

ODDZIAŁYWANIE PREPARATÓW CHEMICZNYCH STOSOWANYCH W CUKROWNIACH NA BIODEGRADACJĘ ZANIECZYSZCZEŃ ŚCIEKÓW I BIOCENOZĘ WÓD

Bożenna Poleć, Andrzej Baryga

Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława Dąbrowskiego

Zakład Cukrownictwa

ul. Inżynierska 4, 05-080 Leszno

bozenna.polec@ibprs.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań preparatów: Antykam PP-100, Antyspumin RW, Bevaloid 2561, Biosterid mocny, Diaprosim AB-13, Flofoam X 70, Flopam AN 923 SEP, Glanapon DS-5, Kebospum NT, Rocamix E-1/B, Rocamix PC-3, Romis C-21 i Spumol BJ.

Badania obejmowały ocenę wpływu pozostałości preparatów na proces oczyszczania ścieków metodą samooczyszczania, fermentacji metanowej i tlenowego osadu czynnego. Określono również wpływ preparatów na biocenozę odbiorników wodnych.

Przeprowadzone badania laboratoryjne wykazały, że stosowanie w cukrowniach preparatów chemicznych w cyklu produkcyjnym cukru czy też w gospodarce wodno-ściekowej może wiązać się z negatywnym ich oddziaływaniem na oczyszczanie ścieków i biocenozę odbiorników wód.

Słowa kluczowe: przemysł cukrowniczy, preparaty chemiczne, biologiczne oczyszczanie ścieków, biocenoza wód

INFLUENCE OF CHEMICAL PREPARATIONS APPLIED IN SUGAR FACTORIES ON BIODEGRADABILITY OF WASTE WATER POLLUTION AND ON WATER BIOCENOSIS

Summary

Test results of preparations: Antykam PP-100, Antyspumin RW, Bevaloid 2561, Biosterid strong (*Pol.* Biosterid mocny), Diaprosim AB-13, Flofoam X 70, Flopam AN 923 SEP, Glanapon DS-5, Kebospum NT, Rocamix E-1/B, Rocamix PC-3, Romis C – 21 and Spumol BJ, have been presented in the article.

Tests comprised assessment of influence of residues of preparations on the waste treatment process using self - purification, methane fermentation and oxygen active sludge

methods. The influence of preparations on water reservoir biocenosis has also been determined.

Laboratory tests showed that the use of chemicals in sugar plants in sugar production cycle, whether in water and waste water – sewage may be associated with their negative impact on waste water treatment and water reservoir biocenosis.

Key words: sugar industry, chemical preparations, biological wastewater treatment, water biocenosis

WSTĘP

W ostatnich latach zrealizowano pracę naukowo-badawczą, w ramach której dokonano kompleksowej oceny preparatów chemicznych stosowanych w cukrowniach w aspekcie ochrony środowiska naturalnego. Praca taka została podjęta, gdyż przegląd piśmiennictwa potwierdził brak publikacji na ten temat.

Istniejące publikacje dotyczyły głównie wpływu herbicydów stosowanych w rolnictwie, w tym w uprawie buraków cukrowych, na jakość wód podziemnych [Sadowski, Kucharski 2007; Sadowski, Kucharski, Dziągwa 2014; Wrzosek, Gworek, Maciaszek 2009].

Przy doborze preparatów do zastosowania w technologii produkcji cukru oceniana była przede wszystkim skuteczność ich działania [Marczyński 1996].

W przypadku niektórych preparatów oceniano ich wpływ na jakość cukru, melasu i wysłodków. Nie prowadzono badań wpływu pozostałości tych preparatów pod kątem oddziaływania ich pozostałości na procesy biologicznego oczyszczania ścieków i biocenozę odbiorników ścieków. Nie brano pod uwagę, że preparaty biobójcze – stosowane w cukrowniach do dezynfekcji surowca przed jego rozdrobieniem – mogą trafiać do wód z płuczki buraczanej i wód spławiakowych, a wraz z nimi do ścieków ogólnych zakładu i oczyszczalni ścieków, a następnie do odbiorników wodnych ścieków oczyszczonych.

Są też preparaty, które stosuje się w gospodarce wodno-ściekowej (środki dezynfekcyjne, przeciwpianowe), mogące negatywnie oddziaływać na pracę biologicznych oczyszczalni ścieków. Nierozłożone w oczyszczalni mogą trafiać do odbiorników wodnych, ujemnie oddziałując na ich biocenozę.

W ramach pracy oceniono wpływ wybranych preparatów na biologiczne oczyszczanie ścieków. W cukrowniach stosowane są w tym zakresie najczęściej: naturalne samooczyszczanie w zbiornikach akumulacyjnych lub stawach biologicznych, beztlenowa fermentacja metanowa oraz napowietrzanie z osadem czynnym [Połec 1998]. W związku z możliwością pojawienia się pozostałości preparatów w odpływie z oczyszczalni ścieków

oceniano ich wpływ na biocenozę odbiorników wodnych. Wyniki takich badań pozwalają cukrowniom na korzystanie z preparatów chemicznych nie tylko skutecznych technologicznie, lecz także bezpiecznych z punktu widzenia ochrony środowiska naturalnego.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiał do badań stanowiło 13 następujących preparatów chemicznych:

- 1) Antykam PP-100, będący wysoko stężonym preparatem przeciwpianowym zawierającym w przeważającej większości niejonowe środki powierzchniowo-czynne, stosowany w procesie produkcji cukru w dawkach 25-50 g/tonę buraków.
- 2) Antyspumin RW, będący bezsilikonową mieszaniną składników niejonowych, stosowany w gospodarce ściekowej jako środek do gaszenia piany w wodach spławiakowych i oczyszczalniach ścieków w dawkach 2-5 g/m³.
- 3) Bevaloid 2561, będący mieszaniną trójglicerydów, estrów syntetycznych kwasów tłuszczowych i węglowodorów, stosowany w gospodarce ściekowej jako środek do gaszenia piany w wodach spławiakowych w dawkach 0,1-10 g/m³.
- 4) Biosterid mocny, zawierający jako substancję aktywną nadtlenek wodoru, kwas octowy i kwas nadoctowy, stosowany w procesie produkcji cukru do dezynfekcji buraków przed ich rozdrobieniem i mieszaniny ekstrakcyjnej w dawce 3-6 g/t buraków.
- 5) Diaprosim AB-13, zawierający jako substancję aktywną – sól sodową kwasu N-metyloditiokarbaminowego, stosowany w procesie produkcji cukru do dezynfekcji buraków przed ich rozdrobieniem i mieszaniny ekstrakcyjnej w dawkach 0,6-33 g/t buraków.
- 6) Flofoam X 70, będący mieszaniną estrów opartą na polieterze polioli i naturalnych kwasów tłuszczowych, stosowany w gospodarce ściekowej jako środek do gaszenia piany w wodach spławiakowych i oczyszczalniach ścieków w dawkach 10-50 g/m³.
- 7) Flopam AN 923 SEP, będący średnioanionowym poliakryloamidem, stosowany w gospodarce ściekowej jako flokulant do przyspieszenia sedymentacji zawiesin w wodach spławiakowych i oczyszczalniach ścieków w dawkach 3-5 g/m³.
- 8) Glanapon DS-5, będący mieszaniną kwasu oleinowego, glikolu polietylenowego i oleju roślinnego, stosowany do gaszenia piany w wodach spławiakowych w dawkach 5-10 g/m³.
- 9) Kebospum NT, będący mieszaniną hydroformylowanych alkanów (C₈-C₉), kwasów organicznych i etaksyłowanych alkoholi, stosowany do gaszenia piany w wodach

spławiakowych w dawkach 2-5 g/m³.

- 10) Rocamix E-1/B, stanowiący stężoną emulsję wodną (50-60%) typu „olej w wodzie”, zawierającą węglowodory alifatyczne, glikole polioksyalkilenowe, oksyetylowany alkohol tłuszczowy i specyficzne składniki organiczne pochodzenia roślinnego, stosowany do gaszenia piany w wodach spławiakowych w dawkach 5-15 g/m³.
- 11) Rocamix PC-3, stanowiący mieszaninę węglowodorów alifatycznych, alkoholi tłuszczowych i ich pochodnych oksyetylenowaanych oraz stearynianu glinu, stosowany do gaszenia piany w wodach spławiakowych w dawkach 5-10 g/m³.
- 12) Romis C – 21, będący bezwodną kompozycją adduktów tlenków alkilenowych, polioli oraz kwasów tłuszczowych na bazie oleju roślinnego, stosowany w procesie produkcji cukru jako środek przeciw pianowy w dawkach do 3-100 g/tonę buraków.
- 13) Spumol BJ, zawierający węglowodory alifatyczne, pochodne wyższych kwasów tłuszczowych i emulgatory niejonowe, stosowany do gaszenia piany w wodach spławiakowych w dawkach 3-20 g/m³.

Zakres pracy obejmował następujące badania laboratoryjne oceniające wpływ preparatów na:

- proces samooczyszczania ścieków,
- proces oczyszczania ścieków metodą fermentacji metanowej,
- proces tlenowego oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego,
- biocenozę odbiorników wodnych.

W celu określenia wpływu preparatów na samooczyszczanie ścieków wykonywano w warunkach laboratoryjnych test polegający na przetrzymywaniu ścieków kontrolnych (bez preparatu) i ścieków z różnymi stężeniami preparatu w otwartych szklanych zbiornikach w termostacie w temperaturze 30°C przez 21 dni. Redukcję zanieczyszczeń ścieków, zachodzącą pod wpływem własnej mikroflory ścieków, ustalono na podstawie kontrolnego oznaczania chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) bezpośrednio po dawkowaniu preparatu oraz po upływie 3, 7, 10, 14 i 21 dób trwania procesu samooczyszczania. Na podstawie wyników testu ustalano stężenie preparatu bezpieczne dla procesu samooczyszczania ścieków. Jako kryterium przyjmowano takie stężenie preparatu, przy którym redukcja ChZT w próbie z preparatem nie była niższa o więcej niż 5% w stosunku do redukcji w próbie kontrolnej.

W celu określenia wpływu preparatów na oczyszczanie ścieków metodą fermentacji metanowej przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych test statycznej fermentacji w reaktorach otwartych, w temperaturze 33°C, z zaszczepieniem osadem fermentacyjnym w ilości 30 g sm/dm³ ścieków. Ścieki kontrolne (bez dodatku preparatu) i ścieki zawierające różne stężenia preparatu dodawano do fermentorów zaszczepionych osadem i prowadzono obserwacje zmian zapotrzebowania na tlen (ChZT) przez 13 dni, wykonując oznaczenia kontrolne bezpośrednio po dawkowaniu preparatu, a następnie po 1, 2, 5, 6, 9 i 13 kolejnych dobach procesu. Na podstawie wyników testu ustalano stężenie preparatu bezpieczne dla procesu fermentacji metanowej ścieków. Jako kryterium przyjmowano takie stężenie preparatu, przy którym redukcja ChZT w próbie z preparatem nie była niższa o więcej niż 5% w stosunku do redukcji w próbie kontrolnej.

Określenie wpływu preparatów na oczyszczanie ścieków metodą osadu czynnego polegało na przeprowadzeniu w warunkach laboratoryjnych testu w komorach napowietrzania, zaopatrzonych w filtry ceramiczne, umożliwiające drobnopęcherzykowe napowietrzanie ścieków sprężonym powietrzem. Do komór napowietrzania dodano osad czynny o zawartości suchej substancji odpowiadającej stężeniu osadu 6 g sm/dm³, a następnie jednakowe porcje przefermentowanych ścieków cukrowniczych niezawierających preparatu (próba kontrolna) i z dodatkiem preparatu w różnych stężeniach. Po wymieszaniu ścieków z osadem czynnym pobierano pierwsze próbki ścieków do analizy ChZT, w ten sposób określano efekt oczyszczania powodowany tylko rozcieńczeniem. Następnie uruchamiano napowietrzanie na czas 1 doby. Po upływie tego czasu ponownie analizowano wszystkie próby (oznaczenie ChZT) i określano efekt oczyszczania ścieków. Na podstawie wyników testu ustalano stężenie preparatu bezpieczne dla procesu napowietrzania ścieków z osadem czynnym. Jako kryterium przyjmowano takie stężenie preparatu, przy którym redukcja ChZT w próbie z preparatem nie była niższa o więcej niż 5% w stosunku do próby kontrolnej.

Badania toksykologiczne preparatów wykonywał na zlecenie Instytutu Przemysłu Cukrowniczego Zakład Biologii Środowiska na Politechnice Warszawskiej.

Badania toksykologiczne obejmowały swym zakresem przeprowadzenie laboratoryjnych testów toksykologicznych przeżywalności z zastosowaniem ryb *Lebistes reticulatus* [PN-90/C-04610/04] oraz testów inhibicji wzrostu glonów z zastosowaniem *Selenastrum capricornutum* [ISO 8692, 1989]. Na podstawie testów toksykologicznych przeżywalności ryb wyznaczono wartości stężeń letalnych LC(EC)50-t, to znaczy stężeń powodujących śmiertelność 50% testowanych zwierząt po 24-, 48- i 96-godzinnym czasie kontaktu z badanymi preparatami. Na podstawie testów inhibicji wzrostu glonów wyznaczono stężenia

efektywne (EC50), tj. powodujące inhibicję wzrostu o 50% po 72-godzinnym czasie kontaktu glonów z preparatami [Weber 1972; Łebkowska i in. 2004]. Na podstawie wyników przeprowadzonych testów inhibicji wzrostu ryb i glonów dokonano oceny toksyczności badanych preparatów na podstawie kryteriów Unii Europejskiej i wyznaczono stężenia bezpieczne dla biocenozy [Council Directive 92/32/EEC].

Przy ustalaniu stężeń preparatów do badań procesu biologicznego oczyszczania ścieków przyjmowano jako podstawowe założenie ilość wody krążącej w obiegu spławiakowo-płuczkowym, wynoszącą 650% w stosunku do masy przerabianego surowca. Na tej podstawie obliczano podstawowe stężenia preparatów, jakie mogą znaleźć się w ściekach dopływających do oczyszczalni przy stosowaniu preparatów. Do badań przyjmowano dawkę zarówno niższą (zakładając, że nie cały preparat trafi do ścieków, ponieważ część zostanie rozłożona w procesie dezynfekcji surowca), jak i dawki wyższe (zakładając, że preparat może nagromadzać się w ściekach krążących w obiegach zamkniętych).

Ścieki do badań procesu biologicznego oczyszczania i badań toksykologicznych pobrano podczas kampanii cukrowniczej z obiegu wód spławiakowo-płuczkowych Cukrowni Dobrzelin. We wszystkich doświadczeniach używano tych samych ścieków.

Oznaczenia fizykochemiczne ścieków wykonano, wykorzystując następującą metodykę:

- pH – metoda potencjometryczna: PB-POŚ-02, wyd. 3,
- tlen rozpuszczony – metoda jodometryczna: PN – EN 25813: 1997,
- ChZT_{Cr} – metoda dwuchromianowa: PN – ISO 6060:2006.

Każde oznaczenie było powtarzane trzykrotnie.

WYNIKI I DYSKUSJA

Przedstawione w tabeli 1. wyniki badań laboratoryjnych wpływu preparatów przeciwpianowych na efektywność biologicznego oczyszczania ścieków wskazują, że w cukrowniach akumulujących ścieki z całej kampanii w stawach, w których następuje w okresie międzykampanijnym proces naturalnego samooczyszczania, nie powinny być stosowane preparaty: Antykam PP-100, Bevaloid 2561, Flopam AN 923 SEP, Rocamix E-1/B, Rocamix PC-3 i Spumol BJ. W przypadku tych preparatów najwyższe spodziewane stężenie w ściekach dopływających do stawu jest zbliżone lub przewyższa najwyższe bezpieczne stężenia preparatu ustalone w badaniach dla procesów samooczyszczania. Szczególnie ujemnie na procesy samooczyszczania oddziałuje Spumol BJ, gdzie najwyższe spodziewane stężenie preparatu w ściekach dopływających do stawu jest czterokrotnie większe od najwyższego stężenia preparatu obojętnego dla procesów samooczyszczania.

Najodpowiedniejszym preparatem do gaszenia piany w wodach spławiakowych w cukrowniach stosujących samooczyszczanie ścieków jest Antyspumin RW.

W cukrowniach posiadających biogazownie ścieków nie powinien być stosowany do gaszenia piany Spumol BJ, ponieważ najwyższe spodziewane stężenie preparatu w ściekach dopływających do biogazowni jest równe najwyższemu stężeniu preparatu obojętnemu dla procesów fermentacji metanowej. Wówczas niewielkie przypadkowe przekroczenie stężenia preparatu w ściekach ponad 20 g/m³ może hamować redukcję zanieczyszczeń i wydzielanie biogazu. Najodpowiedniejszym preparatem do gaszenia piany w wodach spławiakowych w cukrowniach stosujących fermentację metanową ścieków jest Antyspumin RW. Najwyższe spodziewane stężenie preparatu w ściekach dopływających do biogazowni jest stukrotnie mniejsze od najwyższego stężenia preparatu niehamującego procesu fermentacji metanowej.

W cukrowniach posiadających biologiczne oczyszczalnie ścieków stosujących napowietrzanie z osadem czynnym ścieków do gaszenia piany w wodach spławiakowych nie zaleca się stosowania preparatu Flofoam X 70. Najwyższe spodziewane stężenie w ściekach dopływających do komór napowietrzania jest równe najwyższemu bezpiecznemu stężeniu preparatu ustalonym w badaniach. Bezpieczne do stosowania preparaty przeciwpiłanowe to Antyspumin RW, Glanapon DS – 5, Kebo – Spum NT i Rocamix PC-3.

Z rezultatów badań zamieszczonych w tabeli 1. wynika, że preparaty dezynfekcyjne stosowane w cukrowniach, tj. Biosterid mocny i Diaprosim AB-13, bardziej oddziałują na drobnoustroje osadu czynnego niż na bakterie metanowe i naturalną mikroflorę stawów biologicznych. Spośród ww. preparatów dezynfekcyjnych mniej szkodliwy dla osadu czynnego jest Biosterid mocny niż Diaprosim AB-13. Najwyższe spodziewane stężenie w ściekach dopływających do komór napowietrzania jest dwukrotnie niższe od najwyższego bezpiecznego stężenia preparatu ustalonego w badaniach w przypadku preparatu Biosterid mocny, a w przypadku preparatu Diaprosim AB-13 jest jednakowe.

Tabela 1. Wpływ preparatów na procesy biologicznego oczyszczania ścieków
Impact of preparations on biological wastewater treatment processes

Preparat	Najwyższe spodziewane stężenie preparatu w ściekach [g/m ³]	Najwyższe bezpieczne stężenie preparatu [g/m ³] dla procesów oczyszczania ścieków metodą		
		samooczyszczania	fermentacji metanowej	napowietrzania z osadem czynnym
Antykam PP-100	8	8	50	100
Antypspumin RW	5	500	500	200
Bevaloid 2561	10	10	100	50
Biosterid mocny	1	20	200	2
Diaprosim AB-13	5	80	200	5
Flofoam X 70	50	500	200	50
Flopam AN 923 SEP	5	3	50	10
Glanapon DS - 5	10	50	200	200
Kebo – Spum NT	5	10	100	100
Rocamix E-1/B	15	15	30	30
Rocamix PC-3	10	10	100	200
Romis C-21	15	20	500	200
Spumol BJ	20	5	20	100

Wyniki badań laboratoryjnych wpływu preparatów na biocenozę odbiorników wód przedstawione w tabeli 2. wskazują, że najbardziej niebezpieczne dla biocenozy są preparaty Romis C-21 i Spumol BJ. Najwyższe spodziewane w oczyszczonych ściekach stężenia preparatów mogą sięgać odpowiednio 15 i 20 g/m³, a bezpieczne dla biocenozy wód (pod warunkiem, że nastąpi w odbiorniku 1000-krotne rozcieńczenie oczyszczonych ścieków wodą) wynoszą odpowiednio 12 i 5 g/m³. W przypadku preparatów: Bevaloid 2561, Biosterid mocny, Diaprosim AB-13, Flofoam X 70, Rocamix E-1/B i Rocamix PC-3 najwyższe spodziewane w oczyszczonych ściekach stężenia preparatów pokrywają się z ustalonymi jako bezpieczne dla biocenozy wód (pod warunkiem, że nastąpi w odbiorniku 1000-krotne rozcieńczenie oczyszczonych ścieków wodą). Pozostałe preparaty: Antykam PP-100, Antypspumin RW, Glanapon DS - 5 i Kebo – Spum NT oceniono jako bezpieczne dla biocenozy wód.

Tabela 2. Wyniki badań toksykologicznych preparatów
The results of toxicological of the preparations

Preparat	Stężenie preparatu [g/m ³]		
	Najwyższe spodziewane w ściekach wprowadzanych do wód	Bezpieczne dla biocenozy wód: glonów i ryb (pod warunkiem, że nastąpi w odbiorniku 1000-krotne rozcieńczenie ścieków wodą)	Bezpieczne dla biocenozy wód: glonów i ryb (przy współczynniku bezpieczeństwa wynoszącym 1000)
Antykam PP-100	8	100	0,100
Antyspumin RW	5	75	0,075
Bevaloid 2561	10	10	0,010
Biosterid mocny	1	1	0,001
Diaprosim AB-13	5	5	0,005
Flofoam X 70	50	50	0,050
Flopam AN 923 SEP	5	5	0,005
Glanapon DS - 5	10	50	0,050
Kebo – Spum NT	5	10	0,010
Rocamix E-1/B	15	15	0,015
Rocamix PC-3	10	10	0,010
Romis C-21	15	12	0,012
Spumol BJ	20	5	0,005

WNIOSKI

1. Dobór preparatów chemicznych do stosowania w cukrowniach powinien być dokonywany z uwzględnieniem nie tylko dobrej ich skuteczności, lecz także ich oddziaływania z punktu widzenia ochrony środowiska naturalnego.
2. Przeprowadzone badania laboratoryjne wykazały, że stosowanie w cukrowniach preparatów chemicznych w cyklu produkcyjnym cukru czy w gospodarce wodno-ściekowej może wiązać się (zależnie od rodzaju preparatu, miejsca dozowania i dawki) z negatywnym oddziaływaniem ich pozostałości w ściekach na biodegradację zanieczyszczeń i biocenozę odbiorników ścieków cukrowniczych.

PIŚMIENNICTWO

1. Council Directive 92/32/EEC of 30 April 1992 amending for the seventh time Directive 67/548/EEC on the approximation of the laws regulations and administrative provisions relating on the classification, paccaging and labelling of dangerous substances
2. ISO 8692, 1989. Water Quality-Fresh Water Algal Growth Inhibition Test with *Selenastrum capricornutum*
3. Łebkowska M., Załęska-Radziwiłł M., Słomczyńska B. (2004). Toksykologia środowiska – ćwiczenia laboratoryjne. Warszawa: Oficyna Wydawnicza PW
4. Marczyński J. (1996). Preparaty chemiczne stosowane w procesie technologicznym produkcji cukru. Gazeta Cukrownicza, 104 (09), 164-167
5. PN-90/C-04610/04. Oznaczanie toksyczności ostrej na gupiku *Lebistes reticulatus*
6. PN – EN 25813: 1997: Jakość wody. Oznaczanie tlenu rozpuszczonego
7. PN – ISO 6060:2006: Jakość wody. Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu
8. Połec B. (1998). Proekologiczna gospodarka wodno-ściekowa cukrowni. Część II – Biologiczne oczyszczanie ścieków cukrowniczych. Warszawa: Wydawnictwo Fundacja Rozwój SGGW.
9. Połec B., Gozdek K., Wołyńska W. (2004). Wpływ pozostałości preparatów chemicznych stosowanych w cukrowniach na jakość cukru, melasu i wysłodków. Gazeta Cukrownicza 112, (10), 285-290
10. Sadowski J., Kucharski M. (2007). Monitorowanie stanu zanieczyszczeń herbicydowych w wodach powierzchniowych i gruntowych na terenach rolniczych. Studia i raporty JUNG – PIB 8: 87-98
11. Sadowski J., Kucharski M., Dziągwa M. (2014). Wpływ zmian w rejestrze środków ochrony roślin na stopień zanieczyszczenia wód herbicydami na terenach rolniczych. Progres in Plant Protection, 2014, 54 (2), 191-197
12. Weber E. (1972). Grundriss der biologischen Statistik für Naturwissenschaftler. Landwirte und Mediziner. Jena: VEB Gustav Fischer Verlag, 674
13. Wrzosek J., Gworek B., Maciaszek D. (2009). Środki ochrony roślin w aspekcie ochrony środowiska. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 2009, 39, 75-88