP) system,
- Reduced amount of energy used for pumping the medium.

Dietrich et al. (2017) adds another advantage, which is the possibility of DH cooperation with local heating plants that use low-temperature renewable energy sources such as solar collectors and heat pumps.

The main feature of the 4th generation networks is the low value of its supply temperature from 60°C to 50°C and return temperature from

45°C to 35°C (Dietrich and Kallert 2017). Thus they can be called low-temperature district heating (LTDH) systems.

Lund et al. (2017) modelled and analysed two more alternative concepts for LTDH temperature range: ultra-low temperature DH with electric boosting with (supply 45°C / return 25°C), and ultra-low temperature DH with heat pump boosting (supply 35°C / return 20°C). A certain drawback of using low supply temperature of heat substations will be the need to design radiators with a much larger heat exchange surface, as Averfalk and Werner (2017) noted.

The purpose of this work is to estimate the heat loss of LTDH and demonstrate the energy savings resulting from the implementation of the 4th generation DH networks.

Currently, pre-insulated networks consisting of a supply and return line in separate protective jackets (bonded single pipe system) are most often used. However, due to lower heat losses, only both pipes integration in one outer casing (twin-pipe system) will be used in the future (Dalla Rosa and Svendsen 2011). Teleszewski & Zukowski (2019) proposed the shape modification of thermal insulation of a twin-pipe network to reduce heat loss. Just this system of directly buried hot water network is the object of research in the current work. The main objective of this paper is to estimate potential savings that may arise from the use of a lower supply temperature for DH networks. For this purpose, the computer simulation method was used.

2. Model of the twin-pipe system and assumptions used in computer simulations

The third generation network with the supply (T_s) / return (T_r) temperature of 85/50°C (during the heating season) and 75/45°C (in the summer) was compared with the fourth generation network

characterized by the whole-year constant parameter of the heating medium equal to 50/35°C.

As it is commonly known, the amount of heat Q transported through the pipeline depends on the mass flow rate m , specific heat of the medium c_p , and supply and return temperature difference:

$$Q = m \cdot c_p \cdot (T_s - T_r). \quad (1)$$

Due to the fact that in both cases under consideration we have a different value of medium temperature change, the same pipe diameters can not be used. Thus, Eq. 2 was applied to determine the inside diameter of the pipes D_{in} .

$$D_{in} = \sqrt{\frac{4 \cdot m}{v \cdot \pi \cdot \rho}}, \quad (2)$$

where:

v – velocity of the heat transfer medium [m/s],

ρ – medium density [kg/m³].

In both variants an optimal velocity of approx. 3 m/s and the same amount of heat transferred were assumed. A pipeline with a nominal diameter DN100 for fourth generation networks was selected for further analysis. As the calculations showed, in the case of third generation networks, the pipeline with a diameter DN65 can transport the same amount of heat, with the same pressure losses.

The twin-pipe network is the integration of two pipes surrounded by polyurethane foam (PUR) in one casing made of polyethylene (PE-HD). Detailed dimensions of the pipelines, which were analysed are shown in Fig.1 and Table 1.

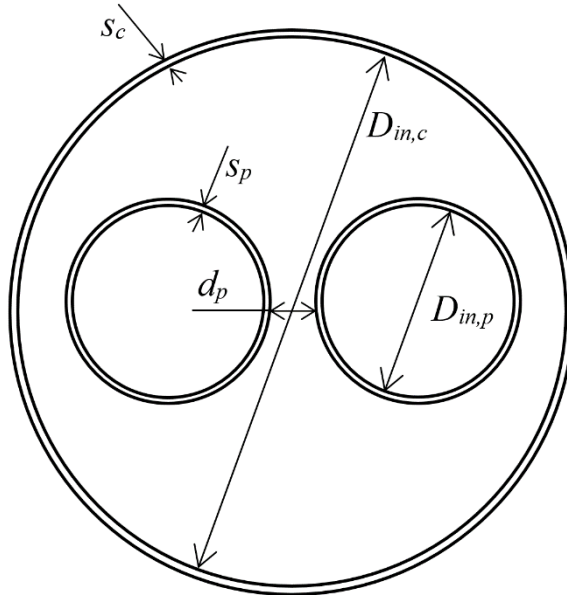


Fig.1. Cross-section of the twin-pipe configuration

Tab 1. The basic dimensions of the twin-pipe system in mm

DN	$D_{in,c}$	$D_{in,p}$	d_p	s_c	s_p
100	306.8	107.1	25	4.1	3.6
65	218.2	70.3	20	3.4	2.9

Using the data presented in Table 1, two models to determine heat losses in steady-state conditions were created. One was designed for a nominal diameter of the pipe 100 mm and the other for 65 mm. A computational domain with dimensions of 5 m × 10 m and boundary conditions are shown in Fig. 2.

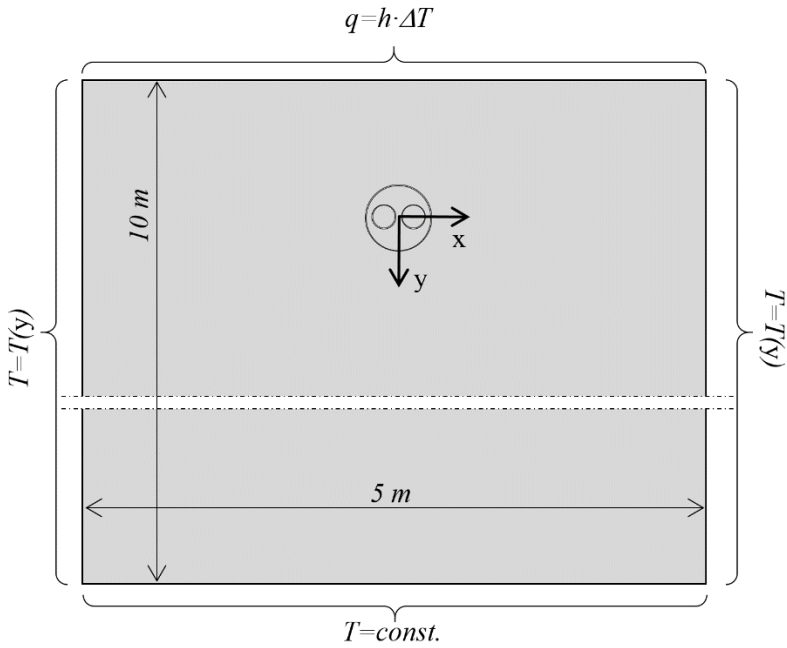


Fig. 2. The heat transport domain used in computer simulations

Ansys/Fluent 19.2 software was used for modelling of the heat transport inside the twin-pipes and surrounding ground. In order to increase the accuracy of calculations, the temperature profile was applied to the right and left boundaries of the model. It was determined for each month separately. The temperature distribution at the depth of the ground was determined using a model created by Krarti et al. 1995. Parameters such as annual average soil surface temperature, amplitude of soil surface temperature, and phase constant of soil surface temperature were calculated using CalcSoilSurfTemp software (EnergyPlus™ 2017), and data for a typical meteorological year for Warsaw (POL_Warszawa.Okecie.123750_IMGW.epw). According to the author, this is a new approach to setting the boundary conditions in solving such issues. Thermo-physical properties of materials, which were inputs to the computer simulations are listed in Table 2.

Tab 2. Thermal parameters of materials

Materials	k [W/m/K]	c_p [J/kg/K]	ρ [kg/m ³]
soil	1.6	2200	1700
PE	0.42	1800	940
PUR	0.024	1500	60
Steel P235GH	50	490	8030

3. Calculation results and discussion

Calculations of heat losses q_l were made for each month separately by changing temperature profiles at the boundaries of the model each time. The q_l value was determined as the heat flux from the twin-pipe casing of a diameter $D_{in,c} + 2 \cdot s_c$. Fig. 3 shows the temperature fields around the pipes DN100 and DN65 for two months of the lowest and the highest temperature of the ground surface T_{sg} .

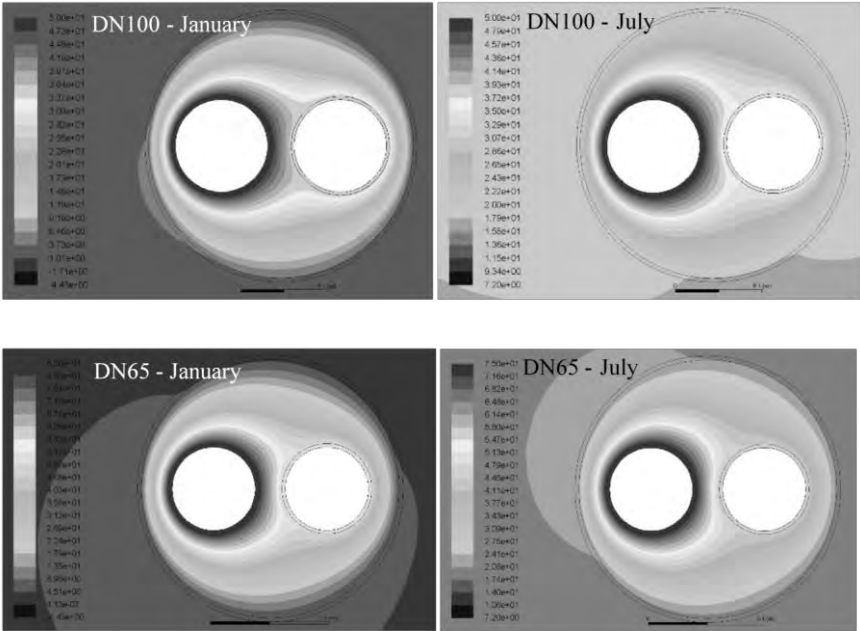


Fig. 3. Temperature distribution around the pipes for January and July

The simulation results are shown in Table 3. It was decided to present two indicators of heat loss, which refers to the heat transfer per unit area and unit length of the pipeline. It should be noted that one meter of 2×DN100 pipeline length corresponds to 0.99 m², while 1 m of 2×DN65 corresponds only to 0.71 m².

Tab 3. Results of calculation of average monthly heat loss parameters

Month	DN100		DN65		
	T_{sg} [°C]	q_l [W/m ²]	q_l [W/m]	q_l [W/m ²]	q_l [W/m]
January	-4.43	14.6	14.5	27.8	19.7
February	-3.30	14.5	14.3	27.7	19.6
March	0.79	13.7	13.5	26.1	18.5
April	6.80	12.3	12.2	24.7	17.4
May	13.16	10.7	10.6	19.6	13.9
June	18.22	9.4	9.3	18.0	12.7
July	20.65	8.6	8.5	17.6	12.4
August	19.82	8.6	8.5	17.6	12.4
September	15.95	9.4	9.3	18.3	12.9
October	10.05	10.8	10.7	22.9	16.2
November	3.65	12.4	12.2	25.1	17.7
December	-1.58	13.7	13.6	26.8	18.9
Average	8.32	11.6	11.4	22.7	16.0

The results of the simulation show that the reduction of the medium temperature in district heating networks may affect the significant reduction of pipeline heat losses. As previously calculated, high-temperature DH networks require smaller diameters of pipes to transport the same amount of energy. Therefore, their heat exchange surface is smaller. Despite this, it turned out that the heat fluxes from

the twin-pipe casing are about 29% lower in the case of fourth generation networks.

The indicators presented in Table 3 may be useful in the design of the heating network. However, the reduction of energy losses E_l should be determined to perform economic analysis. The following equation was used for this purpose:

$$E_{l,month} = q_l \cdot l \cdot 3600 \cdot 24 \cdot n_m \cdot 10^{-6} \text{ [MJ]}, \tag{3}$$

where:

l – length of the pipeline [m],

n_m – number of days in a month [-].

To compare the variation in the energy loss during the year, a bar graph was made for both cases (Fig. 4). As can be seen, the differences in energy losses vary from 23% in May to 34% in October in favour of the LTDH network. In the summer from June to September, the heat distribution losses are of course the lowest and almost constant in both cases.

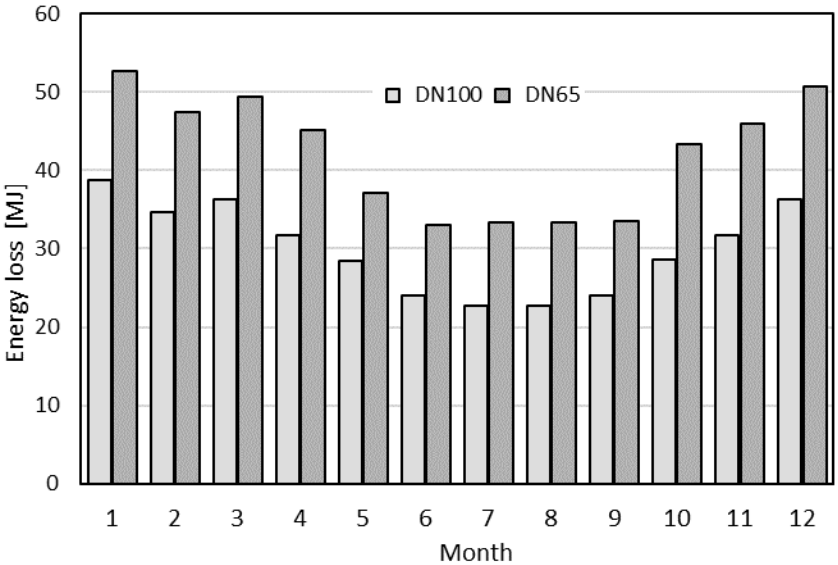


Fig. 4. Average-monthly energy loss from 1m long twin-pipeline.

The total energy loss during the year from 1 meter pipelines, which are made in the same twin steel pre-insulated technology, is about 360 MJ for LTDH system and about 505 MJ for 3th generation of the networks. To sum up, it should be clearly stated that decreasing the temperature of medium in DH networks leads to significant energy savings.

4. Summary and conclusion

Currently, we observe a strong emphasis on the governments of countries that are members of the European Union to implement projects that rationalize energy management due to the noticeable global warming. Although, according to the author, human influence on this phenomenon is exaggerated, but all activities indirectly leading to environmental protection are always very desirable. Heat supply systems have already reached a very high level of technological development. It is very difficult to introduce new technical solutions that would significantly increase their energy efficiency. One of the concept that is relatively new, and remaining in the experimental phase, is a significant reduction in the temperature of the heating medium transporting along the DH pipelines. This article analyses the savings that may result from the application of low-temperature district heating systems that is named 4th generation of DH networks. Energy losses from pre-insulated twin-pipes system for two cases were determined. In the first variant, supply/return medium temperature equal to 85/50°C (during the heating season) and 75/45°C (in the summer) used in currently operating systems were assumed. In the second case, supply and return temperature was significantly lower and equal to 50/35°C. In both variants different value of medium temperature change (35°C and 15°) were applied, so it was necessary

to choose different diameters of pipelines (DN65 and DN100) to ensure the same heat flow rate provided by the both DH networks.

As shown by the results of computer simulations, made with the Ansys/Fluent software, significant savings can be achieved. The reduction of annual energy losses from 1 m of the pipeline amounted to approximately 145 MJ. It was about 29% less compared to the variant in which the current higher operating temperature parameters of DH network were assumed.

According to the author, this is the right direction for the development of DH networks, in particular for small local heat supply systems. The use of a low temperature heating medium in the future will not only ensure a reduction of energy losses, but at the same time, it will enable direct cooperation of LTDH systems with renewable energy sources, such as heat pumps and solar collectors.

Acknowledgements

This work was performed within the framework of Grant No. WZ/WBiŚ/9/2019 of the Bialystok University of Technology and financed by the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Poland.

The calculations were carried out with the use of ANSYS 19.2 software, which is provided to the Bialystok University of Technology on the basis of an agreement between Bialystok University of Technology and ANSYS Inc. (Canonsburg, USA) and MESco Sp. z o.o. (Tarnowskie Góry, Poland).

Literature

Averfalk H. & Werner S. (2017). Essential improvements in future district heating systems, *Energy Procedia*, 116, pp. 217-225.

- Castro Floresa, J.F., Lacarrière, B., Chiu, J.N.W. & Martin V. (2017). Assessing the techno-economic impact of low-temperature subnets in conventional district heating networks, *Energy Procedia*, 116, pp. 260-272.
- Dalla Rosa A. & Li H., Svendsen S. (2011). Method for optimal design of pipes for low-energy district heating, with focus on heat losses, *Energy*, 36, pp. 2407-2418.
- Dietrich, S. & Kallert, A. (2017). Future low temperature district heating design guidebook. Annex TS1 Low Temperature District Heating for Future Energy Systems, IEA District Heating and Cooling, Published by AGFW-Project Company Frankfurt am Main, Germany 2017.
- EnergyPlus™ (2017). Documentation-Auxiliary Programs Version 8.8.0., U.S. Department of Energy, September 26, 2017.
- Krarti M., Lopez-Alonzo C., Claridge D. E. and Kreider J. F. (1995). Analytical model to predict annual soil surface temperature variation, *Journal of Solar Energy Engineering*, 117, pp. 91-99.
- Lund, R., Østergaard, D.S., Yang, X. & Mathiesen, B. V. (2017). Comparison of Low-temperature District Heating Concepts in a Long-Term Energy System Perspective, *International Journal of Sustainable Energy Planning and Management*, 12, pp. 5-18.
- Teleszewski, T.J., Zukowski, M. (2019). Modification of the Shape of Thermal Insulation of a Twin- Pipe Pre-Insulated Network. AIP Conference Proceedings 2078, 020030 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5092033>.

Niskotemperaturowe sieci ciepłownicze jako krok w kierunku ochrony środowiska

Streszczenie: W związku z coraz bardziej zauważalnymi zmianami klimatycznymi prowadzone są liczne działania związane ze zwiększeniem efektywności produkcji i zużycia energii cieplnej. Jednym z takich projektów jest wdrożenie sieci ciepłowniczej tak zwanej czwartej generacji. Głównym założeniem tej koncepcji jest obniżenie temperatury czynnika grzewczego płynącego w rurociągach ciepłowniczych. Poddano analizie porównawczej pod kątem strat dystrybucji ciepła dwa przypadki stalowych rur preizolowanych typu twin-pipe różniących się temperaturą zasilania i powrotu. Komputerowe symulacje energetyczne były metodą badawczą zastosowaną w niniejszej pracy. Analiza obliczeniowa została przeprowadzona przy użyciu pakietu oprogramowania Ansys/Fluent. Wyniki obliczeń wykazały, że możliwe jest zmniejszenie rocznych strat energii

o około 29% w wyniku obniżenia średniej temperatury czynnika grzewczego z 85/50oC (obecnie eksploatowane sieci ciepłownicze trzeciej generacja) do 50/35oC (niskotemperaturowe sieci ciepłownicze czwartej generacji).

Frakcje azotu organicznego w wywarze gorzelnianym

Anna Wilińska¹, Krzysztof Czerwionka¹

¹Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej
i Środowiska, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk,

¹Email: annwilin@pg.edu.pl

²Email: kczer@pg.edu.pl

Abstract

Wywar gorzelniany jest produktem ubocznym w procesie wytwarzania surowego spirytusu. W Polsce na jeden litr wyprodukowanego spirytusu powstaje od 9 do 14 litrów tego odpadu. Charakteryzuje się on wysokim ładunkiem ChZT oraz azotu ogólnego, występującego głównie w formie azotu organicznego. Przy wysokiej produkcji alkoholu stwarza to poważne problemy w zagospodarowaniu całej ilości powstającego wywaru. W pracy przedstawiono wyniki analiz składu pięciu wywarów gorzelnianych oraz odcieków powstających podczas ich odwirowania. Charakterystyka wywaru gorzelnianego oraz odcieków uzależniona była od składu oraz zawartości suchej masy wsadu wykorzystywanego w gorzelniach do produkcji alkoholu. W odciekach z odwirowania wywarów stwierdzono wysoki udział frakcji rozpuszczonej zawiązków organicznych (84 do 95% ChZT) oraz azotu organicznego (od 81 do 93% azotu ogólnego). W odniesieniu do frakcji azotu organicznego stwierdzono, że dla trzech z pięciu odcieków zdecydowanie dominowała frakcja rozpuszczona (DON), która stanowiła od 75 do 80% azotu organicznego. Natomiast dla dwóch pozostałych odcieków udział tej frakcji spadł do 40-50%, przy jednoczesnym wzroście udziału frakcji koloidalnej do 30-40%. Nie stwierdzono statystycznie istotnych zależności pomiędzy stężeniem frakcji DON i CON w odciekach, a innymi badanymi parametrami jakości odcieków lub wywarów.

Słowa kluczowe

wywar gorzelniany, rozpuszczony azot organiczny (DON), koloidalny azot organiczny (CON), zawieszinowy azot organiczny (PON)

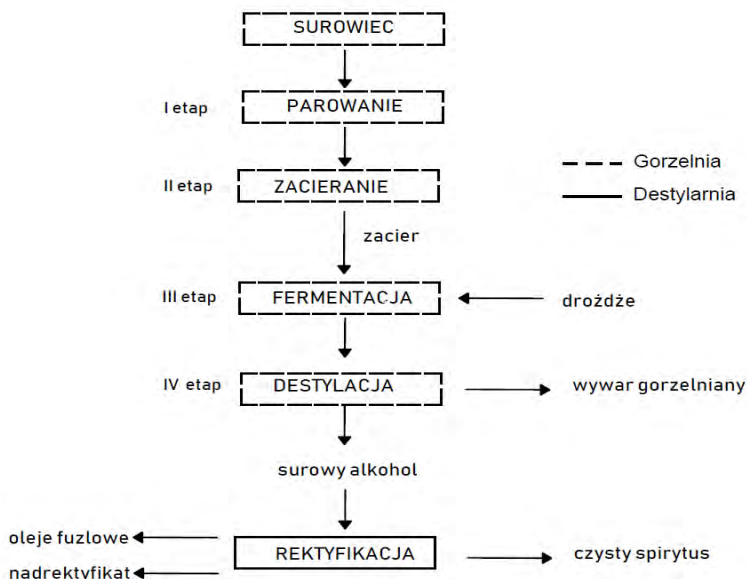
Wstęp

W Polsce występują powszechnie dwa rodzaje zakładów produkcyjnych związanych z wytwarzaniem alkoholu – gorzelnie oraz destylarnie. Gorzelnie specjalizują się głównie w produkcji surowego alkoholu. Dzieli się je na rolnicze, czyli takie, które mają związek z gospodarstwem rolnym, a produkcja etanolu nie przekracza 5 mln litrów rocznie oraz przemysłowe, które są w stanie wyprodukować ok. 20 – 30 mln litrów etanolu na rok. Natomiast destylarnie, to z reguły duże zakłady, które prowadzą proces destylacji surowego alkoholu w celu uzyskania czystego spiritusu.

Głównymi surowcami wykorzystywanymi w gorzelniach mogą być ziemniaki, buraki, zboża, owoce oraz inne rośliny uprawne zawierające cukry. Produkcja alkoholu następuje w czterech podstawowych etapach przedstawionych na rysunku 1. Pierwsze dwa etapy mają na celu wytworzenie optymalnych warunków do przebiegu procesu fermentacji cukrów zawartych w surowcu do alkoholu etylowego przy udziale odpowiednio dobranych drożdży (etap III). Drożdże jako organizmy autotroficzne chemosyntyzyzujące, odżywiają się solami mineralnymi jak rośliny, jednak energię czerpią z utleniania cukrów. Proces ten może przebiegać zarówno w warunkach tlenowych jak i beztlenowych. W warunkach beztlenowych jako ostateczny produkt uzyskuje się dwutlenek węgla i alkohol etylowy [Mąkinia i Czerwionka 2013].

W ostatnim etapie przefermentowany zacier poddaje się destylacji i powstaje w ten sposób podstawowy półprodukt określany jako

alkohol surowy. Produkt ten jest następnie wykorzystywany w destylarniach, gdzie na drodze rektyfikacji uzyskuje się spirytus rektyfikowany o minimalnej zawartości alkoholu 96%. Otrzymany spirytus jest surowcem do produkcji wódek.



Rys.5 Schemat produkcji alkoholu w gorzelniach i destylarniach.

Jednym z produktów ubocznych powstającym podczas procesu produkcji alkoholu jest wywar gorzelniany. W Polsce podczas produkcji jednego litra czystego spirytusu powstaje od 9 do 14 litrów wywaru gorzelnianego. Tak duża produkcja tego odpadu powoduje ogromne wyzwanie, jakie stanowi jego zagospodarowanie. Jest to problem nie tylko z punktu widzenia ekonomicznego, ale również środowiskowego. Wywar gorzelniany jest najczęściej ciemnobrązową cieczą o kwaśnym odczynie oraz charakterystycznym zapachu [Ryznar-Luty 2009]. Charakteryzuje się on wysoką zawartością substancji organicznych. Wskaźnik ChZT waha się w granicach od 15 000 do nawet 176 000 mg O₂/dm³ [Skowrońska 2012]. W tabeli 1 zestawiono zakresy typowych wartości podstawowych parametrów

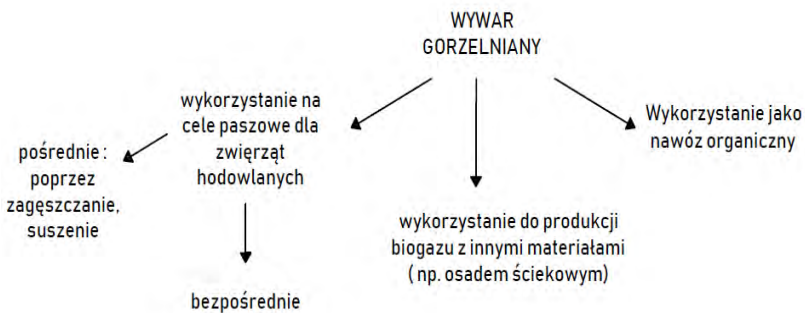
jakości wywaru gorzelnianego. W zależności od surowca z jakiego jest on wytworzony, skład chemiczny może ulec znacznej zmianie.

Tab. 1 Skład chemiczny wywaru [Ryznar-Luty 2009].

Parametr	jednostka	Przedział wartości
ChZT	mg O ₂ /dm ³	15000 – 176000
BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	16000– 103000
Zawiesina	mg/dm ³	21000 – 145000
Sucha masa	mg/dm ³	1000 – 100000
Azot ogólny	mg N/dm ³	600 – 8900
Azot amonowy	mg N/dm ³	30 – 890
Fosfor	mg P/dm ³	40 – 1200

Wywar gorzelniany jest substancją bogatą w organiczne związki węgla. Oprócz nich jest on także źródłem składników mineralnych (ok. 0,3 – 0,8 %). Charakteryzuje się również wysoką zawartością aminokwasów oraz witamin z grupy B, a także korzystną ilością białka. Ze względu na swój skład wywar gorzelniany, szczególnie ziemniaczany czy zbożowy, jest cenną paszą dla zwierząt hodowlanych (bydła, trzody chlewnej czy drobiu). Wywar stosowany do żywienia zwierząt nie powinien zawierać więcej niż 0,05% alkoholu, a jego pH nie powinno być niższe niż 4,3. Karmienie zwierząt wywarem kwaśnym może prowadzić do zaburzeń ich układu trawiennego. Bezpośrednio po produkcji, wywar ma postać płynną i zawiera od 5 do 8% suchej masy. Ze względu na swoje właściwości okres przydatności takiego wywaru jest bardzo krótki z uwagi na możliwość rozwoju mikroflory bakteryjnej i grzybowej [Czupryński 2011]. W celu przedłużenia trwałości i podniesienia wartości żywieniowych wywaru, stosuje się jego suszenie. Pełen suszony wywar gorzelniany określany jest skrótem DDGS (z ang. *Distiller's Dried Grains with Solubles*). DDGS ma postać

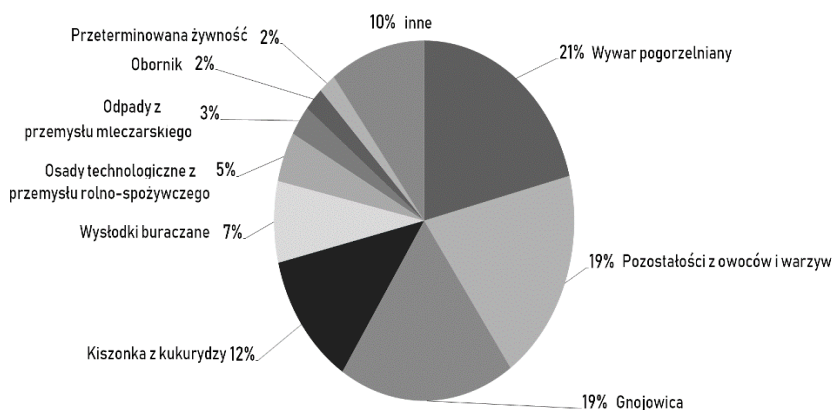
sypką, czasem w postaci peletu bądź płatków. Jego barwa powinna być zbliżona do barwy surowca poddanego procesowi fermentacji, zazwyczaj od jasnobeżowego do żółtego. Jakość DDGS jest bardzo zróżnicowana, gdyż zależy od jakości surowca, jak również od przebiegu procesu fermentacji i suszenia wywaru. Suszone wywary, szczególnie te pochodzące z fermentacji zboża charakteryzują się trzykrotnie wyższą zawartością białka, tłuszczu oraz witamin i soli mineralnych w porównaniu z surowcem z którego został wyprodukowany [Świątkiewicz 2014]. W przypadku stosowania wywaru jako paszy istotnym faktem jest to, iż nie można w ten sposób zagospodarować wywaru melasowego. W przypadku braku odbiorców wywaru konieczne jest zastosowanie innych sposobów zagospodarowania, do których należą wykorzystywanie jako nawóz organiczny czy wykorzystywanie do produkcji biogazu (rys.2) [Czyżyk 2015].



Rys.2 Możliwe sposoby zagospodarowania wywaru gorzelnianego [opracowanie własne na podstawie Czyżyk 2015].

Ze względu na bogactwo składników mineralnych wywary gorzelnicze coraz częściej zostają wykorzystywane jako nawóz dla roślin. Oprócz cennych składników mineralnych, w ich składzie występuje również mała zawartość fosforu w stosunku do azotu oraz potasu. Należy podkreślić, że wywar melasowy można przeznaczyć tylko i wyłącznie

jako nawóz dla roślin. Jednak nawozów nie można stosować przez cały rok. W Polsce w okresie zimowym (grudzień – luty) jest zakaz wywożenia jakichkolwiek substancji na pole w celach nawozowych. W tym okresie producenci spiritusu są zobligowani do magazynowania wywarów gorzelnianych lub przeznaczanie ich do innego zagospodarowania np. wykorzystanie do produkcji biogazu [Adamski 2009]. Na rysunku 3 przedstawiono surowce wykorzystane do produkcji biogazu w biogazowniach rolniczych w 2018 roku. Dane pochodzą z biuletynu informacji publicznej krajowego ośrodka wsparcia rolnictwa. Pierwsze miejsce w surowcach zużywanych do produkcji biogazu zajmuje właśnie wywar gorzelniczny (21 %), a na następnych dwóch miejscach uplasowały się pozostałości z owoców i warzyw oraz gnojowica (po 19%).



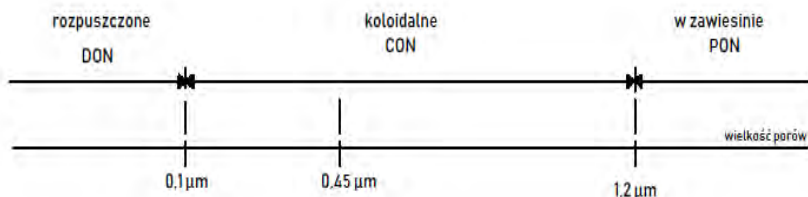
Rys.3 Wykaz surowców zużytych do produkcji biogazu rolniczego w 2018

[opracowanie własne na podstawie BIP Krajowego Ośrodka Wsparcia Rolnictwa]

W literaturze dostępne są wyniki badań opisujących wykorzystanie wywaru gorzelnianego na cele nawozowe, paszowe czy potwierdzające efektywność wytwarzania z niego biogazu. Jednak wciąż brak szczegółowych badań odnośnie składu wywaru,

szczególnie jeżeli chodzi o frakcje azotu organicznego. Ze względu na stan fizyczny azot organiczny można podzielić na frakcję (rys. 4):

- zawiesinową (ang. particulate organic nitrogen – PON),
- koloidalną (ang. colloidal organic nitrogen – CON),
- rozpuszczoną (ang. dissolved organic nitrogen – DON).



Rys.4 Frakcje azotu organicznego w zależności od wielkości porów.

Zgodnie z obowiązującym standardami do rozdziału poszczególnych frakcji azotu organicznego wykorzystuje się sączi o różnych wielkościach porów. Filtrat z sączi o wielkości porów 0,1 µm traktuje się jako frakcję rozpuszczoną, natomiast zawiesina na sączku 1,2 µm jako frakcję w zawieszinie [Czerwionka 2012]. W frakcji koloidalnej można wyróżnić dwie podfrakcje: lCON (ang. low colloidal organic nitrogen) oraz hCON (ang. high colloidal organic nitrogen). Podział na te dwie podfrakcje następuje podczas filtracji przez sączi o wielkości porów 0,45 µm. Do tej pory nie wykonano badań określających stężenie frakcji azotu organicznego w odciekach pochodzących z wywaru gorzelniczego. Istnieje jednak szereg badań dotyczących składu i frakcji azotu organicznego w odciekach pochodzących z zamkniętych komór fermentacyjnych biogazowni komunalnych zlokalizowanych przy Oczyszczalniach Ścieków. W 2014 roku przeprowadzono badania dotyczące składu odcieków pochodzących z zamkniętych komór fermentacyjnych oczyszczalni w Gdańsku i Gdyni (województwo pomorskie). W tabeli 2 przedstawiono stężenia frakcji

koloidalnej i rozpuszczalnej azotu organicznego w tych obiektach [Czerwionka i Mąkinia 2014].

Tab. 2 Frakcje azotu organicznego w odciekach z ZKF-ów komunalnych oczyszczalni ścieków [Czerwionka i Mąkinia 2014].

Oczyszczalnia	DON mg N/dm ³	CON mg N/dm ³
OŚ Gdańsk	29.5 (±10.1)	38.5 (±12.8)
OŚ Gdynia	24.6 (±7.4)	33.7 (±9.2)

Badania laboratoryjne

Na przełomie 2018 i 2019 roku pobrano próbki pięciu wywarów gorzelnianych pochodzących z obiektów znajdujących się w południowo – wschodniej części Polski. Każdy wywar charakteryzował się innym składem surowca (tab. 3), wykorzystanego do produkcji alkoholu. Próbki były natychmiast transportowane do laboratorium Katedry Technologii Wody i Ścieków na Wydziale Inżynierii Lądowej i Środowiska Politechniki Gdańskiej, w celu wykonania badań.

Tab. 3 Skład surowca, z którego wytworzone zostały badane wywary.

Nr wywaru	Skład surowca	Data poboru
wywar nr 1	98% melasy i 2% żyta	czerwiec 2018
wywar nr 2	80% z melasy i 20% z ziarna kiszonej kukurydzy	grudzień 2018
wywar nr 3	100% pszenica	luty 2019
wywar nr 4	100% sok z jabłek	luty 2019
wywar nr 5	80% z melasy i 20% z ziarna kiszonej kukurydzy	marzec 2019

Każdy z pięciu wywarów został poddany szczegółowej analizie. W pobranych próbkach wykonano oznaczenia azotu ogólnego, ChZT oraz fosforu ogólnego. Określono również zawartość suchej masy oraz suchej masy organicznej. Następnie przeprowadzono analizę składu odcieków powstających podczas odwadniania wywaru. W tym celu próbki odwirowano w wirówce laboratoryjnej, która pracowała przez 30 min z prędkością 4000 obr/min. Dla każdej próbki wywaru powtórzono wirowanie trzykrotnie, a z powstałej cieczy nadosadowej wyodrębniono trzy powtórzenia (serie badawcze), które poddano następnie analizie. W celu oznaczenia frakcji rozpuszczonej, koloidalnej i zawiesinowej azotu organicznego próbki cieczy nadosadowej pochodzącej z wywaru poddano sączeniu przez filtry nitrocelulozowe o porach wielkości 0,1, 0,45 i 1,2 μm . W próbkach wyjściowych (niesączonych) oraz w każdym z filtratów wykonano oznaczenie azotu ogólnego przy zastosowaniu analizatora TOC/TN (SHIMADZU Corporation, Japonia). W urządzeniu tym do pomiaru azotu ogólnego stosowane są metody katalitycznego rozkładu termicznego / chemiluminescencji, zgodne z procedurą American Society for Test Method (ASTM) D5176. Próbki zawierające azot wprowadzane są w temperaturze 720°C do próbówki wypełnionej łatwopalnym tlenem oraz platyną, która jest katalizatorem. Związany azot jest następnie przekształcany w tlenek azotu (NO), dalej utleniany do azotynu (NO_2^-) w obecności ozonu, a następnie jest on wykrywany przez detektor chemiluminescencyjny. Można zmierzyć stężenia azotu ogólnego w zakresie od 0,1 do 4000 mg/dm^3 . Dodatkowo w filtracie powstałym przez sączenie przez sączek o wielkości porów 0,45 μm wykonano oznaczenie azotu amonowego, ChZT i ortofosforanów za pomocą testów kuwetowych firmy Hach Lange na spektrofotometrze DR2000. Również w próbce niesączonej (po odwirowaniu) oznaczono stężenie ChZT. Stężenie azotu organicznego (ang. total organic

nitrogen – TON) obliczono jako różnice azotu ogólnego i azotu nieorganicznego ($\text{NH}_4\text{-N}$). Z kolei stężenie poszczególnych frakcji azotu organicznego obliczono jako różnicę stężenia azotu ogólnego w próbach przed i po filtracji oraz stężenia azotu nieorganicznego:

- $\text{PON} = \text{TN}_{\text{nf}} - \text{TN}_{1,2\mu\text{m}}$
- $\text{CON} = \text{TN}_{1,2\mu\text{m}} - \text{TN}_{0,1\mu\text{m}}$
- $\text{DON} = \text{TN}_{0,1\mu\text{m}} - (\text{NH}_4\text{-N})$

Wyniki badań

Szczegółową analizę składu chemicznego poszczególnych wywarów wykonano na podstawie wyników badań przedstawionych w tabeli 4.

Tab. 4 Wyniki badań składu chemicznego wywarów

Nr wywaru	ChZT mg O_2/dm^3	Azot ogólny mg N/ dm^3	Fosfor ogólny mg P/ dm^3	Sucha masa %	Sucha masa organiczna %
1	46 300	2 727,0	502,0	4,00	91,40
2	84 200	3 819,0	250,5	9,22	77,08
3	94 700	2 198,5	660,0	6,18	94,99
4	38 300	1 007,5	424,0	3,23	93,16
5	50 550	2 326,5	153,0	5,95	73,32

Stężenia ChZT, azotu ogólnego i fosforu ogólnego dla wszystkich pięciu badanych wywarów mieściły się w zakresie wartości prezentowanych w literaturze (Tab. 1). Najniższe stężenia ChZT i azotu ogólnego stwierdzono dla wywaru nr 4 pochodzącego z gorzelnii produkującej spirytus z samego soku jabłkowego. Jest to bezpośrednio związane z charakterystyką surowca, i znajduje potwierdzenie w bardzo niskich wartościach suchej masy (3,23 %) przy jednocześnie wysokim udziale frakcji organicznej (ponad 93%). Niskie stężenia ChZT występują także dla wywaru nr 1, który związany jest z wykorzystaniem prawie czystej

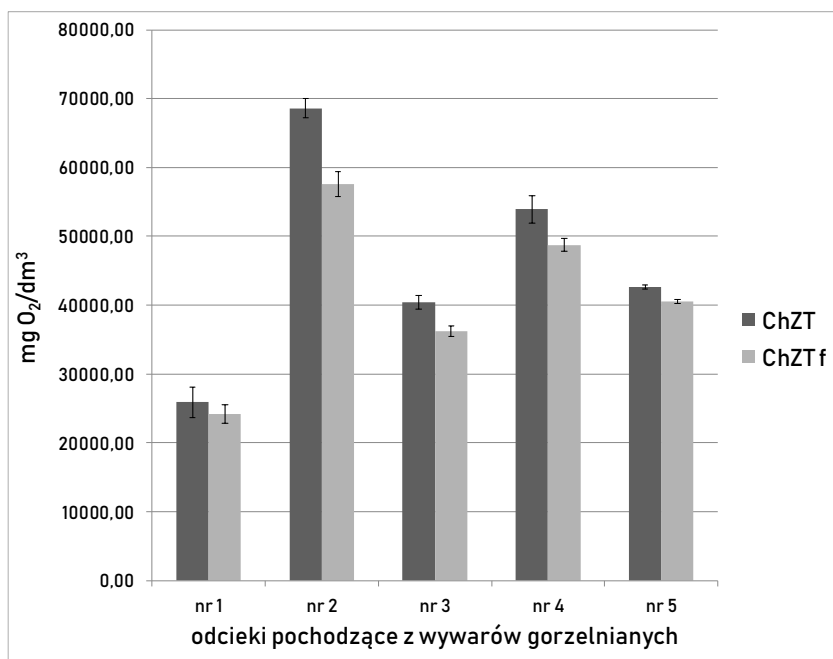
melasy (98% wsadu). W obu przypadkach może to wynikać z wysokiego stopnia transformacji związków organicznych zawartych w substracie do spirytusu (ok. 50% melasy buraczanej stanowi sacharoza), jak i niskimi wartościami suchej masy (4% dla wywaru nr 1). Jednak melasa (wraz z 2% dodatkiem żyta) jest bogatym źródłem związków azotu, co skutkuje ponad 2-krotnie wyższym stężeniem azotu ogólnego w stosunku do wartości oznaczonej dla wywaru nr 4. Najwyższe stężenia ChZT i fosforu ogólnego stwierdzono dla wywaru nr 3, pochodzącego z zakładu stosującego jako wsad samą pszenicę. Wywar ten charakteryzował się wyższą zawartością suchej masy (ok. 6,2%), przy równie wysokich, jak dwa wcześniej analizowane wywary udziałach frakcji organicznej (prawie 95%). W przypadku wywarów nr 2 i 5, pochodzących z produkcji alkoholu przy takim samym składzie wsadu, różnice w stężeniach badanych parametrów wynikają z ich koncentracji. Wywar nr 2 zawiera ponad 1,5 razy wyższą zawartość suchej masy w stosunku do wywaru nr 5, przy podobnym udziale frakcji organicznej (ok. 75%). Uwzględniając tę różnicę stężenia analizowanych parametrów są porównywalne dla obu wywarów.

Tab. 5 Wyniki badań odcieków z wywarów gorzelnicznych (średnia \pm odchylenie standardowe).

Nr wywaru	ChZT mg O ₂ /dm ³	ChZT _f mg O ₂ /dm ³	Azot amonyowy mg N/dm ³	Ortofosforany mg P/dm ³
1	25 883 \pm 2 264	24 183 \pm 1 373	368,3 \pm 46,6	410,7 \pm 3,1
2	68 600 \pm 1381,1	57 567 \pm 1778	447,0 \pm 2,8	146,3 \pm 8,0
3	40 412 \pm 991,9	36 250 \pm 775,7	72,1 \pm 1,5	636,5 \pm 55,8

Nr wywaru	ChZT mg O ₂ /dm ³	ChZT _f mg O ₂ /dm ³	Azot amonowy mg N/dm ³	Ortofosforany mg P/dm ³
4	53 950 ± 1993	48 762 ±951,6	424,4 ± 16,5	368,6 ± 5,2
5	42 617 ± 321,5	40 567 ± 275,4	162,3 ± 13,3	87,1 ± 2,3

W tabeli nr 5 zestawiono wyniki badań odcieków z odwadniania wywarów gorzelnianych. Udział frakcji rozpuszczonej związków organicznych (wyznaczonej jako ChZT_f) w stosunku do całkowitego ChZT (rys. 5) jest bardzo wysoki (od 84 do 95%) pomimo znaczących różnic w stężeniach badanych odcieków. Wskazuje to na możliwość uzyskania wysokiej efektywności separacji zawiesiny w procesie wirowania wywarów.

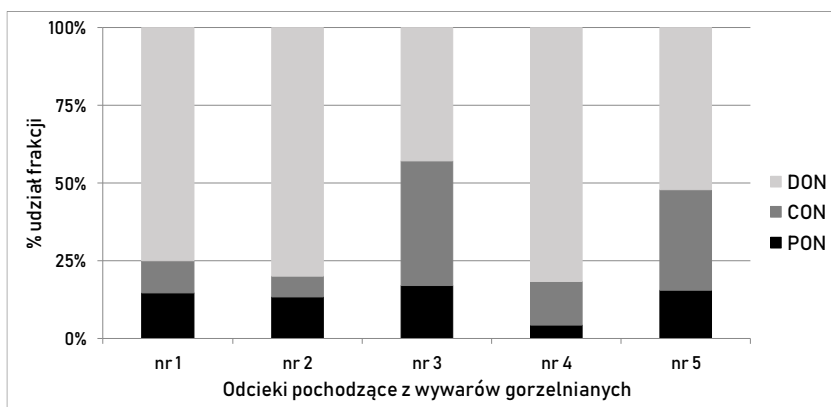


Rys.5 ChZT całkowite i rozpuszczone w odciekach z odwadniania wywarów.

Fosfor fosforanowy stanowił od 80 do 95% fosforu ogólnego w wywarach. Tylko w przypadku wywarów nr 2 i 5 udział ten spadał do ok. 60%, co może wynikać z 20% udziału ziaren kiszzonej kukurydzy we wsadzie. Stężenia azotu amonowego dla większości odcieków mieszczą się w zakresie od 370 do 450 mg N/dm³. Zdecydowanie niższymi stężeniami (ok. 72 mg N/dm³) charakteryzował się odciek z odwadniania wywaru nr 3. Uwzględniając wysokie stężenie azotu ogólnego w tym wywarze wskazuje to na niską efektywność procesu amonifikacji związków azotowych zawartych w pszenicy. Udział azotu organicznego w odciekach z odwadniania wywarów (z wyjątkiem próby nr 4) był bardzo wysoki i wynosił od 81 do 93%. Wartości te wskazują na bardzo wysoki potencjał dalszego uwalniania azotu amonowego w procesie amonifikacji. Uzależnione jest to głównie od udziału poszczególnych frakcji azotu organicznego (tabela 6, rys. 6).

Tab. 6 Średnie stężenie (\pm odchylenie standardowe) frakcji azotu organicznego w odciekach w wywaru gorzelnianego.

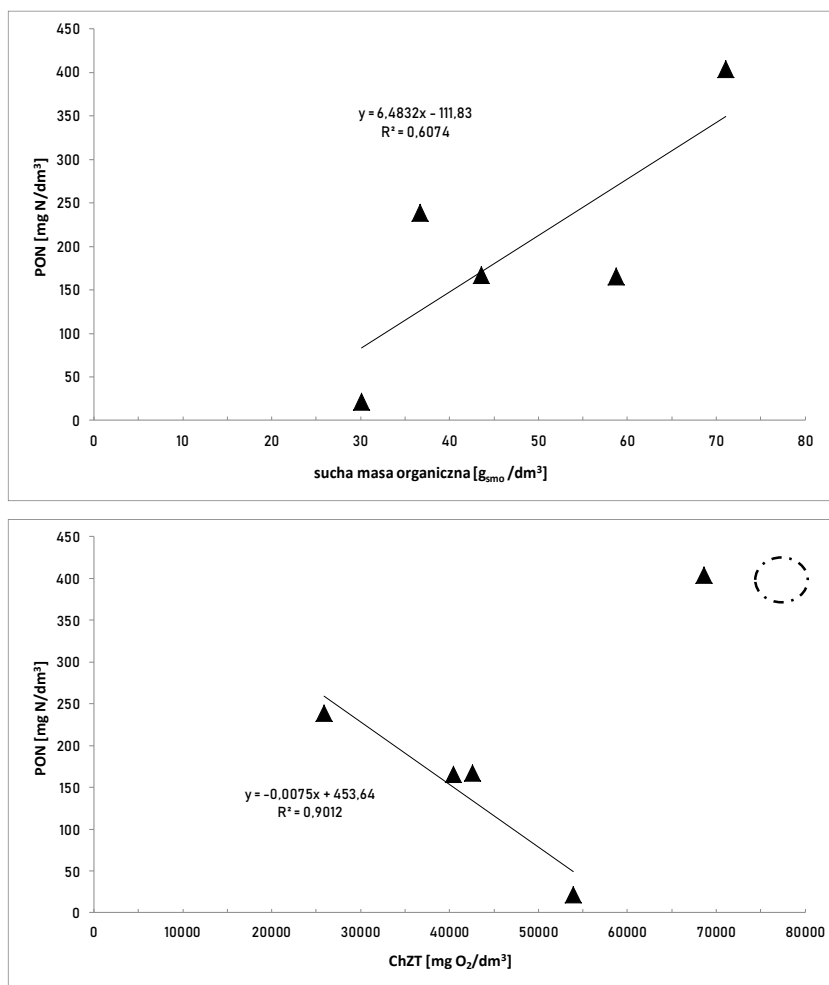
Nr wywaru	PON ($>1,2 \mu\text{m}$) mg N/dm ³	CON ($0,1 - 1,2 \mu\text{m}$) mg N/dm ³	DON ($<0,1 \mu\text{m}$) mg N/dm ³
1	239,17 \pm 19,70	172,50 \pm 6,54	1236,17 \pm 54,02
2	404,33 \pm 64,82	207,00 \pm 77,87	2442,33 \pm 21,94
3	165,38 \pm 26,01	389,74 \pm 22,69	417,14 \pm 19,16
4	21,88 \pm 12,45	70,63 \pm 13,77	415,25 \pm 28,24
5	167,00 \pm 22,15	346,67 \pm 33,98	563,00 \pm 11,63



Rys.6 Procentowy udział poszczególnej frakcji azotu organicznego w odciekach

W trzech z pięciu odcieków zdecydowanie dominowała frakcja rozpuszczona (DON), która stanowiła od 75% do ponad 80% azotu organicznego. Dla dwóch prób (odciek z odwadniania wywaru nr 3 i 5) udział frakcji DON spadł do 40-50%, przy jednocześnie znaczącym wzroście udziału frakcji koloidalnej (CON) do 30-40%. Udział frakcji zawiesinowej azotu organicznego był stosunkowo niski (od 4 do 17%) co ponownie potwierdza wysoką efektywność separacji zawiesin z wywaru w procesie wirowania. Stężenia frakcji rozpuszczonej azotu organicznego w odciekach z odwadniania wywaru były zdecydowanie (nawet ponad 80 razy) wyższe w porównaniu do stężeń występujących w odciekach z biogazowni komunalnych. Natomiast stężenia frakcji koloidalnej azotu organicznego były do 10 razy wyższe (Czerwionka i Makinia 2014). W oparciu o uzyskane wyniki badań podjęto próbę analizy czynników wpływających na występowanie frakcji azotu organicznego w odciekach z odwadniania wywarów. Stwierdzono stosunkowo wysoką korelację ($R^2 = 0,61$) pomiędzy stężeniem PON w odciekach, a zawartością suchej masy organicznej w wywarach (rys. 7a). Dla analizowanych prób jednostkowy wzrost zawartości suchej masy organicznej powodował ok. 6,5-krotny wzrost stężenia PON. W odniesieniu do stężenia ChZT zależność ta była bardzo niska

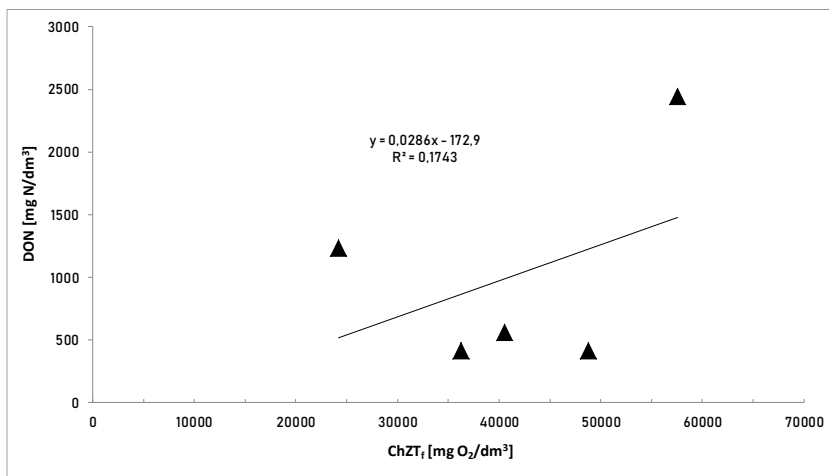
($R^2=0,09$), a przy odrzuceniu wartości dla wywaru nr 2 (punkt zaznaczony linią przerywaną na rys. 7b) uzyskuje się bardzo wysoką korelację ($R^2=0,90$), wskazującą jednak na spadek stężenia frakcji PON wraz ze wzrostem stężenia ChZT. Może to wynikać ze znaczącego wpływu bardzo wysokiego udziału frakcji rozpuszczonej związków organicznych.



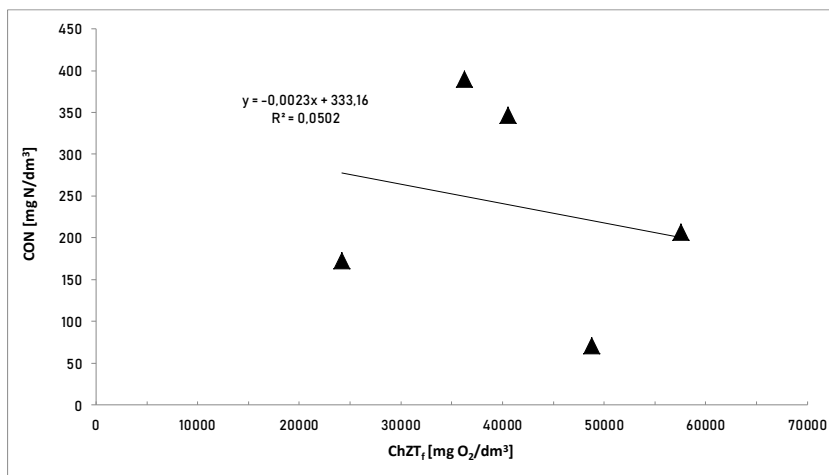
Rys.7 Zależność PON od zawartości suchej masy organicznej (a) i od stężenia ChZT (b) w wywarach.

Sprawdzono także zależności pomiędzy stężeniem frakcji rozpuszczonej ChZT (ChZT_f), a stężeniem frakcji DON i CON

w odciekach. W obu przypadkach nie stwierdzono występowania znaczącej statystycznie korelacji pomiędzy badanymi parametrami (rys. 8 i 9).



Rys.8 Zależność stężenia DON od stężenia ChZTf w odciekach z odwadniania wywarów.



Rys.9 Zależność stężenia CON od stężenia ChZTf w odciekach z odwadniania wywarów.

Podsumowanie

W pracy przedstawiono wyniki badań składu pięciu wywarów gorzelnianych pochodzących z obiektów znajdujących się w południowo – wschodniej części Polski. Każdy wywar

charakteryzował się innym składem surowca poddanego fermentacji. Dokonano również analizy składu odcieków powstających w wyniku odwirowania poszczególnych próbek wywarów, ze szczególnym uwzględnieniem frakcji azotu organicznego. Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Charakterystyka wywaru gorzelnianego oraz odcieków powstających w wyniku jego odwirowania uzależnione były od składu oraz zawartości suchej masy wsadu wykorzystywanego w gorzelnianach do produkcji alkoholu.
2. W odciekach z odwirowania wywarów stwierdzono duży udział frakcji rozpuszczonej związków organicznych (ChZT_f stanowił od 84 do 95% ChZT) oraz wysoką proporcję fosforu fosforanowego do fosforu ogólnego (od 80 do 95%).
3. Pomimo znaczących różnic w składzie wywarów, stężenia azotu amonowego dla większości odcieków mieściły się w wąskim zakresie od 70 do 450 mg N/dm³.
4. Udział azotu organicznego w odciekach z odwadniania wywarów (z wyjątkiem próby nr 4) był bardzo wysoki i wynosił od 81 do 93% azotu ogólnego. Wartości te wskazują na duży potencjał dalszego uwalniania azotu amonowego z odcieków w procesie amonifikacji.
5. W odniesieniu do frakcji azotu organicznego stwierdzono, że dla trzech z pięciu odcieków zdecydowanie dominowała frakcja rozpuszczona (DON), która stanowiła od 75 do 80% azotu organicznego. W przypadku dwóch pozostałych odcieków udział tej frakcji spadł do 40-50%, przy jednoczesnym wzroście udziału frakcji koloidalnej do 30-40%.
6. Nie stwierdzono statystycznie istotnych zależności pomiędzy stężeniem frakcji DON i CON w odciekach, a innymi badanymi parametrami jakości odcieków lub wywarów.

7. Z uwagi na wysokie stężenia frakcji DON i CON w odciekach z odwadniania wywarów w procesie wirowania wskazane byłoby wykonanie testów biorozkładalności tych frakcji azotu organicznego.

Podziękowanie

Badania zrealizowano w ramach projektu POIR.04.01.02-00-0022/17 finansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020.

Bibliografia

- Adamski M. Pilarski K. Dach J. Możliwości wykorzystania wywaru gorzelnianego jako substratu w biogazowni rolniczej. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering*. 2009; Vol. 54(3):10-16.
- Biuletyn Informacji Publicznej Krajowego Ośrodka Wsparcia Rolnictwa, Dane dotyczące działalności wytwórców biogazu rolniczego w latach 2011 – 2018. <http://bip.kowr.gov.pl/informacje-publiczne/odnawialne-zrodla-energii/biogaz-rolniczy/dane-dotyczace-dzialalnosci-wytworcow-biogazu-rolniczego-w-latach-2011-2018>.
- Czerwionka K. Mąkinia J. Dissolved and colloidal organic nitrogen removal from wastewater treatment plants effluents and reject waters using physical-chemical processes. *Water Science and Technology*. 2014, 70.3: 561 – 568.
- Czerwionka K. Mąkinia J. Pagilla K.R. Stensel H.D. Characteristics and fate of organic nitrogen in municipal biological nutrient removal wastewater treatment plants. *Water Research*. 2012;46(7):2057-2066.
- Czupryński B. Kotarska K. Recykulacja i sposoby zagospodarowania wywaru gorzelniczego. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*. 2011; 50(2):21-23.
- Czyżyk F. Strzelczyk M. Rational utilization of production residues generated In agri-food. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*. 2015; vol 17:99-106.
- Mąkinia J. Czerwionka K. Wytyczne oceny alternatywnych źródeł węgla. 2013
- Ryznar-Luty A. Cibis E. Krzywonos M. Metody zagospodarowania wywaru melasowego – praktyka gospodarcza i badania laboratoryjne. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*. 2009; Vol 11:19-32.

Skowrońska M. Filipek T. Nawozowe wykorzystanie wywaru gorzelnianego. Proceedings of ECOpole. 2012; 6(1):267-271.

Świątkiewicz M., Hanczakowska E., Olszewska A. Suszony zbożowy wywar gorzelniany (DDGS) w żywieniu świń. Prace przeglądowe 141 Wiadomości Zootechniczne. 2014; 4:141-153.

Charakterystyka procesu deamonifikacji oraz rozwój technologii usuwania azotu w oparciu o ten proces

Dominika Grubba¹, Hussein Al Hazmi, Joanna Majtacz, Jacek Mąkinia

¹Politechnika Gdańska, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, e-mail: dominika.grubba@pg.edu.pl

Abstract

Proces deamonifikacji jest procesem wypierającym konwencjonalne metody oczyszczania ścieków, zarówno w ciągu bocznym, jak i coraz częściej w ciągu głównym. W celu prowadzenia procesu bez zakłóceń, należy szczegółowo rozpoznać wszystkie czynniki, które mają wpływ na jego prawidłowy przebieg. Istotne jest stworzenie optymalnych warunków do wzrostu bakterii AOB i AAOB, przy jednoczesnej inhibicji NOB. Wiele badań przeprowadzono i opisano już w tym celu. Opracowanie to stanowi przegląd dotychczasowych eksperymentów.

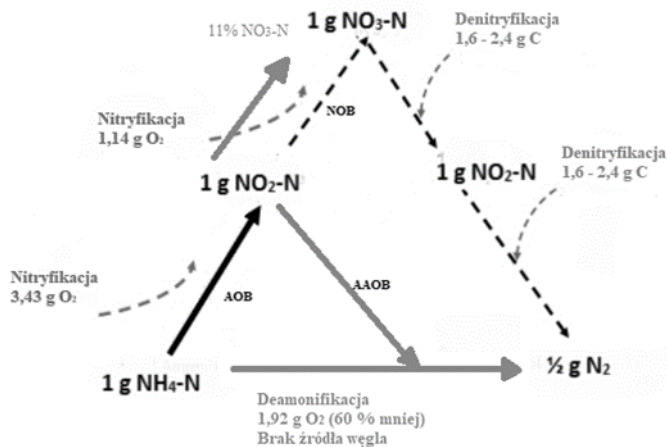
Słowa kluczowe

Deamonifikacja; oczyszczanie ścieków; AOB; NOB; AAOB; OHD

Charakterystyka procesu deamonifikacji

Proces deamonifikacji został uznany za energooszczędną alternatywę dla konwencjonalnych metod oczyszczania ścieków, w których usuwanie azotu odbywa się poprzez proces nitryfikacji, a następnie denitryfikacji. Przez ostatnie kilka lat stosowany jest głównie do oczyszczania odcieków w sekwencyjnych reaktorach biologicznych (SBR), ale coraz częściej znajduje zastosowanie również w ciągu głównym do oczyszczania ścieków. W procesie nitryfikacji azot

amonowy ($\text{NH}_4\text{-N}$) zostaje utleniony przez bakterie utleniające azot amonowy (AOB) do azotu azotynowego ($\text{NO}_2\text{-N}$), a następnie przez bakterie utleniające azot azotynowy (NOB) do azotu azotanowego ($\text{NO}_3\text{-N}$) w warunkach tlenowych. Podczas kolejnego etapu – denitryfikacji, zachodzi redukcja $\text{NO}_3\text{-N}$ do azotu gazowego (N_2) lub innych produktów gazowych, takich jak tlenek azotu (NO) lub podtlenek azotu (N_2O). Proces ten zachodzi przy udziale m.in. bakterii heterotroficznych (OHD), które wykorzystują związki organiczne jako źródło węgla i energii (Kumar i Lin 2010). W porównaniu z tradycyjną technologią, deamonifikacja zmniejsza koszty napowietrzania o około 60-65 % (Gude 2015), nie wymaga dodatkowego źródła węgla, zmniejsza ilość osadu nadmiernego (Feng i wsp 2017) oraz emisję dwutlenku węgla o 90 % i podtlenku azotu (Hendrickx i wsp 2012, Hu i wsp 2010, Kartal i wsp 2010). Schemat porównujący proces nitryfikacji/enitryfikacji z procesem deamonifikacji został przedstawiony na Rys.1.



Rys. 1. Porównanie procesu nitryfikacji/denitryfikacji i deamonifikacji

Deamonifikacja to złożony proces łączący częściową nitryfikację i anammox (PN/A). W pierwszym etapie $\text{NH}_4\text{-N}$ zostaje

przekształcony w $\text{NO}_2\text{-N}$ za pomocą autotroficznych bakterii AOB w kontrolowanych warunkach napowietrzania (Hernando i Martínez 2010). W drugim etapie pozostały $\text{NH}_4\text{-N}$ (donor elektronów) i powstały $\text{NO}_2\text{-N}$ (akceptor elektronów) zostają przekształcone w N_2 przez bakterie anammox (AAOB) w warunkach anoksydacyjnych (Zhang i wsp 2013). Proces może być przeprowadzany w układzie jednostopniowym, w którym zarówno częściowa nityfikacja i anammox zachodzą w jednym reaktorze, a także w układzie dwustopniowym, w którym każdy z procesów zachodzi w oddzielnym reaktorze. We wczesnych wdrożeniach deamonifikacji ta druga konfiguracja była bardziej preferowana ze względu na lepszą kontrolę obu procesów oraz możliwość adaptacji już istniejących systemów nityfikacji (Hellings i wsp 1998). Dopiero po przeprowadzeniu wielu badań eksperymentalnych zainteresowanie jednostopniowymi układami wzrosło (Morales i wsp 2015). W takim systemie AOB i AAOB są hodowane jednocześnie w warunkach ograniczonego tlenu rozpuszczonego (DO) w celu utrzymania równowagi między nimi (Magrí i wsp 2013).

Obecnie głównymi ograniczeniami procesu deamonifikacji w ciągu głównym są niskie stężenia azotu amonowego ($15 - 50 \text{ mg NH}_4\text{-N / l}$) oraz temperatura procesu zimą ($10 - 15 \text{ }^\circ \text{C}$) (De Prá i wsp 2016, Lackner i wsp 2015, Han i wsp 2016). Ponadto negatywny wpływ ma również wysoki stosunek C/N pozostający po pierwszym etapie oczyszczania ścieków, który powstrzymuje aktywność bakterii AOB i AAOB (Zhang i wsp 2015b). Problem ten można jednak rozwiązać poprzez oczyszczanie odcieków w ciągu bocznym w SBR, stosując ten sam proces. W ciągu głównym natomiast rozwiązywane jest to poprzez utrzymanie aktywności bakterii OHD do rozkładu związków organicznych. Z drugiej strony jednak ich intensywny rozwój może prowadzić do wyparcia AAOB z systemu.

Jest to proces bardzo złożony i ma na niego wpływ wiele czynników, m. in. DO, sposób napowietrzania, stosunek C/N, temperatura, pH. Ich rozpoznanie jest niezwykle ważne dla uzyskania optymalnych warunków dla bakterii, biorących udział w PN/A.

Rozwój technologii usuwania azotu w oparciu o proces deamonifikacji ANAMMOX

Anammox to proces przebiegający w warunkach anoksydacyjnych z udziałem bakterii AAOB. Do tej pory był stosowany do oczyszczania ścieków o wysokich stężeniach azotu amonowego ($>200 \text{ g NH}_4\text{-N/m}^3$) oraz o niskim stosunku C/N (Bagchi i wsp 2010). Przykładowymi ściekami o takich właściwościach są m.in. odcieki pochodzące z beztlenowych komór fermentacji osadu.

SHARON

W procesie SHARON $\text{NH}_4\text{-N}$ zostaje utleniony przez bakterie AOB do $\text{NO}_2\text{-N}$, który następnie jest redukowany do N_2 w warunkach anoksydacyjnych. Jest to proces przeznaczony do oczyszczania ścieków o wyższej temperaturze i o wysokich stężeniach azotu amonowego.

CANON

W procesie tym równocześnie zachodzi nitrytacja i anammox. Stężenie DO jest kontrolowane na podstawie aktywności bakterii AOB. Stosuje się go do oczyszczania odcieków po beztlenowej fermentacji osadów w pełnej skali w oczyszczalniach ścieków.

OLAND

Proces ten jest sterowany przez stężenie dopływu DO do reaktora. Podobnie jak CANON, jest oparty na nitrytacji i anammox.

DEMON

Technologia ta również wykorzystuje proces częściowej nitryfikacji o anammox. Jest sterowana na podstawie pH i stężenia DO. Proces ten jest częściowo napowietrzany.

SNAD

Jednoczesny proces częściowej nitryfikacji, anammox i denitryfikacji (SNAD) może jednocześnie usuwać azot i węgiel organiczny (Daverey i wsp 2015). Proces ten zachodzi przy niskim stężeniu DO w zakresie 0,2 – 0,4 mg O₂/l oraz stosunku C/N równym 0,2–1 (Liu i wsp 2017). Jest on istotny z punktu widzenia powstających 11 % NO₃-N w procesie anammox w układzie jednostopniowym (Chen i wsp 2009). Ding i wsp (2018) osiągnęli usuwanie azotu na poziomie 86,1% i ChZT na poziomie 77% w procesie SNAD do oczyszczania ścieków komunalnych o stosunku C / N równym 3-3,5 w SBR.

Charakterystyka głównych grup bakterii biorących udział w procesie deamonifiacji oraz ich konkurencja mikrobiologiczna

AOB

Bakterie te można podzielić na pięć głównych rodzajów: Nitrosomonas, Nitrosospira, Nitrosolobus, Nitrosovibrio i Nitrosococcus (Ludwig i wsp 2010). Są to autotroficzne bakterie tlenowe, które wykorzystują NH₄-N jako źródło energii i dwutlenek węgla jako źródło węgla. Ich maksymalna właściwa szybkość wzrostu przeważnie mieści się w zakresie 0,81 – 0,85 1/d (Zhang i wsp 2013, Oshiki i wsp 2011).

NOB

Wyróżnia się siedem gatunków w czterech rodzajach bakterii: Proteobacteria (Nitrobacter, Nitrotoga, Nitrococcus), Nitrospirae (Nitrospira), Nitrospinae (Nitrospina, „Candidatus Nitromaritima”) i Chloroflexi (Nitrolancea) (Spieck i wsp 2014, Gruber Dorninger i wsp 2015). NOB powinno zostać hamowane przez wolny amoniak (FA) i wolny was azotawy (FNA), niskimi stężeniami DO oraz poprzez połączenie wysokich temperatur i niskiego czasu retencji osadu (SRT) (Yin i wsp 2016, Lotti i wsp 2014, De Clippeleir i wsp., 2013). W przeciwnym

przypadku będą one konkurowały z AAOB o $\text{NO}_2\text{-N}$, prowadząc do pełnej nitryfikacji zamiast procesu anammox.

COMAMMOX

Bakterie comammox (COMplete AMMonia OXidiser – kompletny utleniacz azotu amonowego) zostały wyhodowane z rodzaju *Nitrospira* (Daims i wsp 2015). Candidatus *Nitrospira nitrosa* i Candidatus *Nitrospira nitrificans* mogą w pełni utleniać $\text{NH}_4\text{-N}$ przez $\text{NO}_2\text{-N}$ do $\text{NO}_3\text{-N}$, czyli uczestniczyć w procesie całkowitej nitryfikacji (van Kessel i wsp 2015). Bakteriom tym sprzyja niska temperatura, niska zawartość azotu oraz wysokie stężenie DO (Gonzalez-Martinez i wsp 2016).

AAOB

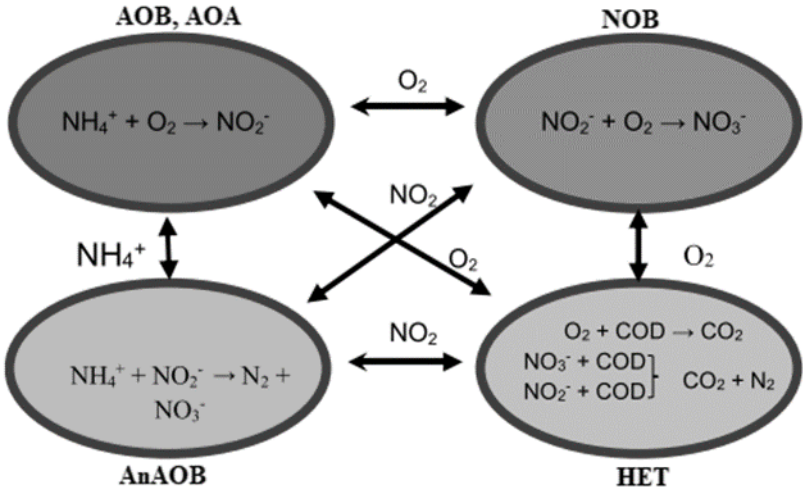
Znane obecnie AAOB należą do rodzaju *Planctomycetes*, który obejmuje 6 rodzajów i 18 gatunków. Bakterie te mają powolne tempo wzrostu – ich czas podwojenia w temperaturze 32 – 33°C wynosi 11 dni przy maksymalnej szybkości wzrostu 0,0027 1/d (Strous i wsp 1998, Kanders i wsp 2014). Aktywność AAOB zależy od wytworzonego przez bakterie AOB $\text{NO}_2\text{-N}$, który stanowi akceptor elektronów, jednak po przekroczeniu pewnego stężenia staje się on związkiem toksycznym (Fernández i wsp 2012).

OHB

Potwierdzono, że OHB istnieją z AOB, AAOB i NOB w systemach deamonifikacji (Gonzalez-Martinez i wsp 2015 a b, Langone i wsp 2014). Należą do nich m.in. denitryfikatory heterotroficzne, które wykorzystują $\text{NO}_3\text{-N}$ i $\text{NO}_2\text{-N}$ jako końcowe akceptory elektronów. Ze względu na występowanie dużych ilości węgla organicznego w ciągu głównym, mogą pomóc zredukować 11 % $\text{NO}_3\text{-N}$ pozostałego po procesie anammox.

Współistnienie wszystkich grup bakterii w procesie deamonifikacji

Proces deamonifikacji wymaga więc odpowiedniej równowagi między AOB i AAOB, jednocześnie hamując wzrost NOB i kontrolując OHD, a zatem istnieje wewnętrzna konkurencja o substraty. AAOB z AOB konkurują o $\text{NH}_4\text{-N}$ jako donor elektronów, AAOB z NOB o $\text{NO}_2\text{-N}$ odpowiednio jako akceptor i donor elektronów, AOB z NOB o DO jako preferowany akceptor elektronów, AAOB z AOB i z NOB o IC jako preferowane asymilacyjne źródło węgla oraz OHB z AOB i NOB o DO w warunkach tlenowych oraz z AAOB o $\text{NO}_2\text{-N}$ w warunkach beztlenowych (Strous i wsp 1998, Lotti i wsp 2014, Ma i wsp 2015, Sobotka i wsp 2016). Zależności te zostały przedstawione na Rys. 2.



Rys. 2. Interakcje i konkurencja między grupami drobnoustrojów biorącymi udział w konwersji azotu w oczyszczaniu ścieków (Cao i wsp 2017).

Czynniki wpływające na proces deamonifikacji

Substraty i związki toksyczne

Wysokie stężenia $\text{NH}_4\text{-N}$ i $\text{NO}_2\text{-N}$ wpływają na zahamowanie procesu anammox, przy czym AAOB są bardziej wrażliwe $\text{NO}_2\text{-N}$. Azot azotynowy powoduje hamowanie na poziomie 50 % przy stężeniach 100 - 400 mg $\text{NO}_2\text{-N/l}$ (Kimura i wsp 2010, Lotti i wsp 2012 a b), natomiast azot amonowy przy stężeniu 600-

700 mg NH₄-N/l (Fernández i wsp 2012). Inne źródło przyjmuje z kolei, że hamujące stężenie NH₄-N wynosi 1000 mg NH₄-N/l (Rajagopal i wsp 2013), jednak jego niższe poziomy też mogą hamować AAOB.

Metale ciężkie oraz siarczek również zostały opisane jako związki toksyczne, które hamują proces (Lotti i wsp 2012 a, Bi i wsp 2014, Zhang i wsp 2015 c). Kimura i Isaka (2014) wywnioskowali, że aktywność AAOB zmniejszyła się o ponad 10%, gdy stężenia wpływające Ni, Cu, Co, Zn i Mo wynosiły 5, 5, 5, 10 i 0,2 mg/l odpowiednio, przy czym wpływ Ni, Cu, Co i Zn na aktywność AAOB był odwracalny, podczas gdy efekt Mo był nieodwracalny. Zhang i wsp. (2016) wykazali, że najsilniejsze hamowanie występowało przy stężeniach Cu i Zn 16,3 i 20,0 mg/l odpowiednio. W przypadku siarczku progowe stężenia hamujące stwierdzono w zakresie od <1 do 64 mg S/l (Jin i wsp 2013, Carvajal -Arroyo i wsp 2013, Dapena-Mora i wsp 2007).

Temperatura

AOB i NOB

Temperatura ma znaczący wpływ na konkurencję AOB i NOB. Zaobserwowano, że wysoka temperatura skutecznie hamuje NOB, ze względu na szybsze tempo wzrostu AOB w odniesieniu do NOB (Guo i wsp 2010, Hellinga i wsp 1998). Zaleca się, aby temperatura była wyższa niż 25°C (Zhu i wsp 2008), a nawet powyżej 30-35°C dla utrzymania optymalnych warunków wzrostu AOB (Do i wsp 2008, Kandera i wsp 2014). Guo i wsp. również uznają optymalne warunki między 25-30°C (2010). Maksymalna odnotowana temperatura, przy której następował wzrost aktywności AOB wynosi 55°C (Lebedeva i wsp 2005). Wysokie temperatury wiążą się jednak z dużym zużyciem energii, co znacznie ogranicza rozwój procesu. Z kolei zbyt niskie temperatury (10 – 15 ° C) powodują namnażanie

NOB (Kouba i wsp 2017), które mogą rozwijać się szybciej w takich warunkach niż AOB (Hellinga i wsp 1998).

AAOB

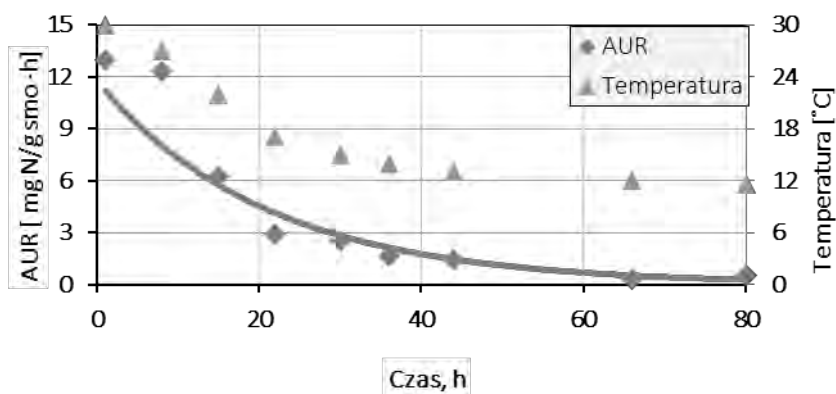
Zbadano, że AAOB może rozwijać się w temperaturze -2-43°C (Kanders i wsp 2014, Jardin i Hennerkes 2012). Największą zdolność biologiczną i lepszą stabilność wykazują jednak w temperaturze 30-37°C (Strous i wsp 1999, Dosta i wsp 2008, Isaka i wsp 2008), a nawet 30-40°C (Laureni i wsp 2016). Kouba i wsp. (2016) uznali, że najwyższa zaobserwowana aktywność miała miejsce w temperaturze aż 43°C. Górną granicę, przy której obserwowano znaczącą nieodwracalną aktywność wyznacza zakres 45-55°C (Dosta i wsp 2008, Sobotka i wsp 2016).

Wykazano także, że spadek temperatury prowadzi do znacznego zahamowania aktywności anammoxu (van Hulle i wsp 2010). Aktywność AAOB może spaść około 10 razy, podczas spadku temperatury z 30 do 10°C (Lotti i wsp 2015 a), gdzie zauważono wyraźniejszy spadek aktywności w 15°C (Dosta i wsp 2008, Lotti i wsp 2015 a). Sobotka i wsp. (2016) donoszą, że proces anammox pracował prawidłowo w temperaturze 15°C, natomiast gdy temperatura spadła do 11°C, zaczął się gromadzić azotyn i system stracił stabilność. Podobne badanie wykazało również dziesięciokrotne zmniejszenie wydajności usuwania azotu, gdy temperatura spadła z 29 do 12,5°C (Laureni i wsp 2015). Al Hazmi (2020) w swoich badaniach również wykazuje, że skuteczność usuwania azotu znacznie różni się w temperaturze 30 ° C i 11 ° C – 74% i 2% odpowiednio. Temperatura większości rzeczywistych ścieków jest często niższa około 10-20°C, a czasem nawet poniżej 10°C. Stanowi to wyzwanie dla bakterii AAOB. Wydajny proces w niskiej temperaturze wydaje się być jednym z najtrudniejszych, ale opłacalnych procesów oczyszczania ścieków.

Okazuje się, że jest to możliwe, gdyż Hu i wsp. (2013) wykazali, że bioreaktor PN/A pracował przez ponad 300 dni bez akumulacji azotynów w skali laboratoryjnej i usunął ponad 90 % azotu w temperaturze 12 ° C.

Optymalna temperatura dla deamonifikacji

Podsumowując, wysoką temperaturę można uznać za skuteczną strategię kontroli procesu PN/A w ciepłym klimacie, ponieważ AOB rośnie stosunkowo szybciej niż NOB w temperaturach wyższych niż 25 ° C (Xu i wsp 2015), a optymalna temperatura dla wzrostu AAOB wynosi 30–40 ° C (Strous i wsp 1999). Biorąc pod uwagę zużycie energii, zaleca się, aby temperatura w procesie deamonifikacji wynosiła 20 - 35 ° C (Kanders i wsp 2014, Lotti i wsp 2015 b, Sobotka i wsp 2016). Al Hazmi (2020) w swoich badaniach wykazał, że wyższa temperatura pozytywnie wpływa również na szybkość utleniania azotu amonowego (AUR). W temperaturze 30 ° C wartość ta malała wraz ze spadkiem temperatury, co zostało przedstawione na Rys. 3. Na podstawie wykresów można zaobserwować wyraźnie większą skuteczność usuwania $\text{NH}_4\text{-N}$ w temperaturze 30 ° C w porównaniu z 11,5 ° C.



Rys. 3. Stężenia $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ i $\text{NO}_2\text{-N}$ oraz wartość AUR w temperaturze 30°C (Al Hazmi 2020)

pH

AOB i NOB

Zakres pH w procesie deamonifikacji dla wzrostu AOB wynosi przeważnie 7,0 – 8,6, przy czym wartością optymalną jest 8,0 (Jaroszyński i wsp 2011). Lu i wsp. (2017) wykazali, że optymalna wartość pH dla AOB to 7,4, przy której maksymalne tempo ich wzrostu wynosi 0,81 – 0,85 1/d w temperaturze 30 ° C. Z kolei zakres pH dla NOB wynosi 6,0 – 7,5, z najbardziej optymalnym przy 7,0 (Yin i wsp 2016, Magrí i wsp 2013). W związku z tym Ciudad i wsp. (2007) uznali zakres pH 7,5-8,6 za optymalny dla PN, podobnie Zheng i wsp. (2013). Według wielu źródeł idealna wartość pH dla tego procesu to 7,2 (Ganigué i wsp 2008, Guo i wsp 2013, Sun i wsp 2014, Wang i wsp 2014). Wraz ze wzrostem pH zwiększa się stopień akumulacji NO₂-N. Podobnie skuteczność usuwania NH₄-N rośnie wraz ze wzrostem pH (Li i wsp 2012). Przykładowo przy pH na poziomie 7 redukcja NH₄-N utrzymuje się na poziomie 71%, natomiast przy pH równym 8 - redukcja ta wynosi - 95% (Li i wsp., 2013). Ruiz i wsp. (2003) odkryli, że całkowite zahamowanie nitryfikacji nastąpiło przy pH poniżej 6,35 i przy pH powyżej 8,95. W związku z tym okazuje się, że można kontrolować aktywność współistniejących AOB i NOB za pomocą odpowiedniego pH.

AAOB

Bakterie AAOB są również wrażliwe na pH i należy je odpowiednio kontrolować (Jin i wsp 2012). Optymalne pH dla wzrostu i aktywności bakterii AAOB w jednym z badań (Tomaszewski i wsp 2017) oscylowało wokół 7 - 7,5 i wielu uważało podobnie (Puyol i wsp 2014, Carvajal-Arroyo i wsp 2014). Wartości poniżej tego zakresu wywoływały silniejsze hamowanie niż powyżej tego zakresu (Tomaszewski i wsp 2017). Lu i wsp. (2017) wykazali, że optymalna wartość pH dla AAOB wynosi 7,6, przy której maksymalne tempo ich wzrostu wynosi 0,36 – 0,38 1/d w temperaturze 30 °C.

Zaobserwowano także, że optymalny zakres pH zwęża się wraz ze spadkiem temperatury (Tomaszewski i wsp 2017). Okazuje się również, że wydajność procesu anammox można poprawić w niskich temperaturach za pomocą korekty i kontroli pH (Daverey i wsp 2015). Różnica w optymalnym pH może być związana ze sposobem adaptacji, co dowodzi, że jest ona bardzo ważnym czynnikiem w procesie anammox (Tomaszewski i wsp 2017).

FA i FNA

pH wpływa także na równowagę FA i FNA. Jest to istotne z tego względu, że FA i FNA mogą ograniczać populacje AOB i NOB, z większym naciskiem na NOB (Torà i wsp 2010). Odpowiednie stężenie FA może skutecznie wzbogacać AOB i inhibitować NOB. Hamowanie za pomocą FA w połączeniu z innymi czynnikami, takimi jak: DO (Chung i wsp 2005), temperatura (Sun i wsp 2015), IC (Torà i wsp 2010), pH (Zhang i wsp 2015 a), HRT (Zekker i wsp 2011) było możliwą strategią operacyjną dla hamowania NOB. Zakres inhibicji dla AOB i NOB wynosił odpowiednio 10 – 150 mg FA/l i 0,1 – 1,0 mg FA/l, a FNA może skutecznie obniżyć aktywność NOB w zakresie 0,22–2,8 mg FNA/l (Anthonisen i wsp 1976). NOB wymywano w zakresie stężenia FA 1,0–10 mg FA L-1 i FNA w zakresie około 0,011–0,10 mg FNA/l.

Optymalne pH dla deamonifikacji

Na podstawie powyższych przykładów oraz według założeń Oshiki i wsp. (2011) zakres optymalnego pH dla procesu deamonifikacji wynosi 7,5 – 8.

Strategie napowietrzania

Wartość DO

Przy niskich poziomach DO AOB wykazuje większą aktywność w porównaniu z NOB (De Mulder 2014). W związku z tym jest to jeden

z parametrów, który umożliwia inhibicję NOB i odpowiedni przebieg częściowej nitryfikacji.

AAOB natomiast nie wykazują aktywności w warunkach tlenowych, dlatego zostają zahamowane przez DO. Hamowanie przez niskie stężenia DO jest odwracalne, jednak wysokie stężenia powodują prawdopodobnie hamowanie nieodwracalne (Magrí i wsp 2013, Yin i wsp 2016). Z tego względu parametr ten musi być nieustannie kontrolowany.

Ze względu na to, że wysokie stężenia DO mogą zarówno hamować aktywność AAOB, jak i zwiększać wzrost NOB, wiele badań zastosowało niskie stężenia DO w procesie deamonifikacji (Miao i wsp 2016, Persson i wsp 2014, Veuliet i wsp 2014, Zheng i wsp 2016). Przeważnie wartość DO wynosi poniżej 0,5 mg/l (Lackner i wsp 2014), chociaż istnieje szansa, że przy DO na poziomie około 1,5 mg O₂/l proces będzie zachodził odpowiednio (Ge i wsp 2014, Cao i wsp 2013).

Napowietrzanie ciągłe i przerywane

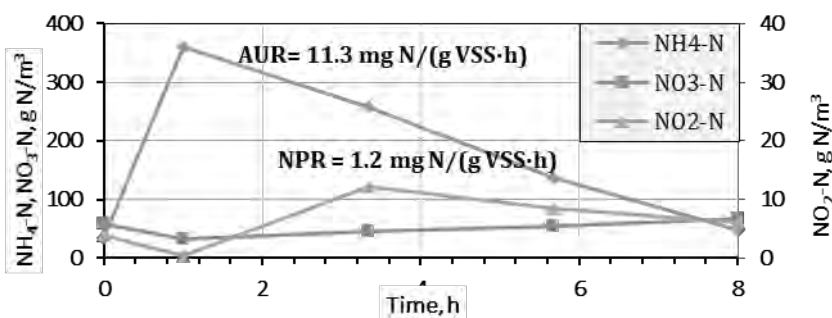
Sposób napowietrzania jest niezwykle ważny w pierwszym etapie procesu deamonifikacji – częściowej nitryfikacji. Wyróżnia się dwie główne strategie napowietrzania – przerywaną i ciągłą, przy czym zastosowanie odpowiednich czasów tlenowych i anoksycznych w strategii przerywanej może wpłynąć na inhibicję NOB i zabezpieczyć przed akumulacją NO₃-N (Jardin i Hennerkes 2012). Napowietrzanie przerywane było badane ze względu na niższe koszty napowietrzania w porównaniu z systemami ciągłego napowietrzania (Vázquez-Padín i wsp 2009) i jest częściej stosowane w systemach deamonifikacji, na co wskazuje Tab.1. Okazuje się, że zastosowanie odpowiedniej strategii może zmniejszyć zużycie energii, nie oddziałując przy tym na przebieg procesu (Żubrowska-Sudol i wsp 2011). Al Hazmi (2020) badał wpływ wydłużania fazy tlenowej

oraz anoksydacyjnej w procesie deamonifikacji. Zauważył on wzrost skuteczności usuwania azotu ogólnego z 71% do 76% po wydłużeniu fazy tlenowej z 2 min do 4 min. Z kolei wydłużenie fazy anoksydacyjnej miało odwrotny skutek – wydłużenie jej z 3 min do 10 min spowodowało spadek skuteczności usuwania azotu ogólnego z 69% do 59%. Skutkowało to również zmniejszeniem wartości AUR i NUR, co zostało przedstawione na Rys. 4 i Rys. 5.

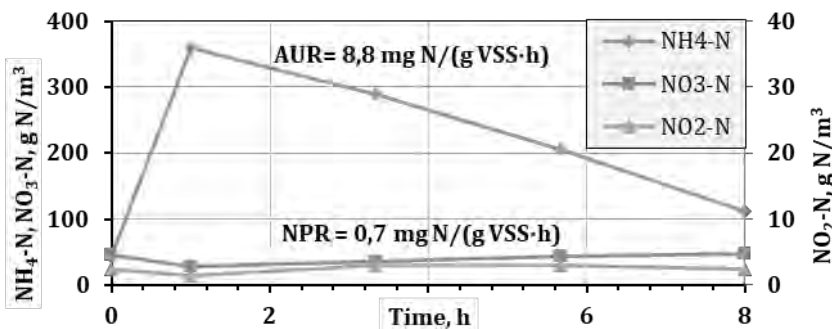
Tab.1. Stosowane wzory napowietrzania i koncentracja DO w różnych oczyszczalniach ścieków (Lackner i wsp 2014)

WWTP	pH		DO (mg/l)		Napowietrzanie (min)		Typ napowietrzania
	Min	Max	Min	Max	Włączone	Wyłączone	
Amersfort	-	-	-	0.3	-	-	Przerywane
Apeldoorn	6.79	6.82	-	0.3	12	12	Przerywane
Balingen	7.0	7.1	-	0.3	8	2	Przerywane
Heidelberg	6.9	7.1	-	0.35	10	15	Przerywane
Ingolstadt	-	-	0.8	1.0	6	9	Przerywane
Nieuwegein	-	-	-	0.2	-		Przerywane
Plettenberg	6.9	7.1	-	0.25	12-15	20	Przerywane
Zurich	-	-	-	0.05	-		Ciągłe
Malmo	-	-	0.5	1.5	-		Ciągłe
Olburgen	7.5	8.0	-	-	-	-	Przerywane
Landshut	-	-	1.2	1.5	-		Ciągłe
Bergen op Zoom	-	-	0.3	0.9	-	-	Przerywane

Yang i wsp. (2015) zauważyli, że przy tej samej zadanej wartości DO, zarówno podczas napowietrzania przerywanego jak i ciągłego, wydajność usuwania azotu była podobna. Natomiast Rosenwinkel i wsp. (2005) donosi, że oczyszczalnia ścieków Himmerfjärden w Sztokholmie wykorzystuje przerywaną strategię napowietrzania z 30 - minutowym napowietrzaniem i 30-minutowym nienapowietrzaniem w reaktorze biofilmu z ruchomym złożem (MBBR) i osiąga bardzo wysoką skuteczność usuwania TN.



Rys. 4. Wartości AUR i NPR z zastosowaniem napowietrzania przerywanego (3 minuty fazy nienapowietrzanej / 3 minuty fazy napowietrzanej) z wartością DO 0,4 ($\pm 0,1$) g O₂ / m³ (Al Hazmi 2020)



Rys. 5. Wartości AUR i NPR z zastosowaniem napowietrzania przerywanego (10 minut fazy nienapowietrzanej / 5 minut fazy napowietrzanej) z wartością DO 0,4 ($\pm 0,1$) g O₂ / m³ (Al Hazmi 2020)

Optymalna strategia napowietrzania dla deamonifikacji

Deamonifikacja prowadzona w reaktorach typu SBR była prowadzona z zastosowaniem różnych strategii napowietrzania,

choć w większości przypadków było to napowietrzanie przerywane (Lackner i wsp 2014). Jest ono uważane za skuteczną strategię hanowania NOB w ciągu głównym oczyszczania ścieków, ponieważ podczas przejścia ze środowiska anoksyicznego do tlenowego aktywność NOB jest trudna do odzyskania w krótkim czasie (Jenni i wsp 2014), a wyższa częstotliwość napowietrzania jest lepsza pod względem aktywności AAOB jakości ścieków (Han i wsp 2016). Metoda ta jest obiecująca dla ścieków o niskim stosunku C/N i dużej ilości $\text{NH}_4\text{-N}$ (Zhang i wsp 2015 a).

AOB mają przewagę wzrostu nad NOB przy niskich poziomach DO i przy wyższej częstotliwości napowietrzania (De Mulder 2014). Jednak wnioski dotyczące optymalnego stężenia DO oraz sposobu napowietrzania są zróżnicowane z uwagi na inne warunki procesu.

Stosunek C/N

Stosunek C/N może wpływać zarówno na proces deamonifikacji, jak i na usuwanie ChZT. Zakres stosunku C / N w procesie deamonifikacji może wynosić od 1: 1 do 10: 1, w zależności od rodzaju procesów obróbki wstępnej (Regmi i wsp 2014). Jednak obecność nadmiernego ChZT powoduje namnażanie heterotrofów, które konkurują o azotyny z AAOB oraz o tlen z AOB, co zmniejsza skuteczność usuwania azotu (Chen i wsp 2009). Wykazano, że proces deamonifikacji ma lepszą wydajność, gdy biodegradowalny stosunek C/N jest niższy niż 0,5 (Joss i wsp 2009), ale Miao i wsp. (2018) zauważyli poprawę wydajności procesu PN/A wraz ze wzrostem stosunku C/N. Skuteczność usuwania azotu ogólnego wzrosła z 31% do 77%, a skuteczność usuwania $\text{NH}_4\text{-N}$ z 54% do 83% po stopniowej zmianie stosunku C / N z 1,1 do 2,5. Powyżej 2,5 proces ustał. Natomiast Chen i wsp. (2009) wykazali wzrost skuteczności usuwania azotu ogólnego z 62% do 70% po zmniejszeniu stosunku C/N z 0,75 do 0,5. Według Lacknera i wsp. (2014) stosunek dopływu C/N powinien

wynosić poniżej 2-3 g ChZT / gN w pełnej skali SBR. Zarówno utlenianie biodegradowalnego ChZT, jak i beztlenowa denitryfikacja $\text{NO}_2\text{-N}$ lub $\text{NO}_3\text{-N}$ do gazowego N_2 zachodzą jednocześnie z procesem deamonifikacji, co poprawia skuteczność usuwania azotu ogólnego (Ni i wsp 2011, Zhang i wsp 2013). Wyższe stosunki C/N mogą doprowadzić do denitryfikacji, dzięki czemu 11% powstałego w procesie anammox $\text{NO}_3\text{-N}$ może zostać przekształcone w N_2 , zwiększając tym samym efektywność usuwania azotu.

SRT / HRT

Aerobowy SRT powinien być wystarczająco długi, aby wspierać wzrost AOB, ale wystarczająco krótki, aby wypłukać NOB (2 dni $<\text{SRT} < 3$ dni) ze względu na wyższe tempo wzrostu AOB w porównaniu z NOB w procesie deamonifikacji. Dla wsparcia AAOB beztlenowy SRT powinien być także wystarczająco długi ($\text{SRT} > 8\text{d}$) (Gao i wsp 2014, Regmi i wsp 2014). SRT wynoszący 12 dni umożliwił szybki wzrost AAOB w MBR (Van Der Star i wsp 2008).

Hydrauliczny czas retencji (HRT) odgrywa również ważną rolę w odpowiednim równoważeniu AAOB i AOB, jednocześnie tłumiąc aktywność NOB. Wysoki HRT może być z powodzeniem stosowany w oczyszczaniu ścieków bogatych w azot (Yang i wsp 2015, Joss i wsp 2009). Przeciwnie, krótki HRT może być stosowany do oczyszczania niskich poziomów azotu w celu uzyskania wysokich szybkości usuwania azotu. W ten sposób można skutecznie hamować NOB i jest to korzystne dla miejskich oczyszczalni ścieków bez konieczności zwiększania temperatury oraz zmiany stężenia wpływającego substratu. Krótki HRT wpływa też jednak na retencję osadu. Jest to istotne ze względu na niskie wskaźniki wzrostu AOB i AAOB.

Wnioski

Deamonifikacja to bardzo obiecujący proces ze względu na obniżenie kosztów związanych z napowietrzaniem reaktorów oraz dozowaniem zewnętrznego źródła węgla, a także z uwagi na mniejszą produkcję osadu. Jednak spełnienie optymalnych warunków procesu jest bardzo trudne. Ponadto z jednej strony powolne tempo wzrostu osadu jest niewątpliwie zaletą, ale również wadą, gdy dochodzi do niestabilnych warunków i należy zaszcześcić osad.

Literatura

Al Hazmi H, The effect of aeration conditions and ammonia loading on the one step deammonification process in a sequencing batch reactor, 2020, w przygotowaniu

Anthonisen AC, Loehr RC, Prakasam TB, Srinath EG. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid on JSTOR. *Water Environ Fed* 1976;48:835-852.

Bagchi S, Biswas R, Nandy T. Alkalinity and dissolved oxygen as controlling parameters for ammonia removal through partial nitritation and ANAMMOX in a single-stage bioreactor. *J.Ind. Microbiol. Biotechnol.* 2010;37:871-876.

Bi Z, Qiao S, Zhou J, Tang X, Cheng Y. Inhibition and recovery of anammox biomass subjected to short-term exposure of Cd, Ag, Hg and Pb. *Chem Eng J* 2014;244:89-96.

Cao Y, Kwok BH, Yong WH, Chua SC, Wah YL, Ghani YA. Mainstream partial nitritation-ANAMMOX nitrogen removal in the largest full-scale activated sludge process in Singapore: process analysis. In: *Proc. WEF/IWA nutrient removal and recovery conference 2013*:28-31.

Cao Y, van Loosdrecht MC, Daigger GT. Mainstream partial nitritation-anammox in municipal wastewater treatment: status, bottlenecks, and further studies. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2017;101:1365-1383.

Carvajal-Arroyo JM, Puyol D, Li G, Sierra-Alvarez R, Field JA. The role of pH on the resistance of resting- and active anammox bacteria to NO₂- inhibition. *Biotechnology and Bioengineering* 2014;111(10):1949-1956.

Carvajal-Arroyo JM, Sun W, Sierra-Alvarez R, Field JA. Inhibition of anaerobic ammonium oxidizing (anammox) enrichment cultures by substrates, metabolites and common wastewater constituents. *Chemosphere* 2013;91:22-27.

Chen H, Liu S, Yang F, Xue Y, Wang T. The development of simultaneous partial nitrification, ANAMMOX and denitrification (SNAD) process in a single reactor for nitrogen removal. *Bioresour. Technol.* 2009;100:1548–1554.

Chung J, Shim H, Lee YW, Bae W. Comparison of influence of free ammonia and dissolved oxygen on nitrite accumulation between suspended and attached cells. *Environ Technol* 2005;26:21–33.

Ciudad G, Gonzalez R, Bornhardt C, Antileo C. Modes of operation and pH control as enhancement factors for partial nitrification with oxygen transport limitation, *Water Research* 2007;41:4621–4629.

Daims H, Lebedeva EV, Pjevac P, Han P, Herbold C, Albertsen M, Jehmlich N, Palatinszky M, Vierheilig J, Bulaev A, Kirkegaard RH, von Bergen M, Rattei T, Bendinger B, Nielsen PH, Wagner M. Complete nitrification by *Nitrospira* bacteria. *Nature* 2015;528 (7583):504-9.

Dapena-Mora A, Fernández I, Campos JL, Mosquera Corral A, Rocha Mendez R, Jetten MS. Evaluation of activity and inhibition effects on Anammox process by batch tests based on the nitrogen gas production. *Enzyme Microb Technol* 2007;40:859–865.

Daverey A, Chei PC, Dutta K, Lin JG, Statistical analysis to evaluate the effects of temperature and pH on anammox activity, *International Biodeterioration & Biodegradation* 2015;102:89-93.

De Clippeleir H, Vlaeminck SE, De Wilde F, Daeninck K, Mosquera M, Boeckx P, Verstraete W, Boon N. One-stage partial nitritation/anammox at 15 C on pretreated sewage: Feasibility demonstration at lab-scale. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2013; 97(23):10199-210.

De Mulder C. Impact of intrinsic and extrinsic parameters on the oxygen kinetic parameters of ammonia and nitrite oxidizing bacteria. *LabMET Master* 2014;104.

De Prá MC, Kunz A, Bortoli M, Scussiato LA, Coldebella A, Vanotti M, Soares HM. Kinetic models for nitrogen inhibition in ANAMMOX and nitrification process on deammonification system at room temperature. *Bioresour Technol* 2016;202:33–41.

Ding S, Bao P, Wang B, Zhang Q, Peng Y. Long-term stable simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process treating real domestic sewage using suspended activated sludge. *Chem. Eng. J.* 2018;339:180–188.

Do H, Lim J, Shin SG, Wu YJ, Ahn JH, Hwang S. Simultaneous effect of temperature, cyanide and ammonia-oxidizing bacteria concentrations on ammonia oxidation. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 2008;35:1331–1338.

Dosta J, Fernandez I, Vazquez-Padin J, Mosquera-Corral A, Campos JL, Mata-Alvarez J, Mendez R, Short-and long-term effects of temperature on the Anammox process, *Journal of Hazardous Materials* 2008;154 (1–3):688–693.

Feng Y, Lu X, Al-Hazmi H, Mañkinia J. An overview of the strategies for the deammonification process start-up and recovery after accidental operational failures. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 2017;16:541–568.

Fernández I, Dosta J, Fajardo C, Campos JL, Mosquera-Corral A, Méndez R. Short- and long-term effects of ammonium and nitrite on the Anammox process. *J. Environ. Manage.* 2012;95:170–174.

Ganigué R, López H, Rusalleda M, Balaguer MD, Colprim J. Operational strategy for a partial nitrification-sequencing batch reactor treating urban landfill leachate to achieve a stable influent for an anammox reactor, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 2008;83:365-371.

Gao H, Scherson YD, Wells GF. Towards energy neutral wastewater treatment: methodology and state of the art. *Environ Sci Process Impacts* 2014;16:1223–1246.

Ge S, Peng Y, Qiu S, Zhu A, Ren N. Complete nitrogen removal from municipal wastewater via partial nitrification by appropriately alternating anoxic/aerobic conditions in a continuous plug-flow step feed process. *Water Res* 2014;55:95–105.

Gonzalez-Martinez A, Osorio F, Morillo-Perez JA, Rodriguez-Sanchez A, Gonzalez-Lopez J, Abbas BA, van Loosdrecht M. Comparison of bacterial diversity in full scale anammox bioreactors operated under different conditions. *Biotechnol. Prog.* 2015a;31:1464–1472.

Gonzalez-Martinez A, Rodriguez-Sanchez A, Muñoz-Palazon B, Garcia-Ruiz MJ, Osorio F, Van Loosdrecht MC, Gonzalez-Lopez J. Microbial community analysis of a full-scale DEMON bioreactor. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 2015b;38:499–508.

Gonzalez-Martinez A, Rodriguez-Sanchez A, van Loosdrecht MC, Gonzalez-Lopez J, Vahala R. Detection of comammox bacteria in full-scale wastewater treatment bioreactors using tag-454-pyrosequencing. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016;23:25501–25511.

Gruber-Dorninger C, Pester M, Kitzinger K, Savio DF, Loy A, Rattei T, Wagner M, Daims H. Functionally relevant diversity of closely related *Nitrospira* in activated sludge. *ISME J* 2015;9:643–655.

Gude VG. Energy and water autarky of wastewater treatment and power generation systems. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015;45:52–68.

Guo J, Peng Y, Huang H, Wang S, Ge S, Zhang J, Wang Z. Short- and long-term effects of temperature on partial nitrification in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater. *J. Hazard. Mater.* 2010;179:471–479.

Guo J, Peng Y, Yang X, Gao C, Wang S. Combination process of limited filamentous bulking and nitrogen removal via nitrite for enhancing nitrogen removal and reducing aeration requirements, *Chemosphere* 2013;91:68-75.

Han M, De Clippeleir H, Al-Omari A, Wett B, Vlaeminck SE, Bott C, Murthy S. Impact of carbon to nitrogen ratio and aeration regime on mainstream deammonification. *Water Sci. Technol.* 2016;74:375–384.

Hellinga C, Schellen AA, Mulder JW, Vanloosdrecht MC, Heijnen JJ. The sharon process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water Sci. Technol.* 1998;37:135–142.

Hendrickx TL, Wang Y, Kampman C, Zeeman G, Temmink H, Buisman CJ. Autotrophic nitrogen removal from low strength waste water at low temperature. *Water Res.* 2012;46:2187–93.

Hernando Z, Martínez S. Evaluation of deammonification process performance for supernatant treatment (Master of Science Thesis). Royal Institute of Technology 2010

Hu BL, Zheng P, Tang CJ, Chen JW, van der Biezen E, Zhang L, Ni BJ, Jetten MS, Yan J, Yu HQ, Kartal B. Identification and quantification of anammox bacteria in eight nitrogen removal reactors. *Water Res* 2010;44:5014–5020.

Hu Z, Lotti T, de Kreuk M, Kleerebezem R, van Loosdrecht M, Kruit J, Jetten MS, Kartal B. Nitrogen removal by a nitrification-anammox bioreactor at low temperature. *Appl Environ Microbiol* 2013;79:2807–2812.

Isaka K, Date Y, Kimura Y, Sumino T, Tsuneda S. Nitrogen removal performance using anaerobic ammonium oxidation at low temperatures. *FEMS Microbiol Lett* 2008;282:32–38.

Jardin N, Hennerkes J. Full-scale experience with the deammonification process to treat high strength sludge water - a case study. *Water Sci Technol* 2012;65(3):447–455.

Jaroszyński LW, Cicek N, Sparling R, Oleszkiewicz JA. Importance of the operating pH in maintaining the stability of anoxic ammonium oxidation (anammox) activity in moving bed biofilm reactors. *Bioresour Technol* 2011;102:7051–7056.

Jenni S, Vlaeminck SE, Morgenroth E, Udert KM. Successful application of nitrification/anammox to wastewater with elevated organic carbon to ammonia ratios. *Water Res* 2014;49:316–326.

Jin RC, Yang GF, Yu JJ, Zheng P. The inhibition of the Anammox process: a review, *Chemical Engineering Journal* 2012;197:67-79.

Jin RC, Yang GF, Zhang QQ, Ma C, Yu JJ, Xing BS. The effect of sulfide inhibition on the ANAMMOX process. *Water Res* 2013; 47:1459–1469.

Joss A, Salzgeber D, Eugster J, König R, Rottermann K, Burger S, Fabijan S, Leumann S, Mohn J, Siegrist H. Full-scale nitrogen removal from digester liquid with partial nitrification and anammox in one SBR. *Environ Sci Technol* 2009;43(14):5301–5306.

Kanders L, Areskoug T, Schneider Y, Ling D, Punzi M, Beier M. Impact of seeding on the start-up of one-stage deammonification MBBRs. *Environ. Technol.* 2014;35:2767–2773.

Kartal B, Tan NC, Van de Biezen E, De Kampschreur MJ, Van Loosdrecht MC, Jetten MS. Effect of nitric oxide on anammox bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 2010;76:6304–6306.

Kimura Y, Isaka K, Kazama F, Sumino T. Effects of nitrite inhibition on anaerobic ammonium oxidation. *Appl Microbiol Biotechnol* 2010;86:359–365.

Kimura Y, Isaka K. Evaluation of inhibitory effects of heavy metals on anaerobic ammonium oxidation (anammox) by continuous feeding tests. *Appl Microbiol Biotechnol* 2014;98:6965–6972.

Kouba V, Vejmelkova D, Proksova E, Wiesinger H, Concha M, Dolejs P, Hejnic J, Jenicek P, Bartacek J. High-Rate Partial Nitritation of Municipal Wastewater after Psychrophilic Anaerobic Pretreatment, *Environmental Science & Technology* 2017;51:11029–11038.

Kouba V, Widiayuningrum P, Chovancova L, Jenicek P, Bartacek J. Applicability of one-stage partial nitritation and anammox in MBBR for anaerobically pre-treated municipal wastewater, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 2016;43(7):965–975.

Kumar M, Lin JG. Co-existence of anammox and denitrification for simultaneous nitrogen and carbon removal-Strategies and issues. *J. Hazard. Mater.* 2010;178:1–9.

Lackner S, Gilbert EM, Vlaeminck SE, Joss A, Horn H, van Loosdrecht MC. Full-scale partial nitritation/anammox experiences—an application survey. *Water Res* 2014;55:292–303.

Lackner S, Thoma K, Gilbert EM, Gander W, Schreff D, Horn H. Start-up of a full-scale deammonification SBR-treating effluent from digested sludge dewatering. *Water Sci. Technol.* 2015;71:553–559.

Langone M, Yan J, Haaijer SC, Op den Camp HJ, Jetten MS, Andreottola G. Coexistence of nitrifying, anammox and denitrifying bacteria in a sequencing batch reactor. *Front. Microbiol.* 2014;5:28.

Laureni M, Falås P, Robin O, Wick A, Weissbrodt DG, Nielsen JL, Ternes TA, Morgenroth E, Joss A. Mainstream partial nitritation and anammox: Long-term process stability and effluent quality at low temperatures, *Water Research* 2016;101 :628-639.

Laureni M, Weissbrodt DG, Szivak I, Robin O, Nielsen JL, Morgenroth E, Joss A. Activity and growth of anammox biomass on aerobically pre-treated municipal wastewater, *Water Research* 2015;80:325–336.

Lebedeva EV, Alawi M, Fiencke C, Namsaraev B, Bock E, Spieck E. Moderately thermophilic nitrifying bacteria from a hot spring of the Baikal rift zone, *FEMS Microbiology Ecology* 2005;54:297–306.

Li J, Yu D, Zhang P. Partial nitrification in a sequencing batch reactor treating acrylic fiber wastewater, *Biodegradation* 2012;24:427-435.

Liu T, Ma B, Chen X, Ni BJ, Peng Y, Guo J. Evaluation of mainstream nitrogen removal by simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process in a granule-based reactor. *Chem. Eng. J.* 2017;327:973–981.

Lotti T, Cordola M, Kleerebezem R, Caffaz S, Lubello C, van Loosdrecht MC. Inhibition effect of swine wastewater heavy metals and antibiotics on anammox activity. *Water Sci Technol* 2012a; 66(7):1519–1526.

Lotti T, Kleerebezem R, Hu Z, Kartal B, Jetten MS, van Loosdrecht MC. Simultaneous partial nitrification and anammox at low temperature with granular sludge. *Water Res.* 2014;66: 111–121.

Lotti T, Kleerebezem R, van Loosdrecht MC. Effect of temperature change on anammox activity. *Biotechnol Bioeng* 2015b;112:98–103.

Lotti T, Van der Star WR, Kleerebezem R, Lubello C, Loosdrecht MC. The effect of nitrite inhibition on the anammox process.pdf. *Water Res.* 2012b;46:2559–2569.

Lotti T, Kleerebezem R, Abelleira-Pereira JM, Abbas B, van Loosdrecht MC. Faster through training: the anammox case, *Water Research* 2015a;81:261–268.

Lu X, Yin Z, Sobotka D, Wiśniewski K, Czerwionka K, Xie L, Zhou Q, Mąkinia J. Modeling the pH effects on nitrogen removal in the anammox - enriched granular sludge. *Water Sci Technol* 2017;75:378–386.

Ludwig W, Euzéby JP, Whitman WB. Taxonomic outlines of the phyla Bacteroidetes, Spirochaetes, Tenericutes (Mollicutes), - Acidobacteria, Fibrobacteres, Fusobacteria, -Dictyoglomi, Gemmatimonadetes, Lentisphaerae, Verrucomicrobia, Chlamydiae, and Planctomycetes. In: *Bergey's Manual of systematic bacteriology*. Springer 2010;21–24.

Ma Y, Sundar S, Park H, Chandran K. The effect of inorganic carbon on microbial interactions in a biofilm nitrification-anammox process. *Water Res* 2015;70:246–254.

Magrí A, Béline F, Dabert P. Feasibility and interest of the anammox process as treatment alternative for anaerobic digester supernatants in manure processing - An overview. *J. Environ. Manage.* 2013;131:170–184.

Miao Y, Zhang L, Yang Y, Peng Y, Li B, Wang S, Zhang W. Start-up of single-stage partial nitrification-anammox process treating low-strength swage and its restoration from nitrate accumulation. *Bioresour Technol* 2016;218:771–779.

Miao Y, Peng Y, Zhang L, Li B, Li X, Wu L, Wang S. Partial nitrification-anammox (PNA) treating sewage with intermittent aeration mode: Effect of influent C/N ratios. *Chem. Eng. J.* 2018;334:664–672.

Morales N, Val del Río Á, Vázquez-Padín JR, Méndez R, Mosquera-Corral A, Campos JL. Integration of the Anammox process to the rejection water and main stream lines of WWTPs. *Chemosphere* 2015;140:99–105.

Ni BJ, Rusalleda M, Pellicer-Nàcher C, Smets BF. Modeling nitrous oxide production during biological nitrogen removal via nitrification and denitrification: extensions to the general ASM models. *Environ Sci Technol* 2011;45:7768–7776.

Oshiki M, Shimokawa M, Fujii N, Satoh H, Okabe S. Physiological characteristics of the anaerobic ammonium-oxidizing bacterium "Candidatus Brocadia sinica." *Microbiology* 2011;157:1706–1713.

Persson F, Sultana R, Suarez M, Hermansson M, Plaza E, Wilen BM. Structure and composition of biofilm communities in a moving bed biofilm reactor for nitrification–anammox at low temperatures. *Bioresour Technol* 2014;154:267–273.

Puyol D, Carvajal-Arroyo JM, Sierra-Alvarez R, Field JA. Nitrite (not free nitrous acid) is the main inhibitor of the anammox process at common pH conditions. *Biotechnol Lett* 2014;36:547–551.

Rajagopal R, Massé DI, Singh G. A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia. *Bioresour Technol* 2013;143:632–641.

Regmi P, Miller MW, Holgate B, Bunce R, Park H, Chandran K, Wett B, Murthy S, Bott CB. Control of aeration, aerobic SRT and COD input for mainstream nitrification/denitrification. *Water Res* 2014;57:162–171.

Rosenwinkel K, Cornelius A, Thöle D. Full scale application of the deammonification process for the treatment of sludge water. IWA specialized conference: nutrient 2005.

Ruiz G, Jeison D, Chamy R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration, *Water Research* 2003;37:1371–1377.

Sobotka D, Czerwionka K, Mąkinia J. Influence of temperature on the activity of anammox granular biomass. *Water Sci Technol* 2016;73:2518–2525.

Spieck E, Keuter S, Wenzel T, Bock E, Ludwig W. Characterization of a new marine nitrite oxidizing bacterium, *Nitrospina watsonii* sp. nov., a member of the newly proposed phylum "Nitrospinae". *Syst Appl Microbiol* 2014;37:170–176.

Strous M, Heijnen JJ, Kuenen JG, Jetten MS. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. *Appl Microbiol Biotechnol* 1998;50:589–596.

Strous M, Kuenen JG, Jetten MS. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation. *Appl Environ Microbiol* 1999;65:3248–3250

Sun FQ, Sun B, Li Q, Deng XY, Hu J, Wu WX. Pilot-scale nitrogen removal from leachate by ex situ nitrification and in situ denitrification in a landfill bioreactor, *Chemosphere* 2014;101:77-85.

Sun H, Peng Y, Wang S, Ma J. Achieving nitrification at low temperatures using free ammonia inhibition on *Nitrobacter* and real-time control in an SBR treating landfill leachate. *J Environ Sci (China)* 2015;30:157–163.

Tomaszewski M, Cema G, Ziemińska-Buczyńska A. Significance of pH control in anammox process performance at low temperature, *Chemosphere* 2017;185:439-444.

Torà JA, Lafuente J, Baeza JA, Carrera J. Combined effect of inorganic carbon limitation and inhibition by free ammonia and free nitrous acid on ammonia oxidizing bacteria. *Bioresour Technol* 2010;101:6051–6058.

Van Der Star WRL, Miclea AI, Van Dongen UG, Muyzer G, Picioreanu C, van Loosdrecht MC. The membrane bioreactor: a novel tool to grow anammox bacteria as free cells. *Biotechnol Bioeng* 2008;101:286–294.

Van Hulle SW, Vandeweyer HJ, Meesschaert BD, Vanrolleghem PA, Dejans P, Dumoulin A. Engineering aspects and practical application of autotrophic nitrogen removal from nitrogen rich streams. *Chem Eng J* 2010;162:1–20.

Van Kessel MA, Speth DR, Albertsen M, Nielsen PH, Op den Camp HJ, Kartal B, Jetten MS, Lücker S. Complete nitrification by a single microorganism. *Nature* 2015;528(7583):555–559.

Vázquez-Padín JR, Pozo MJ, Jarpa M, Figueroa M, Franco A, Mosquera-Corral A, Campos JL, Méndez R. Treatment of anaerobic sludge digester effluents by the CANON process in an air pulsing SBR. *J Hazard Mater* 2009;166(1):336–341.

Veuillet F, Lacroix S, Bausseron A, Gonidec E, Ochoa J, Christensson M, Lemaire R. Integrated fixed-film activated sludge ANITA™ Mox process—a new perspective for advanced nitrogen removal. *Water Sci Technol* 2014;69(5):915–922

Wang LK, Zeng GM, Yang ZH, Luo LL, Xu HY, Huang J, Operation of partial nitrification to nitrite of landfill leachate and its performance with respect to different oxygen conditions. *Biochemical Engineering Journal* 2014;87:62–68.

Xu G, Zhou Y, Yang Q, Lee ZM, Gu J, Lay W, Cao Y, Liu Y. The challenges of mainstream deammonification process for municipal used water treatment. *Appl Microbiol Biotechnol* 2015;99:2485–2490.

Yang J, Trela J, Zubrowska-Sudol M, Plaza E. Intermittent aeration in one-stage partial nitritation/anammox process. *Ecol Eng* 2015;75:413–420.

Yin Z, dos Santos CE, dos Vilaplana JG, Sobotka D, Czerwionka K, Damianovic MH, Xie L, Morales FJ, Mąkinia J. Importance of the combined effects of dissolved oxygen and pH on optimization of nitrogen removal in anammox-enriched granular sludge. *Process Biochem*. 2016;51(9):1274–1282.

Zekker I, Rikmann E, Tenno T, Menert A, Lemmiksoo V, Saluste A, Tenno T, Tomingas M. Modification of nitrifying biofilm into nitritating one by combination of increased free ammonia concentrations, lowered HRT and dissolved oxygen concentration. *J Environ Sci* 2011;23:1113–1121.

Zhang C, Zhang S, Zhang L, Rong H, Zhang K. Effects of constant pH and unsteady pH at different free ammonia concentrations on shortcut nitrification for landfill leachate treatment. *Appl Microbiol Biotechnol* 2015a;99(8):3707–3713.

Zhang X, Li D, Liang Y, He Y, Zhang Y, Zhang J. Autotrophic nitrogen removal from domestic sewage in MBR-CANON system and the biodiversity of functional microbes. *Bioresour Technol* 2013;150:113–120.

Zhang X, Zhang H, Ye C, Wei M, Du J. Effect of COD/N ratio on nitrogen removal and microbial communities of CANON process in membrane bioreactors. *Bioresour. Technol.* 2015b;189:302–308.

Zhang ZZ, Zhang QQ, Xu JJ, Deng R, Ji ZQ, Wu YH, Jin RC. Evaluation of the inhibitory effects of heavy metals on anammox activity: a batch test study. *Bioresour Technol* 2016;200:208–216.

Zhang ZZ, Deng R, Cheng YF, Zhou YH, Buayi X, Zhang X, Wang HZ, Jin RC. Behavior and fate of copper ions in an anammox granular sludge reactor and strategies for remediation. *J Hazard Mater* 2015c;300:838–846.

Zheng M, Liu YC, Xu KN, Wang CW, He H, Zhu W, Dong Q. Use of low frequency and density ultrasound to stimulate partial nitrification and simultaneous nitrification and denitrification, *Bioresource Technology* 2013;146:537–542.

Zheng Z, Li J, Ma J, Du J, Bian W, Li Y, Zhang Y, Zhao B. Nitrogen removal via simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process under high DO condition. *Biodegradation* 2016;27:195–208.

Zhu G, Peng Y, Li B, Guo J, Yang Q, Wang S. Biological removal of nitrogen from wastewater. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 2008;192:159–195.

Żubrowska-Sudol M, Yang J, Trela J, Plaza E. Evaluation of deammonification process performance at different aeration strategies. *Water Sci Technol* 2011;63:1168–1176.

Oszacowanie ilości wód opadowych możliwych do wykorzystania na cele gospodarcze na przykładzie miasta o średniej wielkości w aspekcie zrównoważonego zagospodarowania wód opadowych

Aleksandra Pieniaszek, Ewa Wojciechowska

Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, Katedra Inżynierii Sanitarnej.

Abstrakt

Wody opadowe stanowią potencjalne źródło wody o obniżonej jakości, którą można wykorzystać do celów gospodarczych. Oszacowanie wielkości poboru wody wykorzystywanej do tych celów i wyznaczenie korelacji poboru wody ze wzrostem temperatury i niedosytem wilgotności, pozwoli na predykcję czasu i wielkości retencji zbiornikowej wód opadowych. Podczas występowania opadów atmosferycznych, do analizowanego systemu kanalizacyjnego, bezpowrotnie odprowadzana jest taka ilość wód opadowych, którą poprzez implementację rozwiązań zrównoważonego gospodarowania wodami opadowymi, można pokryć zapotrzebowanie wody na cele mycia placów i ulic, polewania zieleni miejskiej, podlewania ogrodów, czy nawadniania upraw.

Słowa kluczowe

alternatywne źródła wody, opad utracony, wody o obniżonej jakości, zrównoważone gospodarowanie wodami opadowymi

Wstęp

Jedynym odnawialnym źródłem wody słodkiej jest woda pochodząca z opadów atmosferycznych, zasilająca istniejące zasoby wód

podziemnych oraz powierzchniowych. Wskutek urbanizacji i szczelniania powierzchni biologicznie czynnych zakłóceniu uległy procesy infiltracji (przesuszenie gruntu) i parowania (powstawanie tzw. wysp ciepła), co przyczyniło się do powstania zmian w zlewniach hydrologicznych, a tym samym w obiegu hydrologicznym wody (Czetwertyński 1971). Zgodnie z literaturą (Wojciechowska 2015) Polska jest jednym z krajów o najuboższych zasobach wodnych w uropie, a coraz częściej występujące w naszej strefie klimatycznej ekstremalne zjawiska pogodowe w postaci długich okresów bezdeszczowych – suchych (zwłaszcza w okresie wegetacyjnym), prowadzą do niedoborów wody. Z tego powodu winniśmy racjonalnie gospodarować tym dobrem, w myśl idei Zrównoważonego Rozwoju, którą zawarto w pierwszym zdaniu opublikowanego w 1987 roku raportu WCED, mówiącym o takim rozwoju cywilizacyjnym, który zaspokoi potrzeby obecnego pokolenia, bez pozbawiania możliwości zaspokajania potrzeb przez przyszłe pokolenia.

Ujmowanie wód na potrzeby ludności zamieszkującej dany obszar uregulowane jest aktami prawnymi tj. ustawami, rozporządzeniami oraz wytycznymi i normami. Wielkość poboru wody uzależniona jest od rodzaju zapotrzebowania, które wyznacza się w bilansach wodno – ściekowych i nie we wszystkich przypadkach musi być pokrywane przez uzdatnioną wodę wodociągową o wysokich parametrach (przeznaczoną do spożycia przez ludzi). Wobec pogłębiającego się deficytu wody, należy zweryfikować wielkości pobieranej wody na cele gospodarcze (np. mycie placów i ulic, polewanie zieleni miejskiej, podlewanie ogrodów czy upraw). Należy znaleźć inne, alternatywne źródło wody mogące pokryć to zapotrzebowanie, choćby wodami o bniżonej jakości i oszacować możliwości jego zaspokojenia poprzez wdrożenie rozwiązań z zakresu zrównoważonego gospodarowania wodami opadowymi (Geiger i Dreiseitl 1999; Wojciechowska 2015;

Dziopak 2017). Pierwszym krokiem do realizacji tego celu powinno być przeanalizowanie pracy istniejących systemów wodociągowo – kanalizacyjnych i określenie ilości wody pobieranej na cele gospodarcze, ilości odprowadzanych ścieków oraz ilości wód opadowych, którą można zretencjonować do momentu wystąpienia zapotrzebowania.

W pracy postawiono następujące cele:

- analiza dopływów do systemu kanalizacyjnego i poboru wody wodociągowej do celów gospodarczych, w korelacji z nierównomiernością czasową występowania opadów atmosferycznych i innymi czynnikami klimatycznymi;
- oszacowanie wielkości dopływów wód opadowych i roztopowych do systemu kanalizacyjnego, które mogłoby stanowić alternatywne źródło dla pokrycia zapotrzebowania wody do celów gospodarczych wodami o obniżonej jakości w aspekcie implementacji rozwiązań zrównoważonego gospodarowania wodami opadowymi.

Metodyka

Analizy ilości poboru wody wodociągowej, ścieków odprowadzanych do oczyszczalni i ilości wód opadowych i roztopowych bezpowrotnie odprowadzanych do systemu kanalizacyjnego oraz korelacji tych wielkości z występowaniem opadów i innych czynników klimatycznych, wykonano dla miasta Świecie. Świecie leży w województwie kujawsko – pomorskim, liczba ludności wynosi około 30 tysięcy osób. Gospodarka wodno – ściekowa miasta i gminy Świecie bazuje na 6 głębinowych ujęciach wody, które pracują z łączną, średnią wydajnością 4715m³/d. Ścieki odprowadzane są tzw. systemem kanalizacji mieszanej do biologicznej oczyszczalni ścieków przy zakładzie „Mondi Świecie S.A.”. Układ kanalizacyjny Świecia to

w większości układ rozdzielczy, jednak część kanałów jest ogólnospławna, a część to tzw. kanały „mieszane” – odprowadzające ścieki sanitarne i wody deszczowe wskutek błędnych i nielegalnych podłączeń. W ramach pracy wykonano inwentaryzację istniejącego systemu kanalizacyjnego na cyfrowych mapach zasadniczych miasta Świecie i przyległego Przechowa, z wyznaczeniem zakresu i powierzchni poszczególnych zlewni kanalizacyjnych. Do analiz ilości pobranej wody wodociągowej i ilości ścieków odprowadzanych do OS przyjęto dane pomiarowe ZWiK w Świeciu Sp. z o.o.. Dane opadowe i klimatyczne dla trzech stacji opadowych i jednej klimatycznej udostępnił instytut IMGW. Dane pomiarowe obejmują okres od 25.06.2013 do 31.10.2018 roku.

Z uwagi na fakt, iż istniejący system kanalizacji deszczowej jest nieopomiarowany, wskutek czego niemożliwa jest weryfikacja faktycznych dopływów do systemu odwodnieniowego, analizy ograniczono do opomiarowanego układu odprowadzającego ścieki do OS, do którego dopływają wody opadowe z powierzchni około 30% całości odwadnianego terenu, tj. 194ha (całkowita powierzchnia odwadniana wynosi 624ha). Dla tego obszaru dokonano weryfikacji ilości wód opadowych i roztopowych bezpowrotnie odprowadzanych do kanalizacji, nazwaną opadem utraconym „lsw” (*lost storm water*). Na podstawie wyznaczonej wartości *lsw* możliwe będzie oszacowanie ilości wody opadowej, którą można zretencjonować i wykorzystać w chwili wystąpienia zapotrzebowania.

W celu oszacowania wielkości poboru wody na cele gospodarcze i wielkości opadu utraconego wykonano analizy korelacyjne oraz zbadano statystyki opisowe zmiennych:

- w – woda wodociągowa wtłoczona do sieci [m^3/d],
- s – ilość ścieków odprowadzanych do OS [m^3/d],
- T – średnia dobową temperatura powietrza [$^{\circ}\text{C}$],

- O – wysokość opadu atmosferycznego [mm/d],
- Δ_t – niedosyt wilgotności powietrza [hPa],
- sw – współczynnik stanowiący iloraz ilości odprowadzanych do OS ścieków i ilości wtłoczonej do sieci wodociągowej wody,
- wb – woda wodociągowa pobrana bezpowrotnie [m³/d],
- lsw – opad utracony [m³/d].

Ponadto przeanalizowano miesięczny rozkład poboru wody wodociągowej (w_o) zużywanej do podlewania ogrodów, na podstawie odczytów podliczników.

Przeanalizowano ciąg danych pomiarowych obejmujący 1955 przypadków, zestawionych w szeregi czasowe, w interwałach dobowych i miesięcznych. Pomiędzy zmiennymi endogenicznymi a predyktorami wyznaczono korelacje, w przedziale ufności $p < 0,500$. Analizy wykonane zostały w programie Statistica i w arkuszach kalkulacyjnych programu Microsoft Excel.

Zmienne zależne wyznaczano według wzorów:

- Δ_t – niedosyt wilgotności na podstawie (Kasperska-Wołowicz 2004):

$$\Delta_t = e_{st} - e \quad (1)$$

$$e_{st} = 6,11213 \cdot \exp\left(\frac{17,27 \cdot T}{237,3 + T}\right) \quad (2)$$

gdzie:

Δ_t – niedosyt wilgotności powietrza [hPa];

e_{st} – maksymalna prężność pary wodnej [hPa];

e – aktualna prężność pary wodnej (pomiar IMGW) [hPa];

T – temperatura powietrza (pomiar IMGW) [°C].

- sw – współczynnik:

$$sw = \frac{s}{w} \quad (3)$$

gdzie:

s - ilość ścieków odprowadzanych do OS (pomiar ZWiK) [m³/d];

w - ilość wody wtłoczonej do sieci (pomiar ZWiK) [m³/d].

Zgodnie z literaturą (Heidrich 2004) ilość ścieków dopływających do systemu kanalizacyjnego powinna stanowić 65÷85% ilości pobranej wody wodociągowej. Przyjęto, że współczynnik sw mieszczący się w tym zakresie wskazuje na prawidłową pracę systemu kanalizacyjnego. Odchylenia od tego przedziału (po uwzględnieniu wartości odchylenia standardowego), wyznaczają wielkości zmiennych wb (woda pobrana bezpowrotnie) i lsw (opad utracony). Opad utracony, to pojęcie wprowadzone w celu określenia ilości wody opadowej, którą można byłoby zatrzymać na terenie zlewni, a następnie wykorzystać do pokrycia zapotrzebowania na wodę do celów gospodarczych (wb), (lsw – lost storm water).

- wb – woda wodociągowa pobrana bezpowrotnie (na cele gospodarcze) [m^3/d]:

Przyjęto, że: $wb \rightarrow sw \leq 0,65$

$$wb = w - s \cdot \frac{1}{sw} \quad (4)$$

gdzie:

w - ilość wody wtłoczonej do sieci (pomiar ZWiK) [m^3/d];

s - ilość ścieków odprowadzanych do OS (pomiar ZWiK) [m^3/d];

sw – współczynnik określony wzorem (3).

- lsw – opad utracony [m^3/d]:

Przyjęto, że: $lsw \rightarrow sw \geq 1,03$

Granice przedziału lsw przyjęto dla wartości średniej arytmetycznej współczynnika sw i jego błędu standardowego tj. $M+\sigma$ ($0,88+0,15$).

$$lsw = s - 0,88 \cdot w \quad (5)$$

gdzie:

s - ilość ścieków odprowadzanych do OS (pomiar ZWiK) [m^3/d];

w - ilość wody wtłoczonej do sieci (pomiar ZWiK) [m^3/d].

Wyniki

Wszystkie analizowane zmienne (N=1955) charakteryzowały się rozkładami zbliżonymi do rozkładu normalnego, z wyraźną prawą skośnością (SKE), z wyjątkiem zmiennej T – lewo skośność. Wartości charakterystyczne rozkładów zestawiono w tabeli nr 1, wraz ze statystykami:

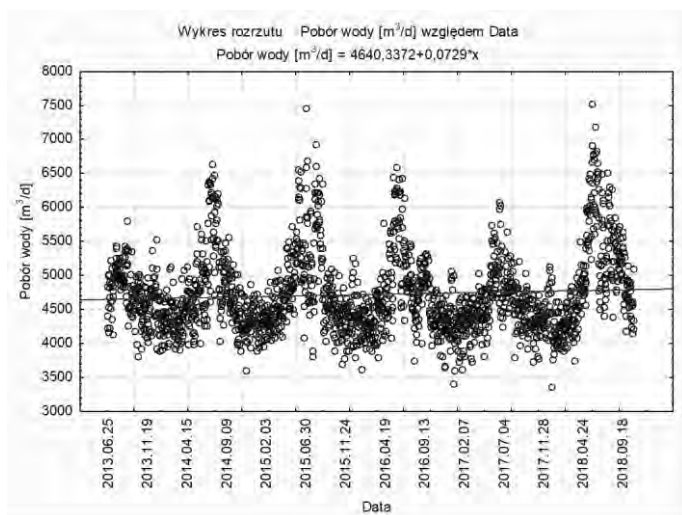
- miar tendencji centralnych – średnia arytmetyczna (M), mediana (Me), moda (Mo);
- miar rozproszenia – wariancja (σ^2), odchylenie standardowe (σ).

Tab. 6- Statystyki opisowe. Opracowanie własne.

Zmienne / Statystyki	M - średnia arytmetyczna	Me - mediana	Mo - moda	Min	Max	σ^2 - wariancja	σ - odchylenie standardowe	SKE - skośność	K - kurtoza
Pobór wody wodociągowej /w/	4719	4590	4259	3347	7520	339447	583	1,209	1,735
Dopływ ścieków do OS /s/	4097	4023	3995	1846	7397	257438	507	1,216	5,755
Opad atmosferyczny /O/	1,507	0,100	0,000	0,000	48,900	11,600	3,402	4,941	38,075
Temperatura powietrza /T/	10,094	10,000	3,900	-15,500	28,900	65,000	8,065	-0,173	-0,580
Niedosyt wilgotności / Δ_t /	4,064	2,748	1,013	-0,070	23,124	15,000	3,878	1,359	1,686

Zmienne / Statystyki	M - średnia arytmetyczna	Me - mediana	Mo - moda	Min	Max	σ^2 - wariancja	σ - odchylenie standardowe	SKE - skośność	K - kurtოza
sw	0,881	0,874	0,912	0,327	1,828	0,000	0,154	0,751	2,874
Woda pobrana bezpowrotnie /wb/	112	0,000	0,000	0,000	3622	211355	460	4,130	16,646
Opad utracony /lsw/	145	0,000	0,000	0,000	3499	182210	427	3,557	14,839

Pobór wody wodociągowej charakteryzował się dużą sezonowością (Rys. 1), uzależnioną od czynników klimatycznych tj. temperatury powietrza i niedosytu wilgotności (suchości powietrza),



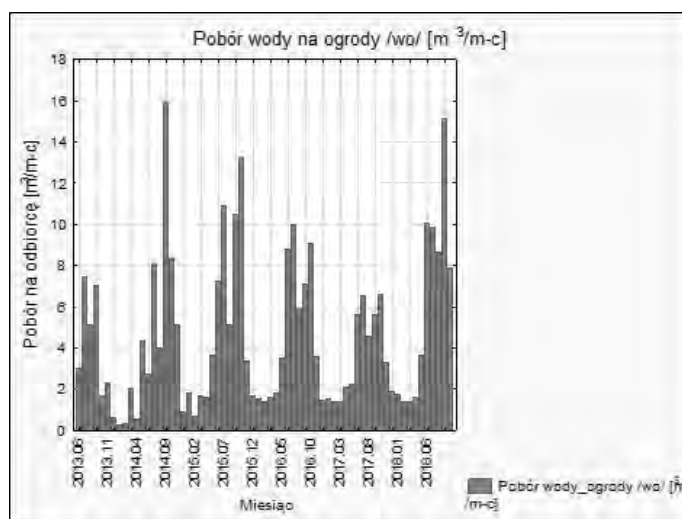
Rys. 1 – Wykres rozrzutu zmiennej pobór wody wodociągowej. Opracowanie własne.

na co wskazują wysokie wartości współczynników korelacji (Tab. 2). Wykazano, że wielkość poboru wody wodociągowej, nie była uzależniona od wysokości opadów atmosferycznych. Podobne

zależności występowały w przypadku zmiennej /wb/ – wody pobranej bezpowrotnie, a także dla ciągów miesięcznych zmiennej /wo/- wody do podlewania ogrodów (Rys. 2).

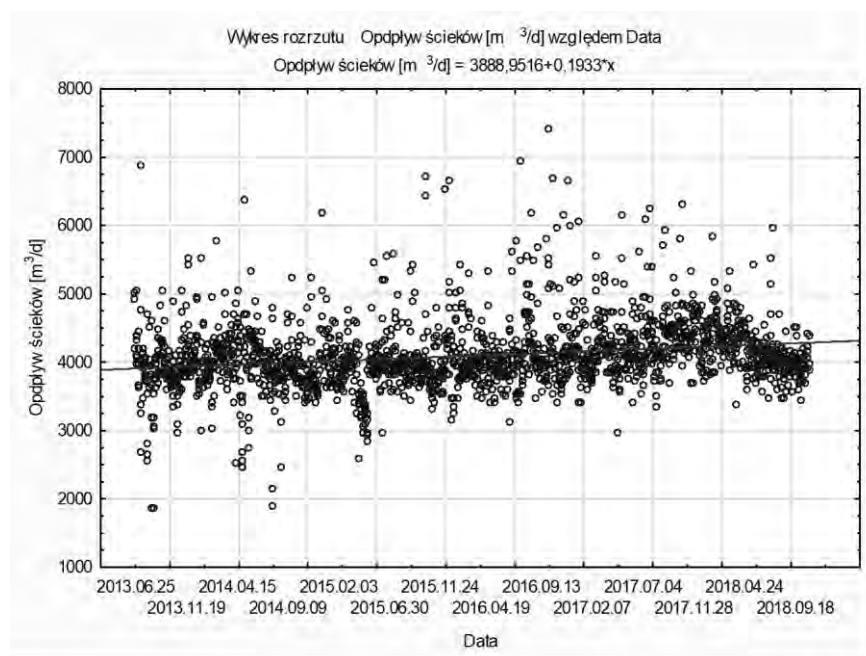
Tab. 7- Tabela korelacyjna zmiennych. Opracowanie własne.

Zmienne		Opad atmosferyczny /O/	Temperatura powietrza /T/	Niedosyt wilgotności / Δ_t /
		(mm)	(°C)	(hPa)
Pobór wody wodociągowej /w/	(m ³ /d)	-0,019	0,665	0,786
Odływ ścieków do OS /s/		0,457	-0,027	-0,150
sw		0,330	-0,441	-0,585
Woda pobrana bezpowrotnie /wb/		-0,071	0,304	0,467
Opad utracony /lsw/		0,367	-0,126	-0,214
Wody na podlewanie ogrodów /wo/	(m ³ /m-c)	0,276	0,615	0,486

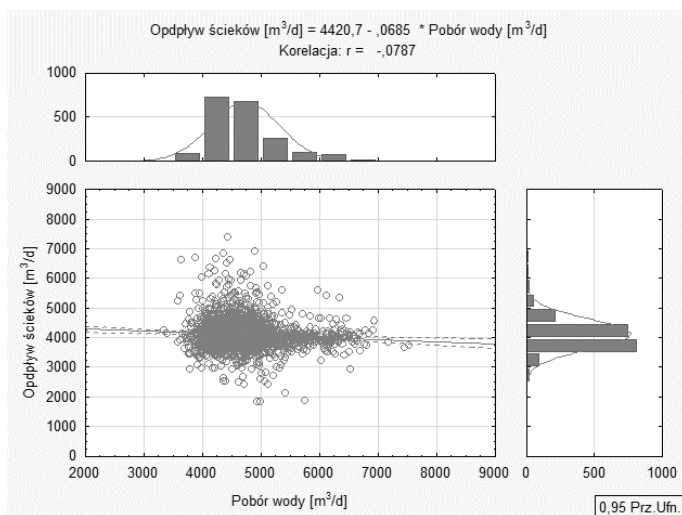


Rys. 2 – Wykres sezonowości poboru wody wodociągowej do podlewania ogrodów. Opracowanie własne.

Wyniki analiz zmiennej odpływu ścieków /s/ nie wykazywały wyraźnego rozkładu sezonowego (Rys. 3), a odpływ ścieków nie był skorelowany z ilością pobieranej wody wodociągowej (Rys. 4).



Rys. 3 – Wykres rozrzutu zmiennej /s/ odpływ ścieków. Opracowanie własne.



Rys. 4 – Wykres korelacji zmiennych /s/ i /w/. Opracowanie własne.

Niski współczynnik korelacji ($r=-0,079$) pomiędzy zmiennymi /w/ oraz /s/, widoczny na rysunku nr 4, świadczy o występowaniu innych dopływów do systemu kanalizacyjnego, oprócz ścieków bytowo – gospodarczych. Z przeprowadzonych analiz wynika, iż relatywnie wysoka korelacja (Tab. 2) dopływu ścieków /s/ z wysokością opadów atmosferycznych, może być wynikiem dopływu wód opadowych i roztopowych do systemu kanalizacji mieszanej i do OS. W celu oszacowania wartości tych dopływów do układu kanalizacyjnego oraz zweryfikowania ilości wody wodociągowej pobranej bezpowrotnie, wyznaczono i przeanalizowano wartości opadu utraconego /lsw/według formuły (5) i wody pobranej na cele gospodarcze /wb/ według formuły (4). Dla zdarzeń opisanych zależnościami:

$$wb \rightarrow sw \leq 0,65$$

$$lsw \rightarrow sw \geq 1,03$$

wykonano odrębne analizy statystyczne, przedstawione w tabeli nr 3.

Tab. 3 - Statystyki opisowe zmiennych opad utracony /lsw/ i pobór wody bezpowrotny /wb/. Opracowanie własne.

Zmienne / Statystyki	N - liczność próby	M - średnia arytmetyczna	Me - mediana	Mo - moda	Min	Max	σ^2 - wariancja	σ - odchylenie standardowe	SKE - skośność	K - kurtოza
Woda pobrana bezpowrotnie /wb/	116	1894	1821	Wielokrotność	1179	3622	186058	431	1,672	3,320
Opad utracony /lsw/	249	1139	938		596	3499	299729	548	1,968	4,067
Wody na podlewanie ogrodów /wo/	65	4,63	3,53		0,30	15,88	14,11	3,76	1,08	0,64

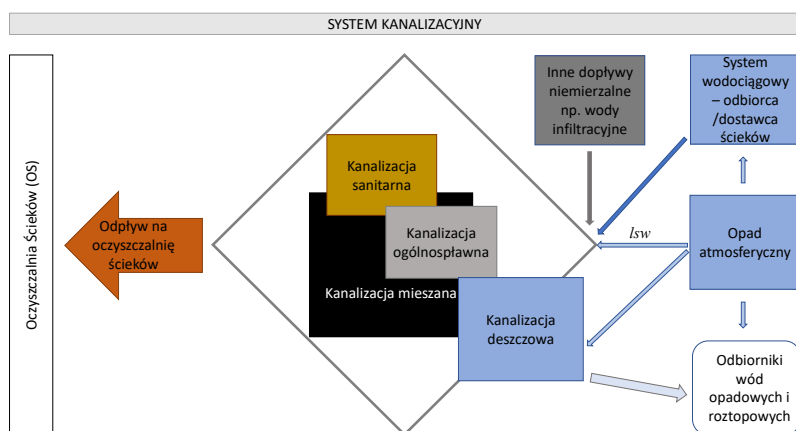
W ciągu całego okresu badawczego wyznaczono 116 zdarzeń zwiększonego poboru wody wodociągowej (ponad wartość oczekiwaną dla danego okresu), które występowały tylko w okresie wegetacyjnym (półrocze ciepłe). Na tej podstawie wyznaczono wielkość poboru wody zużywanej bezpowrotnie na cele gospodarcze (prawdopodobnie jest to woda zużywana do podlewania ogrodów i upraw). Wyznaczona wartość to 1894m³/d.

Dla opadu utraconego, w ciągu okresu badawczego, wyznaczono 249 zdarzeń, występujących na przestrzeni całego roku tj. w półroczu ciepłym oraz zimnym. Były to zdarzenia odnotowane w dniach wystąpienia opadu, bądź zwiększenia dopływów wskutek odwilży (wody roztopowe). Wyznaczenie średniej arytmetycznej (zdarzenia dla których spełniony został warunek $l_{sw \rightarrow sw} \geq 1,03$), wynoszącej 1139m³/d, pozwoliło na oszacowanie średniej ilości wód opadowych i roztopowych bezpowrotnie odprowadzanych do systemu kanalizacji mieszanej miasta Świecie, która mogłaby być wykorzystana do celów gospodarczych. Szacuje się, że średniorocznie wartość opadu utraconego dla analizowanego układu, może wynosić nawet 44,5 tys. m³/rok, przy poborze wody wodociągowej na cele gospodarcze wynoszącym szacunkowo 53tys. m³/rok.

Dyskusja

Pobór wody wodociągowej charakteryzuje się dużą sezonowością, związaną z okresem wegetacyjnym, kiedy obserwuje się wzrost poboru wody również do podlewania ogrodów, mycia placów i ulic, polewania zieleni miejskiej. Na podstawie przeprowadzonych analiz wyznaczono zmienną /wb/ opisującą pobór wody wodociągowej na cele gospodarcze i oszacowano wielkość zapotrzebowania wody na te cele. Jednocześnie przeanalizowane zostało zużycie wody

wodociągowej przez odbiorów na podlewanie ogrodów. Wyznaczono średnią wielkość zużycia, która wynosi $4,63\text{m}^3/\text{m-c}/\text{odbiorcę}$ (Tab. 3). W celu zaspokojenia zapotrzebowania na wodę do celów gospodarczych przez wody o obniżonej jakości, np. wody opadowe, należy je w odpowiednim miejscu i czasie zebrać i zgromadzić, w ilości przynajmniej równej wartości zapotrzebowania. Aby móc udzielić odpowiedzi na pytanie, czy istnieje możliwość zretencjonowania wód opadowych w ilości wystarczającej do pokrycia zapotrzebowania wody o obniżonej jakości, przeanalizowano dopływy do istniejącego systemu kanalizacyjnego (Rys. 5).

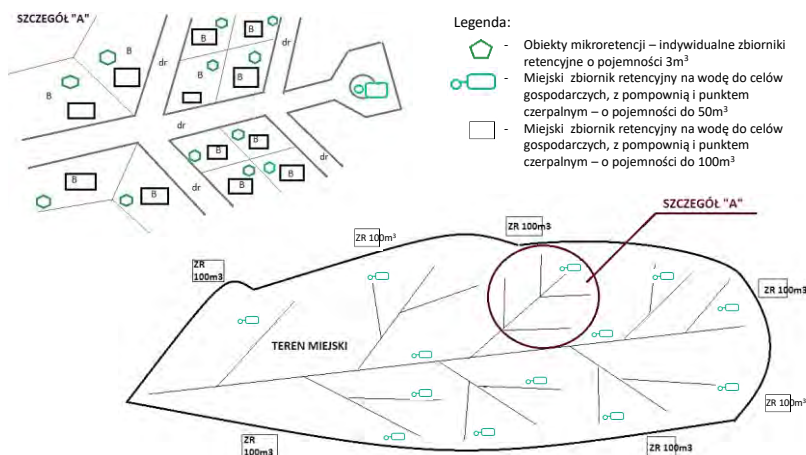


Rys. 5 – Schemat systemu kanalizacyjnego. Opracowanie własne.

Przeprowadzone analizy wykazały, że w Świeciu dopływy do układu odprowadzającego ścieki do OS charakteryzowały się dużą zmiennością czasową i ilościową, niezależną od ilości pobranej wody wodociągowej, a uzależnioną od wysokości opadów atmosferycznych. Dokładne oszacowanie wielkości dopływów do systemu kanalizacyjnego jest utrudnione ze względu na występowanie innych, niemierzalnych dopływów, np. wody infiltracyjne (zły stan techniczny, zwłaszcza starych, kanałów i studni kanalizacyjnych). Pomimo to, można było w sposób przybliżony oszacować wielkość dopływów do

systemu, poprzez wyznaczenie wartości opadu utraconego. Dla analizowanej i opomiarowanej (dopływ z około 30% odwadnianej powierzchni) części układu kanalizacyjnego miasta Świecie wartość średnia lsw wyniosła 1139m³/d (dla okresu badawczego). Można przypuszczać, że w całym mieście istnieje możliwość przejęcia, zretencjonowania i gospodarczego wykorzystania około 3800m³/d (co daje średniorocznie 148.tys. m³/rok) wód opadowych, które w chwili obecnej są bezpowrotnie odprowadzane do systemów kanalizacyjnych.

Dla zobrazowania uzyskanych wyników analiz opracowano koncepcję lsw (Rys. 6), możliwą do wykorzystania w celu implementacji rozwiązań z zakresu zrównoważonego gospodarowania wodami opadowymi, dla gospodarczych zastosowań wód o obniżonej jakości, oraz ochrony zasobów dyspozycyjnych ujęć wody pitnej



Rys. 6 – Schemat koncepcji lsw. Opracowanie własne.

Podstawowymi założeniami koncepcji jest zlokalizowanie w miejskich terenach ogólnodostępnych zbiorników retencyjnych o pojemnościach 50m³ i 100m³ stanowiących rezerwuar wody o obniżonej jakości dla celów komunalnych oraz podlewania pobliskich pól i upraw. Dopływy do ZR, powinny być pozbawione zanieczyszczeń tzw. pierwszej fali

spływu – zgodnie z (Rozporządzeniem 2014). Szacuje się, że miejskie zbiorniki pokryją 75% całkowitego zapotrzebowania. Pozostała część (25%) winna być pokryta przez indywidualną mikroretencję o pojemności około $3,0 \div 5,0\text{m}^3$. Zgodnie z literaturą (Słyś 2013) wielkość ta może zaspokoić potrzeby podlewania ogrodów indywidualnego odbiorcy.

Na podstawie przeprowadzonych analiz, można stwierdzić, że zretencjonowany opad utracony mógłby stanowić alternatywne źródło wody na potrzeby gospodarcze.

Podsumowanie i wnioski

W pracy wykonano analizy ilościowe wody wodociągowej wtłoczonej do sieci i ścieków odprowadzanych systemem kanalizacji mieszanej do oczyszczalni ścieków. Wyznaczone zostały korelacje badanych zmiennych z wysokością opadów atmosferycznych i czynnikami klimatycznymi tj. temperaturą powietrza i niedosytem wilgotności. Analizy wykonano na istniejącym układzie wodociągowo – kanalizacyjnym miasta Świecie, dla danych pomiarowych udostępnionych przez ZWiK Sp. z o.o. w Świeciu oraz IMGW, w okresie od 25.06.2013 ÷ 31.10.2018 roku.

Dla analizowanego obszaru pobór wody wodociągowej był skorelowany ze wzrostem temperatury niedosytem wilgotności powietrza, natomiast nie był skorelowany z wysokością opadów atmosferycznych. Odpływ ścieków do oczyszczalni skorelowany był tylko z wysokością opadów atmosferycznych, a nie zależał od temperatury i niedosytu wilgotności powietrza, a także od ilości pobranej wody wodociągowej.

Na podstawie danych dotyczących poboru wody wodociągowej oraz odpływu ścieków wyznaczono dla analizowanego obszaru wielkość

opadu utraconego, wynoszącą 1139m³/d (łącznie dla obszaru całego miasta szacuje się 3800m³/d). Jest to wielkość, która powinna zostać zretencjonowana na terenie miasta poprzez wprowadzenie retencji zbiornikowej, a następnie wykorzystana w okresach suchych do podlewania i mycia placów i ulic.

Literatura

Czterwertyński E., Szuster A.: Hydrologia i Hydraulika. Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne Warszawa 1971.

Wojciechowska E. Gajewska M., Żurkowska N., Surówka M., Obarska – Pępowiak H. Zrównoważone systemy gospodarowania wodą deszczową. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej. Gdańsk 2015r.

Geiger W., Dreiseitl H.: Nowe sposoby odprowadzania wód deszczowych. Poradnik. Oficyna wydawnicza Projprzem – EKO Bydgoszcz 1999.

Infrastruktura Miast. Monografia pod red. J. Dziopaka, D. Słysia, A. Stec. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej. Rzeszów 2017.

Kasperska – Wołowicz, W. Łabędzki L. Porównanie ewapotranspiracji wskaźnikowej według Penmana - Monteitha w różnych regionach Polski. Woda – Środowisko – Obszary Wiejskie 2004:t4 z. 2a (11) s. 123-136.

Heidrich Z. Wodociągi i kanalizacja. Część 2. Kanalizacja Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne. Warszawa 2004.

Rozporządzenie Ministra Środowiska ws. warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego z dnia 16.12.2014r.

Słyś D. Zrównoważone systemy odwodnienia miast. Dolnośląskie Wydawnictwa Edukacyjne. Wrocław 2013.

Analiza wpływu pyłu zawieszonego PM10, ditlenku siarki oraz ditlenku azotu na układ oddechowy człowieka, studium przypadku dla Cieszyna

Paweł Jakubowicz, Magdalena Gajewska

Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska

Streszczenie

Przeprowadzono analizy statystyczne zależności pomiędzy dzienną liczbą interwencji medycznych związanych z dolegliwościami układu oddechowego a dobowymi stężeniami podstawowych zanieczyszczeń powietrza. Analizy wpływu pyłu zawieszonego PM10, ditlenku siarki oraz ditlenku azotu na układ oddechowy człowieka przeprowadzono dla Cieszyna w ramach studium przypadku. Zaobserwowano słabe korelacje pomiędzy stężeniami dobowymi PM10 i SO₂ a dzienną liczbą schorzeń z grupy J00-J06 oraz J20-J22, umiarkowaną korelację pomiędzy stężeniami dobowymi NO₂ a dzienną liczbą schorzeń z grupy J00-J06 oraz słabą korelację dla schorzeń z grupy J20-J22 oraz korelację ($r=409$) pomiędzy stężeniami NO₂ a schorzeniami z grupy J00-J06 (ostre zakażenie górnych dróg oddechowych).

Wprowadzenie

Doniesienia naukowe wykazują, że zanieczyszczone powietrze atmosferyczne negatywnie wpływa na stan zdrowia człowieka [1-6]. Dokładne oszacowanie skutków zdrowotnych wywołanych narażeniem populacji na substancje szkodliwe występujące w powietrzu jest jednak bardzo trudne, i wynika między innymi z liczebności populacji, rozwoju gospodarczego, przemysłowego, stylu życia, położenia geograficznego, a także rodzaju i wielkości emisji

zanieczyszczeń [7]. Istotne znaczenie ma również stężenie zanieczyszczenia w powietrzu oraz czas trwania narażenia [8]. Człowiek narażony na substancje toksyczne znajdujące się w powietrzu atmosferycznym, w ujęciu toksykologii środowiska, pełni rolę osobnika poddanego ekspozycji. Głównymi drogami ekspozycji człowieka na substancje toksyczne są skóra (droga przezskórna), płuca (wdychanie, oddychanie, droga płucna) i usta. Układ oddechowy jest najbardziej prawdopodobną drogą wprowadzania toksycznych gazów lub bardzo drobnych, dających się wdychać cząstek stałych lub cząstek cieczy [9]. Wymiana gazowa między powietrzem atmosferycznym a pęcherzykami płucnymi oraz transport gazów, określane jako oddychanie zewnętrzne (płucne), są niezbędne do podtrzymania funkcji życiowych człowieka. Dorosły człowiek wdycha codziennie około 13 m³ powietrza, będącego mieszaniną gazów, drobin cieczy i ciał stałych [10]. Wraz ze wzrostem zapylenia wzrasta liczba drobnoustrojów, które mogą adsorbować się na powierzchni pyłu zawieszonego, zawleczone do powietrza atmosferycznego z innych środowisk, co może zwiększać podatność populacji na infekcje układu oddechowego [10, 11]. Ustalenie związku przyczynowo-skutkowego pomiędzy dzienną liczbą hospitalizacji z powodu chorób układu oddechowego, a średniodobowymi stężeniami podstawowych zanieczyszczeń powietrza, jakimi są pył zawieszony o średnicy aerodynamicznej nie większej niż 10 µm (PM₁₀), ditlenek siarki (SO₂) oraz ditlenek azotu (NO₂), które można sklasyfikować jako substancje toksyczne, jest utrudnione ze względu na ograniczony dostęp do danych, zwłaszcza medycznych. W wielu opracowaniach naukowych wykazano, że istnieje zależność pomiędzy średniodobowym wzrostem stężenia w powietrzu atmosferycznym podstawowych zanieczyszczeń a wzrostem dziennej liczby hospitalizacji z powodu chorób układu oddechowego. Analiza literatury wykazuje jednak, że do tej pory

skupiano się wyłącznie na dobowej liczbie hospitalizacji z powodu chorób układu oddechowego, a pomijano leczenie w ramach podstawowej opieki zdrowotnej [12-15].

Celem badań była ocena zależności pomiędzy dzienną liczbą interwencji medycznych związanych z dolegliwościami układu oddechowego w ramach podstawowej opieki zdrowotnej a dobowymi stężeniami podstawowych zanieczyszczeń powietrza oraz wykazanie, że w ocenie wpływu zanieczyszczeń powietrza na zdrowie człowieka istotne znaczenie mają dane medyczne dotyczące leczenia w ramach podstawowej opieki zdrowotnej.

Materiał i metody

W badaniu wykorzystano dane medyczne uzyskane z niepublicznych zakładów opieki zdrowotnej, świadczących usługi na terenie miasta Cieszyna (województwo śląskie) oraz dane medyczne pochodzące z rejestru Nocnej i Świątecznej Opieki Medycznej, która funkcjonuje przy Cieszyńskim Pogotowiu Ratunkowym. W niniejszym opracowaniu wykorzystano oraz przeanalizowano dane medyczne obejmujące rok 2014. W analizie uwzględniono jedynie mieszkańców miasta Cieszyna.

Informacje o zanieczyszczeniu powietrza pochodziły ze śląskiego systemu monitoringu jakości powietrza, prowadzonego przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Katowicach i obejmowały średniodobowe wartości stężeń PM_{10} , SO_2 i NO_2 , pochodzące z automatycznej stacji pomiarowej w Cieszynie przy ulicy Mickiewicza 13.

Uzyskano informację o 20426 przypadkach zarejestrowanych w 2014 roku, związanych ze schorzeniami układu oddechowego.

W pierwszej kolejności pogrupowano schorzenia według Międzynarodowej Statystycznej Klasyfikacji Chorób i Problemów Zdrowotnych, w której choroby układu oddechowego sklasyfikowano (według Rewizji Dziesiątej Klasyfikacji) w przedziale J00-J99, w następujący sposób [16]:

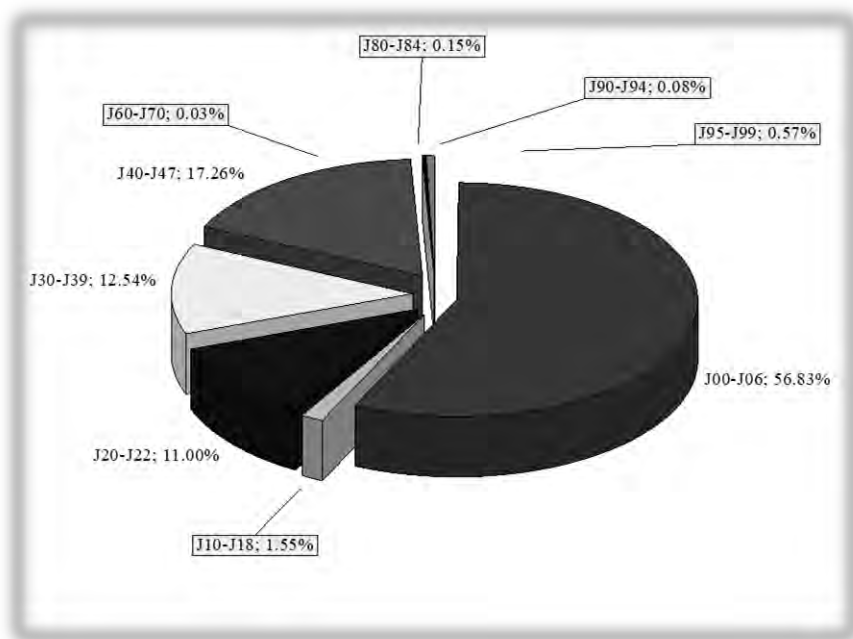
1. Ostre zakażenie górnych dróg oddechowych (J00-J06).
2. Zapalenie płuc i grypa (J10-J18).
3. Inne ostre zakażenie dolnych dróg oddechowych (J20-J22).
4. Inne choroby górnych dróg oddechowych (J30-J39).
5. Przewlekłe choroby dolnych dróg oddechowych (J40-J47).
6. Choroby płuc wywołane czynnikami zewnętrznymi (J60-J70).
7. Inne choroby układu oddechowego dotyczące przede wszystkim tkanki śródmiąższowej płuc (J80-J84).
8. Stany ropne i martwicze dolnych dróg oddechowych (J85-J86).
9. Inne choroby opłucnej (J90-J94).
10. Inne choroby układu oddechowego (J95-J99).

Analizę statystyczną zebranego materiału prowadzono w oparciu o miary powiązania pomiędzy dwoma zmiennymi, z zastosowaniem metody korelacji liniowej prostej (r Pearsona), w której zmienną zależną była dzienna liczba interwencji medycznych, natomiast zmiennymi niezależnymi były poziomy zanieczyszczeń. Analizę statystyczną przeprowadzono w programie Statistica 12.5. We wszystkich analizach przyjęto poziom istotności 0,05.

Wyniki badań

Na Rys. 1 pokazano procentowy udział poszczególnych schorzeń układu oddechowego według kodu rozpoznania. Ostre zakażenie górnych dróg oddechowych (J00-J06) stanowiło ponad 56% wszystkich, zarejestrowanych w 2014 roku w ramach podstawowej

opieki zdrowotnej, schorzeń układu oddechowego. Następnie przewlekłe choroby dolnych dróg oddechowych (J40-J47, ponad 17%), inne choroby górnych dróg oddechowych (J30-J39, ponad 12%) oraz inne ostre zakażenie dolnych dróg oddechowych (J20-J22, 11%). Pozostałe schorzenia stanowią łącznie jedynie 2,35%, i w dalszej analizie nie będą brane pod uwagę. Należy zauważyć, że spośród schorzeń układu oddechowego, zarejestrowanych w 2014 roku w ramach podstawowej opieki zdrowotnej, przeważającą część stanowią górne (ponad 68%) i dolne (ponad 28%) drogi oddechowe.



Rys 1. Procentowy udział schorzeń układu oddechowego, zarejestrowanych w 2014 roku, według kodu rozpoznania J00-J99.

Tab. 1. Wartości stężeń podstawowych zanieczyszczeń powietrza (PM10, SO2, NO2), jakie wystąpiły w 2014 roku na terenie miasta Cieszyna i porównanie z wartościami dopuszczalnymi, określonymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu.

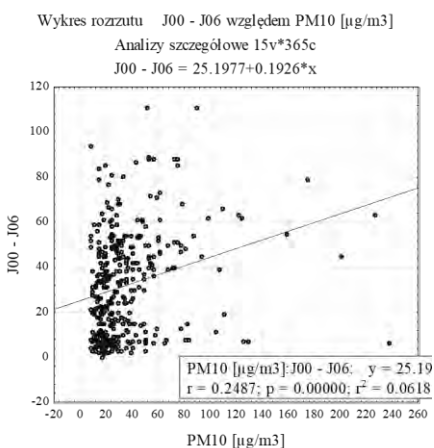
Nazwa substancji	Stężenie średnioroczne [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Dopuszczalne stężenie średnioroczne [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Stężenie 24-godzinne [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]				
			Wartości minimalne	Wartości maksymalne	Poziom dopuszczalny	Częstość przekroczeń	Dopuszczalna częstość przekroczeń poziomu dopuszczalnego
Pył zawieszony PM ₁₀	35	40	9	238	50	64	35
Dwutlenek siarki SO ₂	9,4	20	1,5	73	125	0	3
Dwutlenek azotu NO ₂	14,8	40	3	43	- (*)	-	-

* Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu nie określa wartości dopuszczalnych stężenia 24-godzinnego dwutlenku azotu NO₂.

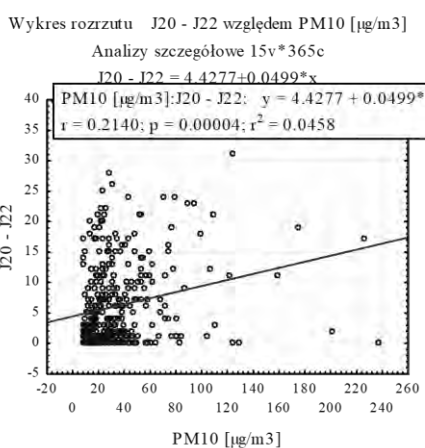
Pyły zawieszane

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu stężenie 24-godzinne pyłu o średnicy aerodynamicznej ziaren do 10 μm (PM₁₀) nie powinno przekraczać, ze względu na ochronę zdrowia ludzi, 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Dopuszczalna częstość przekraczania tego poziomu w roku kalendarzowym, zgodnie z przywołanym wyżej Rozporządzeniem, wynosi 35 razy [17]. W 2014 roku na terenie miasta Cieszyna odnotowano 64 przypadki przekroczenia dopuszczalnego poziomu stężenia 24-godzinne pyłu PM₁₀ w powietrzu atmosferycznym.

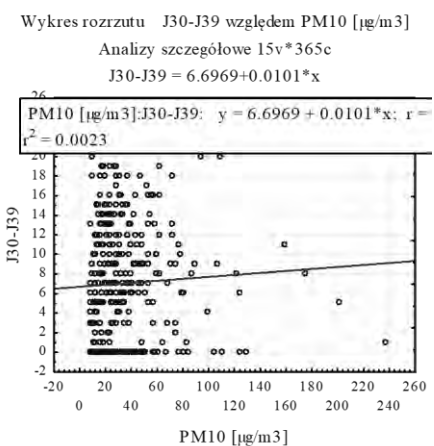
Stężenie pyłu zawieszonego zmieniało się od 9 do 238 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, zaś średnioroczne stężenie PM_{10} wyniosło 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, i nie przekroczyło poziomu dopuszczalnego, wynoszącego 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ w danym roku kalendarzowym. Na podstawie częstości przekroczeń stężenia średniodobowego oraz stężenia średniorocznego, które wyniosło w 2014 roku 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ stwierdzić należy, że miało to istotny wpływ na zdrowie populacji. Współczynnik korelacji liniowej Pearsona dla analizowanych danych, określającej współzależność pomiędzy wszystkimi zarejestrowanymi schorzeniami układu oddechowego a średniodobowymi stężeniami pyłu zawieszonego PM_{10} w 2014 roku wynosi $r = 0,2014$, a poziom istotności $p = 0,0001$ (co świadczy o wysokim stopniu wiarygodności korelacji), i przyjąć należy, że korelacja ta jest niska, ale zależność wyraźna. Na rysunkach 2-5 pokazano zależności liniowe pomiędzy średniodobowymi stężeniami pyłu zawieszonego PM_{10} w 2014 roku a liczbą zarejestrowanych przypadków schorzeń układu oddechowego z podziałem na klasyfikacje tych schorzeń (J00-J06, J20-J22, J30-J39, J40-J47). Z analizy wynika, że istnieje wyraźna zależność pomiędzy średniodobowymi stężeniami pyłu zawieszonego PM_{10} a ostrym zakażeniem górnych dróg oddechowych (J00-J06), gdzie korelacja liniowa wynosi $r = 0,249$, oraz innym ostrym zakażeniem dolnych dróg oddechowych (J20-J22), gdzie korelacja $r = 0,214$. Nie zaobserwowano natomiast zależności pomiędzy średniodobowymi stężeniami pyłu zawieszonego PM_{10} w 2014 roku a innymi chorobami górnych dróg oddechowych (J30-J39) oraz przewlekłymi chorobami dolnych dróg oddechowych (J40-J47).



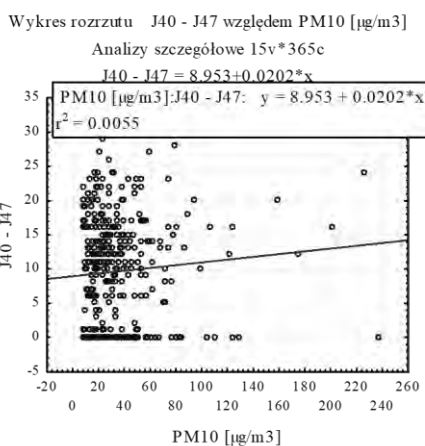
Rys 2. Wykres rozrzutu schorzeń z grupy J00-J06 względem pyłu zawieszonego PM10.



Rys 3. Wykres rozrzutu schorzeń z grupy J20-J22 względem pyłu zawieszonego PM10



Rys 4. Wykres rozrzutu schorzeń z grupy J30-J39 względem pyłu zawieszonego PM10

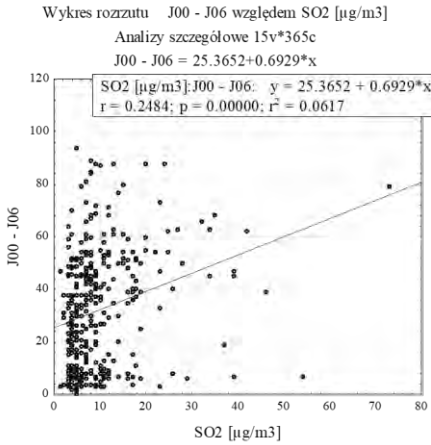


Rys 5. Wykres rozrzutu schorzeń z grupy J40-J47 względem pyłu zawieszonego PM10

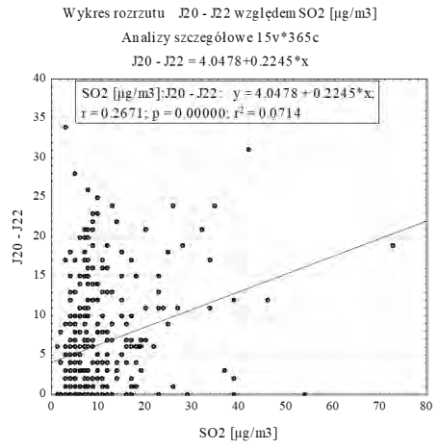
Ditlenek siarki

Analiza stężenia w powietrzu atmosferycznym ditlenku siarki (SO₂) wykazała, że w 2014 roku na terenie miasta Cieszyna nie odnotowano przekroczeń dopuszczalnego stężenia 24-godzinnego SO₂. Stężenie to zmieniało się w zakresie 1,5 - 73 µg/m³ (przy dopuszczalnym poziomie wynoszącym 125 µg/m³), zaś średnioroczne stężenie

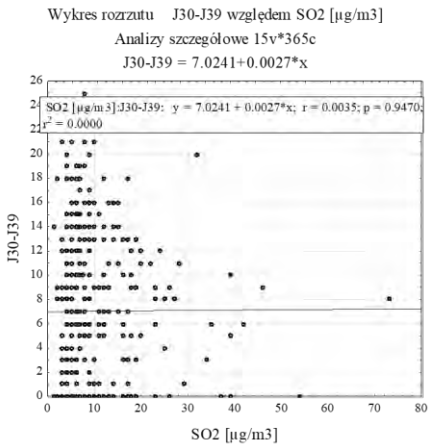
wyniosło $9,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, przy dopuszczalnym równym $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Pomimo zadowalających poziomów stężenia SO_2 w powietrzu atmosferycznym, zaobserwowano zależność pomiędzy stężeniami 24-godzinnymi a dobową liczbą zarejestrowanych przypadków schorzeń układu oddechowego. Korelacja liniowa $r = 0,2115$ wskazuje, że zależność ta jest wyraźna (korelacja niska), a zatem należy stwierdzić, że wartości dopuszczalne (graniczne) stężenia dwutlenku siarki określone w *Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu* są zbyt wysokie w stosunku do rzeczywistego ich oddziaływania na zdrowie ludzi ($125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ to poziom dopuszczalny ze względu na ochronę zdrowia ludzi). Na wykresach 6-9 pokazano zależności liniowe pomiędzy stężeniami 24-godzinnego SO_2 w 2014 roku a liczbą zarejestrowanych przypadków schorzeń układu oddechowego z podziałem na klasyfikacje tych schorzeń (J00-J06, J20-J22, J30-J39, J40-J47). Z analizy wynika, że podobnie jak w przypadku pyłu zawieszanego PM_{10} , istnieje wyraźna zależność pomiędzy średniodobowymi stężeniami 24-godzinnego SO_2 a ostrym zakażeniem górnych dróg oddechowych (J00-J06), gdzie korelacja liniowa wynosi $r = 0,248$, oraz innym ostrym zakażeniem dolnych dróg oddechowych (J20-J22), gdzie korelacja $r = 0,267$.



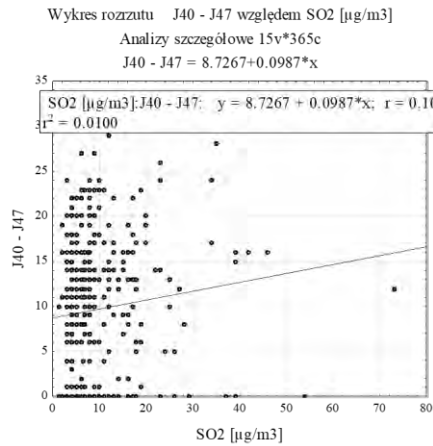
Rys 6. Wykres rozrzutu schorzeń z grupy J00-J06 względem SO2



Rys 7. Wykres rozrzutu schorzeń z grupy J20-J22 względem SO2



Rys 8. Wykres rozrzutu schorzeń z grupy J30-J39 względem SO2

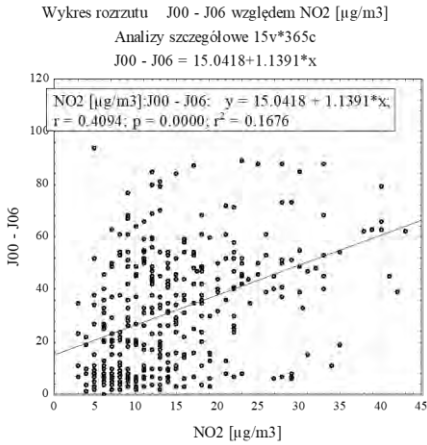


Rys 9. Wykres rozrzutu schorzeń z grupy J40-J47 względem SO2

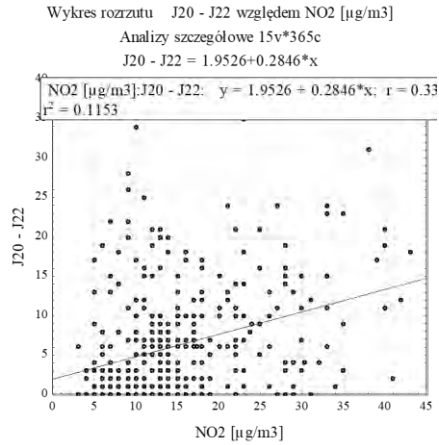
Ditlenek azotu

Analiza stężenia ditlenku azotu NO₂ wykazała, że w 2014 roku na terenie miasta Cieszyna nie występowały przekroczenia wartości dopuszczalnych. Średnioroczne stężenie NO₂ wynosiło 14,8 µg/m³ (przy dopuszczalnym wynoszącym 40 µg/m³). Stężenie to zmieniało się w zakresie od 3 do 43 µg/m³. Na uwagę zasługuje fakt, że zależność liniowa Pearsona pomiędzy stężeniami 24-godzinnymi NO₂ a dobową

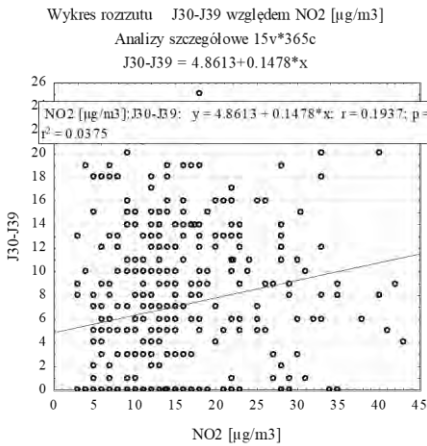
liczbą zarejestrowanych przypadków schorzeń układu oddechowego wynosi $r = 0,3906$ ($\sim 0,4$), a zatem korelacja ta jest umiarkowana, a zależność istotna. Jak pokazano w tabeli 3, spośród analizowanych zanieczyszczeń powietrza (PM_{10} , SO_2 i NO_2) i ich korelacji ze schorzeniami układu oddechowego, na szczególną uwagę zasługuje wpływ NO_2 na układ oddechowy człowieka. Na rysunkach 10-13 pokazano zależności liniowe pomiędzy stężeniami 24-godzinnego NO_2 w 2014 roku a liczbą zarejestrowanych przypadków schorzeń układu oddechowego z podziałem na kod rozpoznania (J00-J06, J20-J22, J30-J39, J40-J47). Z analizy wynika, że podobnie jak w przypadku pyłu zawieszanego PM_{10} oraz SO_2 , istnieje wyraźna zależność pomiędzy średniodobowymi stężeniami 24-godzinnego NO_2 a ostrym zakażeniem górnych dróg oddechowych (J00-J06), gdzie korelacja liniowa wynosi $r = 0,409$, oraz innym ostrym zakażeniem dolnych dróg oddechowych (J20-J22), dla których korelacja wynosi $r = 0,339$. Zaobserwowano również wyraźną korelację pomiędzy stężeniami 24-godzinnego NO_2 a innymi chorobami górnych dróg oddechowych (J30-J39), $r = 0,194$ oraz przewlekłymi chorobami dolnych dróg oddechowych (J40-J47), $r = 0,238$. Korelacji tych nie zaobserwowano w przypadku PM_{10} i SO_2 .



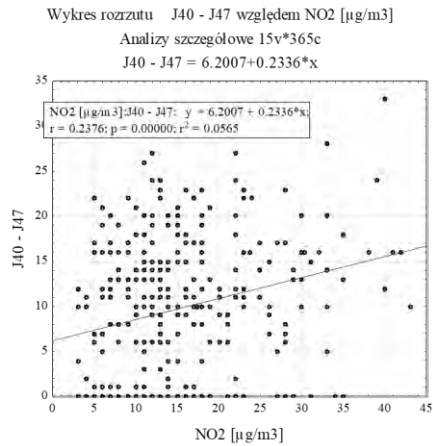
Rys 10. Wykres rozrzutu schorzeń z grupy J00-J06 względem NO₂



Rys 11. Wykres rozrzutu schorzeń z grupy J20-J22 względem NO₂



Rys 12. Wykres rozrzutu schorzeń z grupy J30-J39 względem NO₂



Rys 13. Wykres rozrzutu schorzeń z grupy J40-J47 względem NO₂

Omówienie wyników

Zarówno w przypadku PM₁₀, SO₂, jak i NO₂, zauważa się związek pomiędzy stężeniami tych zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym a schorzeniami układu oddechowego, zwłaszcza wpływ na stany ostre górnych i dolnych dróg oddechowych (J00-J06 oraz J20-J22). Najsilniejsze korelacje występują w przypadku ditlenku azotu (patrz Tabela 3), co zasługuje na prowadzenie dalszych

obserwacji wpływu NO₂ na układ oddechowy człowieka. Dytlenek azotu (NO₂) w wysokich stężeniach jest silnie toksycznym gazem o ostrym zapachu. Powoduje między innymi podrażnienie dróg oddechowych oraz większą podatność na infekcje układu oddechowego [19]. Powstaje poprzez utlenianie tlenku azotu NO, który uwalniany jest do atmosfery głównie z transportu drogowego (silniki diesla) i sektora energetycznego. Ekspozycja na tlenki azotu, w tym na ditlenek azotu, jest ekspozycją mieszaną ze względu na spontaniczną reakcję NO z tlenem powietrza i wytwarzanie NO₂ ($2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$) [20].

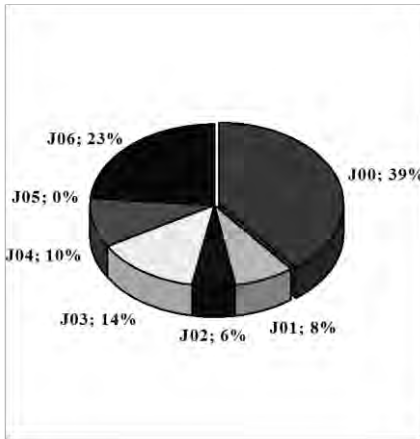
Tab. 3. Współczynniki korelacji liniowej Pearsona, określające zależność pomiędzy średniobowym (24-godzinnym) stężeniem poszczególnych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego w 2014 roku na terenie miasta Cieszyna a dzienną liczbą zarejestrowanych przypadków schorzeń układu oddechowego.

Nazwa substancji	Ostre zakażenie górnych dróg oddechowych J00-J06	Inne ostre zakażenie dolnych dróg oddechowych J20-J22	Inne choroby górnych dróg oddechowych J30-J39	Przewlekłe choroby dolnych dróg oddechowych J40-J47
Pył zawieszony PM ₁₀ [µg/m ³]	0,249	0,214	0,048	0,074
Dytlenek siarki SO ₂ [µg/m ³]	0,248	0,267	0,003	0,1
Dytlenek azotu NO ₂ [µg/m ³]	0,409	0,339	0,194	0,238

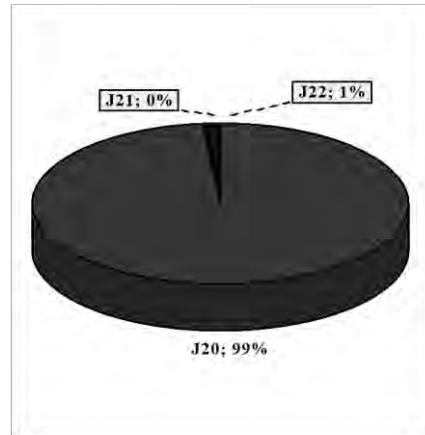
Z analizy danych medycznych, pochodzących z niepublicznych zakładów opieki zdrowotnej, świadczących usługi na terenie miasta Cieszyna (województwo śląskie), zwane POZ (POZ – Podstawowa Opieka Zdrowotna) pozyskano informacje o 20 426 przypadków schorzeń układu oddechowego (J00-J99), zarejestrowanych w 2014

roku. Przeważająca większość dotyczyła górnych dróg oddechowych (68%). Wśród nich dominowały: ostre zapalenie nosa i gardła (przeziębienie) oraz naczynioruchowe i uczuleniowe zapalenie (błony śluzowej) nosa, a w mniejszej ilości również ostre zapalenie zatok, przewlekłe zapalenie błony śluzowej jamy nosowej i gardła oraz przewlekłe zapalenie zatok przynosowych.

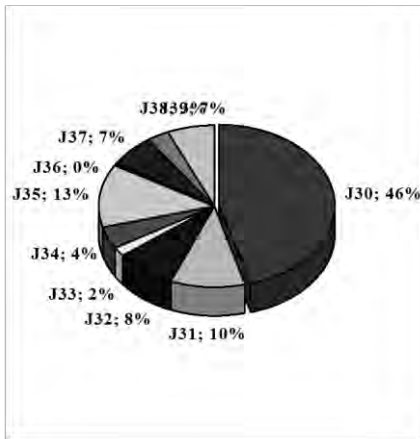
W grupie J00-J06 na szczególną uwagę zasługują: ostre zapalenie nosa i gardła (J00) oraz ostre zapalenie zatok przynosowych (J01), a w grupie J30-J39: naczynioruchowe i uczuleniowe zapalenie (błony śluzowej) nosa (J30), przewlekłe zapalenie błony śluzowej jamy nosowej i gardła (J31) czy przewlekłe zapalenie zatok przynosowych (J32). W świetle najnowszych badań nad patofizjologią górnych dróg oddechowych, każde ostre zapalenie błony śluzowej nosa jednocześnie obejmuje błonę śluzową zatok. Ostre zapalenie zatok przynosowych (OZZP) charakteryzuje się nagłym wystąpieniem objawów, w tym wyciekami z nosa (katarem) lub jego niedrożnością. Do czynników predysponujących zalicza się między innymi dym tytoniowy i innego typu zanieczyszczenia powietrza, w tym przemysłowe [18]. Ostre zapalenie zatok przynosowych jest często diagnozowane i leczone przez samych pacjentów. Jeżeli chory decyduje się na konsultację lekarską, zwykle udaje się do lekarza rodzinnego [18].



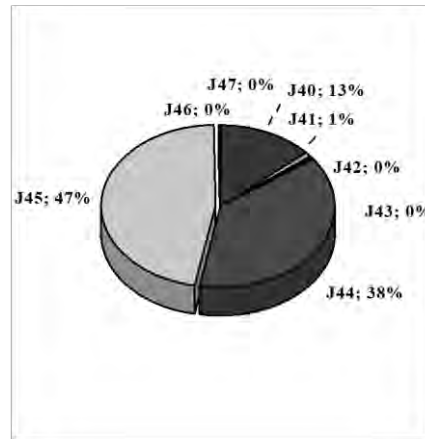
Rys 14. Szczegółowy podział schorzeń z grupy J00-J06



Rys15. Szczegółowy podział schorzeń z grupy J20-J22



Rys 16. Szczegółowy podział schorzeń z grupy J30-J39



Rys 17. Szczegółowy podział schorzeń z grupy J40-J47

Jak pokazano na wykresie 14, w grupie J00-J06 (ostre zakażenie górnych dróg oddechowych) dominuje ostre zapalenie nosa i gardła (J00), związane bezpośrednio z przeziębieniem, i stanowi 46% wszystkich dolegliwości sklasyfikowanych w tej grupie. Następnie ostre zakażenie górnych dróg oddechowych o umiejscowieniu mnogim lub nieokreślonym (J06), stanowiące 23%, i dalej: ostre zapalenie migdałków (J03, 14%), ostre zapalenie krtani i tchawicy (J04, 10%),

ostre zapalenie zatok przynosowych (J01, 8%) oraz ostre zapalenie gardła (J02, 6%).

Na rysunku 15 pokazano procentowy udział schorzeń układu oddechowego z grupy J20-J22 (inne ostre zakażenie dolnych dróg oddechowych). Dominuje ostre zapalenie oskrzeli (J20, 99%).

Rysunek 16 obrazuje, jak kształtuje się podział schorzeń z grupy J30-J39 (inne choroby górnych dróg oddechowych). Aż 46% wszystkich schorzeń z tej grupy stanowią naczynioruchowe i uczuleniowe zapalenie (błony śluzowej) nosa (J30), następnie: przewlekłe choroby migdałków podniebnych i migdałka gardłowego (J35, 13%), przewlekłe zapalenie błony śluzowej jamy nosowej i gardła (J31, 10%) oraz przewlekłe zapalenie zatok przynosowych (J32, 8%).

W przypadku przewlekłych chorób dolnych dróg oddechowych (J40-J47) dominuje dychawica oskrzelowa (J45, 47%) oraz inna przewlekła zaporowa choroba płuc (J44, 38%), co obrazuje wykres 17.

Wnioski

1. W badaniach nad oceną zależności pomiędzy stężeniami zanieczyszczeń powietrza a chorobami układu oddechowego nie należy lekceważyć danych medycznych dotyczących leczenia w ramach podstawowej opieki medycznej.
2. Przeważającą większość analizowanych przypadków, zarejestrowanych w 2014 roku na terenie miasta Cieszyna, stanowiły górne drogi oddechowe (68%).
3. Zaobserwowano słabe korelacje pomiędzy stężeniami dobowymi pyłu zawieszonego PM10 i ditlenku siarki SO₂ a dzienną liczbą zarejestrowanych przypadków schorzeń z grupy J00-J06 oraz J20-J22.

4. Zaobserwowano umiarkowaną korelację pomiędzy stężeniami dobowymi ditlenku azotu NO₂ a dzienną liczbą zarejestrowanych przypadków schorzeń z grupy J00-J06 oraz słabą korelację dla schorzeń z grupy J20-J22.
5. Pomimo niskich wartości stężeń dobowych ditlenku azotu oraz braku przekroczeń wartości dopuszczalnych zaobserwowano korelację ($r=0,409$) pomiędzy stężeniami ditlenku azotu a schorzeniami z grupy J00-J06 (ostre zakażenie górnych dróg oddechowych), co wymaga dalszej obserwacji, zwłaszcza pod kątem wpływu zanieczyszczeń komunikacyjnych na choroby układu oddechowego.
6. Uwzględniając niskie wartości stężeń ditlenku azotu, jakie odnotowano w 2014 roku na terenie miasta Cieszyna, liczbę zarejestrowanych przypadków schorzeń układu oddechowego oraz występujące pomiędzy tymi przypadkami korelacje, dalszej analizie należałoby poddać problem zanieczyszczeń napływowych, zwłaszcza z Republiki Czeskiej.

Literatura

- [1] Katsouyanni K. i inni. Short term effects of ambient Sulphur dioxide and particulate matter on mortality in 12 European cities: results from time series data from the APHEA project. *BMJ Publishing Group, BMJ* 1997, 314: 1658.
- [2] Laden F., Neas M. L., Dockery W. D., Schwartz J. Association of Fine Particulate Matter from Different Sources with Daily Mortality in Six U. S. Cities. *Environmental Health Perspectives*, 2000, 108: 941-947.
- [3] Peters A. i inni. The Influence of Improved Air Quality on Mortality Risks in Erfurt, Germany. *Health Effects Institute, Research Report 137*, Boston, Massachusetts, 2009.
- [4] Kampa M., Castanas E. Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution* 151 (2008), 362-367.
- [5] Kan H., Chen B., Chen Ch., Fu Q., Chen M. An evaluation of public health impact of ambient air pollution under various energy

- scenarios in Shanghai, China. *Atmospheric Environment* 38 (2004), 95-102.
- [6] Veronez D. i inni. A Cost-Benefit Evaluation of the Air Quality and Health Impacts in Sao Paulo, Brazil. *Journal of Environmental Protection*, 2012, 3, 1161-1166.
- [7] Barrett K. i inni. Health Impacts and Air Pollution – An exploration of factors influencing estimates of air pollutions impact upon the health of European citizens. *European Topic Centre on Air and Climate Change, ETC/ACC Technical paper*, 2008/13.
- [8] Kobza J., Pastuszka J. S., Gulis G. Consideration on the health risk reduction related to attainment of the new particulate matters standards in Poland: a top-down policy risk assessment approach. *International Journal of Occupational and Environmental Health* 2016; 29(1).
- [9] Manahan S. E. Toksykologia Środowiska. Aspekty chemiczne i biochemiczne. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 2012.
- [10] Frak M., Majewski G., Zawistowska K. Analysis of the quantity of microorganisms adsorbed on particulate matter PM10. *Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska* nr 64, 2014. 140-149.
- [11] Weryszko-Chmielewska E. i inni. Zanieczyszczenia biologiczne i pyłowe w powietrzu atmosferycznym zagrażające zdrowiu człowieka. *Alergoprofil* 2015, Vol. 11, Nr 3, 23-27.
- [12] Kowalska M., Zejda J. E., Ośródko L., Chwirut A., Kondek P. Dzienna liczba hospitalizacji z powodu chorób układu krążenia i oddechowego a zanieczyszczenie powietrza w Zabrze, w latach 2001-2005. *Probl Hig Epidemiol* 2008, 89(1), 41-46, www.phie.pl.
- [13] Hong Qiu, Ignatius Tak-sun Yu, Linwei Tian, Xiaorong Wang, Lap Ah Tse, Wilson Tam, and Tze Wai Wong. Effects of Coarse Particulate Matter on Emergency Hospital Admissions for Respiratory Diseases: A Time-Series Analysis in Hong Kong.
- [14] Fernando Costa Nascimento L., Batrov Francisco J. Particulate matter and hospital admission due to arterial hypertension in a medium-sized Brazilian City. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, 29(8):1565-1571, ago, 2013.
- [15] Pac A., Majewska R., Goryński P. Air pollution and asthma-related hospitalizations In the Malopolska region. *Medycyna Środowiskowa – Environmental Medicine* 2013, Vol. 16, No. 1, 22-27.
- [16] Międzynarodowa Statystyczna Klasyfikacja Chorób i Problemów Zdrowotnych. Rewizja 10. ICD-10. Kategorie 3-znakowe. Uniwersyteckie Wydawnictwo Medyczne VESALIUS, Kraków 2000.

- [17] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. z 2012 r., poz. 1031).
- [18] Samoliński B., Gotlib T., Pietruszewska W., Pawliczak R., Jurkiewicz D., Kuna P., Stręk P., Mastalerz-Migas A., Chłabicz S. Postępowanie w ostrym zapaleniu zatok przynosowych w praktyce lekarza rodzinnego. *Family Medicine & Primary Care Review* 2014; 16; 4: 393-398.
- [19] Gładka A., Zatoński T. Wpływ zanieczyszczenia powietrza na choroby układu oddechowego. *Kosmos. Problemy nauk biologicznych. Polskie Towarzystwo Przyrodników im. Kopernika.* Tom 65; Numer 4; 2016; 573-582.
- [20] Stepnik M. Molekularne aspekty toksycznego działania tlenu azotu. *Medycyna pracy*, 2001; 52; 5; 375-381.

Abstract

Statistical analyzes of the relationship between the daily number of medical interventions related to respiratory complaints and daily concentrations of basic air pollutants were performed. Analyzes of the impact of PM₁₀ particulate matter, sulfur dioxide and nitrogen dioxide on the human respiratory system were carried out for Cieszyn as a case study. The analyses revealed weak correlations between daily concentrations of PM₁₀ and SO₂ and the daily number of diseases from group J00-J06 and J20-J22, moderate correlation between daily NO₂ concentrations and daily number of J00-J06 diseases and weak correlation for J20-J22 diseases and correlation ($r = 409$) between NO₂ concentrations and J00-J06 diseases (acute upper respiratory tract infection).

Partnerzy i sponsorzy konferencji

Partner konferencji



GIWK Sp. z o.o. (Gdańska Infrastruktura Wodociągowo-Kanalizacyjna) to spółka utworzona przez Miasto Gdańsk w 2004 r., której przekazano nadzór właścicielski nad systemem

wodociągowo-kanalizacyjnym Gdańska. Spółka działa w celu zapewnienia mieszkańcom wysokiej jakości wody pitnej, efektywnego oczyszczania ścieków oraz ochrony środowiska naturalnego w Mieście. W tym celu, od 15 lat, realizuje szereg inwestycji infrastrukturalnych oraz projektów ekologicznych. Fundusze na inwestycje pozyskuje m.in. ze środków Unii Europejskiej, które mają znaczny udział w finansowaniu inwestycji i projektów GIWK. Pozostałe środki na inwestycje pochodzą z połowy środków uzyskanych z opłat za wodę i ścieki. W 2012 roku powstała strategia Spółki, której główne przesłanie brzmi „WODA DLA POKOLEŃ. CORAZ BLIŻEJ ŹRÓDEŁ”. GIWK w 100% należy do Gminy Miasta Gdańska, a funkcję Zgromadzenia Wspólników pełni Prezydent Miasta Gdańska.

W Gdańsku funkcjonują dwie spółki wodociągowe, które realizują zadania publiczne w branży wod-kan. Zadania związane z eksploatacją sieci wodociągowo-kanalizacyjnej pełni francuska spółka Saur Neptun Gdańsk (SNG) na podstawie umowy dzierżawy podpisanej z Miastem Gdańsk w 1993 roku. SNG zapewnia mieszkańcom usługi związane z dostawą wody, odprowadzaniem ścieków i usuwaniem awarii sieci. Prowadzi również monitoring jakości wody. Eksploatator raportuje jakość wody przeznaczanej do spożycia oraz stan techniczny sieci do GIWK.

Głównym celem działania Spółki GIWK, natomiast, jest uporządkowanie i rozwój gospodarki wodno-ściekowej poprzez rozbudowę i modernizację infrastruktury wodociągowej i kanalizacyjnej na terenie Gdańska. Oprócz sprawowania nadzoru właścicielskiego nad systemem wodociągowo-kanalizacyjnym przekazanym do eksploatacji, wydaje warunki techniczne oraz uzgadnia dokumentację w zakresie rozbudowy, przebudowy

I lokalizacji nowych sieci wodociągowo-kanalizacyjnych wraz z towarzyszącymi im obiektami i przyłączami, zawiera umowy gwarantujące odkupienie sieci lub elementów infrastruktury, wybudowanych przez innych inwestorów, nadzoruje strefy ochronne ujęć wody pitnej, z których zaopatrywani są mieszkańcy Gdańska. Strategia rozwoju Miasta, potrzeby mieszkańców oraz wymagania systemu są głównymi czynnikami mającymi wpływ na kierunki rozbudowy i modernizacji wodociągów i kanalizacji obierane przez GIWK.

GDAŃSKI SZLAK WODOCIĄGOWY

Spółce zależy na zwiększaniu atrakcyjności przestrzeni miejskiej. Dążenie to wyraża się m.in. w realizacji projektu Gdański Szlak Wodociągowy, który łączy ze sobą różne elementy związane z ochroną dziedzictwa kulturowego, technicznego i przyrodniczego Gdańska. W ramach tego projektu zmieniono funkcję obiektów techniki wodociągowej we wspólną atrakcję turystyczną i przyrodniczą Miasta.

Na trasie Gdańskiego Szlaku Wodociągowego znajdziemy: dwa historyczne zbiorniki wody: Stara Orunia z klimatycznymi wnętrzami, budzącymi skojarzenia sakralne, i możliwością zwiedzania z perspektywy tafli wody oraz Stary Sobieski z unikaną i bogatą w eksponaty wystawą poświęconą historii gdańskich wodociągów oraz niesamowitą architekturą i akustyką wewnątrz, jak również nowoczesna wieża ciśnień – Zbiornik Wody Kazimierz z interaktywnymi wystawami edukacyjnymi na parterze i na poziomie tarasu widokowego, i z punktem widokowym na wysokości 45 m, z widokiem m.in. na Zatokę Gdańską.

KONFERENCJA IWA, IWAMA, NONHAZCITY ORAZ FANPLESSTIC-SEA

By mieć dostęp do informacji o najnowocześniejszych technologiach w branży wod-kan, o najnowszych trendach w dziedzinie ochrony środowiska oraz w celu nawiązywania szerokich kontaktów z partnerami zagranicznymi i wymiany doświadczeń, Spółka GIWK bierze czynny udział w wielu projektach międzynarodowych.

W dniach 4-9 września 2016 odbyła się międzynarodowa konferencja z cyklu „Systemy hydrofitowe w kontroli zanieczyszczeń wód”. Konferencje z tego cyklu organizowane są co dwa lata pod egidą IWA – International Water Association, która jest największą na świecie tego typu organizacją zrzeszającą specjalistów z zakresu ochrony wód.

Spółka GIWK była współorganizatorem konferencji, jak również zorganizowała forum dyskusyjne „Systemy hydrofitowe w kontroli zanieczyszczeń wód”, podczas którego informacja na temat tego typu rozwiązań została zaprezentowana przedstawicielom firm, jednostek I organizacji z okolicznych gmin. Systemy hydrofitowe służące szeroko pojętej ochronie wód budowane są na świecie od ok. 50 lat a w Polsce od ponad 30 lat. Jednak ich losy w naszym kraju były bardzo zmienne. Od początkowej euforii i budowania ich bez przestrzegania podstawowych zasad inżynierskich, co przyczyniało się do negatywnej oceny tych obiektów, do ponownego zainteresowania tymi rozwiązaniami w ostatnim 10-leciu. Szacuje się, że od roku 2005 powstało w Polsce ponad 2000 takich obiektów głównie do oczyszczania ścieków bytowych, pochodzących od mniej niż 200 mieszkańców.

Celem udziału w projekcie IWAMA (Interactive Water Management) była chęć przetestowania możliwości wdrożenia najnowocześniejszych rozwiązań prowadzących do obniżenia kosztów funkcjonowania systemu wodociągowo-kanalizacyjnego oraz takich, które podwyższają stopień oczyszczenia ścieków. W ramach projektu, została zaprojektowana i przetestowana pilotażowa instalacja badawcza do oczyszczania ścieków komunalnych. Stanowi ona kombinację procesów o wysokiej efektywności energetycznej, ukierunkowanych na maksymalny odzysk dostępnego na oczyszczalni odnawialnego źródła energii, czyli biogazu. Jako cenny surowiec energetyczny, biogaz jest wykorzystywany do produkcji energii elektrycznej i ciepłej w systemie kogeneracji. W stacji pilotażowej badano również możliwości doczyszczania ścieków, opartego na dwustopniowym napowietrzonym złożu hydrofitowym o niskim zapotrzebowaniu na energię.

Projekt NonHazCity (miasto bez substancji niebezpiecznych) to z kolei okazja by zwrócić uwagę na emisję substancji niebezpiecznych z terenów zurbanizowanych do Morza Bałtyckiego oraz na wpływ tych substancji na zdrowie człowieka. W ramach projektu przebadano próbki wody i ścieków pod kątem zawartości substancji niebezpiecznych i przeprowadzono kampanie informacyjno-edukacyjne w celu zwiększenia świadomości mieszkańców nt. substancji niebezpiecznych w naszym otoczeniu i w środowisku. Realizowana przez Spółkę GIWK kampania „Miasto na detoksie” uwzględniała m.in. badanie pilotażowe, w którym przez pół roku

9 rodzin (29 osób) przy wsparciu ekspertów podejmowały działania w celu obniżenia swojego narażenia na substancje niebezpieczne w najbliższym otoczeniu. Stopień narażenia uczestników został zweryfikowany na początku i po zakończeniu pilotażu poprzez analizę próbek moczu oraz kurzu w ich gospodarstwach domowych. Wyniki analiz wykazały, że ograniczenie ekspozycji na substancje niebezpieczne dzięki dokonywaniu świadomych wyborów konsumenckich oraz zastępowaniu produktów zawierających szkodliwe chemikalia bardziej ekologicznymi alternatywami, pozwala znacząco obniżyć narażenie człowieka na te substancje, które są źródłem wielu chorób cywilizacyjnych.

We wrześniu 2019 r. rozpocznie się drugi etap projektu, w ramach którego m.in. zweryfikowane zostaną substancje niebezpieczne, których źródłem są tworzywa sztuczne.

FanPLESStic-sea to projekt, którego realizacja rozpoczęła się w 2019 roku. Jego celem jest zbadanie potencjalnych źródeł mikroplastiku, poznanie dróg jego migracji oraz zawartości w różnych elementach środowiska. Spółka GIWK badać będzie zawartość tych szkodliwych drobin w wodzie pitnej i w ściekach, zweryfikuje skuteczność stacji uzdatniania wody i procesu oczyszczania ścieków w usuwaniu mikroplastiku i w ten sposób jego eliminacji ze środowiska oraz przeprowadzi kampanię edukacyjną dla mieszkańców.

EDUKACJA EKOLOGICZNA

Ochrona środowiska i zasobów naturalnych oraz budowanie świadomości ekologicznej mieszkańców Gdańska to nieodłączne elementy działalności GIWK. Dzięki temu, minimalizowany jest niekorzystny wpływ człowieka na środowisko. W działaniach edukacyjnych, Spółka zwraca uwagę na potrzebę oszczędzania wody, konieczność dbania o czystość terenów, na których znajdują się ujęcia wody pitnej oraz na to, by nie wyrzucać odpadów do kanalizacji. W ramach stworzonego programu edukacyjnego „Bliżej źródeł” przybliżane są mieszkańcom Gdańska m.in. zagadnienia związane z ochroną zasobów naturalnych wody, ochroną Morza Bałtyckiego czy energią odnawialną, jak również przekazywana jest wiedza pozyskiwana w ramach uczestnictwa w projektach międzynarodowych.

Gdańskie Wody

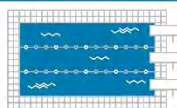
czym się zajmujemy?



DBAMY o kanalizację deszczową, która ma długość 760 km – dokładnie tyle, ile wynosi odległość z Gdańska do Hamburga.



ADMINISTRUJEMY 52 zbiornikami retencyjnymi, które są w stanie zmagazynować tyle wody opadowej, ile zmieściłoby się w 186 basenach olimpijskich.



ZARZĄDZAMY pompowniami, które w ciągu 60 s. są w stanie przepompować ponad 1000 m³ wody (ok. 17m³/s).



PROJEKTUJEMY i zakładamy obiekty małej retencji – m.in. ogrody deszczowe.



UTRZYMUJEMY 17 gdańskich fontann, w tym tę najpopularniejszą – Fontannę Neptuna.

Czy wiesz, że...



Od pamiętnej powodzi w 2001 roku, m.asto zwiększyło swoje retencje ponad 5-krotnie.

Zbiorniki retencyjne to świetne miejsce do rekreacji: piknikowania, jazdy na rowerze, biegania. Niektóre z nich są przystosowane do wędrowstwa.



System cyfrowego monitoringu hydrologicznego w Gdańsku to ponad 150 urządzeń znajdujących się na zbiornikach, potokach i rowach.



Zarządzamy ponad 20 tys. studni niszczalnych. Wieża zrobiona z ich pokryw byłaby dużo wyższa od dwóch wież Eiffla.

Długość potoków i rowów zblizona jest do odległości z Gdańska do Warszawy.



Sponsor platynowy



SAUR NEPTUN GDAŃSK

Twoje wodociągi

Niezawodny serwis całą dobę

Od 27. lat Saur Neptun Gdańsk dostarcza wodę mieszkańcom Gdańska i Sopotu. Obsługuje ponad pół miliona klientów. I choć oficjalne powstanie spółki, datuje się na 1 lipca 1992 r., to jednak historia gdańskiej firmy wodociągowej jest znacznie dłuższa. SNG powstała bowiem jako pierwsze w Europie

Środkowej „joint venture” w dziedzinie usług komunalnych w wyniku prywatyzacji Okręgowego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji (OPWiK). Miasto Gdańsk objęło w SNG 49% udziałów, a francuska Grupa Saur 51% udziałów.

Na mocy umów kontraktowych, spółka jako operator gdańskiego systemu wodociągowo-kanalizacyjnego ma za zadanie utrzymywać wysoką jakość usług dostarczania wody i odprowadzania ścieków. W eksploatacji posiada sieć wodociągową, której długość wynosi 1303 km oraz sieć kanalizacyjną o długości 1204 km. Spółka obsługuje ponad 500 000 mieszkańców Gdańska i Sopotu, oczyszczając także ścieki z gmin sąsiadujących z Gdańskiem. Rocznie SNG produkuje 27 mln m³ wody, oczyszcza 35 mln m³ ścieków, wykonuje 140 tys. prac na sieci wod-kan, a w swoim laboratorium wykonuje rocznie 230 tys. analiz. W portfolio usług posiada także wykonywanie prac projektowych dla gmin i klientów indywidualnych.

SNG jako pierwsze w Polsce przedsiębiorstwo wodociągowo-kanalizacyjne wprowadziło scentralizowane zarządzanie eksploatacją CDOP (Centrum Działań Operacyjnych). Dzięki zintegrowaniu wykorzystywanych programów informatycznych oraz utworzeniu zespołu analityków i planistów, w sposób ciągły (24h na dobę) spółka organizuje, planuje i optymalizuje prace w terenie oraz analizuje i zarządza danymi eksploatacyjnymi. Usługę Zarządzanie Eksploatacją CDOP w 2015 r. uhonorowano Medalem Europejskim, który jest przyznawany przez Business Centre Club przy wsparciu Honorowego Patronatu Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego z siedzibą w Brukseli.

W 2006 roku SNG uzyskało certyfikat Zintegrowanego Systemu Zarządzania wg norm ISO 9001:2008, ISO 14001:2004, PN-N-18001:2004. Zintegrowany System Zarządzania QSE: Quality-Safety-Environment dotyczy: Systemu Zarządzania Jakością, Systemu Zarządzania Środowiskowego oraz Systemu Zarządzania BHP.

Dodatkowo w roku 2010 spółka uzyskała Certyfikat Zgodności Systemu Zarządzania z wymaganiami normy ISO 22000:2005 w zakresie „Systemu Zarządzania Bezpieczeństwem Żywności”. System ten został wdrożony dla produktu, który SNG dostarcza mieszkańcom Gdańska, Sopotu i gmin ościennych tzn. wody pitnej.

Laboratorium Centralne SNG posiada certyfikat Polskiego Centrum Akredytacji nr AB216 potwierdzający spełnianie wymagań normy PN-EN ISO/IEC 17025. Akredytacja jest zewnętrznym uznaniem wiarygodności i profesjonalizmu badań przeprowadzanych przez Laboratorium, niezbędnych do kontrolowania i stymulowania procesów uzdatniania wody oraz oczyszczania ścieków.

Jako nowoczesna firma z wieloletnimi tradycjami spółka dba o najwyższy poziom świadczonych usług oraz zadowolenie każdego klienta. Klienci poprzez - aplikację SNG Twoje Wodociągi – mają z firmą kontakt 24 godzinę na dobę, przez 7 dni w tygodniu. Dzięki aplikacji w czasie rzeczywistym mieszkańcy Gdańska i Sopotu otrzymują informacje o awariach na sieci, pracach planowych, mogą sprawdzić parametry jakościowe wody w swoich domach, a latem także jakość wody w kąpieliskach. Aplikacja jest bezpłatna i można ją pobrać w sklepie Google Play (na system Android) oraz w AppStore (na system iOS).

SNG co dwa lata bada klientów sprawdzając, jak oceniają dostarczaną wodę i czy spożywają ją prosto z kranu. Najważniejsze konkluzje z ostatnich badań wskazują, że zdecydowana większość konsumentów wody ocenia jej jakość pozytywnie, oceny bardzo dobre lub raczej dobre przyznało wodzie 91% gdańszczan i 97% sopocian. Najwyższy w historii jest także odsetek gdańszczan pijących wodę bezpośrednio z kranu – wzrósł w Gdańsku z 26% w 2003 r. do 48% w roku 2017. Kolejne badania satysfakcji klientów spółka przeprowadzi w drugiej połowie bieżącego roku.

Sponsor platynowy



Ecol-Unicon jest czołowym producentem urządzeń ochrony wód w Polsce. Ofertę spółki tworzą urządzenia: zbiorniki retencyjne, tłocznie i pompownie ścieków, oczyszczalnie ścieków, separatory i osadniki, zarządzane przez system monitoringu Bumerang. Firma świadczymy również usługi w zakresie realizacji inżynierskich,

serwisowe oraz eksploatacyjne.

Spółka została założona w 1996 roku przez Ecol Sp z o.o. (51%) i Unicon AG (49%). Posiada trzy zakłady produkcji urządzeń i prefabrykacji betonowej – w Gdańsku, Łodzi i Rudzie Śląskiej, a także zakład produkcji automatyki w Radomiu.

Wartością dodaną produktów Ecol-Unicon jest wiedza i doświadczenie z zakresu ochrony środowiska wodnego, którymi kadra inżynierska dzieli się na każdym etapie inwestycji. Stale dopracowywane, innowacyjne technologie gwarantują instalowanie wysokiej klasy rozwiązań i urządzeń oraz profesjonalne usługi serwisowe i eksploatacyjne. Wszystko to, co robimy, kończy się optymalnym rozwiązaniem i poprawą środowiska wodnego.



Sponsor złoty



Przedsiębiorstwo EKOFINN-POL powstało w 1991 roku. Od początku działalności specjalizuje się w produkcji, instalacji i serwisie urządzeń służących ochronie środowiska. Firma dostarcza urządzenia do ponad 3.000 oczyszczalni w kraju i za granicą. Stale podnosząc poziom techniczny produkowanych urządzeń, a także jakość usług serwisowych, koncentrujemy się obecnie na następujących grupach urządzeń:

BIOLOGICZNE OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW

W ofercie firmy EKOFINN-POL znajdują się zarówno oczyszczalnie ścieków komunalnych jak i przemysłowych. Specjalizujemy się w szczególności w projektowaniu i budowie małych oczyszczalni, rozwiązując problemy związane z brakiem fachowej obsługi i odpowiedniego nadzoru oraz nietypowym składem ścieków. Naszym głównym celem są obiekty usytuowane poza zbiorczymi układami kanalizacji, zazwyczaj w terenie wiejskim, wymagające szczególnego doświadczenia w doborze technologii i prowadzenia obsługi. Inżynierowie firmy EKOFINN-POL pomagają przyszłym użytkownikom w wyborze najkorzystniejszego rozwiązania mając do wyboru takie technologie jak: złoża biologiczne zraszane BIOCLERE[®], złoża zatopione, osad czynny przepływowy, sekwencyjne reaktory SBR, flotację DAF oraz szeroką gamę urządzeń do chemicznej i mechanicznej separacji zawieszin.

MECHANICZNE OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW

Każdy proces oczyszczania ścieków wymaga w pierwszym etapie zastosowania urządzeń oczyszczania mechanicznego. Zazwyczaj są to kraty i sita separujące zanieczyszczenia w postaci skrutek oraz sitopiaskowniki lub separatory piasku usuwające zawiesziny łatwo opadające. W przypadku obecności zawieszin lekkich (np. tłuszcze, oleje itp.) stosuje się flotatory oraz osadniki lamellowe. Wszystkie wyżej wymienione urządzenia oraz urządzenia wspomagające: płuczki piasku, praski do skrutek itp. znajdują się w ofercie naszej firmy. Solidność wykonania, wysoka jakość użytych materiałów oraz rozwiązania ułatwiające eksploatację tych urządzeń są znakiem rozpoznawczym marki EKOFINN-POL.

GOSPODARKA OSADOWA

Oferta dotycząca gospodarki osadowej dotyczy zagęszczania, odwadniania i higienizacji osadów komunalnych oraz przemysłowych. Ponad 25-letnie doświadczenie firmy oraz wysoka jakość produktów pozwala na spełnienie wymagań i ocze kiwań użytkowników urządzeń. Firma dostarczyła i uruchomiła ponad dwa tysiące stacji odwadniania i higienizacji osadów wyposażonych w prasy taśmowe MONOBELT[®] i workownice DRAIMAD[®]. Po wejściu w życie ustawy zabraniającej składowania osadów ściekowych na wysypiskach proponujemy rozbudowę istniejących stacji o urządzenia do końcowego przekształcenia osadów w granulowaną wianów.

DMUCHAWY I POMPY PRÓŻNIOWE

Od 2003 roku jesteśmy wyłącznym dystrybutorem i autoryzowanym serwisem firmy ROBUSCHI[®] w Polsce. Firma ROBUSCHI[®] będąca częścią amerykańskiego koncernu GARDNER-DENVER jest jednym z najbardziej rozpoznawalnych producentów dmuchaw i pomp próżniowych na świecie. Marka ROBUSCHI[®] znana jest w Polsce od wielu lat w branży komunalnej oraz branżach związanych z przemysłem. Standardowe produkty firmy ROBUSCHI[®] (dmuchawy i pompy próżniowe) zostały wzbogacone ostatnimi laty w wysoko sprawne sprężarki śrubowe oraz dmuchawy do wytwarzania próżni.

DEZODORYZACJA I HERMETYZACJA

Rozwiązania firmy EKOFINN-POL pozwalają na całkowitą redukcję uciążliwych zapachów. W ofercie znajdują się takie technologie dezodoryzacji jak: biofiltracja, filtracja na węglach aktywnych, fotokatalityczne utlenianie odorów z zastosowaniem lamp UV oraz kombinacja wymienionych metod. W celu ograniczenia emisji odorów proponujemy przekrycia zbiorników i kanałów wykonane z lamina tów poliestrowo-szkłanych.

Sponsor srebrny



Łukasz Kujaszewski
ul. gen. M. Zaruskiego 16/21
81-577 Gdynia

Firma M-Lab Solutions jest autoryzowanym przedstawicielem na terenie Polski firmy Xylem Analytics. Zadaniem Xylem Analytics jest dostarczenie Państwu kompletnego systemu pomiarowego do monitoringu pracy oczyszczalni ścieków. Dlatego też, w portfolio firmy można znaleźć takie marki jak WTW, MJK czy Ebro. Zaangażowanie firmy w pomoc naszym klientom sprawia, że jesteśmy w stanie zapewnić najlepsze dostępne narzędzia do rozwiązywania wszelakich problemów związanych z prowadzeniem procesu technologicznego na oczyszczalni ścieków. Dostarczamy systemy, sondy oraz platformy pomiarowe składające się z modułów, maksymalnie elastycznych w konfiguracji. Takim właśnie systemem jest IQ Sensor Net firmy WTW, która weszła w struktury naszego partnera Xylem Analytics w 2011 roku.

Firma WTW zbudowała solidną reputację w czasie swojej blisko 70-cio letniej historii poprzez dostarczanie produktów najwyższej klasy oraz wsparcie techniczne. Dzięki bogatemu zapleczu różnych aplikacji materiałów, staramy się jak najlepiej rozwiązywać problemy pomiarowe naszych klientów. Z pomocą oddziałów i przedstawicielstw handlowych na całym świecie, fabryka WTW, znajdująca się na południe od Monachium w Niemczech, dostarcza najwyższej klasy urządzenia z nieustającym wsparciem technicznym. Jesteśmy dumni z możliwości oferowania Państwu produktów tej firmy.

Wszystkie urządzenia WTW charakteryzują się jedną, bardzo ważną zaletą – żadna sonda nie wymaga obowiązkowego serwisu producenta. Daje to Państwu możliwość konfiguracji urządzeń pomiarowych, bez konieczności podpisywania kosztownych umów serwisowych z producentem, dając oszczędności wynoszące nawet kilkaset tysięcy złotych rocznie! Zastosowane technologie i innowacyjne rozwiązania w sondach firmy WTW, dają pewność, że przez długie lata będziecie Państwo mogli bez żadnych problemów otrzymywać wiarygodne wyniki z każdego urządzenia pracującego na oczyszczalni ścieków. Zapraszamy do kontaktu.

Sponsor srebrny



Pipelife Polska

Pipelife Polska S.A. powstała w 1996 roku i uruchomiła

swoje biuro w Warszawie. Pierwszą fabrykę otworzyła w Strzałkowie k/Radomia. Poważną inwestycją była tam budowa nowoczesnej hali. Po dwóch latach produkcja w Strzałkowie zapewniła firmie Pipelife 5% udział w polskim rynku dostawców instalacji.

W celu zwiększenia tego udziału oraz możliwości rozwoju firma Pipelife zakupiła w 1999 roku MABO - norweski koncern produkujący rury z tworzyw sztucznych. W Polsce reprezentowała go firma MABO TURLÉN posiadająca niemal 10% udział w rynku. Jej siedziba i fabryka mieściła się w Kartoszynie - niedaleko Trójmiasta, w Specjalnej Strefie Ekonomicznej Żarnowiec. Dziś do Pipelife Polska należą już obie wymienione fabryki.

Siedziba Zarządu mieści się w Kartoszynie. Firma posiada ciągle rozbudowującą się sieć dystrybucji. Ma ona na celu przybliżenie produktów ostatecznemu Odbiorcy. Pipelife eksportuje swoje wyroby do Niemiec, Hiszpanii, Czech, Węgier Skandynawii, krajów bałtyckich oraz na rynki wschodnie. Pipelife Polska jest jednym z największych krajowych producentów i dostawców kompletnych systemów rurowych z polipropylenu, polietylenu oraz polichlorku winylu.

Holding Pipelife

Firma Pipelife, zajmująca się produkcją systemów rurowych z tworzyw sztucznych jest jednym z 3 największych europejskich producentów w swojej branży. Należy do międzynarodowego holdingu utworzonego przez austriacki koncern Wienerberger.

Wienerberger jest liderem na rynku materiałów budowlanych od 1819 roku z siedzibą w Wiedniu.

Dziś Pipelife to 25 fabryk rozsianych w wielu krajach całej Europy a także w Stanach Zjednoczonych. Wielkość i międzynarodowa działalność grupy Pipelife stanowią gwarancję niezawodności i trwałości.

**MONOGRAFIE KOMITETU INŻYNIERII ŚRODOWISKA
Polskiej Akademii Nauk**

- Nr 1 MIKROORGANIZMY W KSZTAŁTOWANIU JAKOŚCI
I UZDATNIANIU WÓD PODZIEMNYCH
K. Olańczuk-Neyman
Gdańsk 2001
- Nr 2 METODY OCENY I PODNOSZENIA NIEZAWODNOŚCI
DZIAŁANIA KOMUNALNYCH SYSTEMÓW ZAOPATRZENIA
W WODĘ
A. Wiczysty
Kraków 2001
- Nr 3 UTYLIZACJA ZUŻYTYCH JONITÓW DO REKULTYWACJI
ZDEGRADOWANYCH UTWORÓW PIASZCZYSTYCH –
BADANIA MODELOWE
M. Chomczyńska
Lublin 2001
- Nr 4 POJEZIERZE ŁĘCZYŃSKO-WŁODAWSKIE
PRZEKSZTAŁCENIESTRUKTURY EKOLOGICZNEJ
KRAJOBRAZU I UWARUNKOWANIA
ZAGOSPODAROWANIA PRZESTRZENNEGO
T J. Chmielewski
Lublin 2001
- Nr 5 DEGRADACJA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH ZAWARTYCH
W ODCIEKACH Z WYSYPISK
J. Surmacz-Górska
Lublin 2001
- Nr 6 POLICHLOROWANE DIBENZO(P)DIOKSYNY I
DIBENZOFURANY – WŁAŚCIWOŚCI I ODDZIAŁYWANIE
NA ŚRODOWISKO
Z. Kozak, M. R. Dudzińska
Lublin 2001
- Nr 7 PESTYCYDY W ŚRODOWISKU I ICH OZNACZENIE METODĄ
CHROMATOGRAFII GAZOWEJ
K. Pomorska
Lublin 2001

- Nr 8 ENERGETYCZNE ASPEKTY WYTWARZANIA OZONU DLA
POTRZEB INŻYNIERII ŚRODOWISKA
J. Ozonek
Lublin 2002
- Nr 9 INŻYNIERIA ŚRODOWISKA STAN OBECNY I
PERSPEKTYW ROZWOJU (MATERIAŁY NA KONGRES)
Lublin 2002
- Nr 10 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY
Lublin 2002
- Nr 11 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY
Lublin 2002
- Nr 12 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
RERERATY PROBLEMOWE
Lublin 2002
- Nr 13 ANALIZA PROCESÓW WYTWARZANIA OZONU DLA
POTRZEB OCHRONY ŚRODOWISKA
J. Ozonek
Lublin 2003
- Nr 14 WYSTĘPOWANIE I PRZEMIANY POLICHLOROWANYCH
DIBENZO-P-DIOKSYN I DIBENZOFURANÓW W
UKŁADACH:OSADY ŚCIEKOWE – GLEBA
M. R. Dudzińska
Lublin 2003
- Nr 15 i KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY - SUPLEMENT
Lublin 2003
- NR 16 FILOZOFICZNE I SPOŁECZNE UWARUNKOWANIA
ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU
A. Pawłowski
Lublin 2003
- NR 17 INŻYNIERSKIE, PRZYRODNICZE I EKONOMICZNE
UWARUNKOWANIA ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU
Zdzisław Ciećko
Lublin 2003
- NR 18 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA - INFORMATOR
Anna Maria Anielak
Lublin 2003
- NR 19 UTLENIANIE METANU W WARUNKACH BIOLOGICZNEJ
REKULTYWACJI SKŁADOWISK KOMUNALNYCH
PRZYWĘGŁOWEJ SKAŁY PŁONNEJ
Witold Stępniewski
Lublin 2003

- NR 20 SPECJACJA W OCHRONIE I INŻYNIERII ŚRODOWISKA
Elżbieta Bezak-Mazur
Lublin 2004
- NR 21 NEW MATERIALS AND TECHNOLOGIES FOR
ENVIRONMENTAL ENGINEERING
Part I. Syntheses and structure of ion exchange fibers
Vladimir Soldatov, Lucjan Pawłowski, Aleksander
Shunkevich, Henryk Wasąg
Lublin 2004
- NR 22 V KONFERENCJA NAUKOWA
MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE
ŚRODOWISKA
Gliwice 2004
- NR 23 HODOWLA SYNCHRONICZNA CHLORELLA VULGARIS
W KONTROLI JAKOŚCI WÓD
Anna Czaplicka-Kotas
Kraków 2004
- NR 24 PROFESOR TOMASZ WINNICKI W NAUCE I ŻYCIU
SPOŁECZNYM
Lublin 2004
- NR 25 OCHRONA I INŻYNIERIA ŚRODOWISKA
ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ
Szkoła Ochrony i Inżynierii Środowiska im. Walerego
Goetla
Kraków 2004
- NR 26 FILOZOFICZNE, SPOŁECZNE I EKONOMICZNE
UWARUNKOWANIA ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU
Artur Pawłowski
Lublin 2004
- NR 26 SUPLEMENT PRZYRODNICZE UWARUNKOWANIA
ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU
Zdzisław Ciećko
Lublin 2004
- NR 27 PATHWAYS OF POLLUTANTS AND MITIGATION
STRATEGIES OF THEIR IMPACT ON THE ECOSYSTEMS
Marzenna R. Dudzińska, Małgorzata Pawłowska
Lublin 2004

- NR 28 PODSTAWY BEZPIECZEŃSTWA SYSTEMÓW
ZAOPATRZENIA W WODĘ
Janusz Rak
Lublin 2005
- NR 29 TECHNOLOGICZNE PODSTAWY MODERNIZACJI MAŁYCH
OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW
Lech Dzieńis
Białystok 2005
- NR 30 XII OGÓLNOPOLSKA KONFERENCJA NAUKOWO-
TECHNICZNA Z CYKLU PROBLEMY GOSPODARKI WODNO-
ŚCIEKOWEJ W REGIONACH ROLNICZO-PRZEMYSŁOWYCH
MATERIAŁY
Lech Dzieńis
Białystok 2005
- NR 31 PROFESOR ANDRZEJ KRÓLIKOWSKI. JUBILEUSZ 50-
LECIA PRACYZAWODOWEJ, BADAWCZEJ I NAUKOWO-
DYDAKTYCZNEJ.
MATERIAŁY
Izabela Bartkowska, Lech Dzieńis
Białystok 2005
- NR 32 II KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY, TOM I
Lublin 2005
- NR 33 II KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY, TOM II
Lublin 2005
- NR 34 DEVELOPMENT OF INSULATION WITH Especially
DESIGNER PROPERTIES FOR BUILDING RENOVATION
John Grunewald, Henryk Sobczuk
Lublin 2005
- NR 35 OSADY POWSTAJĄCE W OBIEKTACH SYSTEMU
KANALIZACJI DESZCZOWEJ
A. Królikowski, K. Garbarczyk, J. Gwoździej-Mazur, A.
Butarewicz
Białystok 2005
- NR 36 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE
ŚRODOWISKA
Gliwice 2006
- NR 37 PODSTAWY MODELOWANIA SYSTEMÓW EKSPLOATACJI
WODOCIĄGÓW I KANALIZACJI
Sławczo Danczew
Lublin 2006

- NR 38 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA INFORMATOR
Anna Maria Anielak
Lublin 2007
- NR 39 TIME DOMAIN REFLECTOMETRY METHOD IN
ENVIRONMENTAL MEASUREMENTS
Henryk Sobczuk, Rudolph Plagge
Lublin 2007
- NR 41 ZINTEGROWANE SYSTEMY ZARZĄDZANIA ENERGIĄ
W BUDYNKACH BIUROWYCH
Jan Syposz, Piotr Jadwiszczak
Lublin 2007
- NR 42 BADANIA DOŚWIADCZALNE W ROZWOJU TECHNOLOGII
UZDATNIANIA WODY
Marek M. Sozański, Peter M. Huck
Lublin 2007
- NR 43 OCENA WPŁYWU ZABEZPIECZEŃ PRZECIWEROZYJNYCH
NA WARUNKI WILGOTNOŚCIOWE W PROFILU
GLEBOWYM
Marcin K. Widomski
Lublin 2007
- NR 44 PROGNOSTYCZNY MODEL URUCHAMIANIA BIOGENNYCH
ZWIĄZKÓW AZOTU I FOSFORU W ERODOWANYCH
GLABACH MAŁEJ ZLEWNI LESSOWEJ
Piotr Gliński
Lublin 2007
- NR 45 BADANIA POLA CIEPLNEGO W HALACH OGRZEWANYCH
PROMIENNIKAMI CERAMICZNYMI
Edyta Dudkiewicz, Janusz Jeżowiecki
Lublin 2007
- NR 46 VI ZJAZD KANALIZATORÓW POLSKICH POLKAN'07
MATERIAŁY
M. Zawilski, G. Sakson, G. Mozolewska
Lublin 2007
- Nr 47 ENERGETYCZNE I PROCESOWE ASPEKTY PRODUKCJI I
ZASTOSOWAŃ OZONU W TECHNICIE
J. Ozonek, S. Fijałkowski
Lublin 2007
- Nr 48 OPTOELECTRONIC DIAGNOSTICS OF COMBUSTION
PROCESSES. INSTRUMENTS METHODS OF APPLICATIONS.
Waldemar Wójcik
Lublin 2008

- Nr 49 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA.
Krystyna Konieczny, Michał Bodzek
Gliwice 2008
- Nr 50 WYBRANE ZAGADNIENIA Z MODELOWANIA MATEMATYCZNEGO PROCESU OSADU CZYNNEGO.
Z. Dymaczewski
Poznań 2008
- Nr 51 ROZWÓJ ZRÓWNOWAŻONY – IDEA, FILOZOFIA, PRAKTYKA.
A. Pawłowski
Lublin 2008
- Nr 52 ULTRASŁABA LUMINESCENCJA GLONÓW CHARACEAE JAKO METODA OCENY ŚRODOWISKA WODNEGO
Anna Jaśkowska
Lublin 2008
- Nr 53 PODSTAWY REOLOGII I TRANSPORTU RUROWEGO ZAWIESIN I OSADÓW Z OCZYSZCZANIA WODY I ŚCIEKÓW
Zbysław Dymaczewski, Joanna Jeż-Walkowiak, Adam Marlewski, Marek Sozański
Poznań 2008
- Nr 54 PRZYDATNOŚĆ WYBRANYCH BIOINDYKATORÓW DO OCENY EFEKTYWNOŚCI BIOREMEDIACJI GRUNTÓW ZANIECZYSZCZONYCH WĘGLOWODORAMI
A. Małachowska-Jutcz, K. Miksch
Gliwice 2008
- Nr 55 MECHANIZMY TWORZENIA SIĘ I ROZPRZESTRZENIANIA ZWIĄZKÓW DIOKSYNOPOCHODNYCH W ŚRODOWISKU
Jacek Czerwiński
Lublin 2008
- Nr 56 OGÓLNOPOLSKA KONFERENCJA NAUKOWA. INŻYNIERIA EKOLOGICZNA
Hanna Obarska-Pempkowiak
Lublin 2009
- Nr 57 RETENCJA ZBIRONIKOWA I STEROWANIE DOPŁYWEM ŚCIEKÓW DO OCZYSZCZALNI
Daniel Słyś
Lublin, 2009
- Nr 58 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PIĘĆ LAT PO WSTĄPIENIU DO UNII EUROPEJSKIEJ TOM 1
Janusz Ozonek, Małgorzata Pawłowska
Lublin 2009

- Nr 59 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PIĘĆ LAT PO
WSTĄPIENIU DO UNII EUROPEJSKIEJ TOM 2
Janusz Ozonek, Artur Pawłowski
Lublin 2009
- Nr 60 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PIĘĆ LAT PO
WSTĄPIENIU DO UNII EUROPEJSKIEJ TOM 3
Marzenna Dudzińska, Lucjan Pawłowski
Lublin 2009
- Nr 61 NOWE METODY REDUKCJI EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ
I WYKORZYSTANIA PRODUKTÓW UBOCZNYCH
OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW
Hanna Obarska – Pempkowiak, Lucjan Pawłowski
Lublin 2009
- Nr 62 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W PRACY
NAUKOWEJ PROF. DR HAB. INŻ. MICHAŁA BODZKA
Krystyna Koniczny
Gliwice 2009
- Nr 63 MIKROBIOLOGICZNE METODY OGRANICZANIA EMISJI
METANU ZE SKŁADOWISK ODPADÓW
Małgorzata Pawłowska
Lublin 2010
- Nr 64 MICROORGANISMS IN THE ENVIRONMENT AND
ENVIRONMENTAL ENGINEERING FROM ECOLOGY AND
TECHNOLOGY
Krystyna Olańczuk-Neyman
Hanna Mazur-Marzec
Gdańsk- Gdynia 2010
- Nr 65 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE
ŚRODOWISKA TOM 1
Krystyna Koniczny
Gliwice 2010
- Nr 66 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE
ŚRODOWISKA TOM 2
Krystyna Koniczny
Gliwice 2010
- Nr 67 ENERGETYKA-DZIŚ I JUTRO
Tomasz Cholewa
Alicja Siuta-Olcha
Lublin 2010
- Nr 68 HYDROLOGIA W INŻYNIERII I GOSPODARCE WODNEJ TOM
1
Beniamin Więzik
Warszawa 2010

- Nr 69 HYDROLOGIA W INŻYNIERII I GOSPODARCE WODNEJ TOM
2
Artur Magnuszewski
Warszawa 2010
- Nr 70 PROFESOR LUCJAN PAWŁOWSKI W DRODZE PRZEZ ŻYCIE
Henryk Wasąg
Lublin 2010
- Nr 71 KOMPUTEROWE WSPOMAGANIE PROJEKTOWANIA
Zbigniew Suchorab, Agnieszka Jedut, Grzegorz Łągód,
Andrzej Raczkowski
Lublin 2010
- Nr 72 MODELOWANIE PRZEPIWÓW ORAZ TRANSPORTU
I BIODEGRADACJI ZANIECZYSZCZEŃ
Grzegorz Łągód, Zbigniew Suchorab, Marcin Widomski,
Katarzyna Wróbel
Lublin 2010
- Nr 73 MODELOWANIE RUCHU WODY I TRANSPORT
ZANIECZYSZCZEŃ W OŚRODKU POROWATYM
Marcin Widomski, Dariusz Kowalski, Grzegorz Łągód
Lublin 2010
- Nr 74 MODELOWANIE SYSTEMU OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW
Agnieszka Montusiewicz, Grzegorz Łągód, Adam Piotrowicz
Lublin 2010
- Nr 75 JĘZYKI PROGRAMOWANIA KOMPUTERÓW
Grzegorz Łągód, Henryk Sobczuk, Zbigniew Suchorab
Lublin 2010
- Nr 76 SYSTEMY GRZEWCZE
Tomasz Cholewa, Alicja Siuta-Olcha
Lublin 2010
- Nr 77 UKŁADY WENTYLACJI, KLIMATYZACJI I CHŁODNICTWA
Andrzej Raczkowski, Sławomira Dumala, Mariusz
Skwarczyński
Lublin 2010
- Nr 78 NITRYFIKACJA W PROCESACH OCZYSZCZANIA
WYBRANYCH WÓD ODPADOWYCH I ŚCIEKÓW
Joanna Surmacz-Górska
Gliwice 2010
- Nr 79 TECHNOLOGIE ENERGII ODNAWIALNEJ
K. Nalewaj, J. Diatczyk, R. Jaroszyńska
Lublin 2010
- Nr 80 NOWOCZESNE TECHNOLOGIE PALIW I SPALANIA
P. Komoda
Lublin 2010

- Nr 81 UKŁADY ELEKTORNICZNE W NOWOCZESNYCH
TECHNOLOGIACH ENERGETYCZNYCH
W. Surtel, P. Komoda
Lublin 2010
- Nr 82 INŻYNIERIA ELEKTRYCZNA I TECHNOLOGIE
INFORMATYCZNE W UKŁADACH
ENERGOELEKTRONICZNYCH W NOWOCZESNYCH
TECHNOLOGIACH ENERGETYCZNYCH
P. Kacejko, S. Adamek
Lublin 2010
- Nr 83 ENERGOOSZCZEDNY BUDYNEK
M. Horyński
Lublin 2010
- Nr 84 SIECI KOMPUTEROWE
K. Gromaszek, T. Ławicki
Lublin 2010
- Nr 85 ARCHITEKTURA KOMPUTERÓW I SYSTEMY GIER
W. Surtel, P. Kisała
Lublin 2010
- Nr 86 ARCHITEKTURA KOMPUTERÓW I SYSTEMY OPERACYJNE
W. Surtel, P. Kisała
Lublin 2010
- Nr 87 ZASTOSOWANIE ZJAWISKA KAWITACJI
HYDRODYNAMICZNEJ W INŻYNIERII ŚRODOWISKA
Janusz Ozonek
Lublin 2010
- Nr 88 NOWE METODY OPISU STRUKTURY SIECI
WODOCIĄGOWYCH DO ROZWIĄZANIA PROBLEMÓW
ZWIĄZANYCH Z ICH PROJEKTOWANIEM I EKSPLOATACJĄ
Dariusz Kowalski
Lublin 2010
- Nr 89 JAKUB KAZIMIERZ SIEMEK- PROFESOR HONOROWY
POLITECHNIKI LUBELSKIEJ
Lublin 2010
- Nr 90 TOMASZ WINNICKI- PROFESOR HONOROWY
POLITECHNIKI LUBELSKIEJ
Lublin 2010
- Nr 91 WYKORZYSTANIE WŁAŚCIWOŚCI ADSORPCYJNYCH
MATERIAŁÓW ODPADOWYCH DO USUWANIA
BARWNIKÓW
Z ROZTWORÓW WODNYCH
Urszula Filipkowska
Lublin 2011

- Nr 92 ZAAWANSOWANE METODY USUWANIA NATURALNYCH
SUBSTANCJI
M. Kabsch-Korbutowicz
Lublin 2012
- Nr 93 INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – STAN OBECNY I
PERSPEKTYWY ROZOWJU
Cz. Rosik-Dulewska, M. Kostecki
Lublin 2011
- Nr 94 BADANIA NAD ZWIĘKSZENIEM WYDAJNOŚCI
BARWNIKOWYCH OGNIW SŁONECZNYCH
A. Zdyb
Lublin 2012
- Nr 95 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE
ŚRODOWISKA TOM 1
K. Konieczny, I. Korus
Gliwice 2012
- Nr 96 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE
ŚRODOWISKA TOM 2
M. Bodzek, J. Pelczara
Gliwice 2012
- Nr 97 PROFESOR JANUARY BIEŃ CZTERDZIEŚCI LAT W
DYDAKTYCE I NAUCE
L. Pawłowski
Lublin 2012
- Nr 98 WSPÓŁFERMENTACJA OSADÓW ŚCIEKOWYCH
I WYBRANYCH KOSUBSTRATÓW JAKO METODA
EFEKTYWNEJ BIOMETANIZACJI
A. Montusiewicz
Lublin 2012
- Nr 99 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA. PRACE. TOM I
M.R. Dudzińska, A. Pawłowski
Lublin 2012
- Nr 100 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA. PRACE. TOM II
M.R. Dudzińska, A. Pawłowski
Lublin 2012
- Nr 101 KOMPOSTOWANIE KOMUNALNYCH OSADÓW
ŚCIEKOWYCH JAKO FORMA RECYKLINGU ORGANICZNEGO
D. Kulikowska
Lublin 2012

- Nr 102 ZASTOSOWANIE ZEOLITÓW WYTWORZONYCH Z
POPIOŁÓW LOTNYCH DO USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ Z
WODY I ŚCIEKÓW
W. Franus
Lublin 2012
- Nr 103 BADANIA EKSPERYMENTALNE I TEORETYCZNE
ZASOBNIKA CIEPŁEJ WODY ZE STRATYFIKACJĄ
TERMICZNĄ WSPÓŁPRACUJĄCEGO Z INSTALACJĄ
NISKOTEMPERATUROWĄ
A. Siuta-Oлча
Lublin 2012
- Nr 104 WYBRANE MIKROZANIECZYSZCZENIA ORGANICZNE
W WODACH I GLEBACH
M. Włodarczyk-Makuła
Lublin 2012
- Nr 105 TOKSYCZNOŚĆ W PROCESIE BEZTLENOWEJ STABILIZACJI
KOMUNNYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH
Z. Sadecka
Lublin 2013
- Nr 106 PROCESY I EFEKTYWNOŚĆ USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ
Z ODCIEKÓW ZE SKŁADOWISKA ODPADÓW
KOMUNALNYCH W OCZYSZCZALNIACH HYDROFITOWYCH
E. Wojciechowska
Gdańsk 2013
- NR 107 ZASTOSOWANIE JONITÓW WŁÓKNISTYCH W PROCESACH
DEZODORYZACJI I KONTROLI JAKOŚCI POWIETRZA
H. Wasąg
Lublin 2013
- NR 108 ROZKŁAD BIOMIMETYKÓW HORMONALNYCH ZA
POMOCĄ ZAAWANSOWANYCH PROCESÓW UTLENIANIA
E. Flis
Gliwice 2013
- NR 109 DEGRADACJA PESTYCYDÓW WYBRANYMI METODAMI
I. Skoczko
Białystok 2013
- NR 110 WYKORZYSTANIE SYNTETYCZNYCH ŻYWIC
JONOWYMIENNYCH W REKULTYWACJI TERENÓW
ZDEGRADOWANYCH
M. Chomczyńska
Lublin 2013

- NR 111 COMPUTER AIDED DESIGNING – 3D MODELING
G. Łagód, Z. Suchorab
Lublin 2013
- NR 112 AEROZOLE W POWIETRZU WEWNĘTRZNYM: ŹRÓDŁA -
POZIOMY - PROBLEMY
M. Dudzińska
Lublin 2013
- NR 113 SEPARACJA UCIAŹLIWYCH ZANIECZYSZCZEŃ
ORGANICZNYCH Z WYKORZYSTANIEM TECHNIK
MEMBRANOWYCH
K. Majewska-Nowak
Wrocław 2013
- NR 114 ŹRÓDŁA WĘGLA W PROCESACH BIOLOGICZNEGO
USUWANIA AZOTU I FOSFORU
W. Janczukowicz, J. Rodziewicz
Lublin 2013
- NR 115 WSKAŹNIKI JAKOŚCIOWE SUBSTANCJI ORGANICZNEJ GLEB
ZRÓŻNICOWANYM NAWOŻENIEM I ZMIANOWANIEM
G. Żukowska
Lublin 2013
- NR 116 ZANIECZYSZCZENIA A JAKOŚĆ POWIETRZA
WEWNĘTRZNEGO W WYBRANYCH POMIESZCZENIACH
B. Południk
Lublin 2013
- NR 117 BIOSURFACTANTS: GREEN SURFACTANTS
G. Płaza
Lublin 2014
- NR 118 MEMBRANES AND MEMBRANE PROCESSES IN
ENVIRONMENTAL PROTECTION VOL. 1
K Konieczny, I. Korus
Lublin 2014
- NR 119 MEMBRANES AND MEMBRANE PROCESSES IN
ENVIRONMENTAL PrOTECTION VOL. II
M. Bodzek, J. Pelczar
Lublin 2014
- NR 120 ZASTOSOWANIE ZEOLITÓW DO SEPARACJI CO₂ I Hg
Z GAZÓW ODLOTOWYCH W PROCESACH
WYCHWYTYWANIA I SKŁADOWANIA DITLENKU WĘGLA
M. Wdowin
Lublin 2015

- NR 121 WYKORZYSTANIE TUFÓW ZEOLITOWYCH
W INŻYNIERII ŚRODOWISKA
W. Franus, A. Pawłowski
Lublin 2015
- NR 122 OBIEG WYBRANYCH MAKROPIERWIĄSTKÓW I ZWIĄZKÓW
BIOGENNYCH W SYSTEMIE RZECZNO - JEZIORNYM NA
PRZYKŁADZIE GÓRNEJ PASŁĘKI
J. Grochowska
Lublin 2015
- NR 123 INCINERATION OF WASTE IN A ROTARY KILN
J. W. Bujak
Lublin 2015
- NR 124 PIENIĄDZE I ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ: BRAKUJĄCE
OGNIWO
Lublin 2016
- NR 125 OCENA ZRÓWNOWAŻONOŚCI SYSTEMÓW SOLARNYCH
OPARTA NA ANALIZIE CYKLU ŻYCIA
A. Żelazna
Lublin 2016
- NR 126 NEW MATERIAL SOLUTIONS FOR PLASMA REACTOR
S. Gnapowski
Lublin 2017
- NR 127 SUSTAINABILITY OF COMPACTED CLAY LINERS AND
SELECTED PROPERTIES OF CLAY
M. Widomski
Lublin 2016
- NR 128 DROGA PRZEZ ŻYCIE PROFESORA TADEUSZA PIECUCHA: 70
ROCZNICA URODZIN 4.06.2016R.
Lublin 2016
- NR 129 INFORMATOR INŻYNIERII ŚRODOWISKA
A. Anielak, M. Cimochoicz-Rybicka
Lublin 2016
- NR 130 METODY POMIARU GĘSTOŚCI STRUMIENIA CIEPŁA I STRAT
CIEPŁA W BUDOWNICTWIE I CIEPŁOWNICTWIE
K. Wojdyga
Warszawa 2016

- NR 131 OKREŚLENIE POZIOMU AKTYWNOŚCI SZTUCZNEGO 137Cs I
NATURLANEGO 40K ORAZ WYBRANYCH METALI
CIĘŻKICH W GLEBACH, NIEKTÓRYCH ROŚLINACH I W
OSADACH DENNYCH AKWENÓW WODNYCH NA
OBSZARACH POLSKI POŁUDNIOWEJ
Kubica
Lublin 2016
- NR 132 UTYLIZACJA WYBRANYCH ODPADÓW W PRODUKCJI
SPIEKANYCH KRUSZYW LEKKICH
M. Franus
Lublin 2016
- NR 133 ZASTOSOWANIE TECHNIKI REFLAKTOMETRII W DOMENIE
CZASU DO OCENY STANU ZAWILGOCENIA PRZEGRÓD
BUDOWLANYCH
Z. Suchorab
Lublin 2016
- NR 134 DEPOZYCJA PM10 PODCZAS OPADÓW ATMOSFERYCZNYCH
T. Olszowski
Lublin 2017
- NR 135 ZASTOSOWANIE ZEOLITÓW SYNTETYCZNYCH Z POPIOŁÓW
LOTNYCH W INŻYNIERII ŚRODOWISKA
W. Franus
Lublin 2017
- NR 136 ZASTOSOWANIE ZEOLITÓW SYNTETYCZNYCH Z POPIOŁÓW
LOTNYCH W INŻYNIERII ŚRODOWISKA
G. Łagód
LUBLIN 2017
- NR 137 ANALIZA OPADÓW ATMOSFERYCZNYCH DLA POTRZEB
PROJEKTOWANIA SYSTEMÓW ODWODNIENIA
P. Licznar
Lublin 2018
- NR 138 METALE CIĘŻKIE W ODCIEKACH I ŚCIEKACH
TECHNOLOGICZNYCH ZE SKŁADOWISK ODPADÓW
KOMUNALNYCH W ASPEKTCIE ZMIAN SPOSOBÓW ICH
ZAGOSPODAROWANIA
E. Kulbat
Gdańsk 2018
- NR 139 EFEKTYWNOŚĆ EKONOMICZNA I ENERGETYCZNA
W BUDOWNICTWIE JEDNORODZINNYM
J. Danielewicz
Lublin 2018

- NR 140 FOSFOR W INTERFAZIE WODA-OSADY DENNE JEZIOR
ZMIENIONYCH ANTROPOGENICZNIE NA TLE
WYBRANYCH FIZYKO-CHEMICZNYCH I
MIKROBIOLOGICZNYCH CZYNNIKÓW ŚRODOWISKOWYCH
KSZTAŁTUJĄCYCH PROCESY JEGO WYMIANY POMIĘDZY
OSADAMI A WODĄ
R. Augustyniak
Lublin 2018
- NR 141 BAKTERIOCENOZA PŁYTKIEGO LITORALU ZATOKI PUCKIEJ
W REJONIE WYSTĘPOWANIA PODMORSKIEGO DRENAŻU
WÓD PODZIEMNYCH
K. Jankowska
Gdańsk 2018
- NR 142 ZDOLNOŚCI SORPCYJNE WYBRANYCH SUBSTANCJI
BOGATYCH W MA-TERIĘ ORGANICZNĄ W STOSUNKU DO
BARWNIKÓW
A. Dzieniszewska, J. Kyzioł-Komosińska
LUBLIN 2018
- NR 143 ZANIECZYSZCZENIE OSADÓW DENNYCH METALAMI
CIĘŻKIMI - METODY OCENY
E. Kulbat, A. Sokołowska
LUBLIN 2018
- NR 144 ZANIECZYSZCZENIE POWIETRZA W POLSCE:
STAN, PRZYCZYNY, SKUTKI
L. Pawłowski
LUBLIN 2018
- NR 145 ZASTOSOWANIE ZIELONEJ INFRASTRUKTURY
DO OGRANICZANIA ZANIECZYSZCZENIA WÓD
POWIERZCHNIOWYCH W ZLEWNI MIEJSKIEJ
E. Wojciechowska
Gdańsk 2018
- NR 146 METODY WYZNACZANIA ZASIĘGU STREF ZAGROŻENIA
POWODOWANEGO PRZEZ ROZSZCZELNIENIE
PODZIEMNYCH PRZEWODÓW WODOCIĄGOWYCH
M. Iwanek
Lublin 2018
- NR 147 ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII IR W INŻYNIERII
ŚRODOWISKA
S. Pasieczna-Padkowska
Lublin 2019
- NR 148 REKULTYWACJA JEZIOR – TEORIA I PRAKTYKA
J. A. Dunalska
Olsztyn 2019

- NR 149 USUWANIE ZANIECZYSZCZEŃ I STABILIZACJA OSADÓW
ŚCIEKOWYCH W SYSTEMACH TRZCINOWYCH
K. KołECKA
GDAŃSK 2019
- NR 150 ZŁOŻA HYDROFITOWE Z PIONOWYM PRZEPLYWEM ŚCIEKÓW.
CHARAKTERYSTYKA PROCESÓW I ZASTOSOWAŃ
M. Gajewska
GDAŃSK 2019
- NR 151 FILTRACJA WODY W TEORII I PRAKTYCE
I. Skoczko
WARSZAWA 2019
- NR 152 OPERATION FLEXIBILITY OF HEAT PUMPS IN SMART DISTRICT
HEATING
M. Ara Sayegh
LUBLIN 2019
- NR 153 ANALIZA MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA PO FERMENTU JAKO
ŹRÓDŁA BIODOSTĘPNEGO FOSFORU
A. Tuszyńska
WARSZAWA 2019
- NR 154 ANALIZA TERMICZNEJ PRZERÓBKI BIOMASY
P. Komada
WARSZAWA 2019
- NR 155 ANALIZA I ZASTOSOWANIE MODELU ADM1 DO SYMULACJI
FERMENTACJI I WSPÓŁFERMENTACJI KISZONEK ROŚLINNYCH I
WYBRANYCH KOSUBSTRATÓW
K. Bułkowska
WARSZAWA 2019
- NR 156 DIFFERENT MATERIAL SOLUTIONS FOR THE REACTOR
ELECTRODES
S. Gnapowski
WARSZAWA 2019
- NR 157 NASTĘPCZY WPŁYW KOMPOSTÓW Z OSADU I OSADOWO-
POPIOŁOWYCH NA KSZTAŁTOWANIE WŁAŚCIWOŚCI
REKULTYWOWANEJ GLEBY INDUSTRIOZIEMNEJ
M. Bik-Małodzińska
WARSZAWA 2019
- NR 158 MATERIAL-RELATED IMPACT OF THERMOPLASTIC PIPES ON
QUALITY OF DISTRIBUTED WATER
B. Kowalska
WARSZAWA 2019
- NR 159 STEROWANIE PROGNOZOWE DOSTAWĄ CIEPŁA NA POTRZEBY
OGRZEWANIA
T. Cholewa
WARSZAWA 2019
- NR 160 DYNAMIKA ZMIAN WYBRANYCH GRUP BAKTERII AKTYWNYCH W
OCZYSZCZANIU ODCIEKÓW SKŁADOWISKOWYCH W
REAKTORZE SBR
Ł. Jurczyk
WARSZAWA 2019

NR 161 ŹRÓDŁA ZANIECZYSZCZEŃ MIKROBIOLOGICZNYCH WÓD RZEKI
ŁYNY
A. Gotkowska-Płachta
WARSZAWA 2019