

- [24] Pasqualini R, Ruoslahti E., 1996, Organ targeting in vivo using phage display peptide libraries, *Nature*, 380, 364 – 366.
- [25] Arap W, Haedicke W, Bernasconi M, Kain R, Rajotte D, Krajewski S, Ellerby HM, Bredeisen DE, Pasqualini R, Ruoslahti E., 2012, Targeting the prostate for destruction through a vascular address, *Proc Natl Acad Sci U S A*; 99, 1527 – 1531.
- [26] Terret N., 2013, Producing orally bioavailable biologics, *Drug Discov. Dev.*, <http://www.dddmag.com/articles/2013/05/producing-orally-bioavailable-biologics>, 30.10.2015.
- [27] Passioura T., Suga H., 2013, Flexizymes mediated genetic reprogramming as a tool for noncanonical peptide synthesis and drug discovery, *Chem. Eur. J.*, 19, 6530 – 6536.
- [28] Funamoto S, Sasaki T, Ishihara S, Nobuhara M, Nakano M, Watanabe-Takahashi M, Saito T, Kakuda N, Miyasaka T, Nishikawa K, Saido TC, Ihara Y., 2013, Substrate ectodomain is critical for substrate preference and inhibition of g-secretase, *Nat. Commun.*, 4, 3529 – 3541.
- [29] Josephson K., Ma Z, Wang Z., Sun Y., Tobe S., Perlmutter S., Vyasamneni R., Ye P., Boyer N., Arata M., Pattavina K., Seyb K., Zheng H., Sollomoni I., Nims E., de Koning E., Ricardo A., Treco D., 2013, Discovery of high affinity cyclic peptidomimetics binding Mcl-1 and Ras, *Mol. Cancer Ther.*, 12, C212.
- [30] Scott C.P., Abel-Santos E., Wall M., Wahnon D.C., Benkovic S.J., 1999, Production of cyclic peptides and proteins in vivo, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 96, 13638 – 13643.
- [31] Kritzer J.A., Hamamichi S., McCaffery J.M., Santagata S., Naumann T.A., Caldwell K.A., Caldwell G.A., Lindquist S., 2009, Rapid selection of cyclic peptides that reduce alpha-synuclein toxicity in yeast and animal model, *Nat. Chem. Biol.* 5, 655 – 663.
- [32] Lipiński, C.A., Lombardo F., Dominy B.W., Feeney P.J., 1997, Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 23, 3 – 25.
- [33] Veber, D.F., Johnson S.R., Cheng H.-Y., Smith B.R., Ward K.W., Kopple K.D., 2002, Molecular Properties that Influence the Oral Bioavailability of Drug Candidates, *J. Med. Chem.* 45, 2615 – 2623.
- [34] Lax R., 2013, The Future of Peptide Development in the Pharmaceutical Industry, *PharManufacturing: Int. Peptide Rev.*, 10 – 15.
- [35] Kaspar A.A., Reichert J.M., 2013, Future directions for peptide therapeutics development, *Drug Discov. Today* 18, 807 – 817.
- [36] Tsomaia N., 2015, Peptide therapeutics: Targeting the undruggable space, *Eur. J. Med. Chem.*, 94, 459 – 470.
- [37] Zhou Ch., Lu R., Lin G., Yao Z., 2011, The latest developments in synthetic peptides with immunoregulatory activities, *Peptides* 32, 408 – 414.

## Katarzyna Klemba

„Katarzyna Klemba” <175030@edu.p.lodz.pl>

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka*

# Biogazownia jako potencjalne źródło zagrożeń emisjami odorowymi oraz działania prewencyjne

## Wstęp

W ostatnich dziesięcioleciach następuje dynamiczny rozwój technologii biogazowych w różnych krajach i regionach świata (Stany Zjednoczone, Niemcy, Szwecja, kraje Azji Południowo-wschodniej), którego celem jest produkcja energii ze źródeł odnawialnych. Podczas beztlenowej fermentacji biomasy pochodzącej z rolnictwa lub innych źródeł wydziela się biogaz, czyli mieszanina metanu i ditlenku węgla, zawierająca także niewielkie stężenia siarkowodoru, amoniaku, wodoru, tlenu, pary wodnej (zwykle w zakresie 45-85% CH<sub>4</sub>, 14-48% CO<sub>2</sub>, 0,05-0,8% H<sub>2</sub>S, 0,005-0,04% NH<sub>3</sub>, 0,2-1% H<sub>2</sub>, do 2% O<sub>2</sub> i 2-7% H<sub>2</sub>O), ślady siloksanów i innych substancji. Zawartość poszczególnych składników biogazu otrzymywanego w procesach fermentacji biomasy nie jest stała, lecz zależy od specyfiki realizowanego procesu tech-

nologicznego oraz rodzaju materiału wsadowego [1-12]. Dostawa surowców do biogazowni, proces ich fermentacji, pozyskiwanie i oczyszczanie biogazu mogą być potencjalnym źródłem szeregu uciążliwości i zagrożeń dla otoczenia, zwłaszcza jeżeli występują błędy w projekcie instalacji lub jej wykonaniu, uchybienia w procedurach BHP, a także ogólnie niska kultura techniczna w firmie [13, 14].

Celem niniejszej pracy jest analiza zagrożeń odorowych, powodowanych przez uciążliwe związki chemiczne siarki i azotu zawarte w biogazie. Oprócz aspektów dotyczących tego problemu należy pamiętać, iż główny składnik biogazu – metan jest wybuchowy. Zagrożenie eksplozją w przypadku mieszaniny utworzonej z metanu, powietrza i gazu obojętnego (N<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub>) istnieje w granicach zawartości metanu od 4,9% (DGW – dolna granica wybuchowości) do 15,4% GGW (górną granicą wybuchowości). Jeżeli do

mieszaniny metanu i powietrza wprowadzamy gaz obojętny jak azot lub ditlenek węgla, to następuje zawężenie granic wybuchowości, tzn. DGW wzrasta, a GGW maleje. Nieostrożna eksploatacja biogazowni, bądź prace w zbiornikach niewystarczająco przewietrzonych mogą być przyczyną zatrucia a nawet wybuchu, co wynika z analiz wieloletnich zestawień zdarzeń, które były przyczyną poważnej awarii przemysłowej [15, 16]. Wyróżniamy co najmniej dwie grupy czynników utrudniających wykorzystanie biogazu i wymuszających jego oczyszczanie. Są to:

- oddziaływanie toksyczne lub szkodliwe składników zanieczyszczających biogaz na ludzi, a także destrukcyjne na stan biogazowni i urządzeń wykorzystujących jej produkty;
- oddziaływanie odorowe biogazowni na załogę obiektu i okolicznych mieszkańców.

### Składniki biogazu oddziałujące niekorzystnie na człowieka, wyposażenie biogazowni i jej otoczenie

#### Siarkowódór i inne związki siarki

Siarkowódór powstaje w procesie fermentacji metanowej na skutek biologicznego rozkładu białek i innych związków siarki, takich jak: tiole, disiarczki, sulfotlenki i kwasy sulfonowe oraz w procesie biologicznej redukcji siarczanów [14]. Siarkowódór jest gazem toksycznym dla człowieka, który w odpowiednio wysokim stężeniu może doprowadzić go do śmierci [17, 18]. Wywołuje on inhibicję oksydazy cytochromowej niezbędnej do oddychania i oddziałuje na układ nerwowy [19]. Wpływ stężenia siarkowodoru na zdrowie człowieka opisuje tabela 1. Siarkowódór jest trucizną dla większości katalizatorów utleniania, posiada także silne właściwości korozyjne objawiające się podczas sprężania, magazynowania i wykorzystania biogazu, zwłaszcza w silnikach spalinowych [3, 4]. Po utlenieniu daje ditlenek siarki, związek wysoce niebezpieczny dla środowiska, który w powietrzu jest utleniany do bezwodnika kwasu siarkowego(VI). Związek ten po przyłączeniu cząsteczki wody powoduje degradację środowiska naturalnego, m.in. poprzez zakwaszenie gleb i niszczenie szaty roślinnej [3]. Ditlenek siarki jest też składnikiem smogu typu londyńskiego, a także powoduje korozję wielu materiałów konstrukcyjnych.

W biogazie siarka może występować w postaci związków nieorganicznych (przede wszystkim w formie siarkowodoru, ale także disiarczku lub tlenosiarczku węgla) jak również i organicznych – tiofenu, merkaptanów, tioeterów, siarczku dimetylu [18, 19]. Z wyjątkiem siarkowodoru związki te

Tabela 1. Wpływ stężenia siarkowodoru w powietrzu na zdrowie człowieka [13, 18]

Stężenie H <sub>2</sub> S w powietrzu [mg/m <sup>3</sup> ]	Reakcje człowieka i normatywy higieniczne
> 0,18	próg wyczuwalności przez człowieka
4-7	silny zapach zepsutych jaj
7	najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS)
14	najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh)
14-70	odczuwalne podrażnienie oczu
70-140	odczuwalne podrażnienie układu oddechowego
>140-280	brak wyczuwalności siarkowodoru przez człowieka
140-280	kaszel, ból oczu i głowy
400-1000	nasilające się zagrożenie życia
> 1000	natychmiastowe zaślabnięcie z paralizem płuc

zwykle występują w śladowych stężeniach, niższych od 1 mg/m<sup>3</sup>.

#### Amoniak

W trakcie wytwarzania biogazu może powstawać również amoniak [20-22], co jest zjawiskiem niepożądanym, wywiera on bowiem hamujący wpływ na proces fermentacji [3]. Zazwyczaj amoniak powstaje w wyniku niekorzystnego stosunku C/N we wsadzie. Proces może zostać zatrzymany całkowicie przy łącznym stężeniu amoniaku i jonu amonowego w pulpie przekraczającym 3,00 g/dm<sup>3</sup>. W stężeniach powyżej 0,15 g/dm<sup>3</sup> amoniak działa szkodliwie na bakterie i hamująco na mikroorganizmy [23]. Amoniak emitowany do atmosfery przechodzi cykl przemian chemicznych, których efektem jest ujemne oddziaływanie na środowisko wodne i glebę, takie jak eutrofizacja zbiorników wodnych oraz zakwaszanie gleb [1]. U ludzi wdychanie amoniaku



Tabela 2. Wpływ stężenia amoniaku zawartego w powietrzu na zdrowie człowieka [21, 24]

Stężenie amoniaku w powietrzu [mg/m <sup>3</sup> ]	Reakcje człowieka i normatywy higieniczne
> 0,4	próg wyczuwalności przez człowieka
14	najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS)
28	najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh)
300-500	podrażnienie gardła i oczu
1750 – 3150	możliwe zatrucie śmiertelne w okresie 30 min
3500 – 7000	śmierć przez uduszenie w ciągu kilku minut

powoduje zwężenie oskrzelików, działa drażniąco na płuca i może powodować zmiany w ich funkcjonowaniu oraz powstawanie obrzęków [22]. Działa on też silnie drażniąco na skórę i oczy, ponieważ jego pary łatwo ulegają rozpuszczeniu na powierzchni błon śluzowych, co prowadzić może nawet do oparzenia i martwicy tkanek w przypadku dużych stężeń [24]. Skutki oddziaływania amoniaku na człowieka przedstawia tabela 2.

#### Tlenowe związki węgla

Ditlenek węgla jest drugim pod względem ilościowym składnikiem biogazu, usuwanym w celu otrzymania biometanu [1]. W obecności wilgoci może przyczyniać się do korozji stali, na skutek tworzenia się słabego kwasu węglowego, który dysocjując tworzy kwaśne środowisko. Jako naturalny składnik powietrza ditlenek węgla nie ma bezpośredniego szkodliwego wpływu na środowisko naturalne, jednak wzrost jego stężenia w atmosferze uznaje się za jedną z przyczyn globalnego ocieplenia. Ditlenek węgla nie jest gazem trującym dla człowieka, jednak w przypadku nadmiernego nagromadzenia w źle wentylowanym pomieszczeniu może być przyczyną niewydolności oddechowej, a nawet uduszenia [1, 25].

W biogazie zwykle występują ślady monotlenku węgla (CO) [1], chociaż większym problemem jest ten związek chemiczny w produktach niepełnego spalania paliw. Monotlenek węgla jest skrajnie łatwopalny, tworzący z powietrzem mieszaniny wybuchowe [25]. Związek ten wchłania się do organizmu człowieka przez układ oddechowy tworząc karboksyhemoglobinę w reakcji z hemoglobiną i oksyhemoglobiną, która jest 250-300 razy trwalsza od oksyhemoglobiny i blokuje transport tlenu do tkanek [17, 24].

#### Węglowodory chlorowane

Przeciętna zawartość węglowodorów chlorowanych w biogazie nie przekracza 10 mg/m<sup>3</sup> [20]. Pochodzą one głównie z zanieczyszczeń zawartych w ściekach oraz środków wykorzystywanych w procesie oczyszczania ścieków i uzdatniania wody. Przykładowymi związkami chloru wykrywanymi w biogazie są: chloroetan, dichlorofluorometan, trichlorofluorometan, chlorotrifluorometan, trichlorometan, tetrachloroetan, trichloroetan, dichlorometan, dichloroetan, dichloroeten, dichloropropan, tetrachlorometan, chlorobenzen, dichlorobenzen, tetrachloroetylen i chloroeten. Chlorowcopochodne węglowodorów charakteryzują się dużą aktywnością chemiczną, a po spalaniu w silniku tworzą w połączeniu z wodą mocne kwasy, które są przyczyną korozji elementów instalacji: chlorowodorowy (HCl), bromowodorowy (HBr) i fluorowodorowy (HF) [19, 20].

Dodatkowo przy spalaniu w niższych temperaturach mogą powstawać wysoce szkodliwe dioksyny, o właściwościach rakotwórczych [24, 26]. Większość chlorowanych węglowodorów uważa się za związki zanieczyszczające środowisko lub niebezpieczne. Różne węglowodory chlorowane mogą mieć odmienny wpływ na zdrowie człowieka, przykładowo tetrachlorometan jest toksyczny w przypadku wdychania i spożycia, a także powoduje uszkodzenie wątroby i nerek oraz zaburzenia pracy układu nerwowego, natomiast chloroeten (chlorek winylu) oprócz właściwości rakotwórczych powoduje uszkodzenia układu nerwowego, krwionośnego i limfatycznego oraz wątroby [17]. Negatywny wpływ wielu substancji zawierających związki chloru nie został jeszcze do tej pory wystarczająco zbadany.

## Siloksany

Siloksany to związki krzemooorganiczne powszechnie występujące w kosmetykach, szamponach, dezodorantach, lakierach, a także w farbách, klejach, smarach i farmaceutykach. W biogazie najczęściej spotykane są siloksany liniowe, o wysokich temperaturach wrzenia i niskiej prężności par [6, 26-28]. Biogaz pochodzący z biogazowni rolniczych zwykle nie zawiera ich w swoim składzie, natomiast przeciętna zawartość w biogazie wytwarzanym z odpadów i osadów ściekowych mieści się w przedziale 3-300 mg/m<sup>3</sup> [20]. Obecność siloksanów w biogazie utrudnia procesy spalania i jest niekorzystna dla instalacji [5]. Spalanie organicznych związków krzemu w silnikach spalinowych prowadzi do powstawania ditlenku krzemu i krzemianów [3, 6, 27-29]. Mogą one tworzyć bardzo trudne do usunięcia powierzcnie krzemionkowe grubości kilku milimetrów, które mają właściwości wysoce ściernie i prowadzą do uszkodzeń silnika. Mogą także pośrednio powodować podwyższenie emisji związków szkodliwych do powietrza [3, 27, 29]. Krystaliczna krzemionka, osadzając się na aparaturze powoduje także jej przegrzewanie [6]. Przy stosowaniu turbin gazowych osadzające się związki krzemu mogą oprócz uszkodzeń mechanicznych łopatek turbiny powodować blokowanie drogiego katalizatora selektywnej redukcji tlenków azotu SCR, przez co proces przestaje spełniać standardy emisji. Zniszczenie katalizatora może nastąpić w okresie od kilku dni do kilku miesięcy [7, 27]. Nie jest dokładnie zbadany wpływ siloksanów na ogniwa paliwowe, jednak wiadomo, że powodują spadek napięcia i mocy dla danej gęstości prądowej [7]. Siloksany mogą ponadto wykazywać negatywny wpływ na zdrowie człowieka i środowisko naturalne. Wprowadzone do atmosfery lub gleby rozkładają się bardzo powoli, mogą być również przyczyną zmian w środowisku wodnym [27-29]. Niektóre związki krzemu, np. dodekametylopentasiloksan mogą wykazywać potencjalne działanie kancerogenne, jeszcze inne powodować obniżenie płodności (heksametylodisiloksan) [20].

## Oddziaływanie odorowe biogazowni na załogę obiektu i okolicznych mieszkańców

Obawa przed uciążliwością zapachową jest jedną z najczęstszych przyczyn występowania konfliktów w trakcie realizacji inwestycji związanych z otrzymywaniem biogazu. Stanowi ona 19,12% deklarowanych przyczyn protestów społecznych. Potencjalnymi źródłami odorów są głównie substraty używane do procesu fermentacji, ale także nie-

szczelność zbiorników, składowanie masy pofermentacyjnej bez przykrycia czy też nieprawidłowości w funkcjonowaniu instalacji [30]. Udowodniono, że proces fermentacji w sprawnie działającej instalacji biogazowej może przyczynić się do zmniejszenia uciążliwości zapachowej potencjalnych nawozów naturalnych z działalności rolniczej, np. wylewanej na pola gnojowicy czy obornika. Nawozy naturalne poddane procesowi fermentacji stają się znacząco mniej uciążliwe pod względem zapachowym, a przy tym odór odczuwalny jest przez krótszy okres niż w przypadku nawozów nieprzefermentowanych [1, 30]. Charakterystykę kilku wybranych substratów, potencjalnie uciążliwych zapachowo przedstawiono w tabeli 3.

Zapach biogazu nie jest stały, lecz zależny od składu chemicznego substratów używanych do fermentacji. Do składników biogazu najbardziej uciążliwych zapachowo należą merkaptany, amoniak, siarkowodór, siarczek dimetylowy, siarczek dietylowy, metyloamina, trimetyloamina oraz kwas butanowy [30]. Uproszczoną charakterystykę składników biogazu powodujących powstawanie odorów zawiera tabela 4.

W przypadku normalnie pracującej biogazowni rzadkie są sytuacje związane z emisją substancji złowonnych, jednak ze zwiększoną intensywnością występują one w przypadku awarii. Niekiedy właściwości odorowe mają surowce dostarczane do biogazowni, a także masa pofermentacyjna. W celu uniknięcia protestów społecznych, kontroli, a nawet zamknięcia biogazowni zalecane jest zainwestowanie w dodatkowe środki zapobiegawcze. Koszty takich inwestycji zwykle nie przekraczają 2% całkowitych kosztów inwestycyjnych poniesionych na budowę biogazowni, a koszty eksploatacji stanowią nie więcej niż 0,5% kosztów całkowitych (według danych z rynku duńskiego). Istnieje wiele różnych metod ograniczania uciążliwości zapachowej, do przykładowych z nich należą:

- zachowanie odpowiedniej odległości od zabudowy mieszkaniowej;
- zmiana stosowanych substratów na inne, tj. o mniejszej uciążliwości odorowej;
- hermetyzacja linii i pomieszczeń produkcyjnych;
- zastosowanie technik oczyszczania gazów odlotowych;
- stosowanie technik eliminujących odory, np. biofiltrów, bioskruberów, biofluczeczek, metod fizyko-chemicznych, ozonowania, naświetlania promieniowaniem UV [30].

## Wnioski

Biogaz – cenny produkt utylizacji biomasy zwykle zawiera liczne zanieczyszczenia o właściwościach złowonnych



Tabela 3. Uproszczona charakterystyka oddziaływania zapachowego wybranych substratów z procesu fermentacji metanowej [30]

Substrat	Charakterystyka zapachu	Wybrane produkty rozkładu biomasy odpowiedzialne za jej nieprzyjemny zapach
Kiszonka kukurydzy (zagniwająca)	zapach kwaśny (kwas masłowy), pleśniowy i stęchły	kwas masłowy, aminy biogenne, amoniak
Odpady poubojowe	zapach padliny	siarkowodór, merkaptany, aldehydy, kwasy tłuszczowe, aminy alifatyczne
Gnojowica	zapach kiszonych ogórków	merkaptany, aminomerkaptany, amoniak, indol, skatol, aminy i kwasy tłuszczowe, siarkowodór
Wywar gorzelniany	zapach chlebowy, fermentacyjny, gorzelniany	siarkowodór, amoniak

Tabela 4. Charakterystyka zapachowa najbardziej uciążliwych zanieczyszczeń biogazu [30]

Nazwa substancji	Wzór sumaryczny	Charakterystyka zapachu
Tiole (merkaptany)	$\text{CH}_3\text{SH}$ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	zapach zgniłej kapusty lub czosnku
Siarkowodór	$\text{H}_2\text{S}$	zapach zgniłych jaj
Amoniak	$\text{NH}_3$	ostry, gryzący zapach amoniakalny
Siarczek dimetylu	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	zapach gnijących warzyw
Siarczek dietylu	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{S}$	zapach podobny do czosnku
Kwas butanowy	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	zapach zjełczałego tłuszczu
Metyloamina i trimetyloamina	$\text{CH}_3\text{NH}_2$ , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	zapach gnilny, rybi
Tiofenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	zapach gnilny przypominający czosnek
Chlorofenol	$\text{ClC}_6\text{H}_5\text{O}$	leków, fenolowy
Indol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{NH}_2$	mdły, fekalny
Skatol (3-metyloindol)	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$	mdły, fekalny
Tolilotiol (tiokrezol)	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$	zapach skunksa, zjełczałego tłuszczu

i toksycznych, jak siarkowodór, merkaptany, amoniak, związki chloroorganiczne, siloksany, mono- i ditlenek węgla, z których związki siarki, azotu, chloru i krzemu powinny być usuwane do poziomu wynikającego z wymagań technologicznych.

Skład biogazu i zawartość w nim zanieczyszczeń zależą od rodzaju surowca i sposobu realizacji procesu fermentacji metanowej.

Ryzyko zatrucia w przypadku biogazu zależy przede wszystkim od ilości zawartego w nim siarkowodoru, natomiast do oceny zagrożenia wybuchem w praktyce wykorzystuje się wartość dolnej i górnej granicy wybuchowości dla czystego metanu, ponieważ dla biogazu granice te zależą w znacznym stopniu od jego składu i nie są łatwe do oszacowania.

W przypadku normalnie pracującej biogazowni rzadkie są sytuacje emisji substancji złownych i toksycznych, częściej zdarzają się one podczas awarii, ale można im zapobiegać przestrzegając przepisów BHP oraz stosując właściwe systemy zabezpieczające.

## Literatura

- [1] Klemba K., 2015, Ekonomiczne i ekologiczne aspekty odsiarczania biogazu. Praca inżynierska, IChOIe, Pł., Łódź.
- [2] Abatzoglou N., Boivin S., 2009, A review of biogas purification processes, *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 3, 42-71.
- [3] Curkowski A., Mroczkowski P., Oniszk-Popławska A., Wiśniewski G., *Biogaz rolniczy – produkcja i wykorzystanie*. Mazowiecka Agencja Energetyczna Sp. z o. o., Warszawa 2009, [http://www.mae.com.pl/files/poradnik\\_biogazowy\\_mae.pdf](http://www.mae.com.pl/files/poradnik_biogazowy_mae.pdf), 26.10.2015 r.
- [4] Wilk J., 2011, Wykorzystanie osadów ściekowych do produkcji biogazu, *Aura*, 5, 18-20.
- [5] Kociotek-Belawejder E., Wilk Ł., 2011, Przegląd metod usuwania siarkowodoru z biogazu, *Przem. Chem.*, 90(3), 389-397.
- [6] Gaj K., Ciołek J., Pakuluk A., Steininger M., 2014, Siloksany w biogazie – geneza, zagrożenia, problemy analityczne, *Gaz, Woda Techn. Sanit.* 10, 394-397.
- [7] Cebula J., *Wybrane metody oczyszczania biogazu rolniczego i wysypiskowego*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2012.
- [8] Zajac G., Szyszlak-Bargłowicz J., Słowik T., 2013, Produkcja i wykorzystanie biogazu w oczyszczalni ścieków „Hajdów”, *Gaz, Woda, Tech. Sanit.*, 2, 93-95.
- [9] Aleksandrow S., Michalak D., 2013, Analiza potencjału regionu łódzkiego pod kątem budowy biogazowni, *Acta Innov.*, 7, 28-44.
- [10] Żarczyński A., Rosiak K., Anielak P., Wolf W., 2014, Praktyczne metody oczyszczania biogazu z siarkowodoru. Cz. 1. Zastosowanie sorbentów stałych, *Acta Innov.*, 12, 24-35.
- [11] Zagdański D., 2014, Realizacja i funkcjonowanie biogazowni rolniczej. Przykład wybranego obiektu, *Aura*, 6, 16-18.
- [12] Żarczyński A., Rosiak K., Anielak P., Ziemiński K., Wolf W. M., 2015, Praktyczne metody usuwania siarkowodoru z biogazu. II. Zastosowanie roztworów sorpcyjnych i metod biologicznych, *Acta Innov.* (w druku).
- [13] Wawer P., 2014, Bezpieczeństwo biogazowni rolniczej, *Ekol. Tech.*, 22(2), 64-69.
- [14] Trzebiński J., 2012, Biogazownia rolnicza zagrożenia dla środowiska, WIOŚ Rzeszów, referat na seminarium w Boguchwale, 02.03.2012. <http://www.forum.obywatelskie.net.pl/sites/default/files/szczepanjonko/BIOGAZOWNIA.pdf>, 02.07.2015.
- [15] Żarczyński A., Wilk M., Grabarczyk-Gortat M., 2015, Zagrożenie środowiska na terenie Polski ze strony poważnych awarii w zakładach przemysłu chemicznego, *Przem. Chem.*, 94(1), 43-49.
- [16] Żarczyński A., Fret M., 2014, Niektóre aspekty oddziaływania stacji paliw na środowisko naturalne, *Gaz, Woda, Tech. Sanit.*, 1, 2-6.
- [17] Manahan S., *Toksykologia środowiska. Aspekty chemiczne i biochemiczne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2006.
- [18] Stetkiewicz J., 2011, Siarkowodór, *Podst. Metody Oceny Środ. Pracy*, (70)4, 97-117.
- [19] Kośmider J., Mazur-Chrzanowska B., Wyszynski B., *Odory*, PWN, Warszawa 2002.
- [20] Szłęk M., 2012, Światowe trendy analityczne w oznaczaniu składników śladowych zawartych w biogazie, *Nafta-Gaz*, 11(68), 821-826.
- [21] Szykowska M., Wojciechowska E., Węglińska A., Paryczak T., 2009, *Odory. Aktualny problem w ochronie środowiska*, *Przem. Chem.*, 88(6), 712-720.
- [22] Szykowska M.I. (red), Zwoździak J. (red), *Współczesna problematyka odorów*, WNT, Warszawa 2010. ISBN 978-83-204-3674-7.
- [23] Gattermann H., Kaltschmitt M., Niebaum A., Schattauer A., Scholwin F., Weiland P. *Produkcja i wykorzystanie biogazu*, Institut für Energetik und Umwelt GmbH, 2010. <http://www.ieo.pl/pl/aktualnosci/183-produkcjabiogazu.html>, 10.12.2014.
- [24] Piotrowski J. (red.), *Podstawy toksykologii*, Wydawnictwo WNT, Warszawa 2006.
- [25] Centralny Instytut Ochrony Pracy, [http://archiwum.ciop.pl/zasoby/0032\\_Tlenek\\_wegla.pdf](http://archiwum.ciop.pl/zasoby/0032_Tlenek_wegla.pdf) [dostęp: 28.11.2014 r.].
- [26] Żarczyński A., Gorzka Z., Kaźmierczak M., Misiak M., 2002, Emisja dioksyn z procesów termicznych i jej przeciwdziałanie, *Przem. Chem.*, 81(9), 596-601.
- [27] Biegańska J., Stanuch I., 2014, Siloksany w biogazie. *Arch. Gosp. Odpadami Ochr. Środ.*, 16(2), 1-8.
- [28] Tansel B., Surita S.C., 2014, Oxidation of siloxanes during biogas combustion and nanotoxicity of Si-based particles released to the atmosphere, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 37, 166-173.
- [29] Wang D.G., Norwood W., Alaei M., Byer J.D., Brimble S., 2013, Review of recent advances in research on the toxicity, detection, occurrence and fate of cyclic volatile methyl siloxanes in the environment, *Chemosphere* 93(5), 711-725.
- [30] Curkowski A., Michałowska-Knap K., Oniszk-Popławska A., Wiśniewski G., *Studium przypadku akceptacji społecznej i oceny ryzyka uciążliwości odorowej dla biogazowni rolniczych*, Instytut Energetyki Odnawialnej, Warszawa 2014.

