

Praca zbiorowa
pod redakcją
Krzysztofa Pikonia i Magdaleny Bogackiej

WSPÓŁCZESNE PROBLEMY OCHRONY ŚRODOWISKA III

2015



Praca zbiorowa pod redakcją
Krzysztofa Piekonia i Magdaleny Bogackiej

**WSPÓŁCZESNE PROBLEMY OCHRONY
ŚRODOWISKA III**

GLIWICE 2015

WSPÓŁCZESNE PROBLEMY OCHRONY ŚRODOWISKA III

Redakcja naukowa: Krzysztof Pikoń, Magdalena Bogacka

Redakcja techniczna: Patrycja Cimoch, Michalina Jakubowska, Agata Sych, Monika Ziola

Recenzenci:

dr hab. inż. Mohamed Alwaeli
dr hab. Lucjan Chmielarz, prof. UJ
dr inż. Monika Czop
dr inż. Ewa Felis
dr inż. Wojciech Hryb
dr hab. inż. Tomasz Jaworski
dr inż. Małgorzata Kajda-Szcześniak
dr hab. inż. Danuta Król
dr inż. Marcin Landrat
prof. dr hab. inż. Jan Nadziakiewicz
dr hab. inż. Krzysztof Pikoń

dr inż. Izabela Płonka
dr inż. Wioletta Przysaś
dr Witold Reczyński
dr hab. inż. Joanna Surmacz-Górska
dr inż. Karol Sztekler
dr inż. Jolanta Turek-Szytow
dr inż. Andrzej Wandrasz
dr inż. Ryszard Wasilewski
dr Ewa Zabłocka-Godlewska
dr inż. Jarosław Zuwała

Wydawca:

Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska <http://awmep.org>

e-mail: ago@helion.pl

Published by Mastermedia sp. z o.o.

ISBN 978-83-942601-3-2

Copyright © Mastermedia 2015

Wydawca dołożył wszelkich starań, aby informacje zawarte w tej książce były kompletne i rzetelne. Nie bierze jednak żadnej odpowiedzialności za ich wykorzystanie ani za związane z tym ewentualne naruszenie praw autorskich i patentowych.

Wszelkie prawa zastrzeżone. Nieautoryzowane rozpowszechnianie całości lub fragmentów niniejszej publikacji, w jakiegokolwiek postaci jest zabronione. Wykonywanie kopii metodą kserograficzną, fotograficzną a także kopiowanie książki na nośniku filmowym, magnetycznym lub innym powoduje naruszenie praw autorskich niniejszej publikacji.

Spis treści

I	Przydatność odpadów z przemysłu owocowego do produkcji biogazu	15
1.	Wstęp	15
2.	Materiał i metody	16
3.	Wyniki i analiza	17
4.	Podsumowanie	18
II	Mikroorganizmy w konwersji biomasy	21
1.	Wstęp	21
2.	Biomasa stała	22
3.	Mikroorganizmy w gospodarce i życiu człowieka	22
3.1.	Mikroorganizmy w produkcji energii	23
4.	Podsumowanie	25
III	Nawozy naturalne, a środowisko	27
1.	Wstęp	27
2.	Nawozy naturalne – terminy nawożenia	27
2.1.	Gnojówka i gnojowica	28
2.2.	Obornik	28
2.3.	Kompost	30
3.	Wyniki badań	30
4.	Podsumowanie	31
IV	Sposoby ochrony gleby	33
1.	Wstęp	33
2.	Metodyka	35
3.	Sposoby ochrony	36
4.	Wyniki	36
5.	Wnioski	37
V	Monitorowanie zmiany stężeń azotanów w studniach i wodach powierzchniowych w regionie tarnopolskim	39
1.	Wstęp	39
2.	Materiały i metody badań	40
3.	Wyniki	40
4.	Omówienie i dyskusja wyników	42
5.	Podsumowanie	43

VI	Azbest - problematyczny odpad	45
1.	Wstęp	45
2.	Charakterystyka azbestu	45
3.	Zastosowanie wyrobów azbestowych	45
4.	Toksykologia	46
5.	Program oczyszczania kraju z azbestu	46
6.	Postępowanie z odpadami zawierającymi azbest	49
7.	Podsumowanie	49
VII	Analiza skuteczności oczyszczania ścieków na oczyszczalni w Szebniach	51
1.	Wstęp	51
2.	Charakterystyka obiektu badań	52
3.	Materiały i metodyka	53
4.	Wyniki i dyskusja	53
5.	Wnioski i stwierdzenia.....	58
VIII	Technologia RFID oraz Bar Code w gospodarce odpadami	61
1.	Systemy Bar Code	61
2.	Urządzenia do automatycznego sortowania odpadów z systemem Bar-Code	62
3.	Technologia RFID w identyfikacji odpadów.....	63
4.	Systemy RFID Xtrack w selektywnej zbiórce odpadów	63
5.	Wnioski.....	64
IX	Zawartość wybranych metali ciężkich w glebie i roślinach drzewiastych rosnących na terenach zurbanizowanych miasta Poznania.....	65
1.	Wstęp	65
2.	Metale ciężkie jako mikroelementy	66
3.	Metale ciężkie jako zanieczyszczenia	67
4.	Zanieczyszczenie gleb metalami ciężkimi na terenach zurbanizowanych	68
5.	Fitoremediacja i fitoekstrakcja.....	72
6.	Materiał i metody badań.....	75
6.1.	Materiał roślinny	77
6.2.	Próby gleb.....	77
6.3.	Obliczenia statystyczne	77
7.	Wyniki	78
8.	Dyskusja	85
9.	Wnioski.....	91

X	Jak wybrane metale ciężkie wpływają na toksyczność ścieków?	97
1.	Wstęp	97
2.	Metodyka badań.....	99
3.	Wyniki	99
4.	Podsumowanie	105
XI	Recykling Paneli Fotowoltaicznych	107
1.	Wstęp	107
2.	Budowa i procesy wytwarzania krzemowych modułów PV.....	107
3.	Procesy recyklingu paneli fotowoltaicznych.....	110
4.	Koszty recyklingu paneli fotowoltaicznych.....	114
5.	Podsumowanie	116
XII	Znaczenie bakterii z rodziny Rhizobiaceae w promowaniu wzrostu roślin.....	117
1.	Wstęp	117
2.	Podział i charakterystyka bakterii ryzosferowych	117
3.	Mechanizmy promowania wzrostu przez PGPR	118
3.1.	Metody bezpośredniego promowania wzrostu roślin	118
3.2.	Metody pośredniego promowania wzrostu roślin	119
4.	Rhizobium- endofityczne diazotrofy	119
5.	Mechanizm symbiozy roślin z bakteriami z rodziny Rhizobiaceae	120
6.	Podsumowanie	120
XIII	Oczyszczalnia ścieków, jako źródło zanieczyszczeń mikrobiologicznych powietrza.....	123
1.	Wstęp	123
2.	Zanieczyszczenia naturalne i wynikające z działalności człowieka	123
2.1.	Mikrobiologiczne zanieczyszczenia powietrza	124
2.2.	Pobieranie próbek powietrza	124
2.3.	Metoda sedymentacyjna.....	125
2.4.	Metoda zderzeniowa.....	126
2.5.	Bioareozole a zdrowie człowieka	126
3.	Źródło zanieczyszczenia – oczyszczalnia ścieków	127
4.	Cel badań.....	128
5.	Teren badań	128
6.	Materiały i metody	129
7.	Wyniki	130

7.1.	Ogólna liczba bakterii	130
7.2.	<i>Pseudomonas fluorescens</i> , gronkowce oraz promieniowce	130
7.3.	Ogólna liczba grzybów	131
8.	Podsumowanie	131
XIV	Możliwości optymalizacji pracy spalarni odpadów poprzez wskaźniki oceny ilościowej spalania	133
1.	Wstęp	133
2.	Charakterystyka paleniska rusztowego	133
3.	Możliwości optymalizacji procesu spalania odpadów	135
4.	Wskaźniki oceny ilościowej spalania	135
5.	Optymalizacja pracy spalarni odpadów	137
6.	Podsumowanie	138
XV	Bakterie lekooporne w systemie oczyszczania ścieków miejskich	141
1.	Wprowadzenie	141
2.	Materiały i metody	142
2.1.	Materiał do badań	142
2.2.	Metody badań	143
3.	Omówienie wyników badań	144
4.	Podsumowanie	145
XVI	Prognozowanie rynku odpadów drzewnych w Polsce	147
1.	Wstęp	147
2.	Charakterystyka odpadów drzewnych	147
3.	Potencjał ilościowy odpadów drzewnych	148
4.	Klasyfikacja odpadów drzewnych	149
5.	Metody zagospodarowania odpadów drzewnych	151
6.	Podsumowanie	153
XVII	Sytuacja zdrowotna pszczół w powiecie szamotulskim	155
1.	Wstęp	155
2.	Cel Pracy	155
3.	Gatunek pszczoła miodna	155
3.1.	Systematyka	155
3.2.	Rasy i linie pszczół	156
3.3.	Rola pszczół	156

4. Materiał i metody	157
5. Gospodarka pasieczna	157
6. Charakterystyka chorób pszczoł występujących w pasiekach	160
6.1. Kiślica	160
6.2. Choroba roztoczowa	161
6.3. Varroa destructor (warroza)	161
6.4. Tropilaelaps clareae	161
6.5. Aethina tumida	161
7. Podsumowanie	162
XVIII Dobór mieszanek wybranych grup odpadów komunalnych i kompostu w celu ich rolniczego wykorzystania	163
1. Wstęp	163
2. Wybór mieszanek	163
3. Badania fizykochemiczne odpadów i kompostu	164
3.1. Badania fizykochemiczne odpadów	164
3.2. Badania fizykochemiczne kompostu	165
3.3. Badania tempo wzrostu kiełków trawy	166
4. Analiza wyników badań	171
4.1. Analiza badań fizykochemicznych odpadów	171
4.2. Analiza badań tempo wzrostu kiełków w wybranych mieszankach	173
5. Podsumowanie	173
XIX Otrzymywanie spienionych materiałów poliuretanowych z wykorzystaniem biomasy celulozowej	175
1. Wstęp	175
2. Część doświadczalna	176
2.1. Surowce	176
2.2. Synteza biopoliolu	176
2.3. Synteza sztywnych pianek poliuretanowych	176
3. Metodyka badawcza	177
4. Wyniki i wnioski	178
4.1. Otrzymywanie i właściwości biopolioli	178
4.2. Sztywne pianki poliuretanowe	178

5.	Podsumowanie	180
XX	Wpływ środowiska reakcji na efektywność fotokatalitycznego rozkładu leku psychotropowego - karbamazepiny	183
1.	Wstęp	183
2.	Materiały i metody	184
3.	Wyniki	185
4.	Podsumowanie	191
XXI	Ocena toksykologiczna jakości wody krytego obiektu basenowego.....	193
1.	Wstęp	193
2.	Metodyka badań.....	194
2.1.	Charakterystyka badanego obiektu basenowego	194
2.2.	Pobór próbek wody basenowej.....	195
2.3.	Procedura analityczna	195
3.	Wyniki badań	196
4.	Podsumowanie	199
XXII	Instalacje ponadregionalne – nowy element systemu gospodarki odpadami.....	203
1.	Wstęp	203
2.	Instalacje ponadregionalne w Polsce.....	204
2.1.	Sprawność środowiskowa i ekonomiczna systemu z uwzględnieniem Instalacji ponadregionalnej.....	205
3.	Podsumowanie	213
XXIII	Zawartość pierwiastków śladowych (Zn, Cd, Pb) w glebach i częściach nadziemnych trzęślicy modrej (Molinia caerulea L.) na terenie leśnym przyległym do osadnika po flotacji rud cynku i ołowiu.....	215
1.	Wstęp	215
2.	Teren badań i metodyka.....	216
3.	Wyniki badań	217
4.	Dyskusja	220
5.	Podsumowanie i wnioski.....	222
XXIV	The importance of carbon sequestration in the phytoremediation process of degraded soils	225
1.	Introduction	225
2.	Land degradation - scale of the problem	225
3.	The loss of soil organic matter as a source of atmospheric CO ₂	226

4.	Phytoremediation of degraded and contaminated soils as method of soil carbon sequestration and phytosequestration	227
5.	Summary	228
XXV	Analiza pola temperatury gruntu przy wykorzystaniu różnych modeli pogodowych	233
1.	Wstęp	233
2.	Model matematyczny analizowanych zjawisk.....	234
2.1.	Warianty rozpatrywanych modeli	237
3.	Model numeryczny	237
4.	Wyniki symulacji	238
5.	Podsumowanie	242
XXVI	Metody konserwacji pasz dla bydła	245
1.	Wstęp	245
2.	Materiał i metody	246
3.	Wyniki	246
4.	Podsumowanie i wnioski.....	247
XXVII	Ekotoksykologiczna ocena wybranych farmaceutyków przed i po procesie sonikacji dla skorupiaka <i>Thamnocephalus platyurus</i>	249
1.	Wstęp	249
2.	Materiały i metody	250
2.1.	Badane związki	250
2.2.	Metodyka	251
3.	Wyniki	251
4.	Podsumowanie	252
5.	Wnioski.....	253
XXVIII	Migracja leków przeciwhistaminowych w środowisku wodnym	255
1.	Wstęp	255
2.	Charakterystyka leków przeciwhistaminowych	256
3.	Występowanie w środowisku wodnym	258
4.	Leki przeciwhistaminowe w osadach i wodzie uzdatnionej.....	259
5.	Podsumowanie	260
XXIX	Fermentacja metanowa jako sposób utylizacji odchodów bydła mlecznego oraz substratów ubocznych powstających podczas przetwórstwa mlecznego	263
1.	Wstęp	263
2.	Materiał i metody	265

2.1.	Substraty i zaszczepka	265
2.2.	Produkcja metanu	265
2.3.	Analizy fizykochemiczne	266
2.4.	Próby gazowe	266
2.5.	Metodyka obliczeń mocy biogazowni	266
3.	Wyniki	267
3.1.	Parametry startowe substratów	267
3.2.	Wydajność biogazowa	267
3.3.	Obliczenia energetyczne.....	268
4.	Wnioski.....	269
XXX	Ocena zawartości sztucznego radionuklidu ^{137}Cs oraz naturalnego ^{40}K na obszarze Beskidu Wyspowego.....	273
1.	Wstęp	273
1.1.	Charakterystyka ^{137}Cs	273
1.2.	Charakterystyka ^{40}K	274
1.3.	Miejsce pobierania próbek.....	274
2.	Część eksperymentalna	276
2.1.	Metodyka pobierania próbek.....	276
2.2.	Przygotowanie do badań radiometrycznych	276
2.3.	Oznaczenie materii organicznej	278
3.	Wyniki pomiarów.....	278
3.1.	Radioaktywność ^{137}Cs i ^{40}K w badanych próbkach.....	278
3.2.	Radioaktywność gleby na obszarze Beskidu Wyspowego.....	281
4.	Podsumowanie i wnioski.....	281
XXXI	Defoliacja jako wskaźnik kondycji drzew leśnych. Wpływ biotycznych i abiotycznych czynników środowiska na ubytek aparatu asymilacyjnego na przykładzie jesionu wyniosłego (<i>Fraxinus excelsior L.</i>).....	283
1.	Zjawisko defoliacji	283
2.	Wpływ kompleksu czynników antropogenicznych na defoliację jesionu wyniosłego (<i>Fraxinus excelsior L.</i>)	284
3.	Synergizm działania czynników biotycznych i abiotycznych	286
3.1.	Temperatura.....	286

3.2.	Stagnacja i niedobory wody	287
3.3.	Zmiany kwasowości podłoża i warunki glebowe.....	287
3.4.	Pole magnetyczne i promieniowanie gamma	287
4.	Skutki działania czynników przyrody ożywionej i nieożywionej. Proces zamierania jesionu wyniosłego	288
5.	Wnioski.....	289
XXXII	Nowe nanotlenkowe hydrotalkitowe katalizatory do redukcji emisji NOx.....	291
1.	Wprowadzenie	291
2.	Część eksperymentalna	292
2.1.	Synteza materiałów	292
2.2.	Charakterystyka katalizatorów	293
2.3.	Testy katalityczne	293
3.	Wyniki i dyskusja	294
3.1.	Charakterystyka fizykochemiczna	294
4.	Podsumowanie	299
XXXIII	New nano-oxide catalysts for chemical utilisation of CO₂	301
1.	Introduction	301
2.	Experimental	302
2.1.	Synthesis of the materials	302
2.2.	Characterization of the catalysts.....	303
2.3.	Catalytic measurements.....	303
3.	Results and discussion	303
3.1.	Physicochemical characterization	303
3.2.	Catalytic performance	310
4.	Conclusions	311
XXXIV	Zmiany w postępowaniu z terenami zanieczyszczonymi w aspekcie nowych przepisów prawnych w odniesieniu do środowiska gruntowo-wodnego.....	313
1.	Wstęp	313
2.	Raport początkowy	314
2.1.	Zakres raportu początkowego	314
2.2.	Definicje związane z raportem początkowym	314
2.3.	Procedura badań i pomiarów	315

2.4.	Główne założenia do projektu rozporządzenia w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi.....	316
2.5.	Przykładowe oszacowanie kosztów.....	317
3.	Monitoring	319
4.	Wymagania odnośnie raportu końcowego	319
5.	Obowiązek działań remediacyjnych	319
6.	Podsumowanie	321
XXXV	Porównanie toksyczności ścieków surowych i oczyszczonych pochodzących z oczyszczalni ścieków komunalnych z wykorzystaniem <i>Daphnia pulex</i> i <i>Daphnia magna</i>	323
1.	Wstęp	323
2.	Materiały i metody	324
2.1.	Oczyszczalnia ścieków	324
2.2.	Metodyka	324
2.3.	Odczytywanie wyników i ich interpretacja.....	326
3.	Wyniki	326
4.	Podsumowanie	327
XXXVI	The new approach in the soil contaminated with organic pollutants bioremediation	329
1.	Introduction	329
2.	Bioremediation and immobilization - new opportunities	331
3.	Controlled release feature	332
4.	Review of immobilization technique	333
5.	Summary	334
XXXVII	Biosurfaktanty syntetyzowane przez mikroorganizmy i ich rola w remediacji gruntu	337
1.	Wstęp	337
2.	Metale ciężkie w glebie	337
3.	Metody remediacji gruntu	339
4.	Właściwości biosurfaktantów	340
5.	Biosurfaktanty syntetyzowane przez mikroorganizmy	341
6.	Mechanizm działania	343
7.	Podsumowanie	344
XXXVIII	Badanie toksyczności czwartorzędowych amoniowych cieczy jonowych względem <i>Eisenia fetida</i>	347

1. Wstęp	347
2. Czwartorzędowe amoniowe ciecze jonowe i ich toksyczność	348
3. Metodyka badań	349
4. Wyniki	349
4.1. Test wstępny	349
4.2. Test referencyjny.....	350
5. Dyskusja wyników	352
6. Wnioski	353

I Przydatność odpadów z przemysłu owocowego do produkcji biogazu

Wioleta Adamczak¹, Mariusz Adamski¹, Karol Durczak¹, Andrzej Osuch¹

¹Inżynierii Biosystemów, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu tel.: e-mail: wkot@up.poznan.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych produkcji biogazu z odpadów z przemysłu owocowego (miąższ pomarańczy, skórka banana, miąższ ananasa, miąższ awokado, gruszka, owoc kiwi), z dodatkiem zaszcypki (gnojowica bydłęca). Eksperyment przeprowadzono na eudiometrycznym stanowisku badawczym w Laboratorium Analiz Chemicznych w Instytucie Inżynierii Biosystemów UP. Doświadczenie przeprowadzono zgodnie z niemiecką normą DIN 38414 S8. Stwierdzono, że odpad, jakim jest miąższ pomarańczy charakteryzował się największym uzyskiem biogazu. W przypadku pozostałych badanych substratów fermentacja metanowa nie rozpoczęła się.

Słowa kluczowe: biogaz, odpady z owoców, metan, substrat.

1. Wstęp

Wraz z ciągłym rozwojem cywilizacji poprawą sytuacji materialnej społeczeństwa, zwłaszcza w krajach rozwiniętych, następuje wzrost zużycia energii. Tendencja ta wymaga dostarczenia coraz większej ilości energii dla ludności [7, 16]. Można to osiągnąć stosując dwa rozwiązania, w celu zaspokojenia zapotrzebowania na energię. Pierwszym z nich jest zwiększenie produkcji i następnie spalania paliw kopalnych. Proces ten jest niekorzystny dla środowiska, ponieważ powoduje jego znaczną dewastację. Drugim sposobem jest zwiększenie udziału energii ze źródeł odnawialnych. Dlatego też energetyka odnawialna w Polsce dynamicznie się rozwija i cieszy się coraz większym zainteresowaniem. Szczególny nacisk w ostatnim okresie położony jest na rozwój biogazowni rolniczych [4]. Potencjał rynku biogazowego w Polsce jest bardzo duży. Komisja Europejska nałożyła na Polskę obowiązek osiągnięcia w 2010 r. 7,5% energii wytwarzanej ze źródeł odnawialnych (OZE), docelowo, w 2020 r. Polska musi wytwarzać 15% energii elektrycznej, natomiast już w 2014 r. 60% energii z OZE musi być wytwarzanych z biomasy różnego pochodzenia, ze źródeł odnawialnych [1, 2, 11, 10, 8]. Krajowy Plan Działania dotyczący odnawialnych źródeł energii zakłada, że do 2020 roku 32% energii elektrycznej i 78% energii cieplnej zostanie wyprodukowane z biomasy stałej [13]. Znaczna część tej energii będzie wytwarzana w biogazowniach [13, 9].

Fermentacja metanowa wykorzystywana na szeroką skalę na świecie niesie ze sobą dwojakie korzyści. Pozyskiwanie energii w biogazowniach mogłoby rozwiązać problemy unieszkodliwiania, w tym składowania wielu grup odpadów z rolnictwa oraz przemysłu rolno-spożywczego. Umożliwiłoby to nie tylko racjonalną gospodarkę odpadami, zgodną z zasadami ochrony środowiska i zrównoważonego rozwoju, ale dodatkowo wykorzystanie energii zawartej w odpadach. System zagospodarowania (odzysku) energetycznego bioodpadów jest najlepszym rozwiązaniem możliwym do zastosowania w gospodarce. Korzyści, jakie może przynieść system gospodarowania odpadami to min.: zmiana w sezonowej dostępności substratów, zmniejszenie kosztów wywozu i unieszkodliwiania odpadów owocowych, wykorzystanie odpadów poprodukcyjnych, bądź też konsumpcyjnych, jako substratu wtórnego, wytwarzanie nowych „wyrobów” - pofermentu, jako nawozu.

Podczas przetwarzania surowców roślinnych uzyskuje się, obok produktów podstawowych, również produkty uboczne, a także odpady. Rocznie w kraju w przemyśle owocowym przerabia się około 1,5 mln Mg owoców. Odpady stanowią około 17-20% przetworzonych owoców. Najwięcej owoców zużywa się do produkcji win, soków i napojów (łącznie około 60%), oraz z przeznaczeniem na mrożonki (ok. 15%) [5]. Powstające odpady w

przemysłu owocowym mogą zostać wykorzystane jako substrat do biogazowni. Może to się okazać kolejną formą jednoczesnej utylizacji oraz ponownego wykorzystania odpadu do produkcji energii elektrycznej i ciepłej.

W dostępnej literaturze brak jest informacji o prowadzonych badaniach nad produkcją biogazu z odpadów przemysłu owocowego, w warunkach laboratoryjnych i ich wpływ na wydajność biogazu i metanu. Celem pracy jest sprawdzenie czy istnieje możliwość pozyskania energii z niewykorzystanych odpadów owocowych.

2. Materiał i metody

Badania przeprowadzono w Laboratorium Analiz Chemicznych w Instytucie Inżynierii Biosystemów Uniwersytetu Przyrodniczego. Metody eksperymentalne przeprowadzono zgodnie z niemiecką normą DIN 38 414 S8, podczas gdy chemiczne i fizyczne metody analityczne oparto na polskim systemie standardowym [3]. Do przeprowadzenia badań wykorzystano wielkomorowy doświadczalny system eudiometryczny wyposażony w 10-komór biofermentorów. Pojemność komory fermentacyjnej wynosiła 1 litr. Biofermentatory znajdowały się w płaszczu wodnym, co umożliwiało utrzymanie stałej temperatury 37°C w komorze, a więc znajdowała się w fazie mezofilnej fermentacji. Wodę podgrzewała specjalistyczna grzałka elektryczna, a równomierny rozkład temperatur zapewniało mieszadło. Wszystkie próbki zostały przygotowane z dokładnością 0,5 g. Przed rozpoczęciem eksperymentu, próbki badanych odpadów zostały rozdrobione wstępnie przy pomocy noża kuchennego, a następnie mechanicznie blenderem jednocześnie wykonano analizę zawartości suchej masy. Mieszanka składała się z odpadów z przemysłu owocowego (rys. 2.1.) oraz zaszczepki, którą stanowiła gnojowica bydłowa. W tabeli 2.1. przedstawiono ustalone proporcje mieszaniny badanych substratów.



Rys.2.. Rozdrobnione substraty awokado, miąższ gruszka, skórka banana wykorzystane do doświadczenia

Tab.2.1 Proporcje mieszanin badanych substratów

Próbka	Substrat [g]	Zaszczepka [g]
Miąższ pomarańczy	100	800
Skórka banana	100	800
Miąższ ananasa	100	800
Miąższ awokado	100	800
Gruszka	100	800
Owoc kiwi	100	800

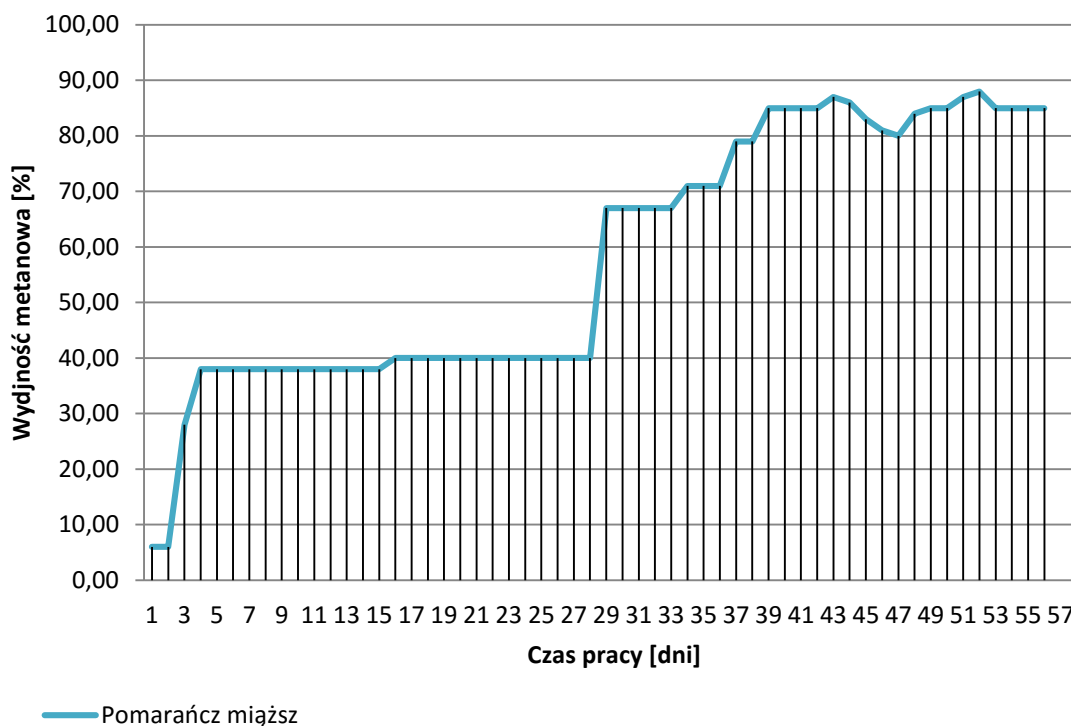
Przygotowane próbki zostały przebadane w odniesieniu do odpowiednich parametrów fizycznych i chemicznych. Najważniejszym z nich był pH, które wynosiło 7,8. Pomiar pH wykonano metodą elektrometryczną PN – 90 C-04540/01, za pomocą laboratoryjnego miernika uniwersalnego CP-411(ELMETRON). Pomiar suchej masy wykonano metodą suszenia PN – 75 C-04616/01, przewodność PN-EN 27888:1999 [14,15].

Odczyty wytworzonego biogazu przeprowadzono z dzienną częstotliwością. Pomiar stężenia metanu, ditlenku węgla, siarkowodoru, amoniaku i tlenu w wytworzonym biogazie przeprowadzono za pomocą systemu mikroprocesorowego z monitorowaniem zapisu MSMR - 4 Bio firmy Alter S.A. Zakresy wykrywanych związków gazowych są 0-100% CH₄, 0-100% CO₂, 0-25% O₂, 0-2 000 ppm H₂S i 0-2 000 ppm NH₃. Wielkość produkcji biogazu i zawartość metanu oraz poszczególnych gazów składowych zostały obliczone w arkuszu programu Excel. Dzięki wykresom można było sprawdzić, czy próbki pracują poprawnie podczas eksperymentu.

3. Wyniki i analiza

Wyniki badań laboratoryjnych wykazały możliwość wykorzystania tylko jednego substratu, jakim jest odpad z pomarańczy (miąższ pomarańczy). Jest to substrat o dobrych właściwościach chemicznych, który można z powodzeniem wykorzystać w procesie fermentacji metanowej. W pozostałych doświadczeniach proces fermentacji metanowej nie rozpoczął się. Najtrudniejszym substratem okazał się odpad z owoców awokado, ze względu na powstający tzw. kożuch (parametr fizyczny), który powstaje w górnej warstwie i utrudnia przepuszczanie produkowanych gazów, pomimo wykorzystania magnetycznego mieszadła, które znajdowało się na dnie biofermentatora. W przypadku pozostałych substratów, jakimi są odpady z miąższu ananasa, gruszki i owoce kiwi, nastąpił proces zakwaszenia lub rozpoczęła się fermentacja alkoholowa. Niepowodzeniem zakończyła się próba wykorzystania, jako substratu skórki banana, barierą dla mikroorganizmów były włókna zawarte w substracie. Proces fermentacji metanowej odpadu z owoców pomarańcza, czyli miąższu pomarańcza prowadzono przez 57 dni. Biogaz to łatwopalna mieszanina gazów, której głównym składnikiem jest metan [6, 12].

Z charakterystyki produktywności wydajności metanowej wynika, że substrat w początkowych dniach doświadczenia miał utrudnioną hydrolizę i zmniejszoną intensywność namnażania się bakterii produkujących biogaz. Wydajność metanową z miąższu pomarańcza dla poszczególnych dni doświadczenia przedstawiono na rys. 3.1.



Rys. 3.1 Dzienna wydajność metanowa z miąższu pomarańczy

4. Podsumowanie

Spśród badanych substratów tylko pomarańcz wykazała się produktywnością biogazową, w pozostałych doświadczeniach proces fermentacji metanowej nie rozpoczął się. Charakterystyka produktywności chwilowej uzyskana bez wykorzystania zaszczepki metanogennej, jako substratu wskazuje na utrudnioną hydrolizę i zmniejszenie intensywności namnażania się bakterii produkujących biogaz.

Najtrudniejszym substratem okazało się awokado, ze względu na powstały „kożuch” (parametr fizyczny) w górnej warstwie, który utrudnia przepuszczanie produkowanych gazów, pomimo mieszadła znajdującego się na dnie.

W pozostałych założeniach nastąpiło zakwaszenie lub też rozpoczęła się fermentacja alkoholowa. W skórce banana barierą dla mikroorganizmów były włókna zawarte w substracie.

Literatura

- [1] Adamski M., Pilarski K., Dach J., *Możliwości wykorzystania wywaru gorzelnianego, jako substratu w biogazowni rolniczej*, Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering, 2009, 54 (3), s. 10-15.
- [2] Dach J., Zbytek Z., Pilarski K., Adamski M., *Badania efektywności wykorzystania odpadów z produkcji biopaliw jako substratu w biogazowni*. Technika Rolnicza Ogrodnicza Leśna, 2009, 6, s. 7-9.
- [3] DIN 38414 S 8., Niemiecka znormalizowana metoda badań wody, ścieków i osadów. Osady i sedymenty (grupa S). Określenie charakterystyki fermentacji (S. 8). DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, 2012.
- [4] Fugol M., Prask H., Szlachta J., *Przydatność odpadów z rzeźni do produkcji biogazu*. Teoretyczne i aplikacyjne problemy inżynierii rolniczej. XI Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Szkoleniowa, 2011, s. 27-28.

- [5] Fronc A., Nawirska A., *Możliwości wykorzystania odpadów z przetwórstwa owoców*. Ochrona środowiska, 1994, 2(53), s. 31-32.
- [6] Janowicz L., *Biogaz rolniczy*, Kujawsko-Pomorski Ośrodek Doradztwa Rolniczego, 2008.
- [7] Lewicki A., Dach J., Jańczak D., Czekala W., César Rodríguez Carmona P., *Dynamics of methane fermentation process and retention time for different agricultural substrates*, Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering, 2013, 58(2), s. 98-102.
- [8] Lewicki A., Dach J., Czekala W., Janczak D., Cieślík M., Witaszek K., Pablo César Rodríguez Carmona, *Badanie wydajności biogazowej substratów z biogazowni rolniczej w Zakładzie Doświadczalnym Uniwersytetu Przyrodniczego w Przybrodzie k. Poznania*, Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, 2014, Vol. 16, nr 1, 27-30.
- [9] Mioduszevska N., Wojcieszak D., Przybył J., Dach J., *Wykorzystanie pulpy pofermentacyjnej z biogazowni w uprawie kukurydzy i buraków cukrowych*, Monografia Aktualne problemy Inżynierii Biosystemów. Poznań. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, 2013, s. 94-104.
- [10] Pilarski K., Boniecki P., Dach J., Koszela K., Lewicki A., *Neuronowa estymacja poziomu emisji biometanu z typowych substratów rolniczych*, Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering, 2012, 57(1), s. 115-119.
- [11] Pilarski K., Dach J., Mioduszevska N., *Porównanie wydajności produkcji metanu z gnojowicy świńskiej i bydłowej z dodatkiem gliceryny rafinowanej*, Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering, 2011, 55(2), s. 78-81.
- [12] Przybył J., Kot W., Wojcieszak D., Mioduszevska N., Durczak K., *Biogas yield of maize straw*, Agricultural Engineering, 2013, 4 (148), T.2, s. 103-111.
- [13] Prognoza zapotrzebowania na paliwa i energię do 2030 roku.: *Załącznik 2 do Polityki energetycznej Polski do 2030 roku*. Ministerstwo Gospodarki, Warszawa, 10 listopada 2009 r, 2009. Pozyskano z: <http://www.mg.gov.pl/files/upload/8134/Prognoza%20zapotrzebowania%20na%20paliwa%20i%20energie-ost.pdf>.
- [14] Polska Normy. PN-90 C-04540/01. Wydawnictwo Normalizacyjne. Warszawa. Woda i ścieki. Badania pH, kwasowości i zasadowości. Oznaczenie pH wód i ścieków o przewodności elektrolitycznej właściwej $10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ i powyżej metodą elektrometryczną.
- [15] Polska Normy. PN-75/C-04616/01. Wydawnictwo Normalizacyjne. Warszawa. Oznaczanie suchej masy osadu i substancji organicznych. Woda i ścieki. Badania specjalne osadów. Oznaczenie zawartości wody, suchej masy, substancji organicznych i substancji mineralnych w osadach ściekowych.
- [16] Witaszek K., Pilarski K., Czekala W., Mazur R., *Zasady doboru substratów do biogazowni rolniczej*. Instal – Teoria i praktyka w instalacjach, 2013 5(340).

II Mikroorganizmy w konwersji biomasy

Magdalena Biesiadecka¹, Barbara Drygaś²;

¹ Zakład Genetyki, Pozawydziałowy Zamiejscowy Instytut Biotechnologii Stosowanej i Nauk Podstawowych, Uniwersytet Rzeszowski, Werynia 502, 36-100 Kolbuszowa, e-mail: biesiadeckamagdalena@gmail.com

² Katedra Technologii Bioenergetycznych, Wydział Biologiczno-Rolniczy, Uniwersytet Rzeszowskiul. Zelwerowicza4, 35-601 Rzeszów, e-mail: barbara.drygas.ur@gmail.com

Streszczenie

Jednym z kierunków rozwoju energetyki odnawialnej jest pozyskiwanie energii z biomasy. Istnieje wiele metod jej konwersji, które najogólniej dzielą się na konwersję termochemiczną i biochemiczną. W procesie przekształcania biomasy w energię zastosowanie znajdują mikroorganizmy z różnych jednostek taksonomicznych.

Celem pracy jest przegląd i identyfikacja mikroorganizmów znajdujących zastosowanie w procesie pozyskiwania energii z biomasy oraz przedstawienie możliwości wykorzystania metod inżynierii genetycznej w celu pozyskania szczepów mikroorganizmów zdolnych do nadprodukcji substratów energetycznych.

Słowa kluczowe: biomasa, mikroorganizmy, konwersja, energia

1. Wstęp

Zapotrzebowanie na energię systematycznie wzrasta przy jednoczesnym spadku konwencjonalnych jej zasobów. W ramach światowej inicjatywy „Zrównoważona Energia dla Wszystkich Ludzi” promowana jest aktywność władz państwowych oraz przedstawicieli społeczeństwa obywatelskiego do zapewnienia stabilności energetycznej. Jednym z głównych zadań jest zapewnienie powszechnego dostępu do energii, zwiększenie udziału energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych w ogólnym jej zużyciu i wzrost tempa poprawy efektywności energetycznej [Resolution 2010].

W dzisiejszych czasach coraz większych nadziei upatruje się w technologiach wykorzystujących odnawialne źródła energii, a wśród nich – w biomasie, która może być wykorzystana w charakterze paliwa po uprzedniej jej konwersji. Istnieje wiele metod konwersji biomasy, najogólniej podzielić je można na konwersję termochemiczną (m. in. spalanie, piroliza, gazyfikacja) i biochemiczną (fermentacja metanowa prowadząca do powstania biogazu oraz fermentacja alkoholowa w wyniku, której otrzymuje się etanol). W procesie przekształcania biomasy w energię zastosowanie znajdują mikroorganizmy z różnych jednostek taksonomicznych.

Artykuł ma na celu dokonanie przeglądu i identyfikacji mikroorganizmów znajdujących zastosowanie w procesie pozyskiwania energii z biomasy, a także przedstawienie możliwości wykorzystania metod inżynierii genetycznej do konstruowania szczepów mikroorganizmów zdolnych do produkcji substratów energetycznych. Postępy inżynierii genetycznej pozwoliły na insercję dodatkowych genów otrzymywanych z innych organizmów zdolnych do przeprowadzania danego procesu, co daje szansę rozwoju technologii wykorzystujących biomasę w produkcji energii.

2. Biomasa stała

Polski Ustawodawca definiuje biomasę, jako "ulegające biodegradacji części produktów, odpady lub pozostałości pochodzenia biologicznego z rolnictwa, łącznie z substancjami roślinnymi i zwierzęcymi, leśnictwa i rybołówstwa oraz powiązanych z nimi działów przemysłu, w tym z chowu i hodowli ryb oraz akwakultury, a także ulegająca biodegradacji część odpadów przemysłowych i komunalnych, w tym instalacji służących zagospodarowaniu odpadów oraz [do] uzdatniania wody i oczyszczania ścieków" [Ustawa z dnia 21 marca 2014 o zmianie ustawy o biokomponentach i biopaliwach ciekłych].

Spośród wielu znanych technologii konwersji biomasy w energię, wydzielić można najogólniej przetwarzanie termochemiczne, oraz, zachodzące przy udziale mikroorganizmów, przemiany biochemiczne.

Rozkład termiczny zachodzić może na drodze pirolizy lub gazyfikacji – endotermicznych procesów prowadzonych w warunkach beztlenowych. Produktem końcowym gazyfikacji jest gaz drzewny. Podczas procesu pirolizy powstaje biowęgiel (węgiel drzewny), olej pirolityczny i gazy pirolityczne o wartości opałowej ok. 12 MJ/kg. Z gazu pirolitycznego po obniżeniu temperatury powstaje mieszanina związków organicznych, m.in. olejów, alkoholi, węglowodorów. Gaz taki może być spalony w kotle parowym, służyć do napędzania turbiny gazowej połączonej z generatorem lub może zostać przetworzony na prąd elektryczny w ogniwoch paliwowych [Lewandowski 2007, Lewandowski i in. 2010].

Biomasa stała może być spalana bezpośrednio w obecności nadmiaru tlenu. Podczas procesu spalania, zawarta w biomacie energia chemiczna przekształcana jest przy udziale tlenu w energię cieplną. W półotwartych reaktorach zachodzi niepełne spalanie biomasy – gaz (którego głównym składnikiem jest ditlenek węgla) spala się w silniku wysokoprężnym napędzającym generator prądu elektrycznego [Lewandowski 2007]. W ten sposób uzyskać można głównie energię cieplną i elektryczną.

Inną możliwością produkcji biopaliw jest przeprowadzenie konwersji biochemicznej przy udziale mikroorganizmów. Składają się na nią: fermentacja metanowa zachodząca przy udziale bakterii, której produktem jest biogaz oraz fermentacja alkoholowa, której produktem jest alkohol etylowy. Podczas fermentacji alkoholowej zachodzi rozkład węglowodanów pod wpływem enzymów produkowanych przez drożdże, a wytworzony etanol znajduje zastosowanie, jako dodatek do paliw samochodowych lub ich zamiennik. Biopaliwa produkować można również z olejów roślinnych poddanych procesowi transestryfikacji (biodiesel) lub oleju z glonów (microdiesel) [Casey i in. 1984, Chisti 2007, Demirbas 2009, Rasi 2009].

3. Mikroorganizmy w gospodarce i życiu człowieka

Mikroorganizmy to sztuczna grupa obejmująca jednokomórkowe, mikroskopijnych rozmiarów organizmy żywe, klasyfikowane w różnych jednostkach taksonomicznych. W pojęciu tym zawiera się m. in. królestwo *Bacteria*, *Archea*, *Protista*, *Chromista*, przedstawiciele królestwa *Fungi* z klasy *Saccharomycetes*, przedstawiciele *Plantae* (jednokomórkowe glony z gromady *Chlorophyta*). Mikroby żyją w niemal każdym środowisku; znane są gatunki skrajnie ciepłolubne (*Streptococcus thermophilus*) i bytujące w warunkach ekstremalnie zimnych (*Arthrobacter*, *Flavobacterium*) lub tolerujące wysokie zasolenie (*Pichiaguilliermondii*, *Debaryomyces hansenii*, *Yarrowialipolytica*, *Candida parapsilosis*, *Metschnikowiabicuspidata*) [Butinar i in. 2005]. Mikroorganizmy mogą być bezwzględnie tlenowcami (*Mycobacterium tuberculosis*) lub beztlenowcami (*Methanococcus*). Mogą również tolerować oba środowiska zmieniając strategię metaboliczną w zależności od obecności lub braku dostępu tlenu (*Saccharomyces cerevisiae*). Różnorodność mikroorganizmów jest ogromna; wyróżniamy wśród nich zarówno gatunki patogenne bakterii (*Pseudomonas aureginosa*) i drożdży (*Candida albicans*) jak również gatunki szeroko wykorzystywane przez człowieka, stanowiące ważny element biotechnologii przemysłowej [Mercenier 1990, Butinar i in. 2005].

3.1. Mikroorganizmy w produkcji energii

Mikroorganizmy stanowią ważny element strategii pozyskiwania energii odnawialnej, ponieważ przy ich udziale możliwe jest przeprowadzenie szeregu reakcji, w wyniku, których powstają biopaliwa, jak np. biogaz czy bioetanol. Wśród najważniejszych procesów z udziałem bakterii oraz drożdży wyróżnia się octanogenezę, metanogenezę, transestryfikację enzymatyczną oraz fermentację.

W celu optymalizacji procesów i zwiększenia wydajności syntezy poszczególnych produktów lub produktów przejściowych, wobec organizmów tych stosuje się modyfikacje genetyczne. Narzędzia inżynierii genetycznej pozwalają na insercję dodatkowych genów pochodzących z innych organizmów zdolnych do przeprowadzenia danego procesu [Schneiter 2004], co pozwala na zmianę zdolności metabolicznych danego klonu. Delecje genów natomiast, prowadzone są w celu eliminacji enzymów lub białek, które ingerują w poszczególne etapy procesu, katalizując reakcję substratu w inny, niepożądany produkt. Ponadto deletowane są geny kodujące enzymy lub białka (nie niezbędne), na których budowę lub funkcjonowanie zużywane są duże zasoby energetyczne komórki, co w konsekwencji prowadzi do nadprodukcji białka katalizującego powstanie produktu. Minimalizowana jest natomiast ilość produktów ubocznych, dzięki czemu oszczędzane są środki finansowe przeznaczone na oczyszczanie produktów, a przez to wzrasta zyskowność [Nawabi i in. 2011].

Grupą mikroorganizmów wykorzystywanych w przemyśle energetycznym są drożdże; przedstawiciele klasy *Saccharomycetes* z królestwa *Fungi*. Występują wśród nich gatunki takie jak *Saccharomyces cerevisiae*, zdolne do fermentacji cukrów prostych prowadzącej do powstania etanolu. Gatunek ten wykorzystywany jest do produkcji bioetanolu ze względu na wysoką tolerancję na alkohol (16,2%) oraz tolerancję na wysokie stężenie cukru [Casey i in. 1984]. *S. cerevisiae* fermentuje głównie cukry proste 6-węglowe. Gatunek ten nie jest natomiast zdolny do fermentacji ksylozy czy arabinozy będących głównymi składnikami hemicelulozy. Możliwość przeprowadzenia wydajnego procesu fermentacji stwarzają wprowadzane do genomu drożdżowego inserty genowe izolowane z organizmów mających enzymy metabolizujące ksylozę. Problem ten został rozwiązany dwoma sposobami. Pierwszym było wprowadzenie do genomu *S. cerevisiae* genów XYL1 (reduktaza ksylozy) i XYL2 (dehydrogenaza ksylitolu) z drożdży *Pichiastipitis*, które fermentują ksylozę, jednak cechują się niższą tolerancją na alkohol. Początkowe problemy związane z niezbilansowaniem kofaktorów (NADPH, NADH) reakcji zostały rozwiązane poprzez delecje genów GDH1 (prowadząc do ograniczenia ilości NADPH) oraz nadekspresję GDH2, czego wynikiem stała się wydajna fermentacja ksylozy [Dellomonaco i in. 2010].

Przykładem innego podejścia do problemu było wprowadzenie do genomu *S. cerevisiae* genu izomerazy D-ksylozy wyizolowanego z bakterii *Prevotellaruminicola*, dzięki czemu również otrzymano szczep zdolny do fermentacji ksylozy [Hector i in. 2013].

Proces produkcji biogazu, czyli gazu palnego powstającego z biomasy w procesie fermentacji beztlenowej, również uzależniony jest od działania mikrobów. Najważniejszym składnikiem biogazu jest metan a na proces jego powstawania składa się kilka etapów.

W procesie hydrolizy wykorzystywane są m. in. bakterie *Bacillus* spp., *Enterobacter*, *Staphylococcus*, *Lactobacillus*, *Micrococcus*, *Flavobacterium*. Przy etapie octanogenezy znaczenie mają *Syntrophomonas wolfei* i *Syntrophomonas wolinii*. Najważniejszym etapem produkcji metanu jest proces metanogenezy, gdzie zastosowanie znajduje grupa silnie wyspecjalizowanych gatunków z domeny *Archaea* (*Methanosarcina* spp., *Methanosaeta* spp., *Methanococcus*, *Methanobacterium*) [Bayr 2014, Rasi 2009].

Przykłady różnych gatunków i szczepów mikroorganizmów wykorzystywanych do produkcji biopaliw wraz z etapami procesów technologicznych, przy których są wykorzystywane zestawiono w tabeli nr 1.

Tab. 1 Mikroorganizmy wykorzystywane w konwersji biomasy w zależności od rodzaju paliwa

Biopaliwo	Biogas-metan (CNG-Compressed Natural Gas)	Biodiesel (FAME-fatty acids methyl esters), Microdiesel (FAEE-fatty acids ethyl esters)	Alkohole wyższe	Bioetanol
Składniki strukturalne	CH ₄ (50-75%) CO ₂ (30-45%) Śladowe ilości: H ₂ S O ₂ N ₂	Estry metylowe i etylowe kwasów tłuszczowych	alkohole C3-C5	etanol 99,7%
Technologia (etapy)	1. Hydroliza 2. Acidogeneza 3. Octanogeneza -syntroficzna -homooctowa 4. Metanogeneza (CH ₃ COOH->CH ₄) lub (Archaea+ H ₂ ->CH ₄ +CO ₂ +H ₂)	1. Transestryfikacja enzymatyczna 2. Estyfikacja alkoholowa (metanolem, etanolem, propanolem, izopropanolem, 2-etyl-1-heksanolem) 3a. Fermentacja glicerolu do 1,3-propanediolu 3b. Enzymatyczny rozpad gliceryny do H ₂ oraz etanolu Lub 1. Jednoczesna synteza estrów woskowych oraz fermentacja alkoholowa 2. Biosynteza estrów etylowych kwasów tłuszczowych	1. Biosynteza mikrobiologiczna poprzez aktywną biosyntezę aminokwasów	A. Metoda Biotechnologiczna 1. Obróbka barotermalna, rozdrobnienie materiału 2. Hydroliza materiału lignocellulozowego 2. Fermentacja 3. Destylacja B. Metoda Chemiczna 1. Gazyfikacja 2. Synteza biopaliwa - kataliza chemiczna -biosynteza 3. Destylacja
Mikroorganizmy	1. <i>Bacillus spp.</i> , <i>Pseudomonas elostridium</i> , <i>Bifidobacterium</i> , <i>Enterobacter</i> , <i>Staphylococcus</i> , <i>Lactobacillus</i> , <i>Micrococcus</i> , <i>Flavobacterium</i> 2. - 3. <i>Syntrophomonas wolfei</i> , <i>Syntrophomonas wolfei</i> 4. <i>Methanosarcina spp.</i> , <i>Methanosaeta spp.</i> , <i>Methanococcus</i> , <i>Methanobacterium</i>	1. <i>Rhizopus oryzae</i> , <i>Candida rugosa</i> , <i>Candida antarctica</i> , <i>Mucormiehei</i> , <i>Pseudomonas capacia</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i> 2.- 3a. <i>Klebsiella pneumoniae</i> , <i>Citrobacter freundii</i> , <i>Clostridium butyricum</i> , <i>Enterobacter agglomerans</i> 3b. <i>Enterobacter aerogenes HU-101</i> Lub 2. <i>Escherichia coli</i> (modyfikowany genami <i>Zymomonas mobilis</i> , <i>Acinetobacter baylyi</i>)	1. <i>Escherichia coli</i> , <i>Sacharomyces cerevisiae</i> , <i>Lactococcus lactis</i> , <i>Clostridium acetobutylicum</i>	2 A. <i>Trichoderma reesei</i> 3 A. <i>Clostridium thermocellum</i> <i>Pichia stipitis</i> , <i>Lactobacillus plantarum</i> , <i>Hansenula polymorpha</i> , <i>Pichia segobiensis</i> , <i>Brettanomyces naardensis</i> , <i>Bifidobacterium lactis</i> , <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Entamoeba histolytica</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i> , <i>Escherichia coli</i> , <i>Zymomonas mobilis</i>

Źródło: opracowanie własne na podstawie: Dumitru i in. 2013, Rasi 2009, Bayr 2014, Firoz i in. 2012, Scott i in. 2010.

Przykładem mikroorganizmu szeroko wykorzystywanego w biologii molekularnej i przemyśle jest bakteria *Escherichia coli* cechująca się krótkim czasem generacji, stosunkowo wysoką wydajnością transformacji oraz niskim kosztem namnożenia. Bakteria ta wykorzystywana jest w produkcji tzw. microdiesla (FAEEs-fatty acid ethylesters) oraz biodiesla (FAMEs-fatty acid methyl esters) (estry etylowe-metylowe kwasów tłuszczowych). Estry metylowe oraz etylowe kwasów tłuszczowych można pozyskiwać poprzez transestryfikację triacylogliceroli metanolem, gdzie katalizatorami są kwasy lub zasady, jednak produktami ubocznymi reakcji są pozostałości katalizatorów oraz woda [Kłoskowski i in. 2010]. Problem ten został rozwiązany

przy wykorzystaniu metod biotechnologicznych przez zastosowanie lipaz mikroorganizmów *Rhizopus oryzae*, *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Mucormiehei*, *Pseudomonascapacia*, *Pseudomonasfluorescence*. Triacyloglicerole zostają przekształcone w glicerol oraz FFA (freefattyacids; wolne kwasy tłuszczowe), które przy obecności alkoholu ulegają transestryfikacji do estrów metylowych (etylowych) kwasów tłuszczowych [Kłoskowski i in. 2010].

Surowcami do produkcji biopaliw są rośliny lub algi o wysokiej zawartości substancji oleistych i cukrów prostych, które podlegają jednocześnie procesowi fermentacji oraz estryfikacji przez komórki bakteryjne. Przeprowadzenie fermentacji stało się możliwe po insercji *E.coli* genami dekarboksylazy i dehydrogenazy alkoholowej pobranymi z bakterii *Zymomonasmobilis*, a wprowadzenie genu acylotransferazy od *Acinetobacterbaylyi* szczepu ADP1 umożliwiło syntezę estrów woskowych. Wydajność produkcji FAEEs przez zmodyfikowany szczep *E. coli* stanowi 28g/l w fazie ciekłej oraz 26% całkowitej suchej masy komórek [Kalscheuer i in. 2006].

Badania nad metabolizmem mikroorganizmów przyczyniły się do rozwoju nowych technik pozyskiwania FAMEs oraz 3-OH-FAMEs (3-hydroksy fattyacidsmethylesters) poprzez wykorzystanie rodziny białek metylotransferaz węglowych (FAMT-fattyacidsmethyltransferase) pochodzących z bakterii *Mycobacterium*–*M. marinum* (M.mar_3356) czy *M. smegmatis* (M.smeg_4347) oraz rośliny *Arabidopsisthaliana*. Dodatkowo, delecja genu metJ zapobiega inhibicji sprzężenia zwrotnego syntezy metioniny, co jest bezpośrednią przyczyną zwiększenia poziomu metioniny i tym samym wpływa na produkcję AdoMet (S-adenozylometioniny), której stężenie wewnątrzkomórkowe warunkuje produkcję estrów metylowych. Eksperymenty *in vivo* prowadzone na komórkach *E. coli* z wydeletowanym genem metJ oraz nośnikiem wektorowym, gdzie indukowana była jednoczesna nadekspresja rat MAT (z M.mar_3356) podnosząca poziom AdoMet oraz mykobakterijną metylotransferazą, gdzie substratami były FFAs (freefattyacids) oraz 3-OH-FFAs(3-oh-fatty acids), wykazały produkcję w kulturze 1,87μM FAMEs oraz 25,5 μM 3-OH-FAMEs natomiast w supernatancie stężenie FAME sięgało 40% a 3-OH-FAMEs stanowiło 95%, przy czym w eksperymentach, w których nie indukowano ekspresji metylotransferazy, nie stwierdzono produkcji FAMEs oraz 3-OH-FAMEs. Badania *E. coli in situ* z jednoczesną ekspresją genów MmFAMT (M. mar_3356 fattyacidsmethyltransferase) oraz AtFATa(*A. thaliana*-fattyacidsthioesterases) w warunkach tlenowych i obecności FFAs oraz 3-OH-FFAs wykazały produkcję w kulturze 10,2μM FAMEs, 33,25μM 3-OH-FAMEs, natomiast w supernatancie stężenie FAMEs stanowiło 48% a 3-OH-FAMEs 95% [Nawabi in 2012].

4. Podsumowanie

Zastosowanie mikroorganizmów stanowi ważny element strategii pozyskiwania energii odnawialnej biomasy. Zróżnicowanie mikroorganizmów w środowisku stanowi ogromny atut ze względu na specyfikę każdego gatunku. Dzięki ogromnej różnorodności mikroorganizmów, gatunki grzybów z rodzaju *Sacharomyces*(drożdże) zdolne są do wydajnej fermentacji cukrów 6-węglowych (*S. cerevisiae*, *S. bayanus*) a *Pichiastipitis* do fermentacji wykorzystuje ksylozę, która nie może być wykorzystywana przez inne gatunki drożdży. Biopaliwa produkować można również z olejów roślinnych poddanych procesowi transestryfikacji lub mikroglonów (biodiesel, microdiesel) a zastosowanie w tym procesie znajduje bakteria *Escherichia coli* oraz mikroalgi z wielu jednostek taksonomicznych. W procesie produkcji metanu, najważniejszego składnika biogazu, uczestniczy grupa wyspecjalizowanych gatunków z domeny *Archaea*.

Fenomen różnorodności biologicznej mikroorganizmów jest niepodważalny, jednak to dzięki zastosowaniu inżynierii genetycznej możliwe jest wydajne oraz ekonomiczne produkowanie biopaliw na skalę przemysłową. Modyfikacje genetyczne są niejako komasacją możliwości mikroorganizmów do konwersji biomasy i stanowią ważny element strategii rozwoju nowych metod pozyskiwania energii odnawialnej.

Literatura

- [1] Alam F., Date A., Rasjedin R., Mobin S., Moria H., Baqui A., *Biofuel from algae – Is it viable alternative?* Procedia Engineering, 49, 2012, s. 221-227.
- [2] Bayr S., *Biogas Production from Meat and Pulp and Paper Industry By-Products*, Jyväskylä Studies in Biological and Environmental Science, 280, 2014, ss. 88.
- [3] Butinar L., Santos S., Spencer-Martins I., Oren A., Gunde-Cimerman N., *Yeast diversity in hypersaline habitats*, Fems Microbiology Letters 244, 2015, s. 229-134.
- [4] Casey G. P., Magnus C. A., Ingledew W. M., *High-Gravity Brewing: Effects of Nutrition on Yeast Composition, Fermentative Ability, and Alcohol Production*, Applied and Environmental Microbiology, 43(3), 1984, s. 639 - 646.
- [5] Chisti Y., *Biodiesel from microalgae*, Biotechnology Advances 25, 2007, s. 294-306.
- [6] Dellomonaco C., Fava F., Gonzalez R., *The part to next generation biofuels: success and challenges in the era of synthetic biology*, Microbial Cell Factories, 9(3), 2010.
- [7] Demirbas A., *Progress and recent trends in biodiesel fuels*, Energy Conversion and Management 50, 2009s. 14-34.
- [8] Dumitru M., Stanciu M., Bibu M., *Some possibilities of using biogas as an alternative to fossil fuels*, Management Agricol. 15(1), 2013.
- [9] Hector R. E., Dien B. S., Cotta M. A., Martens J. A., *Growth and fermentation of D-xylose by Saccharomyces cerevisiae expressing a novel D-xylose isomerase originating from the bacterium Prevotellaruminicola TC2-24*, Biotechnology for Biofuels, 6(84), 2003.
- [10] Kalscheuer R., Stölting T., Steinbüchel A., *Microdiesel: Escherichia coli engineered for fuel production*, Microbiology 152(9), 2006, s. 2529-2536.
- [11] Kłoskowski G., Macko D., Mikulski D., *Development of biotechnological methods of biofuels production from renewable sources*, Environmental Protection and Natural Resources 12(45), 2010, s. 118-135.
- [12] Lewandowski W. M., *Proekologiczne odnawialne źródła energii*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne Warszawa, 2007.
- [13] Lewandowski W. M., Radziemska E., Ryms M., Ostrowski P., *Nowoczesne metody termochemicznej konwersji biomasy w paliwa gazowe, ciekłe i stałe*, Proceedings of ECOpole, 4(2), 2010.
- [14] Lewandowski W. M., Ryms M., Meler P., *Termo-chemiczna piroliza do biopaliw ciekłych i gazowych, jako metoda podnoszenia sprawności konwersji energii biomasy*, Nafta-Gaz 8, 2010, s. 675-680.
- [15] Mercenier A. *Molecular genetics of Streptococcus thermophiles*, FEMS microbiology reviews, 1-2 (7), 1990, s. 61 - 77.
- [16] Nawabi P., Bauer S., Kyrpides N., Lykidis A., *Engineering Escherichia coli for Biodiesel Production Utilizing a Bacterial Fatty Acid Methyltransferase^z*, Applied and Environmental Microbiology, 77(22), 2011, s. 8052–8061.
- [17] Rasi S., *Biogas composition and upgrading to biomethane*, Jyväskylä Studies in Biological and Environmental Science, 202, 2009.
- [18] Resolution adopted by the General Assembly on 24 December 2010, A/RES/65/151.
- [19] Schneiter R., *Genetics, Molecular and Cell Biology of Yeast*. Wyd. Uniwersytetu we Fryburgu, 2004, ss. 86.
- [20] Scott S. A., Davey M. P., Dennis J. S., Horst I., Howe Ch. J., Lea-Smith D. J., Smith A. G., *Biodiesel from algae: challenges and prospects*, Current Opinion in Biotechnology, 21, 2010, s. 277-286.
- [21] Ustawa z dnia 21 marca 2014 o zmianie ustawy o biokomponentach i biopaliwach ciekłych (Dz.U. 2014 poz. 457).
- [22] Xuefeng L., Vora H., Khosla Ch., *Overproduction of free fatty acids in E. coli: Implications for biodiesel production*, Metabolic Engineering, 10(6), 2008, s. 333-339.

III Nawozy naturalne, a środowisko

Magdalena Borowska

Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach; Wydział Przyrodniczy; Prusa 14,
08-110 Siedlce; 25 643 13 64;

Streszczenie

W skład nawozów naturalnych wchodzi: gnojówka, gnojowica, obornik i kompost. Są to nawozy o dużym znaczeniu, ponieważ w przeciwieństwie do nawozów mineralnych przyczyniają się do spulchniania i napowietrzania gleby. Pomimo dużego znaczenia są nawozami o coraz rzadszym zastosowaniu, czego przyczyną jest coraz mniej gospodarstw utrzymujących zwierzęta. Terminem, który jest najlepszy dla nawożenia roślin i gleb obornikiem jest wiosna lecz tylko na glebach lekkich, natomiast dla gleb cięższych jest to późna jesień. Najlepszym terminem dla nawożenia obornikiem trwałych użytków zielonych jest jesień, czyli okres końcowy wegetacji roślin.

Słowa kluczowe: gnojówka, gnojowica, obornik, kompost

1. Wstęp

Nawożenie jest zabiegiem, który polega na stosowaniu nawozów w celu utrzymania lub zwiększenia składników pokarmowych w glebie niezbędnych dla właściwego wzrostu i rozwoju roślin. Nawożenie ma również na celu poprawę właściwości:

- chemicznych - odczyn gleby,
- fizykochemicznych - zwiększona zdolność sorpcyjna,
- fizycznych - zwiększenie pojemności wodnej, polepszenie struktury gleby,
- biologicznych - pożyteczna mikroflora, która zapewnia właściwy rozkład resztek poźniwnych.

Do podstawowych nawozów naturalnych zaliczamy:

- gnojówkę,
- gnojowicę,
- obornik,
- kompost.

2. Nawozy naturalne – terminy nawożenia

Nawozy naturalne stałe (obornik) lub płynne (gnojówka, gnojowica), pochodzenia zwierzęcego można stosować w okresie od 01.03 do 30.11. Odstępstwem od reguły są uprawy pod osłonami, ponieważ tego typu nawozy możemy tam stosować przez cały rok. Powyższy termin nie dotyczy również gospodarstw, które gospodarują na obszarach szczególnie narażonych na zanieczyszczenia związkami azotowymi (OSN), gdyż stosowanie nawozów naturalnych na tym terenie ma nieco krótszy przedział czasowy od 01.03 do 15.11. Najwłaściwszym terminem stosowania nawozów naturalnych jest okres jesienny, ponieważ dzięki sprzyjającym warunkom wilgotnościowym obornik dobrze rozłoży się w glebie. Wiosną również można stosować obornik, lecz w znacznie mniejszych dawkach oraz powinien być on dobrze przefermentowany, w przeciwnym razie może hamować kiełkowanie roślin. W okresie wiosennym w celu nawożenia przedsięwziętego zaleca się stosowanie gnojówki i gnojowicy. Gnojówka i gnojowica różnią się znacząco od działania obornika, ponieważ ich działanie nawozowe jest o wiele szybsze, gdyż dużo substancji nawozowych występuje w formie mineralizowanej. Oznacza to, że azot z tego typu

nawozów jest lepiej wykorzystywany w porównaniu do obornika. Należy jednak pamiętać, że podczas nawożenia nawozami naturalnymi tego typu dochodzi do strat w postaci amoniaku. Dlatego należy je aplikować bezpośrednio w glebę lub szybko przykryć glebę. Potas i fosfor z gnojowicy są dostępne dla roślin w taki sam sposób jak z nawozów mineralnych. Podobnie jest w przypadku gnojówki i potasu.

Kiedy nie należy stosować nawozów naturalnych?

- gnojowicy i gnojówki na glebach pozbawionych okrywy roślinnej, które znajdują się na stokach przy nachyleniu wyższym niż 10%;
- gnojowicy i gnojówki w okresie wegetacji roślin, które są przeznaczone do spożycia bezpośredniego przez ludzi;
- na glebach zalanych wodą, podczas opadów, zamrzniętych do 30 cm głębokości, pokrytych śniegiem;
- maksymalna dawka nawozu naturalnego to 170 kg N czystego składnika dla 1 ha użytków rolnych/rok;
- podczas nawożenia nawozem naturalnym należy pamiętać, aby został on równomiernie rozprowadzony po całej powierzchni pola;
- zabronione jest nawożenie nawozami mineralnymi w strefach chronionych źródeł wody, brzegach zbiorników i kąpieliskach, zakaz obowiązuje na 20 m od tego typu obiektów.

2.1. Gnojówka i gnojowica

Gnojówka i gnojowica są to cenne nawozy, których efektywność nawozowa w dużym stopniu zależy od jej właściwego zastosowania i przechowywania.

Gnojowica - ok. 60% zawartego w niej azotu występuje w łatwo przyswajalnych związkach dla roślin, a potas i fosfor są przyswajane w taki sam sposób jak z nawozów mineralnych. Zmniejszenie strat podczas przechowywania gnojowicy możemy zredukować poprzez przykrycie zbiornika. Gnojowica działa znacznie szybciej niż obornik, natomiast jej działanie następuje w latach kolejnych po zastosowaniu jest wyraźnie słabsze niż obornika.

Gnojówka - jest nawozem potasowo- azotowym, azot występuje w formie amonowej, przez co łatwo przedostaje się do atmosfery. Dlatego powinna być przetrzymywana w szczelnie zamkniętych zbiornikach, przechowywana w złych warunkach z dostępem wody i powietrza bardzo szybko traci wartości nawozowe.

Podczas przenawożenia gnojowicą może dojść do zaburzeń biologicznych i chemicznych gleby, a także skażenia gleby i roślin bakteriami, które mogą skutkować wzrostem występowania gruźlicy, pryszczycy i brucelozy.

2.2. Obornik

Obornik, jest to nawóz organiczny, który składa się z mieszaniny ściółki, moczu i kału zwierząt. Jest on uważany za nawóz naturalny, w którego skład wchodzi niezbędne dla roślin składniki pokarmowe, substancje organiczne i bogata mikroflora, między innymi obornika.

Znaczenie nawozów organicznych, m.in. obornika znacząco wzrosło czego przyczyną są wysokie ceny nawozów mineralnych, lecz należy pamiętać iż obornik nie zastąpi w 100% szybko rozkładającego się nawozu mineralnego. Obornik jest stosowany coraz częściej na trwałe użytki zielone ponieważ prowadzi do znacznie wyższej ilości plonów. Zaleca się, aby był stosowany w formie przefermentowanej i nie słomiastej w ilości ok. 20t/ha co 3-4 lata.

Tab. 1 Skład chemiczny obornika świeżego w zależności od gatunku zwierząt;

	BYDŁO	TRZODA CHLEWNA	KONIE	OWCE
Sucha masa	20,99%	21,4%	24,71%	26,82%
Azot (N)	0,47%	0,51%	0,54%	0,75%
Fosfor (P)	0,28%	0,44%	0,29%	0,38%
Potas (K)	0,65%	0,68%	0,90%	0,19%
Wapń (Ca)	0,43%	0,44%	0,43%	0,58%
Magnez (Mg)	0,15%	0,18%	0,16%	0,19%

Gorlach E., Mazur T. 2002. Chemia rolna. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa

Skład chemiczny i wartość obornika nie jest stała, a zależy od następujących czynników:

- gatunku zwierząt;
- rodzaju żywienia zwierząt;
- kierunku użytkowania zwierząt;
- jakości i ilości stosowanej ściółki;
- warunków przechowywania obornika.



Rys. 2.2.1 Obornik; opracowanie własne.

2.3. Kompost

Kompost, jest to nawóz organiczny, który wytwarzany jest z odpadów pochodzenia roślinnego. Powstaje on w skutek tlenowego rozkładu pozostałości roślinnych przez mikroorganizmy w wyniku kompostowania w kompostowniach lub pryzmach kompostowych. W ogrodzie, gdzie stosowany jest kompost, gleba wzbogacona jest w próchnicę, co przyczynia się do spulchnienia i zwiększenia przewiewności struktury gleby. Kompost jest najtańszym materiałem, który użyźnia glebę, a także bogatym źródłem pochodzenia organicznego. W przeciwieństwie do obornika, gnojówki, gnojowicy i nawozów mineralnych, kompost nie jest zagrożeniem dla zatrucia środowiska lub przenawożenia. Stosowanie kompostu zaleca się na uprawach amatorskich, na działkach, uprawach ekologicznych oraz ogrodach przydomowych.



Rys. 2.3.1. Kompost; www.mowimyjak.pl

W skład robionego kompostu mogą wchodzić:

- chwasty pozbawione nasion;
- popiół drzewny;
- liście;
- zdrowe resztki roślin;
- resztki powstałe lub pozostałe z robienia obiadu- fusy po herbacie, obierki warzyw i owoców.

Do pryzm kompostu wskazany jest również dodatek zeszłorocznego, rozłożonego już kompostu, który będzie aktywatorem. Możliwe jest produkowanie jednolitego kompostu, np. same liście, lecz należy wiedzieć, że kompost o zróżnicowanym składzie jest o wiele bardziej wartościowy.

Aby produkowany kompost był jak najbardziej wartościowy jego odpadki organiczne powinny stanowić ok. 70-80%, nawozy pochodzenia zwierzęcego i mineralne ok. 10-20%, a pozostałe ok.10% powinna stanowić ziemia.

3. Wyniki badań

W ramach pisania artykułu przeprowadzono krótką ankietę na temat stosowanego nawożenia w 8 gospodarstwach rolnych. Poniższe zestawienie przedstawia uzyskane wyniki ankiety:

Tab.2 Zestawienie przeprowadzonej ankiety

Gospodarstwo	Ilość ha	Prowadzenie produkcji zwierzęcej	Nawożenie obornikiem	Nawożenie gnojówką lub gnojowicą	Nawożenie mineralne	Wytwarzanie stosowanie kompostów	Satysfakcja z prowadzonego nawożenia
1.	30	+	+	+	+	-	+
2.	50	-	-	-	+	+	+
3.	27	+	+	+	+	-	+
4.	42	-	-	-	+	-	+/-
5.	62	-	-	-	+	-	+
6.	18	+	+	-	+	-	+
7.	22	-	-	-	+	-	+/-
8.	20	-	-	-	+	-	+/-

+ -tak; - -nie; +/- -średnio

Poddając analizie wyniki przeprowadzonej ankiety oraz wypowiedzi i opinie rolników można wiedzieć, iż maleje ilość gospodarstw, które w swym nawożeniu gruntów stosują nawozy naturalne. Główną przyczyną tego zjawiska jest spadek liczby gospodarstw rolnych, które zajmują się produkcją zwierzęcą, a przyczyną jest:

- duży nakład pracy;
- nie ograniczony czas pracy;
- wysoki koszt wyprodukowania 1litra mleka lub 1 kg mięsa;
- nie stabilne ceny produktów pochodzenia zwierzęcego;
- nie pewny rynek zbytu dla dóbr pochodzenia zwierzęcego.

Każdy z ankietowanych potwierdził stosowanie nawozów mineralnych, a duże zniesmaczenie było przyczyną zbyt wysokich cen oraz świadomości negatywów stosowania dla ludzi i środowiska. Z informacji, które wynikają z przeprowadzonej ankiety wytwarzanie oraz stosowanie kompostów jest rzeczą znikomą, a jeżeli już się na nie zdecydowano o w niewielkich ilościach, w celu zagospodarowania odpadów. Natomiast satysfakcję ze stosowanego nawożenia miał każdy rolnik, lecz lekki niedosyt wyrażali właściciele, którzy nie stosują nawozów naturalnych, przyczyną była świadomość słabego napowietrzenia i spulchnienia gleby oraz konieczności stosowania większej ilości nawozów mineralnych, które są bardzo drogie.

4. Podsumowanie

Terminem, który jest najlepszy dla nawożenia roślin i gleb obornikiem jest wiosna, lecz tylko na glebach lekkich, natomiast dla gleb cięższych jest to późna jesień. Najlepszym terminem dla nawożenia obornikiem trwałych użytków zielonych jest jesień, czyli okres końcowy wegetacji roślin. W skład nawozów naturalnych wchodzi: gnojówka, gnojowica, obornik i kompost. Są to nawozy o dużym znaczeniu, ponieważ w przeciwieństwie do nawozów mineralnych przyczyniają się do spulchniania i napowietrzania gleby. Pomimo dużego znaczenia są nawozami o coraz rzadszym zastosowaniu, czego przyczyną jest coraz mniej gospodarstw utrzymujących zwierzęta.

Literatura

- [1] Maćkowiak, Żebrowski, Skład chemiczny obornika w zależności od gatunku zwierząt, IUNG, Puławy 2000.
- [2] Biermaier, Wrбка-Fuchsig, Kompost i nawóz naturalny, RM, maj 2009.
- [3] Grzebisz, Nawożenie roślin uprawnych 2. Nawozy i systemy nawożenia, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, kwiecień 2010.
- [4] Grzebisz, Nawożenie roślin uprawnych 1. Podstawy nawożenia, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, styczeń 2008.
- [5] nawozy.eu, [21.10.2015], <http://nawozy.eu/wiedza/porady-ekspertow/aktualnosci/kiedy-i-jak-nawozic-obornikiem.html>.
- [6] Podstawy produkcji roślinnej, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, 1999.
- [7] Gorlach, Mazur, Chemia rolna. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2002.

IV Sposoby ochrony gleby

Joanna Borowska

Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, Wydział Przyrodniczy, Prusa 14, 08-110 Siedlce, tel.: 25 643 13 46, e-mail: 14lm01@wp.pl

Streszczenie

Gleba to zewnętrzna warstwa skorupy ziemskiej, ale również ważny element środowiska przyrodniczego niezbędnego w życiu roślin i zwierząt. W artykule poruszono najróżniejsze sposoby ochrony gleby. Najpopularniejszą metodą jest ograniczenie emisji zanieczyszczeń do atmosfery, poprzez segregację odpadów, oraz zastosowanie płodozmianu o kilkuletniej rotacji, który powinien być z udziałem roślin motylkowatych, po czym gleba będzie bogatsza w azot [5,2]. Stwierdzono, że rekultywacja zniszczonych terenów, zalesianie, czy zadrzewianie to również ochrona gleby. Każda ingerencja w żyzność gleby jest podstawą jej ochrony. Mimo, że orka i inne zabiegi agrotechniczne na glebach są obowiązkowe, należy być świadomym, że tylko odpowiednio wykonane zabiegi gwarantują nam opłacalność i całkowicie zadbaną glebę [3].

Słowa kluczowe: gleba, ochrona, zanieczyszczenie, płodozmian, przeciwdziałani.

1. Wstęp

Wiemy, że gleba to ważny element środowiska przyrodniczego, gdyż jest niezbędna w tworzeniu naturalnego siedliska życia roślin oraz zwierząt. Gleba jest zewnętrzną warstwą skorupy ziemskiej magazynującą bardzo dużo związków chemicznych oraz pierwiastków, które zostają dostarczone z atmosfery i przedostają się w głąb do wody.

Gleba składa się z pewnych faz:

- stałej- która obejmuje żyjące w glebie organizmy, cząstki organiczne oraz mineralne, pomiędzy którymi tworzą się pewne przestrzenie wypełnione przez gaz bądź płyn.
- ciekłej- w której rozpuszczone są związki chemiczne i pierwiastki tworzące roztwór glebowy.
- gazowej- w której występuje para wodna oraz powietrze glebowe, różniące się składem od powietrza atmosferycznego [1].

Gleby w naszym kraju zaczęły się tuż po ustąpieniu lodowca. Wyróżniamy:

- Gleby bielcowe i rdzawe -> są mało żyzne, wymagające dużych nakładów. Wytworzone na terenach piaszczystych pokrytych lasem sosnowym. Te gleby mają małą zawartość próchnicy oraz kwaśny odczyn, przez co wymagają wapniowania. Są mało wilgotne i wymagają właściwych zabiegów agrotechnicznych [7].
- Gleby brunatne -> ich odczyn jest słabo kwaśny lub obojętny, powstają na glinach oraz skałach lessowych. Ich główną cechą jest żyzność, która jest naprawdę wysoka, dzięki czemu rośliny rosnące na tych glebach są bardzo okazałe. Często taki typ gleby zostaje utworzony w warunkach lasu liściastego i jest charakterystyczny dla klimatu umiarkowanego. Gleby brunatne najczęściej występują w Polsce Południowej, jednak we wszystkich rejonach Polski można je spotkać [1,7].

GLEBA BRUNATNA



Źródło: www.geografia24.eu

Rys. 1.1 Profil glebowy gleby brunatnej

- Gleby płowe -> wytwarzają się z glin zwałowych, z lessu, a także z piasków zalegających na glinie. Odczyn tego typu gleb jest dość zróżnicowany. Te gleby występują pod lasami mieszanymi i liściastymi, często uprawiana na niej jest pszenica, rzepak, jęczmień, ziemniaki oraz lucerna.
- Czarnoziemy -> to najżyźniejsze gleby w Polsce, powstałe na podłożach lessowych. Występują w południowo- wschodniej części Wyżyny Lubelskiej oraz w okolicach Sandomierza. Czarnoziemy powstają przy udziale roślinności trawiastej, mają odczyn słabo kwaśny. Te gleby poprzez porowatą budowę są wysoce przepuszczalne, a także przewiewne [1].

CZARNOZIEM



Źródło: www.geografia24.eu

Rys. 1.2 Profil glebowy czarnoziemiu

- Gleby bagienne -> powstają w miejscach (obszarach) nadmiernie zawilgoconych, przy udziale roślinności bagiennej, takich jak: pradolina Biebrzy, czy Narwi. Gleby bagienne są zasobne w substancje organiczne. Wśród tego typu gleb możemy wyróżnić gleby torfowe oraz gleby mułowe [1,6].

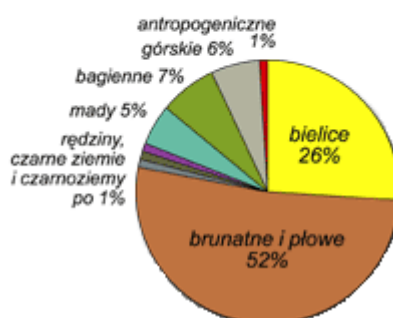
- Mady -> można spotkać w Żuławach Wiślanych. To gleby powstałe wzdłuż dolin rzecznych, w wyniku nagromadzenia się materiału niesionego przez wodę. W dużej części wykorzystuje się je rolniczo, ponieważ są bardzo żyzne.
- Czarne ziemie -> występują- Kujawy, Nizina Śląska, na terenach podmokłych o utrudnionym odpływie wody. Gleby te są żyzne, powstające na skałach, które są zasobne w węglan wapnia. Mają odczyn obojętny, zasadowy i lekko kwaśny. Zawartość próchnicy w tej glebie wynosi ponad 2,5 %.
- Rędziny -> to gleby darniowo- węglanowe, zasobne w próchnicę oraz wapń, o słabo zasobnym odczynie. Rędziny zostały wytworzone w procesie wietrzenia skał wapniowych, ale nie tylko, ponieważ z gipsowych i węglanowych również. Występują- okolice Opola, Wyżyna Krakowsko- Częstochowska oraz Tatry Zachodnie. Jako jedyne są narażone na erozję, ze względu na zbyt małą miąższość [1,4].

2. Metodyka

Gleba będąca zewnętrzną powłoką litosfery, składającą się z luźnych cząstek mineralnych i organicznych, powietrza oraz wilgoci. Wyróżnia się tym, że muszą zachodzić w niej przemiany materii organicznej w mineralną i odwrotnie. Stanowi podłoże dla roślin. Gleba pełni różne funkcje; w obiegu wody oraz pierwiastków, w magazynowaniu próchnicy, jak również w przepływie energii. [1,7] Posiada ona różne odczyny, dlatego dzielimy glebę na:

- zasadową pH > 7.2
- obojętną pH = 6.6 - 7.2
- lekko kwaśną pH = 5.6 – 6.5
- kwaśną pH = 4.5 – 5.5
- silnie kwaśną pH < 4.5

Struktura gleb Polski wg powierzchni



Źródło: Wydawnictwo Edukacyjne WIKING 2005-2008
Rys. 2.1 Struktura gleb Polski

3. Sposoby ochrony

Poruszając kwestię ochrony gleby, ważne jest by poruszyć przyczyny jej niszczenia „Czemu tak się dzieje?” – pytanie o ogromnym znaczeniu dla każdego człowieka, gdyż chcemy być świadomi zagrożeń, jakie nas otaczają. Przyczyną zagrażającą glebie jest niewłaściwe gospodarowanie, mianowicie przenawożenie, bądź też wyjałowienie gleby. Zbyt dużo nawozu, czy też całkowity brak jest tak samo szkodliwy dla naszej gleby, która jest wrażliwa i potrzebuje troski. Zanieczyszczenie poprzez nadmierne używanie pestycydów, czy środków ochrony roślin to też niebezpieczeństwo. Również inwestycje gospodarcze są dużym zagrożeniem dla gleby. Drogi, budowa osiedli, czy zakładów przemysłowych, które, mimo że zajmują pewną część naszej gleby to jednocześnie w przypadku dróg, plac obok, jest zagrożony przez zanieczyszczenia produkowane przez pojazdy tam jeżdżące. Kolejną przeszkodą dla gleby jest erozja, podczas której urodzajna warstwa gleby zostaje wymyta lub wywiana przez wiatr [4].

Żeby zapobiec takowym zagrożeniom należy ograniczyć emisję zanieczyszczeń do atmosfery, między innymi poprzez odpowiednie składowanie odpadów, których jest naprawdę bardzo dużo i są niebezpieczne. A możemy temu dopomóc np. segregując odpady do odpowiednich worków w swoich gospodarstwach domowych [3,5]. W największym stopniu gospodarzem gleby jest rolnik- zwykły człowiek, często uważany przez innych za kogoś gorszego, to jednak dużo znaczący i jednocześnie dużo mogący zrobić dla gleby. To właśnie rolnik powinien chronić naszą glebę poprzez prawidłową meliorację, optymalne nawożenie nawozami chemicznymi bądź stosowanie wyłącznie nawozów naturalnych- obornik (nawóz naturalny, na który składa się przefermentowany kał, mocz i ściółka), gnojowica (płynna, przefermentowana mieszanina odchodów –kału i moczu), gnojówka (przefermentowany mocz gromadzony w zbiornikach do tego przystosowanych). Kolejną ważną rzeczą, którą powinien uczynić to stosowanie w swych uprawach płodozmianu (obsiewanie danej powierzchni ziemi uprawnej pewnym gatunkiem rośliny, co kilka lat) o kilkuletniej rotacji, która trwa minimum 4 lata, korzystne jest, by była z udziałem roślin motylkowych (bobowatych):

- Koniczyna *Triforium*
- Soja *Glycine*
- Łubin *Lupinus*
- Groch siewny *Pisum sativum*.

Polski rolnik powinien również w miarę możliwości ograniczyć stosowanie środków ochrony roślin, na rzecz biologicznego zwalczania szkodników, np.znalezienie naturalnych wrogów danego szkodnika (biedronka zjada stonkę), stosowanie nietoksycznych substancji pochodzenia roślinnego (wywar z pokrzywy na mszycę) [1,3].

Każda osoba mieszkająca w naszym kraju wie, że ochrona gleby to także rekultywacja zniszczonych terenów, zalesianie, czy zadrzewianie. Ważnym krokiem jest, by na cele przemysłu lub budownictwa użyć możliwie najslabszych gleb, z których nie ma większego pożytku w uprawach, gdyż są znikomo wydajne. Ochroną gleby jest też utrzymanie jej żyzności, poprzez głębokie spulchnianie oraz dość płytkie odwracanie podczas orki [3,5].

Ochroną gleby jest też przeciwdziałanie chemicznej degradacji, czyli ograniczenie emisji metali ciężkich, budowa osłon w postaci pasów zieleni, które w dość dużym stopniu redukują zanieczyszczenia [4]. Dość częstą formą jest stosowanie metod rolnictwa ekologicznego, np.mechaniczne oraz biologiczne metody ochrony roślin, co jest najbardziej bezpieczne dla gleby [3,5].

4. Wyniki

Przez to, że w płodozmianie zostaną dodatkowo użyte rośliny motylkowate (bobowate), które wchodzi w symbiozę z bakteriami brodawkowatymi gleba może pozyskać nawet 9 -12 gramów azotu na 1m². Odpowiedni

plodozmian zapobiega w pewnym stopniu rozwojowi chorób i szkodników oraz niekontrolowanemu rozwojowi chwastów, a co najważniejsze utrzymuje odpowiednią próchnicę i żyzność gleby [3].

Musimy starać się, by gleba bez całkowitej okrywy roślinnej pozostawała możliwie jak najkrócej, bo długi okres może prowadzić do erozji tak samo wietrznej, jak i wodnej. Aby chronić naszą glebę przed erozją możemy wykonać kilka zabiegów, które temu mogą zapobiec, m.in. kierunek upraw powinien być prostopadły do spływu wód, powinniśmy unikać monokultur (system polegający na uprawianiu na tym samym obszarze roślin tego samego gatunku przez kilka lat) poprzez stosowanie plodozmianu [3]. Nie powinniśmy tarasować stromych stoków, ale jak najbardziej należy zaprzestać wypasu zwierząt hodowlanych na bardzo stromych zboczach, ponieważ w takim przypadku przyczynimy się do erozji. Chyba, że będziemy to wykonywać w poprzek stoku. Kolejnym sposobem może być zaprzestanie nadmiernej wycince drzew lub zwiększenie zadrzewień na zboczach, jak również budowa na potokach specjalnych progów zmniejszających prędkość spływu wody, które sprawia, że gleba podczas obfitych spływów nie zostanie naruszona [3,4].

Ochrona gleby zmierza do zmniejszania uciążliwości działań człowieka na środowisko. Źródłem zanieczyszczeń gleby jest wszelka działalność człowieka związana z przemysłem, rolnictwem, komunikacją oraz przekształceniem krajobrazu.

5. Wnioski

Ochroną gleby jest między innymi zapobieganie nieodpowiednim działaniom człowieka. Należy przestrzegać zasad dotyczących światowej ochrony środowiska. Ważne jest, by:

- Segregować odpady do odpowiednich pojemników, bądź worków, które są do tego przeznaczone. Mianowicie, dlatego, że segregując odpady przyczyniamy się do ponownego ich wykorzystania [5].
- Nie dopuścić do erozji, możemy to uczynić poprzez nie pozostawianie gleby bez całkowitej okrywy roślinnej na zbyt długo. Należy też unikać monokultur oraz ważny jest kierunek upraw, który powinien być prostopadły do spływu wód.
- Stosować wyłącznie nawozy naturalne tj. obornik, gnojowica, czy gnojówka, które są bezpieczne dla gleby. Jako, że są naturalne, dzięki czemu dostarczają naturalnych składników niezbędnych do upraw roślin [3].
- Najważniejsze jest stosowanie plodozmianu o kilkuletniej rotacji, z udziałem roślin motylkowych. Rośliny te dostarczają glebie nawet 9-12 gramów azotu na 1m². dzięki plodozmianowi można w pewnym stopniu zapobiec rozwojowi szkodników, chorób, a nawet chwastów. Utrzymuje też odpowiednią próchnicę oraz żyzność gleby [3].

Pewne czynniki zmierzają do tego, aby zachować na naszym terenie pełnowartościowe grunty ekologiczno-produkcyjne. Celem takiej ochrony gleb są badania naukowe, dla których chcemy zachować klasycznie ukształtowane gleby, będące wzorcem do porównań przekształceń danej gleby narażonej w pewnym stopniu na nasze oddziaływanie.

Literatura

- [1] Andrzej Mocek, *Gleboznawstwo*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2015
- [2] Daniel Hillel; przekł. Z jęz. Ang. Jolanka Różańska, *Gleba w środowisku*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012.
- [2] Daniel Hillel; przekł. Z jęz. Ang. Jolanka Różańska, *Gleba w środowisku*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012.
- [3] Hjalmar Uggla, *Gleboznawstwo rolnicze*, Państw. Wydaw. Naukowe, Warszawa, 1976.
- [4] Jan Siuta, *Gleba: diagnozowanie stanu i zagrożenia*, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa, 1995.

- [5] Krystyna Łopata, Ewa Rudnik, Ewa Nowak, *Tajemnice gleby: chroń swoje środowisko*, Wydaw. Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 1997.
- [6] *Geografia strona przedmiotowa*, [20.10.2015],
http://www.geografia24.eu/index.php?strona=_opracowania/geo
- [7] *Pedosfera – gleby w Polsce*, Wydawnictwo Edukacyjne WIKING, 2005 – 2008.

V Monitorowanie zmiany stężeń azotanów w studniach i wodach powierzchniowych w regionie tarnopolskim

Anastasiia Bosak¹, Katarzyna Ślipko², Barbara Kociolek², Ewa Świder³

¹Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Biotechnologii Środowiskowej,

Tarnopolski Narodowy Uniwersytet Techniczny im. I. Puluja, Wydział Inżynierii Żywności i Technologii, e-mail: b.nastya935@mail.ru

²Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Biotechnologii Środowiskowej, e-mail: kasia.slipko@gmail.com, barbkoc477@student.polsl.pl

³Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, e-mail: Ewa.Swider@polsl.pl

Streszczenie

Istotnym problemem wielu krajów jest zanieczyszczenie wód azotanami. Do jego przyczyn należy przede wszystkim wypłukiwanie z gleby związków azotu znajdujących się w nawozach sztucznych, a także odchodach zwierzęcych. Spożywanie takiej skażonej azotanami wody może być niebezpieczne dla zdrowia. Wykorzystując wodę z własnych studni, zwiększa się prawdopodobieństwo zachorowalności na różne choroby. Celem pracy było określenie stężeń azotanów w wodach otwartych, takich jak: studnie, rzeki i stawy. Badania prowadzono w okolicach Tarnopola z użyciem czujnika azotanów H - 401. We wszystkich badanych próbkach (oprócz studni na głębokości 20 m) zaobserwowano wyniki przekraczające bezpieczną dla człowieka ilość azotanów. Podobne, wysokie wartości zanotowano dla wód ze studni na głębokości 10 m i stawu. Wykazano natomiast, że woda w rzekach charakteryzuje się niższą ilością azotanów. Bezpośrednie wykorzystywanie wody z płytkich zbiorników otwartych stanowi zagrożenie dla zdrowia ludzi.

Słowa kluczowe: zanieczyszczenie azotanami, związki azotu, stężenie azotanów, wody otwarte.

1. Wstęp

Istotnym problemem społeczeństwa ukraińskiego jest zaopatrzenie w wodę pitną dobrej jakości. Składają się na to ograniczone zasoby wodne w tym kraju (na mieszkańca przypada bowiem poniżej 1000 m³ rocznie) oraz obserwowane od ostatniej dekady zwiększanie zanieczyszczenia wód powierzchniowych i gruntowych, m. in. azotanami [1; 2]. Co więcej, z danych Ministerstwa Zdrowia na Ukrainie wynika, że prawie we wszystkich wodach powierzchniowych przekroczone są normy sanitarne [3]. Jest to o tyle niepokojące, że w celach pitnych wody te wykorzystywane są w 70%, natomiast wody podziemne w 30% [2]. Najbardziej narażeni na zagrożenia wynikające z użytkowania zanieczyszczonej wody są mieszkańcy wsi. Szacuje się, że jedynie niewiele ponad 20% z nich ma dostęp do wody pitnej o wyższej jakości [3].

Azotany są występującymi naturalnie, stabilnymi i utlenionymi formami azotu. Są one niezbędne do funkcjonowania ekosystemów, gdyż głównie w takiej postaci mogą być pobierane przez rośliny. Bardzo dobrze rozpuszczają się w wodzie, dlatego też w przypadku nadmiaru w stosunku do potrzeb roślin, szybko przedostają się zarówno do wód podziemnych jak i powierzchniowych. Przyczynę zbyt dużego nagromadzenia azotanów stanowi nieracjonalne rolnictwo, opierające się na przesadnym stosowaniu nawozów. Dlatego tak ważne dla środowiska wodnego jest umiejętne dobranie odpowiedniej dawki nawozów przede wszystkim mineralnych, a także organicznych, stosownie do potrzeb pokarmowych roślin. Ponadto ogromne znaczenie ma też oczyszczanie ścieków oraz utylizacja odpadów. Do zwiększenia poziomu azotanów w wodach przyczynia się również pośrednio hodowla zwierząt [4; 5]. Warto podkreślić, iż na stężenie azotanów w gruntach, a tym samym w wodzie, duży wpływ ma wielkość i intensywność opadów występujących w ciągu roku. Sprzyjają one transportowi azotanów do wszystkich wód powierzchniowych i podziemnych. Jednak najbardziej narażone na ich szkodliwy wpływ są

wody płytkie, w których azotany są silniej skoncentrowane. Najwyższe stężenia azotanów notuje się w studniach na małej głębokości. Natomiast w stawach obserwuje się radykalne zmiany podczas wzrostu glonów, które dzięki temu, że wykorzystują azotany, zmniejszają ich ilość w zbiorniku. Jednakże należy pamiętać, że zakwit glonów w zbiornikach wodnych nie jest zjawiskiem pozytywnym [6; 7].

Azotany rozpuszczone w wodzie są bezbarwne oraz nie mają smaku ani zapachu. Dlatego też bez wykonania badań, nie można określić poziomu ich zanieczyszczenia. Mają one znaczący wpływ na zdrowie ludzi i zwierząt. Przede wszystkim, w układzie pokarmowym zredukowane są do azotynów, które utleniając żelazo występujące w hemoglobinie pozbawiają ją zdolności do przenoszenia tlenu (tworzy się methemoglobina). Jest to szczególnie niebezpieczne dla niemowląt i kobiet w ciąży. W dorosłym organizmie methemoglobinakonwertowana jest do bezpiecznej oksyhemoglobiny. Ponadto, z wysokim spożyciem azotanów związane jest potencjalne ryzyko zachorowania na nowotwory, gdyż te reagując z aminami i amidami tworzą rakotwórcze nitrozoaminy [8]. Ze względu na szkodliwy wpływ azotanów na zdrowie ustalono bezpieczne stężenia azotanów w wodzie. Wynosi ono 10 mg N-NO₃⁻/l (Public Health Service, Environmental Protection Agency) lub 50 mg NO₃⁻ (World Health Organisation). Różnica wynika z mierzonego parametru, którym może być azot azotanowy lub azotany [8; 7]. Woda zawierająca do 10 ppm azotu azotanowego uważana jest za czystą, do 20 ppm może być spożywana przez dorosłych i zwierzęta, do 40 ppm nie powinna być wykorzystywana, jako pitna, lecz krótkoterminowo jest akceptowalna, natomiast do 100 ppm jej picie stanowi duże ryzyko, zaś powyżej tej wartości woda nie powinna w ogóle być wykorzystywana przez ludzi i zwierzęta [9].

Aby zminimalizować zanieczyszczenie azotanami wód powierzchniowych oraz podziemnych należy przede wszystkim znaleźć przyczynę ich nadmiernej ilości i ją wyeliminować. Usuwanie obecnych w wodzie azotanów można prowadzić przy użyciu destylacji, odwróconej osmozy lub wymiany jonowej, jednak są to metody stosunkowo kosztowne [9].

2. Materiały i metody badań

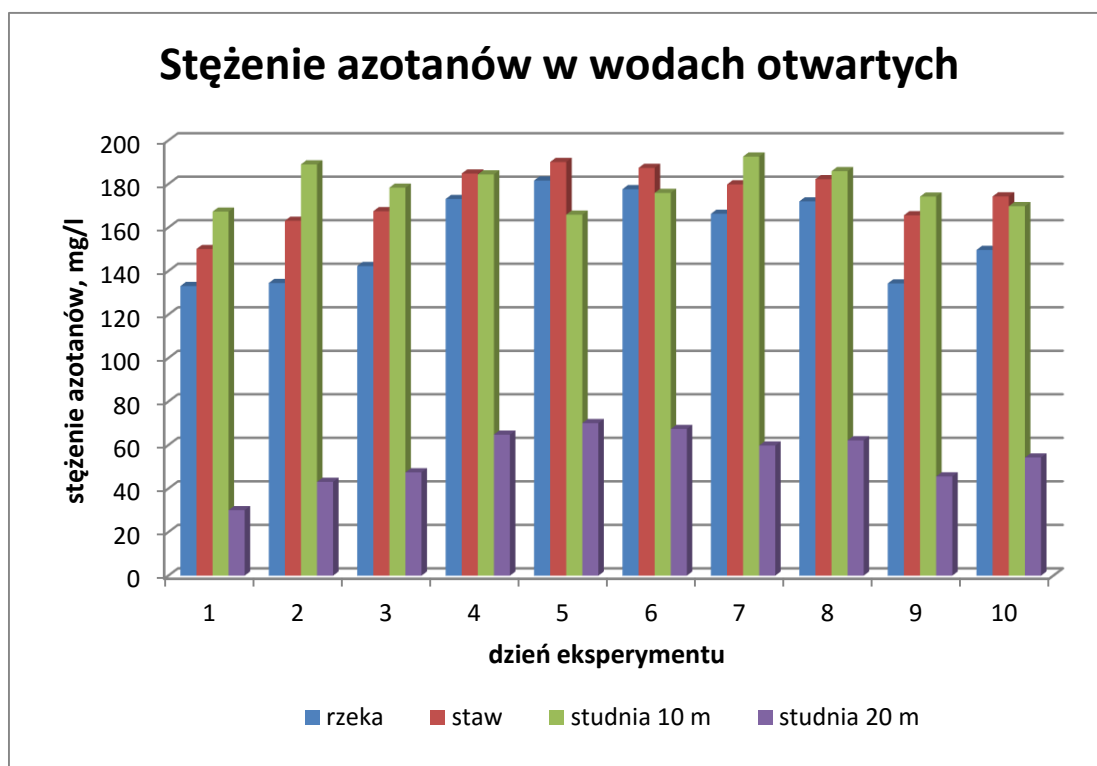
Badania przeprowadzono wiosną 2015 roku w rejonie Tarnopola na Ukrainie. Miejscowość ta znajduje się w zachodniej części tego kraju, ok. 230 km od granicy Polski. Próbkę wody pobierano przez kolejnych 10 dni za pomocą pojemnika o objętości 10 l z następujących miejsc: studni wiejskiej na głębokości 10 m oraz 20 m, rzeki Seret oraz Stawu Tarnopolskiego (znajdującego się w centrum miasta). Stężenie azotanów w próbkach zmierzono za pomocą czujnika azotanów H - 401, wyspecjalizowanego aparatu do pomiaru tego związku w wodzie. Pomiar przeprowadzono zanurzając specjalną elektrodę pomiarową w próbce. Wyniki podawane były, jako stężenie azotanów w wodzie z dokładnością 0,1 mg/dm³.

3. Wyniki

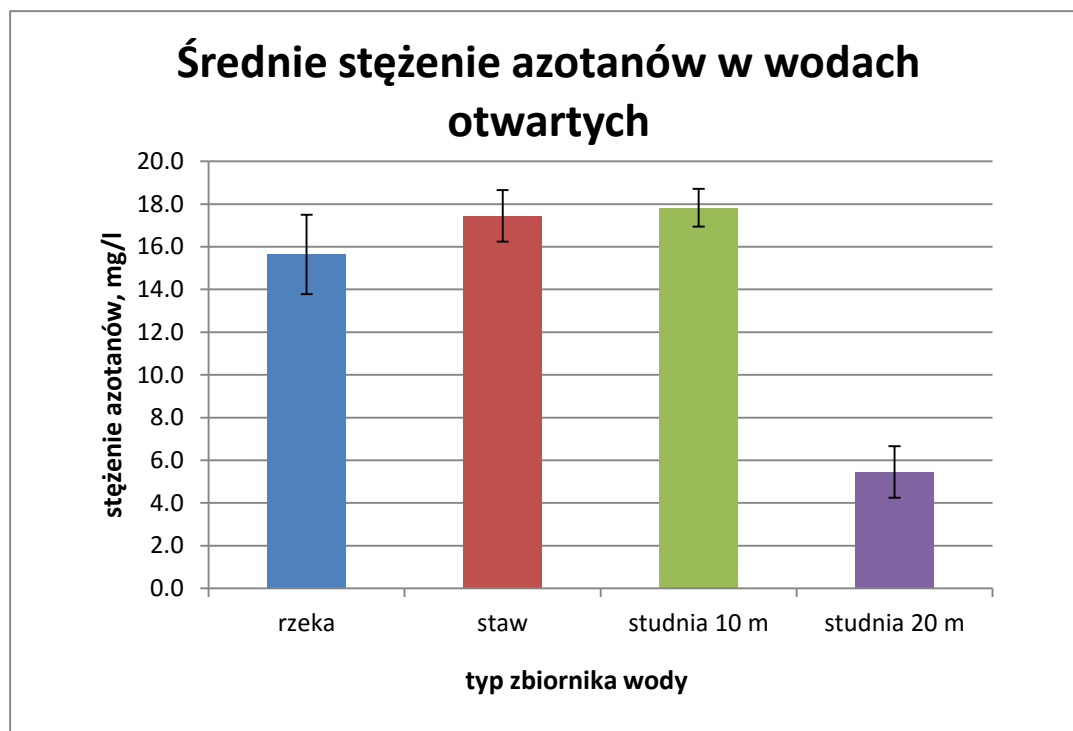
W tabeli 3.1 przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych w celu określenia stężenia azotanów w różnych zbiornikach wód otwartych. Porównanie stężeń azotanów w badanych zbiornikach w poszczególnych dniach przedstawiono na rysunku 3.1, natomiast porównanie średnich stężeń azotanów z uwzględnieniem odchylenia standardowego przedstawia rysunek 3.2.

Tab. 3.1 Wyniki pomiarów stężenia azotanów w różnych zbiornikach wód otwartych

dzień	Stężenie azotanów, mg/l			
	rzeka	staw	studnia 10 m	studnia 20 m
1	133,1	150,1	167,3	30,1
2	134,5	163,1	189	43,1
3	142,3	167,5	178,3	47,5
4	173,1	184,8	184,4	64,8
5	181,6	190,1	165,9	70,1
6	177,6	187,4	175,9	67,4
7	166,3	179,8	192,6	59,8
8	172	182,2	185,9	62,2
9	134,3	165,6	174,2	45,6
10	149,7	174,3	169,8	54,3
średnia	156,5	174,5	178,3	54,5
odchylenie standardowe	18,6	12,1	8,9	12,1



Rys. 3.1 Porównanie stężeń azotanów w badanych zbiornikach w poszczególnych dniach badań



Rys. 3.2 Porównanie średnich stężeń azotanów w badanych zbiornikach wód otwartych

4. Omówienie i dyskusja wyników

Zebrane wyniki przedstawiają zawartość azotanów w poszczególnych próbkach pobieranych podczas 10-dniowych badań. Woda ze studni badana była na dwóch głębokościach: 10 i 20 m. W pierwszym przypadku zaobserwowano średnie stężenie azotanów wynoszące $178,3 \text{ mg/dm}^3$, co przekracza bezpieczne dla człowieka stężenie azotanów (50 mg/dm^3), natomiast na poziomie 20 m wartość ta była znacznie niższa i wynosiła $54,5 \text{ mg/dm}^3$. Przypuszcza się, że wody deszczowe spowodowały przepływ azotanów wraz z wodą przez grunt do światła studni. Ponadto w samej wodzie deszczowej również mogą znajdować się azotany [10]. Woda pobrana z głębokości 20 m zawierała ponad 3 razy mniej azotanów. Wartości te wskazują, iż przemieszczanie się związków azotowych zachodzi w płytszych warstwach gleby. Można zatem przypuszczać, że głębokość źródła mogła mieć wpływ na zawartość azotanów. Na wyższej głębokości zaobserwowano mniej tych związków. Według Komisji Europejskiej – komentarza do Dyrektywy Azotanowej – najbardziej zanieczyszczone są wody do głębokości 15 m, poniżej 15 m obserwuje się spadek zanieczyszczenia wody azotanami [11]. Woda w studniach z założenia powinna służyć do celów użytkowych, a także, jako woda pitna. Dlatego podwyższona zawartość azotanów w tych wodach może mieć bezpośredni wpływ na zdrowie i życie człowieka. Największe zagrożenie dotyczy kobiet w ciąży oraz noworodków i niemowląt do 6 miesiąca życia. W 1940 roku opisano „blue baby syndrom” – methemoglobinemię, chorobę wywołaną spożyciem wody skażonej azotanami przez niemowlęta [12].

Średnie stężenie azotanów w stawach wyniosło $174,5 \text{ mg/dm}^3$. Tak wysoki wynik można tłumaczyć wpływem azotanów z okolicznych terenów wraz z wodami deszczowymi. Woda w stawie nie jest wodą przeznaczoną do picia, więc nie istnieje bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia ludzi. Wysokie stężenie azotanów jest jednym z czynników przyspieszających proces eutrofizacji zbiorników wodnych. Wraz z fosforanami (również obecnymi w nawozach) powodują szybszy wzrost roślin i glonów, co prowadzi do hipoksji (niedoboru tlenu), zmiany biocenozy zbiornika i jego zarastania. Istnieje także możliwość pojawienia się zakwitów sinic, które mogą być toksyczne dla człowieka i zwierząt [13; 14].

W rzekach średnie stężenie azotanów wyniosło $156,5 \text{ mg/dm}^3$ i również przekroczyło bezpieczne dla człowieka stężenie. Niższą zawartość azotanów niż w studniach i stawach można tłumaczyć faktem ciągłego ruchu wody w

rzece i jej dobrego wymieszania, przez co związki te nie ulegają akumulacji w jednym miejscu (jak ma to miejsce w stawach i studniach). Mimo niższego niż w studniach i stawach stężenia azotanów, wartość ta jest wciąż wysoka; może być to spowodowane nie tylko spływem powierzchniowym wód deszczowych z okolicznych terenów, lecz także zrzutem ścieków z różnych źródeł prywatnych, przemysłowych, a także z oczyszczalni ścieków [15].

Zmniejszenie zanieczyszczenia azotanami wód powierzchniowych byłoby możliwe dzięki minimalizacji zużycia nawozów zawierających azotany oraz obornika, większej kontroli ścieków trafiających do wód, a także ograniczeniu emisji azotu ze spalania paliw [13; 16]

5. Podsumowanie

Analizując wyniki badań przeprowadzonych w celu określenia stężenia azotanów w różnych zbiornikach wód otwartych w rejonie Tarnopola, stwierdzono, że wszystkie badane próbki zanieczyszczone były azotanami. W związku z tym, woda z żadnego z badanych zbiorników nie nadaje się do użytku, gdyż stanowi zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt w przypadku spożycia, a także dla środowiska. Najniższe stężenie azotanów zaobserwowano w wodzie pobranej ze studni na głębokości 20 m. Stężenie azotanów w studni na głębokości 10 m i stawie było na podobnym poziomie i ponad trzykrotnie przekraczało wartość zalecaną przez Światową Organizację Zdrowia (WHO). Natomiast stężenie azotanów w rzece było niższe, co prawdopodobnie spowodowane było płynącym charakterem wód.

Literatura

- [1] Tsvietkova, *Rural Water and Sanitation in Ukraine: problems and NGOs Participation*, MAMA-86's Water and Sanitation Program EU WI EECCA Component, Bukareszt 2008. [dostęp: http://wash.earthforever.org/lib/uk/rural%20water%20and%20sanitation_Ukraine_en.pdf 29.10.2015 r.]
- [2] V. V. Kowaliow., V.O. Natalochka, S.K. Tkachenko, O. V. Minenko., *Dynamika zanieczyszczenia wody rolnej azotanami w rejonie Połtawskim*, Dziennik Połtawskiej Państwowej Rolniczej Akademii, nr 2, 2011.
- [3] Iarema I., Hurkyi D., *Ukraine. Summary report about progress in implementation of Protocol on Water and Health*, Ministerstwo Ochrony Środowiska na Ukrainie, Kijów 2010 [dostęp: http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/water/Protocol_reports/reports_pdf_web/Ukraine_summary_report_en.pdf 29.10.2015 r.]
- [4] J. Cotruvo., J. K Fawell., M. Giddings, P. Jackson, Y. Magara, N. Festo, E. Ohanian, *Nitrate and nitrite in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking - water Quality*, 2011 [dostęp: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/nitratenitrite2ndadd.pdf 29.10.2015 r.]
- [5] *Zanieczyszczenia źródeł wody pitnej azotanami w Ukraine*, WEGO "Mama - 86", Kijów 2009. [dostęp: <http://www.ecotoilet.com.ua> 29.10.2015].
- [6] J. Handler, *Nitrates in water*, Water Well Journal, 1989. [dostęp: <http://info.ngwa.org/gwol/pdf/891249327.pdf> 29.10.2015 r.]
- [7] J. Vystavna, D. Diadin, Y. Valeryi, *Nitrates in springs and rivers of East Ukraine: Distribution, contamination and fluxes*, Applied Geochemistry, 2015.
- [8] Oram, *Nitrates and Nitrites in Drinking Water and Surfacewaters*, Water Research Center, 2014. [dostęp: <http://www.water-research.net/index.php/nitrate> 29.10.2015 r.]
- [9] Daniels, M. Mesner, *Drinking Water Facts... Nitrate*, Utah State University, 2010.
- [10] E. Root, W. Jones, B. Schwarz, J. Gibbons, *Rainwater Chemistry Across the United States*, BereketHaileab, Advisor, 2004.
- [11] European Commission, *The EU Nitrates Directive*, January 2010.
- [12] Wall, A. Preimesberger, H. Carpenter, S. Heiskary, G. Pratt, *Nitrogen in waters: forms and concerns, nitrogen in minnesota surface waters*, 2013, Minnesota Pollution Control Agency.

- [13] S. R. Carpenter, N. F. Caraco, D. L. Correll, R. W. Howarth, A. N. Sharpley, and V. H. Smith, *Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen*, 1998, *Ecological Applications* 8:559–568.
- [14] <http://water.epa.gov/type/rsl/monitoring/vms57.cfm> [dostęp: 20.10.2015r.].
- [15] A.-M. Ertel, A. Lupo, N. Scheifhacker, T. Bodnarchuk, O. Manturova, T. U. Berendonk, T. Petzoldt, *Heavy load and high potential: anthropogenic pressures and their impacts on the water quality along a lowland river (Western Bug, Ukraine)*, 2012, *Environmental Earth Sciences*, Volume 65, Issue 5, pp 1459-1473.
- [16] G. W. Randall, D. J. Mullab, *Nitrate nitrogen in surface waters as influenced by climatic conditions and agricultural practices*, 2000, *Journal Environmental Quality*, Vol. 30 No. 2, p. 337-344.

VI Azbest - problematyczny odpad

Marta Bożym, Agnieszka Bok

Politechnika Opolska, Prószkowska 76, 45 - 758 Opole

Streszczenie

W pracy przedstawiono problematykę usuwania wyrobów zawierających azbest. Przeanalizowano wpływ azbestu na zdrowie człowieka. Zwrócono również uwagę na prawodawstwo dotyczące bezpiecznego użytkowania i usuwania wyrobów zawierających azbest. Polska należy do krajów, gdzie wdrożono na szeroką skalę program oczyszczania kraju z wyrobów azbestowych. Polska powinna być wolna od wyrobów azbestowych do roku 2032.

Słowa kluczowe: azbest, wyroby azbestowe, odpady.

1. Wstęp

Wyroby zawierające azbest zgodnie z polskim prawem należy unieszkodliwić do roku 2032. Zbieranie, transport i unieszkodliwianie takich odpadów to poważny problem logistyczny oraz finansowy. W celu rozwiązania problemu azbestu w Polsce opracowano specjalny dokument pt. „Program Oczyszczania Kraju z Azbestu na lata 2009-2032” [1]. Aktualnie obowiązujące przepisy prawne szczegółowo precyzują sposoby postępowania z odpadami azbestowymi, począwszy od ich inwentaryzacji i oceny stanu technicznego wyrobów azbestowych, poprzez ich usuwanie z zastosowaniem odpowiednich środków bezpieczeństwa, pakowanie i transport, po unieszkodliwianie. Dzięki obowiązującym w kraju przepisom oraz odpowiednim procedurom można zapewnić bezpieczne usuwanie wyrobów zawierających azbest, ich odpowiedni transport i właściwe składowanie.

2. Charakterystyka azbestu

Azbest to grupa naturalnie występujących minerałów, takich jak: chryzotyl ($Mg_6[(OH)_8Si_4O_{10}]$), krokidolit ($Na_2Fe_3Fe_2[(OH)Si_4O_{11}]_2$), amozyt ($(Fe,Mg)_7[(OH)Si_4O_{11}]_2$), antofyllit ($(Mg,Fe)_7[(OH)Si_4O_{11}]_2$), tremolit ($Ca_2Mg_5[(OH)Si_4O_{11}]_2$), aktynolit ($Ca_2(Mg)_7[(OH)Si_4O_{11}]_2$). Chemicznie azbesty są uwodnionymi krzemianami magnezu i żelaza zawierającymi inne pierwiastki. Wszystkie odmiany mineralne azbestu powstały w wyniku krystalizacji w szczelinach ultrazasadowych skał, w wyniku oddziaływań hydrotermalnych. Krystalizacja następowała w taki sposób, że wytworzyły się cienkie, wydłużone monokryształy, których długość może dochodzić nawet do kilkudziesięciu centymetrów [2]. Azbest jest bardzo odporny na wysokie temperatury, topi się w $1500^{\circ}C$.

3. Zastosowanie wyrobów azbestowych

Azbest był szeroko stosowany w przemyśle, głównie w budownictwie. Stosowano go do produkcji płyt dachowych (eternit), rur azbestowo-cementowych do wykonywania instalacji wodociagowych i kanalizacyjnych czy do budowy przewodów kominowych [3].

W Polsce produkcja materiałów zawierających azbest rozpoczęła się latami 50-tych XX-wieku. Wówczas stosowano azbest głównie przy produkcji płyt cementowo-azbestowych, rur wodno-kanalizacyjnych, kanałów wentylacyjnych czy osłon instalacji elektrycznych. Azbest importowano z Chin, Związku Radzieckiego czy RPA [2]. Obecnie w Polsce zakazana jest produkcja i obrót azbestem oraz wyrobami zawierającymi azbest.

4. Toksykologia

Toksyczność azbestu polega na fizycznym uszkodzeniu tkanki płucnej w wyniku przedostania się jego włókien wraz z wdychanym powietrzem. Niebezpieczne dla zdrowia są włókna respirabilne, które z powodu wymiarów mogą wnikać głęboko do układu oddechowego. Włókna te nie są usuwane z organizmu, jak na przykład pyły, w wyniku działania naturalnych mechanizmów oczyszczających. Włókna respirabilne to włókna o długości powyżej 5 μm o maksymalnej średnicy 3 μm i o stosunku długości do średnicy powyżej 3:1. Przykład grubości wybranych włókien oraz odmian azbestu przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1 Grubość niektórych włókien organicznych i nieorganicznych [2].

Rodzaj włókna	Średnica włókna [nm]
Włókno łykowe (len)	12000 - 80000
Bawełna	10000 - 25000
Wełna	2000 - 50000
Włos ludzki	ok. 38000
Nylon	1000 - 9000
Włókno szklane (cienkie)	1000 - 7000
Włókno mineralne	3000 - 9000
Azbest chryzotylowy	15 - 42
Azbest amfibolowy	100 - 300

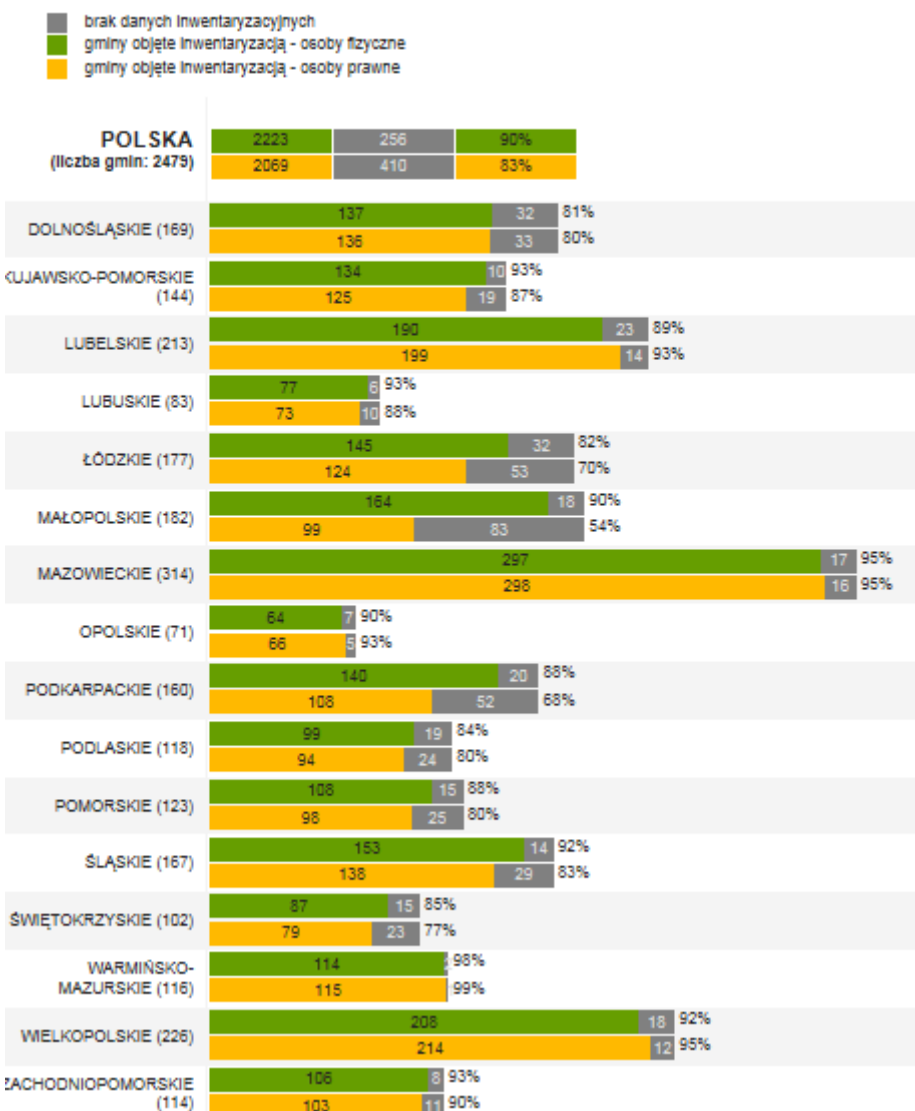
Na rodzaj zagrożenia ze strony włókien azbestu wpływa jego odmiana. Skręcone włókna chryzotylu o dużej średnicy częściej zatrzymywane są w górnych drogach układu oddechowego niż igłowate włókna azbestów amfibolowych. Cechą charakterystyczną azbestu jest gromadzenie w tkance płucnej, powodując zmiany chorobowe często dopiero po wielu latach. W narażeniu na pył azbestu wyróżnia się ekspozycję zawodową, parazawodową, domową i środowiskową. Różnią się one w sposób istotny wielkością stężeń włókien, ich rozmiarami, długością trwania narażenia i w konsekwencji skutkami dla zdrowia. Najbardziej rozpowszechniona choroba zawodowa związana z wdychaniem włókien azbestu to azbestoza, czyli śródmiąższowe zwłóknienie tkanki płucnej. Procesy zwłóknieniowe przebiegają bardzo wolno, rzadko objawy kliniczne pojawiają się w okresie krótszym niż 10 lat. Inną chorobą związaną z wdychaniem włókien azbestu jest rak płuca i międzybłoniak opłucnej lub otrzewnej. Nowotwory te rozwijają się gwałtownie i charakteryzują się krótką przeżywalnością. Nie stwierdzono negatywnego działania azbestu na układ pokarmowy [2, 4]. Ważne dla bezpieczeństwa ludzi jest monitorowanie stężenia pyłu azbestowego na stanowiskach pracy oraz stanu zdrowia osób narażonych na pyły azbestu, na przykład zatrudnionych przy pracach rozbiórkowych, demontażu instalacji i izolacji budynków przemysłowych i komunalnych, zakładów remontowych sprzętu komunikacyjnego, gdzie stosowano azbest do wyrobu materiałów ciernych (tarcze hamulcowe, tarcze sprzęgła) [5]. W przypadku wykonywania pracy w kontakcie z azbestem podstawowe znaczenie dla podejmowania przez pracodawcę działań profilaktycznych ma ocena narażenia zawodowego pracowników. Realizuje się to poprzez wykonywanie badań i pomiarów stężenia włókien w powietrzu na stanowiskach pracy [4].

5. Program oczyszczania kraju z azbestu

Na stronach internetowych Ministerstwa Gospodarki dostępne są informacje na temat stopnia usuwania wyrobów azbestowych realizowanych w całym kraju. Zaprezentowano tam także dokumenty prawne związane z problematyką azbestu, w tym uchwalonym w 2009 roku „Programem Oczyszczania Kraju z Azbestu na lata 2009-2032” [1]. Główne cele Programu to usunięcie i unieszkodliwienie wyrobów zawierających azbest; minimalizacja negatywnych skutków zdrowotnych spowodowanych obecnością azbestu na terytorium kraju oraz likwidacja szkodliwego oddziaływania azbestu na środowisko [6]. Planuje się zupełne usunięcie wyrobów

zawierających azbest do roku 2032. Szacunki z 2008 roku wskazywały, że na terenie Polski znajdowało się 14,5 mln Mg wyrobów zawierających azbest. W latach 2003-2008 usunięto jedynie 1mln Mg tych wyrobów. Program zakłada stopniowe usuwanie wyrobów azbestowych w kolejnych latach: 2009-2012 (28%, 4 mln Mg), 2013-2022 (35%, 5,1 mln Mg), 2023-2032 (37%, 5,4 mln Mg). W Programie opisano także metody postępowania z odpadami zawierającymi azbest, w tym sposób i miejsca składowania oraz wdrażanie nowych technologii w unieszkodliwianiu azbestu. W Programie zapisano, że pełna inwentaryzacja wyrobów azbestowych miała zostać przeprowadzona do 2012 roku. Program zakłada, że „(...) gmina powinna zapewnić wywóz odpadów zawierających azbest na składowisko odpadów lub zapewnić ich dostarczenie do przewoźnego urządzenia do przetwarzania odpadów zawierających azbest. Koszt transportu i unieszkodliwiania odpadów zawierających azbest powinien zostać pokryty ze środków własnych gminy, przy udziale środków właścicieli nieruchomości, dotacji i pożyczek funduszy ochrony środowiska lub innych źródeł dostępnych dla gminy (...)” [1]. Intensyfikacja usuwania wyrobów zawierających azbest ma odbyć się na przełomie lat 2016-2032. W Programie określono źródła finansowania w oparciu o środki budżetu państwa pozostające w dyspozycji Ministra Gospodarki, środki własne właścicieli obiektów budowlanych, środki własne inwestorów prywatnych, środki funduszy ochrony środowiska, środki pomocowe Unii Europejskiej, środki własne jednostek samorządowych oraz kredyty. Należy wspomnieć, że Parlament Unii Europejskiej, na przykładzie Polski, uchwalił Rezolucję z 14 marca 2013 roku w sprawie azbestozależnych chorób zawodowych i perspektyw całkowitego wyeliminowania wciąż obecnego azbestu. Zapisano tam, że za przykładem Polski należy stworzyć do 2028 roku plan działania na rzecz bezpiecznego usuwania azbestu z budynków publicznych i budynków, w których są świadczone usługi wymagające regularnego dostępu klientów. Na stronie Ministerstwa Gospodarki [6] można także uzyskać informacje dotyczące koordynatorów ds. azbestu w poszczególnych województwach oraz zapoznać się z danymi zawartymi w tzw. „Bazie Azbestowej”. Baza jest narzędziem informatycznym dla wszystkich jednostek samorządu terytorialnego w zakresie inwentaryzacji wyrobów zawierających azbest, dostępnym także dla wszystkich zainteresowanych tematyką bezpiecznego wycofywania z użytkowania wyrobów azbestowych. W Bazie przedstawione są aktualne dane dotyczące aktywności urzędów w poszczególnych województwach (Rys. 1).

Aktywność urzędów marszałkowskich i gmin w układzie województw.



Rys. 1 Aktualne dane dotyczące aktywności urzędów w poszczególnych województwach

Dodatkowo podano aktualne dane ilościowe zinwentaryzowanych i unieszkodliwionych wyrobów zawierających azbest. Według tych danych w Polsce zinwentaryzowano ponad 5 mln Mg wyrobów azbestowych, unieszkodliwiono zaledwie ponad 300 tys. Mg. W Bazie można sprawdzić aktualny stan realizacji Programu w poszczególnych miastach. Dla przykładu w Opolu zinwentaryzowano 3 385 Mg wyrobów azbestowych, z czego unieszkodliwiono 280 Mg, a do unieszkodliwienia pozostało 3 105 Mg. Bieżącą sytuację w sprawie usuwania wyrobów azbestowych przedstawia się w odpowiednich dokumentach administracyjnych. Dla przykładu w roku 2014 na zlecenie Prezydenta Miasta Opola powstał dokument pt. „Sprawozdanie z realizacji „Planu usuwania wyrobów zawierających azbest dla miasta Opola na lata 2010-2032, za lata 2012-2013” [7]. Opisano tam stopień realizacji założeń Planu w danym okresie, przedstawiono zasady funkcjonowania azbestowego serwisu informacyjno – edukacyjnego dla Miasta Opola, oraz zasady korzystania z formularza zgłaszania danych o wyrobach azbestowych do Urzędu Miasta w tzw. sekcji „wskaż azbest”. Zaprezentowano także kosztorys Planu oraz dotychczasowe wydatki poniesione na ten cel. Podobne dokumenty powstają na zlecenie urzędów miast czy gmin na terenie całego kraju.

6. Postępowanie z odpadami zawierającymi azbest

W Ustawie o odpadach [8] zaznaczono konieczność składowania odpadów zawierających azbest na specjalnie do tego przystosowanych składowiskach oraz wpisano azbest do substancji, które mogą powodować, że odpady są odpadami niebezpiecznymi (zał. nr 4). Aktem prawnym opisującym sposoby postępowania z odpadami zawierającymi azbest jest Rozporządzenie Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 2 kwietnia 2004 r. w sprawie sposobów i warunków bezpiecznego użytkowania i usuwania wyrobów zawierających azbest [9]. W Krajowym Planie Gospodarki Odpadami 2014 (KPGO) [3] zaznaczono, że nie można zapobiec powstawaniu odpadów zawierających azbest z uwagi na możliwość dalszego korzystania z takich wyrobów do 2032 roku. KPGO powołuje się na omawiany wcześniej Program Oczyszczania Kraju z Azbestu [1]. W KPGO zapisano, że preferowaną metodą unieszkodliwiania odpadów zawierających azbest jest ich składowanie na specjalnie przygotowanych składowiskach odpadów niebezpiecznych. Wg KPGO do 31 grudnia 2009 roku funkcjonowało w Polsce 29 składowisk, na których mogły być deponowane odpady azbestowe. W planach (na dzień 31 października 2010r.) była budowa 21 składowisk odpadów azbestowych, o łącznej pojemności 3,5 mln m³. Można wnioskować, że preferowanym kierunkiem unieszkodliwienia azbestu zawartego w odpadach jest ich składowanie na składowiskach specjalnie przygotowanych do tego celu. Zarówno zbieranie odpadów jak i ich transport może być przeprowadzone przez specjalistyczne firmy. Do transportu odpadów zawierających azbest stosuje się przepisy o przewozie towarów niebezpiecznych [10]. Zgodnie z Ustawą o odpadach [8] podmiot świadczący usługi w tym zakresie powinien posiadać zezwolenie na transport odpadów niebezpiecznych zawierających azbest, wydane przez starostę właściwego ze względu na miejsce siedziby firmy. Odpady zawierające azbest muszą być odpowiednio oznakowane, a transport odpadów wykonany w sposób uniemożliwiający jego emisję do środowiska [10]. Prace związane z deponowaniem odpadów zawierających azbest należy prowadzić w sposób zabezpieczający przed emisją pyłu azbestowego do powietrza. Podstawowym zadaniem jest niedopuszczenie do rozszczelnienia opakowań. Opakowania z odpadami należy zdejmować z pojazdu przy użyciu urządzeń dźwigowych i ostrożnie układać w kwaterze składowiska. Niedopuszczalne jest zrzucanie lub wysypywanie odpadów z samochodów. Do momentu umieszczenia ich na składowisku należy utrzymywać odpady w formie wilgotnej. Warstwa zdeponowanych odpadów powinna być zabezpieczona przed uszkodzeniem poprzez przykrycie ich folią lub warstwą gruntu o grubości 5 cm. Składowanie odpadów zawierających azbest powinno być zakończone na poziomie 2 m poniżej poziomu otaczającego terenu [11].

Wg KPGO [3] dopuszcza się stosowanie przenośnych urządzeń do przekształcania odpadów azbestowych do neutralnych dla zdrowia produktów. Niektóre firmy proponują metody unieszkodliwiania odpadów azbestowych, bazujące na termicznym przekształceniu azbestu na przykład w plazmie (metoda MTT). Producenci technologii powołują się na opinie instytutów badawczych, które oceniły produkt końcowy, jako nieszkodliwy dla zdrowia ludzi i środowiska. Jednak w dokumencie „Opinia nt. projektu unieszkodliwiania odpadów zawierających azbest przy zastosowaniu technologii Microwave Thermal Treatment (MTT)” wydanym w 2011 roku przez Ośrodek Referencyjny Badań i Oceny Ryzyka Zdrowotnego związanych z Azbestem [12] zakwestionowano neutralny charakter produktu końcowego. Zarzucono brak badań toksykologicznych w tym zakresie oraz zwrócono także uwagę na brak oceny czy technologia jest całkowicie bezpieczna i może być prowadzona w urządzeniach przewoźnych.

7. Podsumowanie

Polska należy do krajów, gdzie wdrożono na szeroką skalę program oczyszczania kraju z wyrobów azbestowych. Wymagało to dokonania oceny skali problemu, inwentaryzacji faktycznego stanu, oceny możliwości usuwania tych wyrobów, określenia sposobu realizacji programu oczyszczania oraz źródeł finansowania. Aktualnie obowiązujące przepisy prawne w sposób szczegółowy precyzują sposoby postępowania w tym zakresie. Do tej

pory skupiano się na identyfikacji miejsc występowania, ocenie ilości i miejsc składowania tych odpadów. W najbliższych latach w Polsce należy zintensyfikować działania na rzecz usuwania wyrobów azbestowych. Dzięki realizacji zapisów Programu [1] Polska powinna być wolna od azbestu do roku 2032.

Literatura

- [1] Uchwała Rady Ministrów nr 122/2009 z dnia 14 lipca 2009 r. (Komunikat Ministra Gospodarki z dnia 29 lipca 2009 r. - M.P. Nr 50, poz. 735) ze zmianami.
- [2] Dyczek J., Azbest i materiały zawierające azbest. Ocena ryzyka emisji włókien azbestu, Monografia pod red. Dyczka J. „Bezpieczne postępowanie z azbestem i materiałami zawierającymi azbest”, Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków, 2007, 7-26.
- [3] Uchwała Nr 217 Rady Ministrów z dnia 24 grudnia 2010 r. w sprawie „Krajowego planu gospodarki odpadami 2014”, Monitor Polski Nr 101 Poz. 1183.
- [4] Szeszenia-Dąbrowska N., Szkodliwe oddziaływanie azbestu na zdrowie ludzi, Monografia pod red. Dyczka J. „Bezpieczne postępowanie z azbestem i materiałami zawierającymi azbest”, Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków, 2007, 27-44.
- [5] Pyssa J., Rokita G.M., Azbest – występowanie, wykorzystanie i sposób postępowania z odpadami azbestowymi, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, tom 23, zeszyt 1, 2007, 49-61.
- [6] <http://www.mg.gov.pl/Bezpieczenstwo+gospodarcze/Program+Oczyszczania+Kraju+z+Azbestu>
- [7] Sprawozdanie z realizacji „Planu usuwania wyrobów zawierających azbest dla miasta Opola na lata 2010-2032, za lata 2012-2013”, Opole 2014.
- [8] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach, Dz. U. z 2013 r. poz. 21.
- [9] Rozporządzenie Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 2 kwietnia 2004 roku w sprawie sposobów i warunków bezpiecznego użytkowania i usuwania wyrobów zawierających azbest, Dz. U. nr 71 poz. 649.
- [10] Ustawa z dnia 19 sierpnia 2011 r. o przewozie towarów niebezpiecznych (Dz. U. 2011 nr 227 poz. 1367).
- [11] Tarach A., Gospodarowanie odpadami zawierającymi azbest w świetle wymagań ustawy o odpadach i prawa ochrony środowiska, z uwzględnieniem wydawania decyzji i przeprowadzania kontroli przez IOŚ, Monografia pod red. Dyczka J. „Bezpieczne postępowanie z azbestem i materiałami zawierającymi azbest”, Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków, 2007, 45-50.
- [12] Opinia nt. projektu unieszkodliwiania odpadów zawierających azbest przy zastosowaniu technologii Microwave Thermal Treatment (MTT)”, Ośrodek Referencyjny Badań i Oceny Ryzyka Zdrowotnego związanych z Azbestem, Łódź 02.02.2011 r.

VII Analiza skuteczności oczyszczania ścieków na oczyszczalni w Szebniach

Krzysztof Chmielowski¹, Anna Młyńska², Dariusz Młyński¹;

¹ Katedra Inżynierii Sanitarnej i Gospodarki Wodnej, Wydział Inżynierii Środowiska i Geodezji, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie,

Al. Mickiewicza 24/28, 30-059 Kraków, e-mail: k.chmielowski@ur.krakow.pl; dariusz.mlynski@gmail.com;² Instytut Zaopatrzenia w Wodę i Ochrony Środowiska, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Krakowska, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, e-mail: a.mlynska13@gmail.com.

Streszczenie

Celem pracy była analiza oraz ocena skuteczności oczyszczania ścieków na mechaniczno – biologicznej oczyszczalni ścieków w Szebniach. Opracowania dokonano w oparciu o wyniki pomiarów fizykochemicznych ścieków surowych i ścieków oczyszczonych pod kątem zmian wartości BZT₅, ChZT_{Cr}, zawiesiny ogólnej oraz azotu ogólnego i fosforu ogólnego. Przeprowadzona analiza wskazuje na to, iż oczyszczalnia właściwie spełnia swoją funkcję. Świadczy o tym nieprzekroczenie dopuszczalnych wartości BZT₅, ChZT_{Cr} i zawiesiny ogólnej w żadnej z poddanej analizie próbie ścieków oczyszczonych, wysoka średnia procentowa redukcja (η) każdego ze wskaźników zanieczyszczeń, wynosząca odpowiednio 98,3%, 92,3% i 97,1% oraz obliczone wartości współczynników niezawodności oczyszczalni (WN) wynoszące: $WN_{BZT_5} = 0,30$, $WN_{ChZT_{Cr}} = 0,61$, $WN_{zaw.og.} = 0,33$. Pomimo tego, iż maksymalne stężenie azotu ogólnego i fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych odprowadzanych do rzek z oczyszczalni o stosunkowo niewielkiej RLM nie są regulowane, dokonano jednak ich analizy wyznaczając m.in. osiągnięty stopień redukcji tych związków w ściekach oczyszczonych.

Słowa kluczowe: oczyszczalnia ścieków, ścieki oczyszczone, skuteczność oczyszczania.

1. Wstęp

Oczyszczanie ścieków ma na celu przede wszystkim ochronę środowiska przyrodniczego przed różnego rodzaju zanieczyszczeniami powstającymi w wyniku szeroko pojętej działalności człowieka. Największe zagrożenie stanowią obecne w ściekach bytowych i przemysłowych pasożyty, substancje toksyczne, a także inne substancje powodujące zakłócenie naturalnej równowagi środowisk wód powierzchniowych [1]. Ścieki odprowadzane do wód odbiornika nie powinny powodować zmian ich właściwości fizycznych, chemicznych i biologicznych, które negatywnie oddziaływałyby na właściwe funkcjonowanie ekosystemów wodnych i które mogłyby się przyczynić do niespełnienia stawianych im wymagań jakościowych [2].

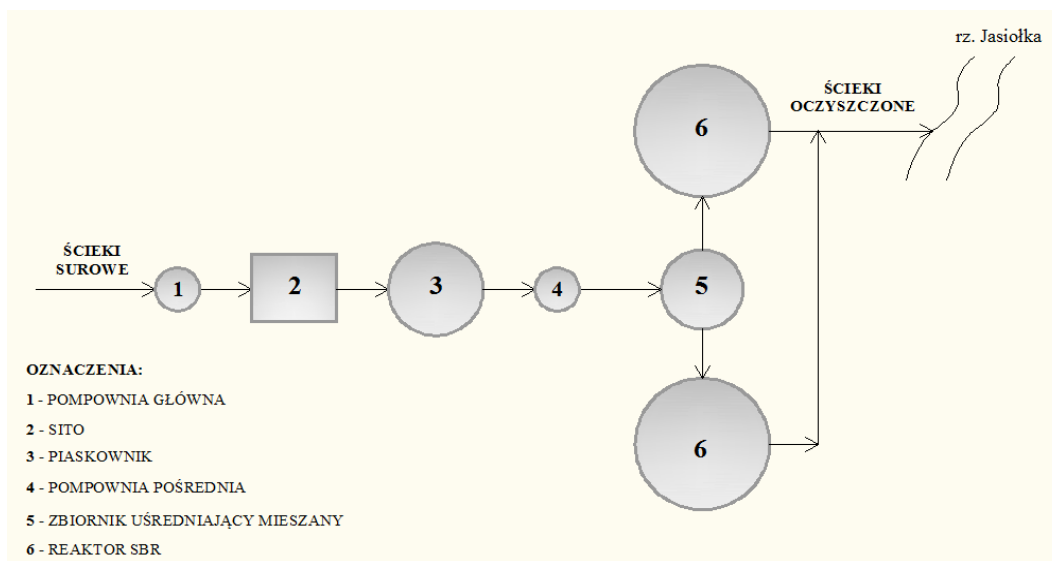
W celu ograniczenia wpływu niebezpiecznych dla środowiska naturalnego substancji będących składnikami ścieków należy dążyć głównie do eliminacji zawartych w nich metali ciężkich i toksycznych chemikaliów, a także substancji powodujących eutrofizację [3]. Procesy zachodzące w oczyszczalniach mechaniczno – biologicznych powodują zmniejszanie w pewnym stopniu ładunków związków organicznych w ściekach, jednakże nie likwidują zawartych w nich związków biogenych, stanowiących główne źródło zachodzącego w wodach powierzchniowych procesu eutrofizacji [4], [5]. Uzyskanie wysokiego stopnia redukcji związków eutroficznych w dużych oczyszczalniach ścieków wspomagane jest skomplikowanymi procesami technologicznymi, wykorzystującymi także procesy chemicznego strącania fosforu. Inna sytuacja jest w przypadku małych obiektów lub oczyszczalni przydomowych, w których z uwagi na uproszczoną technologię oczyszczania ścieków oraz na koszty eksploatacyjne redukcja wskaźników zanieczyszczeń jest mniejsza [6]. Uzyskanie właściwego stopnia oczyszczania ścieków odprowadzanych z terenów wiejskich nie jest łatwym zadaniem, biorąc pod uwagę charakter

ścieków powstających na tego typu obszarach. Należy zatem dążyć do tego, aby wiejskie oczyszczalnie ścieków cechowały się niezawodnością działania i wysokim stopniem oczyszczania przy niskiej wartości kapitałochłonności oraz łatwej eksploatacji takiego obiektu [7].

Realizacja tematu niniejszego opracowania ma na celu analizę oraz ocenę prawidłowości funkcjonowania mechaniczno – biologicznej oczyszczalni ścieków w Szebniach. Weryfikacji tej dokonano w oparciu o wyniki pomiarów właściwości fizykochemicznych ścieków dopływających do analizowanego obiektu oraz ścieków odprowadzanych bezpośrednio do odbiornika. Analiza zmian wartości BZT₅, ChZT_{Cr} i zawiesiny ogólnej odnotowanych w ściekach oczyszczonych w latach 2010 – 2014 oraz azotu ogólnego i fosforu ogólnego pochodzących z lat 2010 – 2013 stanowi podstawę do oceny skuteczności pracy oczyszczalni w odniesieniu do eliminacji zanieczyszczeń zawartych w ściekach.

2. Charakterystyka obiektu badań

Oddana do użytku w 2010 roku oczyszczalnia ścieków w Szebniach o Równoważnej Liczbie Mieszkańców wynoszącej 2900 zlokalizowana jest na terenie województwa podkarpackiego, w powiecie jasielskim, w gminie Jasło. Do oczyszczalni tej odprowadzane są ścieki z pięciu miejscowości: Szebnie, Bierówka, Zimna Woda, Chrzastówka oraz Niepla. W 2010 roku z systemu kanalizacji o długości 64,8 km znajdującego się na obszarze aglomeracji Szebnie korzystało 2560 mieszkańców, natomiast w 2013 roku odnotowano, iż z sieci kanalizacyjnej o długości 65,1 km korzystały 2664 osoby [8], [9]. Proces mechanicznego oczyszczania w analizowanym obiekcie odbywa się na sicie, następnie w piaskowniku, po czym ścieki poddaje się oczyszczaniu biologicznemu w reaktorze typu SBR (rys. 1).



Rys. 1. Uproszczony schemat technologiczny oczyszczalni ścieków w Szebniach [Źródło: opracowanie własne]

Bezpośrednim odbiornikiem ścieków oczyszczonych jest rzeka Jasiołka, do której dopuszcza się odprowadzenie ścieków o parametrach jakościowych określonych w pozwoleniu wodno – prawnym [10] na podstawie zapisu w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [11]. Wielkości tych parametrów kształtują się w sposób następujący: dla miejscowości o RLM od 2000 do 9999 dopuszczalna wartość BZT₅ wynosi 25,0 mgO₂·dm⁻³, ChZT_{Cr} – 125,0 mgO₂·dm⁻³, zawiesiny ogólnej – 35,0 mg·dm⁻³, natomiast maksymalne dopuszczalne stężenia azotu ogólnego i fosforu ogólnego nie są regulowane w przypadku ścieków poddawanych procesowi oczyszczania w oczyszczalniach o tak małej RLM oraz gdy ich odbiornikiem są wody płynące. Średnia przepustowość hydrauliczna obiektu wynosi 242,0 m³·d⁻¹, natomiast maksymalna – 450,0 m³·d⁻¹. W 2010 roku oczyszczalnia ścieków w Szebniach oczyściła niespełna 107,0 tys. m³ ścieków, natomiast w 2013 roku – 88,0 tys. m³ [8], [9].

3. Materiały i metodyka

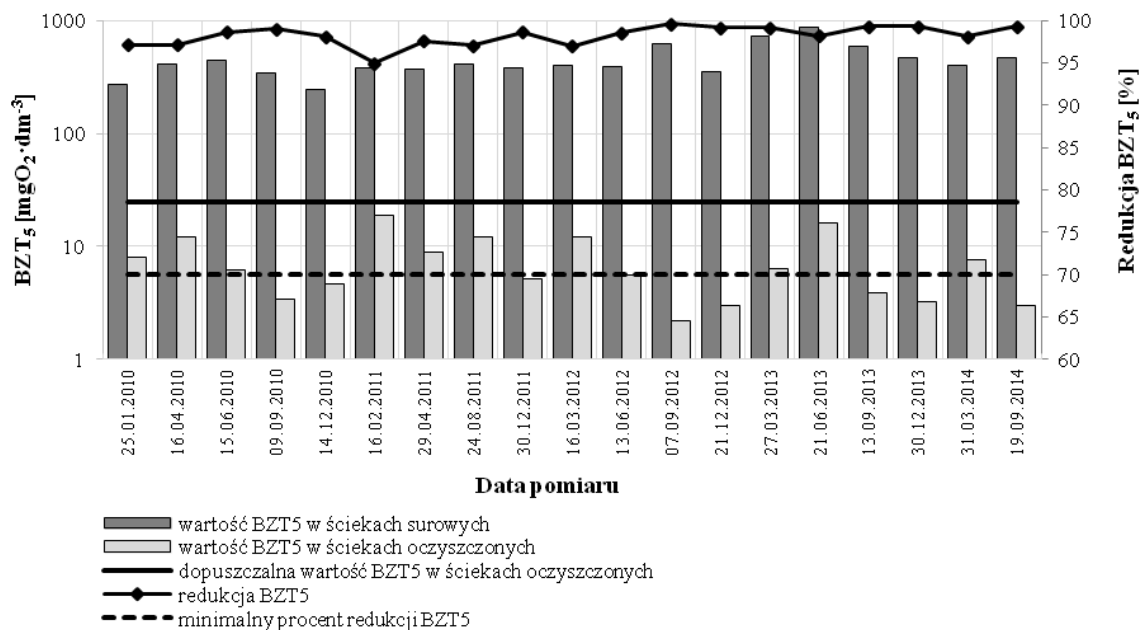
Podstawę niniejszego opracowania stanowią udostępnione przez eksploatatora obiektu wyniki badań fizykochemicznych ścieków surowych dopływających do oczyszczalni w Szebniach oraz ścieków oczyszczonych odprowadzanych bezpośrednio do odbiornika. Dotyczą one wartości pięciu wskaźników zanieczyszczeń: BZT₅, ChZT_{Cr}, zawiesiny ogólnej, azotu ogólnego i fosforu ogólnego. W przypadku pierwszych trzech wymienionych wskaźników analizie poddano wyniki dziewiętnastu pomiarów ścieków przeprowadzonych od stycznia 2010 roku do września 2014 roku, natomiast zmiany stężeń azotu ogólnego i fosforu ogólnego zmierzono sześciokrotnie w okresie od stycznia 2010 roku do grudnia 2013 roku. Ponadto dodatkowe materiały, które wykorzystano do realizacji niniejszego tematu obejmują: pozwolenie wodno – prawne na wprowadzenie do wód powierzchniowych ścieków oczyszczonych wydane przez Starostę Jasielskiego oraz schemat technologiczny oczyszczalni.

Na podstawie odnotowanych wartości każdego z pięciu wskaźników zanieczyszczeń wyznaczono wielkości maksymalne, minimalne oraz średnie. Pozyskane wyniki przeanalizowane zostały pod kątem ich zmienności, obliczając wartości odchylenia standardowego (σ) oraz współczynnika zmienności (v). Do oceny skuteczności pracy oczyszczalni posłużono się także obliczoną na podstawie wielkości danego wskaźnika zanieczyszczeń w ściekach surowych oraz w ściekach oczyszczonych procentową jego redukcją (η), a także współczynnikiem niezawodności oczyszczalni (WN) uwzględniającym średnią wartość danego wskaźnika zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych i maksymalną dopuszczalną wartość w ściekach odprowadzanych do odbiornika określaną przez Rozporządzenie Ministra Środowiska [11]. Wyznaczona wielkość tego współczynnika, będąca na niskim poziomie świadczy o wysokim stopniu eliminacji danego wskaźnika zanieczyszczeń ze ścieków, a to z kolei wskazuje na właściwe funkcjonowanie oczyszczalni. Rozporządzenie [11] nie reguluje najwyższego, dopuszczalnego stężenia azotu ogólnego i fosforu ogólnego w ściekach odprowadzanych do odbiornika, będącego ciekiem wodnym, z uwagi na to, że wody płynące w przeciwieństwie do wód stojących w mniejszym stopniu narażone są na zarastanie i proces eutrofizacji dzięki zdolności do samooczyszczania się. Podobnie również wymagana minimalna redukcja tych zanieczyszczeń w przypadku oczyszczalni o RLM mniejszej od 10 000, którą cechuje się oczyszczalnia w Szebniach nie jest prawnie określona. W związku z tym dokonano porównania uzyskanych wyników z wartościami granicznymi określanymi przez Rozporządzenie [11] jedynie w przypadku BZT₅, ChZT_{Cr} oraz zawiesiny ogólnej. Ponadto współczynniki niezawodności oczyszczalni (WN) obliczono tylko na podstawie wartości trzech wyżej wymienionych wskaźników. Nie oznacza to jednak, że wielkość koncentracji azotu ogólnego i fosforu ogólnego w ściekach oczyszczanych w małych oczyszczalniach i odprowadzanych do wód płynących jest bez znaczenia.

4. Wyniki i dyskusja

Z przeprowadzonej analizy dziewiętnastu wyników pomiarów fizykochemicznych ścieków, pochodzących z czteroletniego okresu badań (rys. 2) wynika, iż wartości BZT₅ w ściekach surowych wahały się od 242,0 mgO₂·dm⁻³ do 878,0 mgO₂·dm⁻³, osiągając wartość średnią równą 473,1 mgO₂·dm⁻³. W przypadku ścieków oczyszczonych minimalna wielkość tego wskaźnika odnotowana we wrześniu 2012 roku równała się 2,2 mgO₂·dm⁻³, średnia – 7,5 mgO₂·dm⁻³, z kolei maksymalna wartość BZT₅ odnotowana w lutym 2011 roku nie przekroczyła 19,0 mgO₂·dm⁻³. Wskazuje to na sprostanie wymaganiom stawianym przez Rozporządzenie Ministra Środowiska [11], które określa maksymalną, dopuszczalną wielkość tego wskaźnika w ściekach odprowadzanych do odbiornika jako równą 25,0 mgO₂·dm⁻³. Współczynnik zmienności BZT₅ w ściekach surowych (v) osiągnął wartość 0,34 i był mniejszy od tego obliczonego dla ścieków oczyszczonych ($v=0,66$). Wyznaczona na podstawie wartości BZT₅ w ściekach surowych i ściekach oczyszczonych procentowa redukcja tego wskaźnika (η) zmieniała się od 95,0% do 99,7% wraz ze średnią wielkością równą 98,3%, co wskazuje na wysoki stopień eliminacji BZT₅. Rozporządzenie stanowiące podstawę opracowania wskazuje, iż minimalna procentowa jego redukcja w ściekach oczyszczonych powinna się mieścić w przedziale od 70,0% do 90,0%, a zatem sprostano temu wymaganiu. Obliczony

współczynnik niezawodności pracy oczyszczalni w odniesieniu do skuteczności redukcji BZT₅ (WN_{BZT_5}) osiągnął stosunkowo niską wartość, równą 0,30, co świadczy o właściwej pracy analizowanego obiektu.

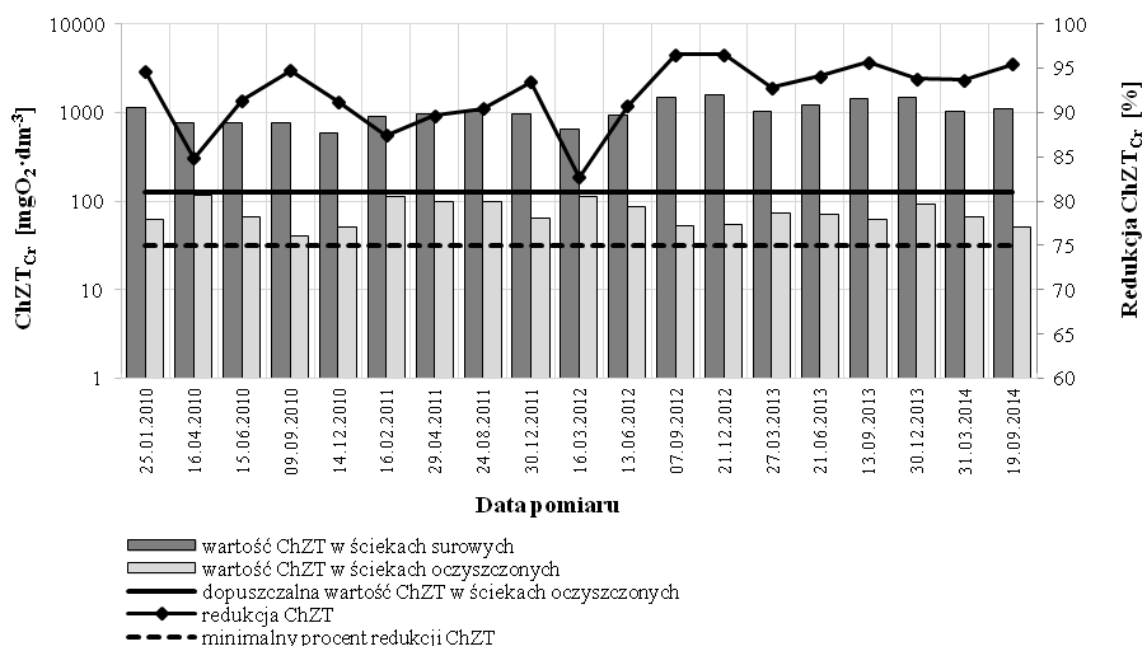


Rys. 2 Zmiany wartości BZT₅ odnotowane w ściekach surowych i w ściekach oczyszczonych oraz redukcja BZT₅ w latach 2010 – 2014 [Źródło: opracowanie własne]

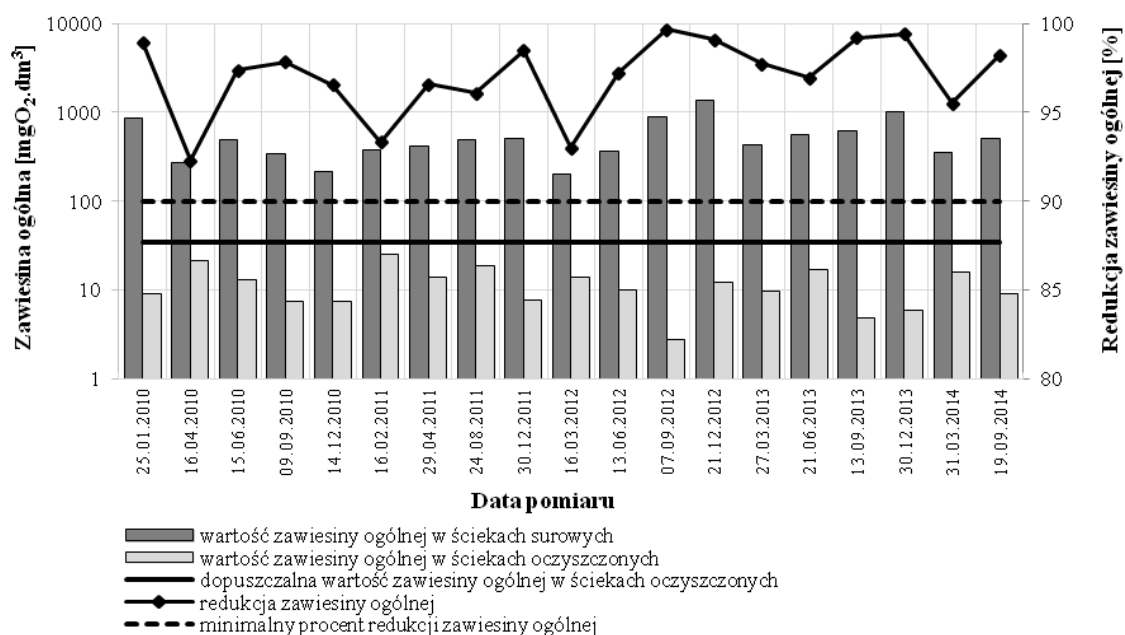
Rysunek 3 przedstawia zmiany wartości ChZT_{Cr} w ściekach surowych i w ściekach oczyszczonych również odnotowane w latach 2010 – 2014. Minimalna wielkość ChZT_{Cr} w ściekach dopływających do oczyszczalni w Szebniach równa była 581,0 mgO₂·dm⁻³, natomiast maksymalna – 1575,0 mgO₂·dm⁻³. Obliczono, że wartość średnia tego parametru ukształtowała się na poziomie 1094,0 mgO₂·dm⁻³. Z kolei poddając analizie ścieki oczyszczone zauważa się, że wartości ChZT_{Cr} zmieniały się od 50,0 mgO₂·dm⁻³ (wrzesień 2014) do 114,0 mgO₂·dm⁻³ (luty 2011) wraz ze średnią wartością równą 76,5 mgO₂·dm⁻³. Wielkości te były mniejsze od najwyższej dopuszczalnej wartości tego wskaźnika w ściekach odprowadzanych do odbiornika (125,0 mgO₂·dm⁻³) regulowanej przez Rozporządzenie [11] odpowiednio o 60,0%, 8,8% i 38,8%. Wyznaczona wielkość współczynnika zmienności ChZT_{Cr} w ściekach surowych ($v = 0,26$) była zbliżona do tego wyznaczonego dla ścieków oczyszczonych ($v = 0,28$). Procentowa redukcja (η) analizowanego wskaźnika w ściekach odprowadzanych z oczyszczalni kształtowała się na poziomie od 82,7% do 96,5%, natomiast średnia procentowa redukcja ChZT_{Cr} na przestrzeni czteroletniego okresu badań wyniosła 92,3%. Są to wartości zadowalające, biorąc pod uwagę minimalną, wymaganą redukcję tego wskaźnika określaną przez Rozporządzenie [11], która wynosi 75,0%. Wyznaczona wielkość współczynnika niezawodności oczyszczalni ($WN_{ChZT_{Cr}}$) na podstawie średniej wielkości ChZT_{Cr} w ściekach oczyszczonych i dopuszczalnej jego wartości była znacznie większa niż w przypadku tego samego parametru wyznaczonego na podstawie redukcji BZT₅, bowiem wyniosła ona 0,61. Świadczy to o mniejszej skuteczności pracy oczyszczalni w odniesieniu do eliminacji ChZT_{Cr} aniżeli w przypadku BZT₅.

W dalszej części pracy analizie poddano zmiany kolejnego wskaźnika zanieczyszczeń – zawiesiny ogólnej, w ściekach dopływających do oczyszczalni w Szebniach i w ściekach odprowadzanych do odbiornika (rys. 4). W ściekach surowych odnotowano najmniejsze stężenie zawiesiny ogólnej równe 200,0 mg·dm⁻³, natomiast największa jego koncentracja, w grudniu 2012 roku osiągnęła wartość 1355,0 mg·dm⁻³. Na podstawie wyników pochodzących z czteroletniego okresu badań obliczono także średnią wartość stężenia zawiesiny ogólnej w ściekach surowych, która wyniosła 552,9 mg·dm⁻³. W żadnym z wykonanych dziewiętnastu pomiarów w ściekach poddanych procesowi oczyszczania nie odnotowano przekroczenia granicznego, dopuszczalnego stężenia zawiesiny ogólnej (35,0 mg·dm⁻³) regulowanego przez Rozporządzenie Ministra Środowiska [11]. Najniższą wartością, jaką odnotowano było 2,8 mg·dm⁻³ (wrzesień 2012), a zatem była ona mniejsza od wartości

dopuszczalnej o 92,0%, natomiast zauważa się, że największa koncentracja zawiesiny ogólnej w próbie ścieków oczyszczonych pobranej w lutym 2011 roku osiągnęła wartość $25,0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, co wskazuje na to, że była mniejsza od wartości granicznej o niespełna 29,0%. Współczynnik zmienności zawiesiny ogólnej w ściekach surowych (v) ukształtował się na poziomie 0,54, natomiast w ściekach oczyszczonych był nieco niższy, bowiem osiągnął wartość 0,50. Rozpatrując z kolei wartości procentowej redukcji wskaźnika (η), w analizowanym okresie zauważa się, że każdorazowo spełnione zostały wymagania stawiane przez Rozporządzenie [11] dotyczące jej minimalnej wielkości będącej na poziomie 90,0%, gdyż najniższą wartością, jaką wyznaczono jest 93,0%, natomiast maksymalną 99,7%. Również obliczona średnia wartość tego parametru ($\eta = 97,1\%$) wskazuje na wysoki stopień eliminacji zawiesiny ogólnej. Współczynnik niezawodności oczyszczalni ($WN_{\text{zaw.og.}}$) ukształtował się na poziomie 0,33, a zatem jest nieco większy od tego obliczonego dla BZT_5 ($WN_{BZT_5} = 0,30$) i mniejszy od obliczonego na podstawie redukcji $ChZT_{Cr}$ ($WN_{ChZT_{Cr}} = 0,61$). Wyznaczona wartość $WN_{\text{zaw.og.}}$ wskazuje na właściwą skuteczność pracy oczyszczalni w Szebniach w odniesieniu do zmniejszania zawartości zawiesiny ogólnej w ściekach.



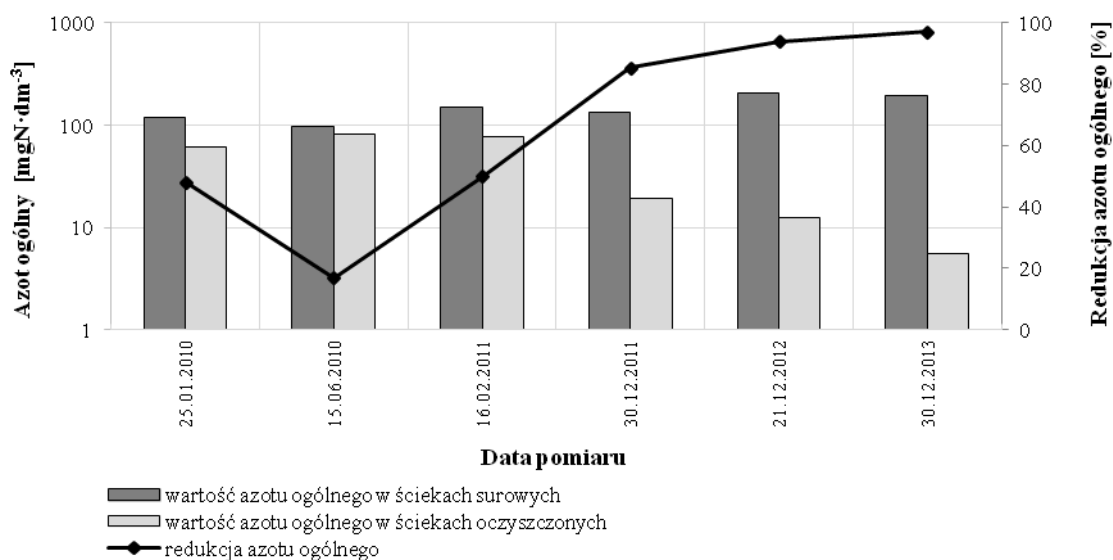
Rys. 3 Zmiany wartości $ChZT_{Cr}$ odnotowane w ściekach surowych i w ściekach oczyszczonych oraz redukcja $ChZT_{Cr}$ w latach 2010 – 2014 [Źródło: opracowanie własne]



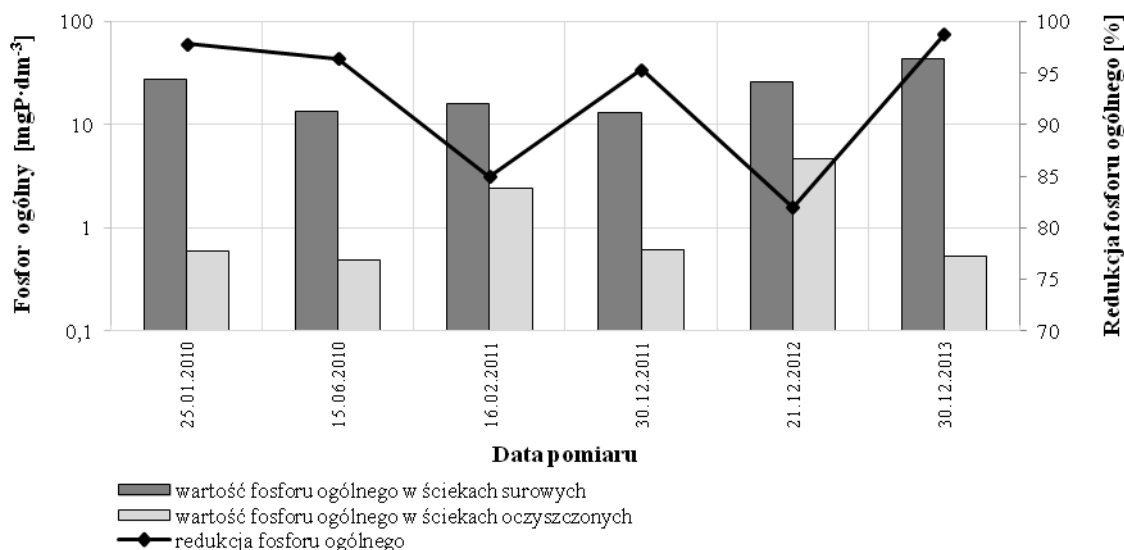
Rys. 4 Zmiany wartości zawiesiny ogólnej odnotowane w ściekach surowych i w ściekach oczyszczonych oraz redukcja zawiesiny ogólnej w latach 2010 – 2014 [Źródło: opracowanie własne]

Analizę zmian koncentracji azotu ogólnego i fosforu ogólnego w ściekach dopływających do oczyszczalni oraz w ściekach po procesie oczyszczania dokonano w oparciu o sześć wyników pomiarów pochodzących z lat 2010 – 2013 (dwukrotny pomiar stężeń analizowanych związków w roku 2010 i 2011 oraz po jednym pomiarze wykonanym pod koniec roku 2012 i 2013).

W przypadku azotu ogólnego (rys. 5) najmniejszym odnotowanym jego stężeniem w ściekach surowych było 98,4 mgN·dm⁻³ (czerwiec 2010), natomiast maksymalnym – 205,0 mgN·dm⁻³ (grudzień 2012). Współczynnik zmienności tego parametru (v) ukształtował się na stosunkowo niskim poziomie, bo wynoszącym 0,26. Mimo tego, iż najwyższe dopuszczalne stężenie azotu ogólnego w ściekach odprowadzanych z oczyszczalni o RLM poniżej 10 000 do odbiornika nie będącego ani jeziorem ani sztucznym zbiornikiem wodnym oraz minimalna procentowa redukcja tego wskaźnika nie są regulowane, dokonano jednak ich analizy. Wynika to z faktu zagrożenia jakie podwyższone stężenie azotu ogólnego w wodach powierzchniowych stanowi dla ich jakości, mając tu na myśli niekorzystny wpływ procesu eutrofizacji. Rozpatrując koncentrację azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych zauważono, że minimalne jego stężenie wyniosło 5,6 mgN·dm⁻³, z kolei zaś maksymalne 81,7 mgN·dm⁻³. Wyznaczony współczynnik zmienności (v) osiągnął wartość 0,73, a zatem jest zdecydowanie większy niż w przypadku tego samego parametru wyznaczonego dla ścieków surowych. Redukcja azotu ogólnego (η) zmieniała się w bardzo szerokim zakresie, bowiem od zaledwie 17,0% przez prawie 50,0 % osiągając wartość maksymalną na poziomie nawet 97,1%.



Rys. 5 Zmiany wartości azotu ogólnego odnotowane w ściekach surowych i w ściekach oczyszczonych oraz redukcja azotu ogólnego w latach 2010 – 2013 [Źródło: opracowanie własne]



Rys. 6 Zmiany wartości fosforu ogólnego odnotowane w ściekach surowych i w ściekach oczyszczonych oraz redukcja fosforu ogólnego w latach 2010 – 2013 [Źródło: opracowanie własne]

Ostatnim poddanym analizie wskaźnikiem zanieczyszczeń w ściekach dopływających i odpływających z oczyszczalni w Szebniach jest fosfor ogólny. Podobnie jak w przypadku azotu ogólnego, maksymalne, dopuszczalne stężenie związków fosforu w ściekach odprowadzanych do wód płynących z oczyszczalni o stosunkowo niewielkiej RLM nie jest regulowane. Nie mniej jednak również w przypadku tego wskaźnika należy dokonać analizy zmian jego stężenia w ściekach z uwagi na istniejący mimo wszystko wpływ na parametry jakościowe wód odbiornika, do których zostaną odprowadzone. Z rysunku 6 można odczytać, iż w ściekach surowych minimalne stężenie fosforu ogólnego w pobranej próbie ścieków (grudzień 2011) osiągnęło wartość $13,0 \text{ mgP}\cdot\text{dm}^{-3}$, natomiast najwyższa koncentracja tego związku, która została odnotowana w grudniu 2013 roku wyniosła $43,2 \text{ mgP}\cdot\text{dm}^{-3}$. Wyznaczony współczynnik zmienności (v) analizowanego związku w ściekach surowych równy jest 0,46. Z kolei zaś wartości stężenia fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych charakteryzują się zdecydowanie dużą zmiennością – współczynnik zmienności osiągnął wartość 1,00. Najniższe stężenie fosforu ogólnego, które zostało odnotowane w trakcie wykonywania jednego z pomiarów ukształtowało się na poziomie $0,48 \text{ mgP}\cdot\text{dm}^{-3}$, maksymalne natomiast (grudzień 2012) równało się $4,68 \text{ mgP}\cdot\text{dm}^{-3}$. Procentowa

redukcja związków fosforu w ściekach oczyszczonych (η) zmieniała się od 82,0% do 98,8%, a obliczona średnia wielkość tego parametru z trzyletniego okresu badań równa jest 92,6%. Wartości te wskazują na to, że stopień eliminacji fosforu ogólnego ze ścieków w przeciwieństwie do eliminacji azotu ogólnego utrzymywał się na stosunkowo wysokim i wyrównanym poziomie.

5. Wnioski i stwierdzenia

W niniejszej pracy analizie poddane zostały zmiany wartości BZT₅, ChZT_{Cr} i zawiesiny ogólnej w ściekach surowych dopływających do oczyszczalni w Szebniach oraz w ściekach oczyszczonych, które odnotowano w okresie od 2010 do 2014 roku oraz zmiany wartości azotu ogólnego i fosforu ogólnego w ściekach przed i po procesie oczyszczania, pochodzące z lat 2010 – 2013. Pozyskane wyniki pomiarów oraz ich opracowanie stanowi podstawę do oceny skuteczności pracy oczyszczalni pod kątem eliminacji zanieczyszczeń ze ścieków. Na podstawie przeprowadzonej analizy sformułowane zostały następujące wnioski i stwierdzenia:

1. O zadowalającej skuteczności pracy oczyszczalni świadczy nieprzekroczenie dopuszczalnych wartości BZT₅, ChZT_{Cr} i zawiesiny ogólnej w ściekach oczyszczonych w żadnej z poddanej analizie próbie ścieków.
2. Wyznaczona średnia wartość BZT₅ w ściekach oczyszczonych równa 7,5 mgO₂·dm⁻³ była mniejsza od wartości dopuszczalnej (25,0 mgO₂·dm⁻³) regulowanej przez Rozporządzenie Ministra Środowiska [11] o 70,0%, średnia wartość ChZT_{Cr} (76,5 mgO₂·dm⁻³) była mniejsza od wartości granicznej o niespełna 39,0%, natomiast średnia koncentracja zawiesiny ogólnej w ściekach oczyszczonych wynosząca 11,6 mg·dm⁻³ była mniejsza od dopuszczalnego stężenia o prawie 67,0%.
3. Wyznaczone średnie wartości procentowej redukcji BZT₅, ChZT_{Cr} i zawiesiny ogólnej (η) świadczą o wysokiej efektywności pracy oczyszczalni w Szebniach w odniesieniu do ich eliminacji. Wyniosły one odpowiednio: 98,3%, 92,3% oraz 97,1%. Ponadto każdy z wykonanych pomiarów wskazuje na to, że minimalny procent redukcji tych wskaźników określany w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [11] został osiągnięty.
4. Pomimo tego, iż najwyższe dopuszczalne stężenia azotu ogólnego i fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych odprowadzanych z oczyszczalni o stosunkowo niewielkiej RLM do odbiornika będącego ciekim wodnym nie są regulowane, dokonano jednak ich analizy, bowiem podwyższone ilości związków biogennych w wodach powierzchniowych mogą przyczynić się do postępującego procesu eutrofizacji. Przeanalizowano, że wielkości redukcji azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych wahały się od zaledwie 17,0% do nawet 97,1%, natomiast w przypadku fosforu ogólnego stopień redukcji był zdecydowanie większy, bowiem zmieniał się od 82,0% do blisko 99,0%.
5. Obliczone na podstawie redukcji BZT₅, ChZT_{Cr} i zawiesiny ogólnej współczynniki niezawodności oczyszczalni (WN) również wskazują na zadowalającą skuteczność zmniejszania ilości zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych do odbiornika. Najbardziej efektywne okazało się zmniejszanie zawartości BZT₅ (WN_{BZT₅}=0,30) oraz zawiesiny ogólnej (WN_{zaw.og.}=0,33), natomiast spośród trzech analizowanych wskaźników zanieczyszczeń największą wartość współczynnika niezawodności wyznaczono w przypadku ChZT_{Cr} (WN_{ChZT_{Cr}} na poziomie 0,61), co świadczy o najmniejszym stopniu redukcji tego wskaźnika.
6. Wyszczególnione powyżej wartości poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych do odbiornika, wielkości ich procentowej redukcji oraz wyznaczone współczynniki niezawodności oczyszczalni wskazują na to, iż analizowany obiekt właściwie spełnia swoją funkcję, przez co ścieki odprowadzane do wód odbiornika nie stanowią zagrożenia dla ich jakości.

Literatura

- [1] Miksch K., Sikora J., *Biotechnologia ścieków*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
- [2] Heidrich Z., Witkowski A., *Urządzenia do oczyszczania ścieków – projektowanie, przykłady obliczeń*, Wydawnictwo Seidel – Przywecki, Warszawa 2005.

-
- [3] Hartmann L., *Biologiczne oczyszczanie ścieków*, Wydawnictwo Instalator Polski, Warszawa 1996;
- [4] Cupak A., Krzanowski S., *Eliminacja związków azotu z biologicznie oczyszczonych ścieków komunalnych w stawach rybnych*, Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich, nr 5, 2009, str. 197–207.
- [5] Szymańska H., *Ochrona wód przed rolniczymi zanieczyszczeniami przestrzennymi [w:] Problemy zanieczyszczenia i ochrony wód powierzchniowych – dziś i jutro*, Wydawnictwo UAM, seria Biologia 49, 1992, str. 317–331.
- [6] Kaczor G., Bugajski P., *Usuwanie związków biogenych w przydomowych oczyszczalniach ścieków typu Turbojet i Biocompact*, Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich, nr 2, 2006, str. 65–75.
- [7] Krzanowski S., Wałęga A., *Wykorzystanie teorii niezawodności i statystycznej kontroli jakości do oceny eksploatacyjnej wiejskich oczyszczalni ścieków*, Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich, nr 3, 2006, str. 17–37.
- [8] Sprawozdanie z realizacji Krajowego Programu Oczyszczania Ścieków Komunalnych (KPOŚK) za rok 2010 – województwo podkarpackie.
- [9] Sprawozdanie z realizacji Krajowego Programu Oczyszczania Ścieków Komunalnych (KPOŚK) za rok 2013 – województwo podkarpackie.
- [10] Pozwolenie wodno – prawne wydane przez Starostę Jasielskiego, Jasło 2013.
- [11] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [Dz.U. 2014 poz. 1800].

VIII Technologia RFID oraz Bar Code w gospodarce odpadami

Artur Czachor, Ewelina Kwaśniewska

⁽¹⁾ Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska

Artur Czachor: artur.czachor@polsl.pl, Ewelina Kwaśniewska ewelina.kwasniewska@polsl.pl

Streszczenie

Nowoczesna gospodarka odpadami to w tej chwili dynamicznie zmieniający się przemysł produkcji urządzeń wykorzystywanych do automatycznego sortowania odpadów. Coraz większa ilość producentów maszyn związanych z recyklingiem inwestuje w centra badawcze mające na celu poprawę lub wprowadzanie innowacyjnych oraz zautomatyzowanych maszyn. W chwili obecnej narynku wiedzy prym technologia oparta na systemie bliskiej podczerwieni NIR. Związane z tą technologią wysoki koszt oraz powiązane z nią bardzo skomplikowane i kosztowne linie sortownicze wymusiły na wielu firmach prowadzenie badań nad innymi systemami, których koszt produkcji mógłby zostać zminimalizowany do całkowitego minimum. Dodatkowy problem stanowi system zarządzania informacją o ilości gromadzonych odpadów. Aby odwrócić ten trend niektóre firmy jak HID GLOBAL oferują systemy RFID.

1. Systemy Bar Code

Systemy kodów kreskowych znane również, jako systemy Bar – Code to typ nośnika informacji, który za pomocą graficznego nadruku posiada zapisaną informację lub pewien rodzaj danych. Historia kodów kreskowych liczy ponad 60 lat a na świecie wyróżniamy ich wiele rodzajów. Jednak w celu płynnej wymiany danych konieczne jest stosowanie uzgodnionego wcześniej typu symboliki przedstawiającej dane w standardowym formacie. Jednym z podstawowych systemów kodów kreskowych jest system GS1, który obejmuje kilka standardowych symbolik kodów kreskowych.

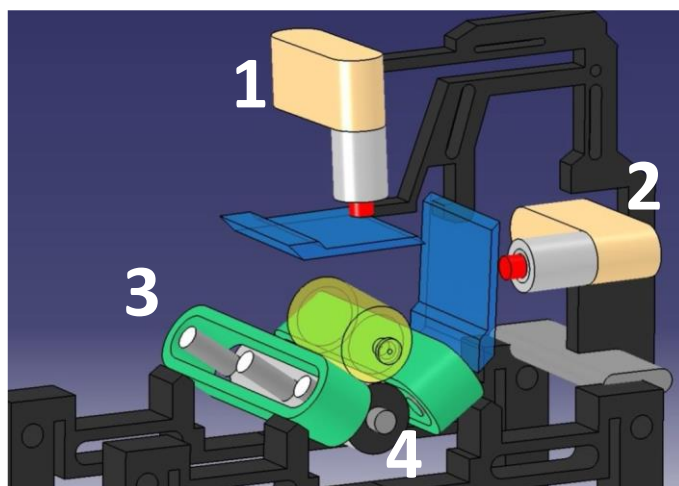
- EAN/UPC: EAN-8, EAN-13,
- UPC-A, UPC-E,
- ITF-14,
- GS1-128,
- GS1 DataBar,
- GS1 DataMatrix,
- symboliki Złożone

Do odczytu w punktach kasowych stosowany jest wyłącznie typ kodów kreskowych zwanych kodami pakowymi o skrócie EAN/UPC. Jednak w innych aplikacjach jak na przykład inwentaryzacja stosowane są typy: EAN/UPC, ITF-14 lub GS1-128 [1].

Jednym z przykładów zastosowania kodów kreskowych w gospodarce odpadami jest tak zwany system SIP (*system informacji przestrzennej*). System SIP został głównie stworzony w celu terminowego odbioru odpadów oraz unowocześnienia systemu magazynowania. Jednak głównym celem systemu informacji przestrzennej jest gromadzenie informacji na temat ilości oraz rodzaju zbieranych odpadów w danej lokalizacji. Aby uzyskać odpowiednie informacje inwestor zaopatruje producentów odpadów w etykiety z kodami kreskowymi oraz specjalne znaczniki na pojemnikach. W trakcie skanowania informacja jest przekazywana do bazy danych znajdującej się na serwerze producenta.

2. Urządzenia do automatycznego sortowania odpadów z systemem Bar-Code

Do selektywnej zbiórki odpadów można zastosować znane urządzenia marki Tomramodel T63. Maszyny te zyskały sporą popularność głównie w krajach Europy Zachodniej. Urządzenie działa na zasadzie rozpoznawania obiektów a następnie ich sortowania. Użytkownik dosłownie wrzuca do maszyny takie odpady jak butelki PET lub szklane. Następnie po włożeniu obiektu do maszyny system rozpoznaje z deponowany obiekt. Jeżeli rozpoznany odpad zgadza się z listą bazy danych urządzenia klient może odebrać wydrukowany rabat na zakupy w sklepie lub odebrać kaucje wcześniej wliczoną w zakupiony towar. Tego typu urządzenia stosowane są przez duże sieci supermarketów (na przykład sieć sklepów TESCO na terenie Wielkiej Brytanii), ponieważ stanowią ciekawy sposób promocji, co skutkuje przyciągnięciem nowych klientów. Tego typu automatyczne sortery to maszyny, których budowa opiera się na detekcji materiału za pomocą dwóch skanerów, z których jeden umieszczony jest zaraz nad obiektem skanowanym natomiast drugi znajduje się z boku. Pierwszy ze skanerów pozwala na analizę dokładnego kształtu badanego obiektu. Natomiast drugi skaner poszukuje kodu kreskowego. Poniższy schemat/wizualizacja obrazuje usytuowanie poszczególnych elementów konstrukcji. Rysunek 8 przedstawia wizualizację urządzenia.



Rys. 1. Wizualizacja budowy urządzenia marki TOMRA model T63Cp [rysunek własny]

Podstawowe elementy budowy maszyny:

1. skaner pierwszy,
2. skaner drugi Bar-Code,
3. taśmociąg,
4. rolka.

Tak jak wyżej wspomniano maszyny typu Tomra pracują na zasadzie analizy kształtu, by informacja pomiaru była wystarczająco dokładna skaner pierwszy (1) analizuje kształt obiektu z góry natomiast skaner drugi (2) dostarcza informacji natomiast odczytanego kodu kreskowego. Obiekt jest skanowany dzięki zastosowaniu rolki (4), która obraca odpad wokół jego własnej osi. Jeżeli skanowany przedmiot został zakwalifikowany i przyjęty przez urządzenie przemieszczany jest dalej za pomocą dwóch taśmociągów (3), działają one również w przeciwnym kierunku w momencie zwracania odpadu klientowi w wypadku jego nie rozpoznania. Większość urządzeń wyposażona jest w automatyczne rozdrabniarki pozwalające na uzyskanie jeszcze większej pojemności zbiorników magazynujących odpady. Maszyna produkowana jest w trzech wersjach, dla:

- odpadów w postaci puszek aluminiowych
- odpadów w postaci odpowiednich butelek szklanych
- odpadów w postaci odpowiednich butelek z tworzyw sztucznych

Pojedyncze urządzenie pozwala na zdeponowanie tylko jednego danego rodzaju odpadu pod warunkiem, że zostanie on zakwalifikowany przez jednostkę logiczną. Tomra T63 umożliwia magazynowanie około 1920 puszek, oczywiście wcześniej sprasowanych przez system znajdujący się w urządzeniu, wersja dla butelek PET pozwala na pomieszczenie 395 sztuk butelek natomiast wersja dla szkła 400 sztuk [2].

3. Technologia RFID w identyfikacji odpadów

Technologia RFID(ang. *Radio-frequencyidentification*) umożliwia prowadzenie dokładnej ewidencji usług odbioru odpadów komunalnych z kontenerów, koszy i pojemników na odpady. Pojemniki oraz worki oznaczane tagami dołączanymi do pojemników na odpady pozwalają inwestorowi na monitorowanie, jakości sortowania, śledzenie przemieszczania pojemników, oraz ich zawartości. Dodatkowym atutem jest łatwiejszy system rozliczeń za wykonaną usługę. Najnowsze znaczniki RFID UHF z zakresu gospodarowania odpadami są odporne na warunki atmosferyczne wilgoć, substancje chemiczne, oraz dodatkowo odporne są na wstrząsy [3]. Jednym z głównych atutów jest fakt, że pasują do standardowych gniazd 30745 DIN stosowanych w większości plastikowych pojemników na odpady. Wyposażone są w pasywny bezstykowy transponder przeznaczony do komunikacji z czytnikiem za pośrednictwem technologii RFID. Nowoczesne znaczniki projektowane są w taki sposób by umożliwić jak najszybszy montaż, natomiast demontaż nie może być wykonany bez specjalistycznego narzędzia. Mogą one być z powodzeniem użyte do modernizacji istniejących pojemników.

4. Systemy RFID Xtrack w selektywnej zbiórce odpadów

Najtrudniejszym zadaniem organizacyjnym w procesie wdrażania elektronicznej identyfikacji pojemników jest zapewnienie takich narzędzi jak oprogramowanie oraz specjalistyczne urządzenia umożliwiające kontrolowanie oraz zarządzanie trwałymi środkami. Największe wyzwanie dla inwestora stanowi stworzenie prostej i sprawnej instalacji tysięcy czasem nawet setek tysięcy identyfikatorów w terenie. Drugim etapem jest inwentaryzacja pojemników polega ona bowiem na zarejestrowaniu wszystkich pojemników wraz z kompletem atrybutów takich jak:

- przypisanie tagu RFID do wybranego pojemnika charakteryzującego się odpowiednim rozmiarem, kolorem, typem odpadów oraz numerem inwentaryzacyjnym
- powiązanie odbiornika z klientem, opisanie go takimi informacjami jak adres posesji oraz pozycja umowy
- zautomatyzowanie procesu weryfikacji wykonania usługi (moment odróżnienia pojemnika przez śmieciarke) – wymagany jest system złożony z takich elementów jak monitoring GPS, moduł transmisji danych, anteny RFID oraz terminal pokładowy

Przykładem działającej w taki sposób aplikacji jest system Xtrack. System podzielony jest na dwa procesy, które działają w tak zwanej pętli zamkniętej oraz pętli otwartej. Proces w pętli zamkniętej polega na wielokrotnym odczytywaniu zaprogramowanego znacznika tag podczas realizacji usługi przez wykonawcę na przykład podczas opróżniania kontenera, czyli zaprogramowany tag przypisany jest do określonego usługobiorcy. Procesy działające w pętli otwartej to taki gdzie identyfikator jest używany wyłącznie raz podczas trwania usługi, przykładem procesu w pętli otwartej jest selektywna zbiórka gdzie w oznakowanych workach odpady odbierane są od usługobiorcy. Takie rozwiązanie pozwala na weryfikowanie gminom tych właścicieli nieruchomości, którzy realizują swoje zobowiązania [4].

5. Wnioski

Identyfikacja radiowa oraz systemy identyfikacji przestrzennej bar code to obecnie jedne z najszybciej rozwijających się technik automatycznej identyfikacji. Wielu inwestorów przekazuje coraz większe środki na badania nowych technologii, które pozwalają na zdobywanie szerokiej wiedzy na temat ilości, rodzaju, czasie i miejscu produkowanych odpadów. Te informacje pozwalają na lepsze zagospodarowanie środków firmy oraz organizację wywozu odpadów do zakładu zagospodarowania odpadów. Niedawno innowacyjna w gospodarce odpadami technologia bar-code zastępowana jest powoli przez technologię RFID. Technologia RFID nie wymaga pojedynczego skanowania, a stosowane znaczniki zawierają znacznie szerszą listę zaprogramowanych wcześniej informacji.

Literatura

- [1] Kody kreskowe: rodzaje, standardy, sprzęt, zastosowania / Instytut Logistyki i Magazynowania., Poznań: Instytut Logistyki i Magazynowania, 2000.
- [2] TOMRA T63 Brochure: *T53 The Versatile Solution*.
- [3] Broszura ASSA ABLOY: Waste Management - Optimizing efficiency, economy and traceability in waste management.
- [4] Broszura XTRACK System identyfikacji RFID Pojemników, Kontenerów I Worków na odpady.

IX Zawartość wybranych metali ciężkich w glebie i roślinach drzewiastych rosnących na terenach zurbanizowanych miasta Poznania

Luiza Dawidowicz¹, Bartosz Markiewicz²

¹ Katedra Warzywnictwa, Wydział Ogrodnictwa i Architektury Krajobrazu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Dąbrowskiego 159, 60-594 Poznań, tel.: 607753125, e-mail: loocy7@op.pl

² Katedra Żywnienia Roślin, Wydział Ogrodnictwa i Architektury Krajobrazu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Zgorzelecka 4, 60-199 Poznań, tel.: (61) 8466312, e-mail: bmar@up.poznan.pl

Streszczenie

Celem pracy było oznaczenie zawartości cynku, kadmu, manganu, miedzi, niklu, ołowiu i żelaza w roślinach drzewiastych i w glebie, w której rosną analizowane rośliny oraz wybór roślin o największych zdolnościach akumulacji metali ciężkich do nasadzeń miejskich. Zawartość ww. metali oznaczono w Poznaniu na: Alei Niepodległości, Alejach Solidarności i ul. J. H. Dąbrowskiego we wrześniu 2013 r. Próby liści i gleboznaczono metodą spektrometrii absorpcji atomowej AAS (FAAS). Zawartość metali ciężkich w badanych glebach nie przekroczyła stężeń dopuszczalnych dla terenów komunikacyjnych i zurbanizowanych. Wykazano najwyższą zawartość Fe a najniższą Cd. Przekroczona została optymalna dla roślin zawartość Cu, Zn i Ni w glebach wszystkich ciągów komunikacyjnych i Fe na Al. Niepodległości i Al. Solidarności. Stwierdzono zmniejszanie się zawartości metali ciężkich w glebie w miarę oddalania się od pasa drogowego. Takiej zależności nie stwierdzono w przypadku liści analizowanych gatunków roślin. Do nasadzeń miejskich powinno się wybierać rośliny drzewiaste, akumulujące największe ilości metali ciężkich. Z badań wynika, iż mogą to być: *Spiraea ×vanhouttei* ((Briot) Zabel), *Salix acutifolia* (Willd.), *Berberis thunbergii* (DC.) 'Athropurpurea', *Tilia cordata* (L.) oraz *Philadelphus coronarius* (L.).

Słowa kluczowe: metale ciężkie, cynk, kadm, mangan, miedź, nikiel, ołów, żelazo, zanieczyszczenia, gleby, fitoekstrakcja, fitoremediacja, Poznań.

1. Wstęp

Metale ciężkie umownie definiuje się, jako pierwiastki o gęstości większej od 4,5 g cm⁻³. Ich występowanie i obieg w środowisku jest zjawiskiem powszechnym, gdyż występują naturalnie w skorupie ziemskiej. Wśród nich wyróżnia się metale niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych, tzw. mikroelementy, do których należą m.in. cynk, molibden, mangan, miedź, nikiel, chrom i żelazo oraz metale, których brak nie powoduje zaburzeń metabolicznych, działające wręcz toksycznie, takie jak kadm, rtęć i ołów. Nadmiar wszystkich metali ciężkich jest szkodliwy dla roślin, zwierząt i ludzi, a w przypadku mikroelementów szkodliwy jest również ich niedobór. W naturze metale ciężkie rzadko występują w ilościach niebezpiecznych dla organizmów żywych. Ich naturalna zawartość w glebach, pochodząca ze skał macierzystych, nosi nazwę tła biogeochemicznego.

W związku z szybkim rozwojem gospodarczym świata pojawiło się niebezpieczeństwo nadmiernego rozprzestrzeniania się metali ciężkich. W aglomeracjach miejskich, ośrodkach przemysłowych oraz na innych obszarach działalności człowieka występują ich antropogeniczne źródła, do których należą głównie: górnictwo i hutnictwo, różne gałęzie przemysłu, energetyka, gospodarka komunalna, rolnictwo oraz transport. Obecnie zanieczyszczenie środowiska metalami ciężkimi jest jednym z poważniejszych zagrożeń, ze względu na ich toksyczne właściwości oraz zdolność do kumulowania się w środowisku i organizmach żywych (ŻUREK i MAJTKOWSKI 2009, PIONTEK i IN. 2012).

Metale ciężkie są przyczyną ostrych i przewlekłych zatruc. Pierwsze z nich są najczęściej spowodowane narażeniem na wysokie stężenie metali, natomiast drugie są wynikiem powtarzalnego lub ciągłego narażenia, prowadzącego do akumulacji toksyn w organizmie. Obecnie pierwiastki metaliczne znajdują się w każdym materiale organicznym i organizmie żywym na Ziemi. Raz wprowadzone do środowiska stale w nim krążą, zmieniając jedynie swoją formę. Obecne są w glebie, atmosferze i hydrosferze.

Szczególnie niebezpieczne jest skażenie metalami ciężkimi gleb, w których ostatecznie gromadzą się też różne zanieczyszczenia pochodzące z wód i powietrza. Gleby w terenach zurbanizowanych podlegają bardzo silnej antropopresji. Związane jest to z nagromadzeniem na stosunkowo małym terenie wielu różnych emitorów zanieczyszczeń. Akumulacja metali ciężkich następuje głównie w powierzchniowych profilach gleby, gdzie mogą zalegać przez bardzo długi czas, gdyż w przeciwieństwie do substancji organicznych nie ulegają degradacji ani na drodze chemicznej ani biologicznej. Stąd z łatwością przedostają się do roślin i kolejno do poszczególnych ogniw łańcucha pokarmowego, wywołując efekty kancerogenne, mutagenne i teratogenne we wszystkich organizmach żywych (BIELICKA-GIEŁDOŃ 2012, PIONTEK i IN. 2012). Pobieranie metali ciężkich przez rośliny z zanieczyszczonych gleb często przekracza ich zapotrzebowanie fizjologiczne i powoduje działanie fitotoksycznie.

Do nadmiernej kumulacji pierwiastków metalicznych w glebach i roślinach na terenach zurbanizowanych doprowadził transport i motoryzacja. Trasy komunikacyjne o dużym natężeniu ruchu są źródłem pyłów, gazów i aerozoli, zawierających wysokie stężenia metali ciężkich. Emituje je również sama droga oraz towarzysząca jej infrastruktura. Zanieczyszczenie metalami ciężkimi ma istotny wpływ na zbiorowiska roślinne i pasy zieleni zlokalizowane przy drogach a także na tereny sąsiadujące i całe środowisko miejskie (WĘGLARZY 2007, ŁASKA i KUKLEWICZ 2013).

Ze względu na dużą szkodliwość metali ciężkich istnieje potrzeba rozwinięcia efektywnych i tanich metod remediacji gleb. Tradycyjne technologie są kosztowne, pracochłonne, mocno ingerują w środowisko i bardzo często powodują zniszczenie gleb i naturalnych ekosystemów. Poszukuje się więc metod alternatywnych. Jedną z nich jest fitoremediacja. Polega ona na pobieraniu i degradacji ksenobiotyków przez rośliny, które są w stanie rosnąć w warunkach wysokiego stężenia toksycznych substancji. Do oczyszczania gleb skażonych metalami ciężkimi stosuje się przede wszystkim fitoekstrakcję, która jest jedną z technik fitoremediacyjnych. Jest to usuwanie z gleb zanieczyszczeń poprzez pobieranie i magazynowanie ich w pędach roślin, które są następnie odpowiednio utylizowane (MARECIK i IN. 2006). Na terenach zurbanizowanych dobrymi kandydatami do tego typu remediacji są rośliny drzewiaste. Od dawna chętnie sadzone w miastach ze względów estetycznych mogą jednocześnie wpływać na zmniejszenie skażenia gleb metalami ciężkimi.

Celem niniejszej pracy było:

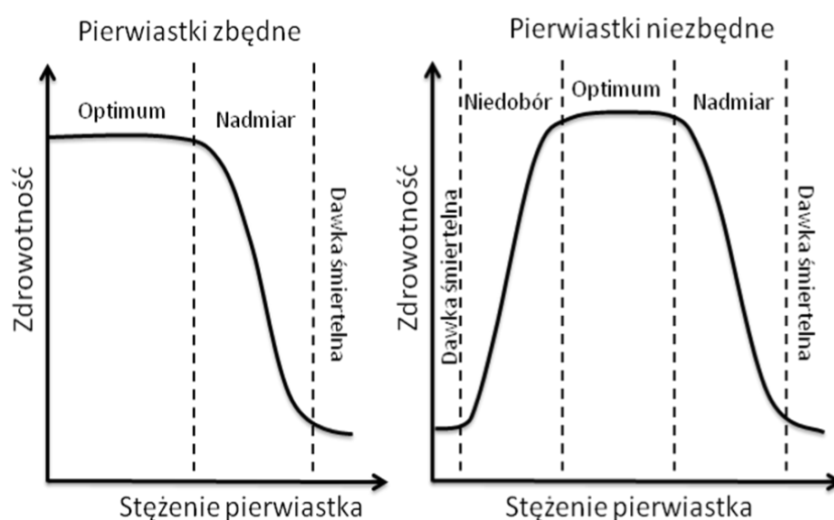
- oznaczenie zawartości wybranych metali ciężkich – kadmu, miedzi, żelaza, manganu, niklu, ołowiu i cynku – w częściach wskaźnikowych (liściach) wybranych gatunków roślin drzewiastych, rosnących na terenie miasta Poznania, wzdłuż ciągów komunikacyjnych: Aleja Niepodległości, Aleje Solidarności i ulica Jana Henryka Dąbrowskiego (odcinek na osiedlu Smochowice – Krzyżownicy),
- oznaczenie zawartości badanych metali ciężkich w glebie, w której rosną analizowane rośliny,
- wybór gatunków o największych zdolnościach akumulacji metali ciężkich, które następnie polecane będą do nasadzeń miejskich, ze względu na możliwość wykorzystania ich w fitoremediacji.

2. Metale ciężkie jako mikroelementy

Niektóre metale ciężkie mają bardzo duże znaczenie dla życia na Ziemi i dlatego nazywane są pierwiastkami niezbędnymi. Spełniają one jednak swoje funkcje tylko w określonych stężeniach. Zarówno ich niedobór jak i nadmiar jest niekorzystny dla prawidłowego wzrostu i rozwoju organizmów żywych. Należą do nich m.in.: cynk, miedź, żelazo oraz w mniejszych ilościach: arsen, chrom, kobalt, mangan, molibden, nikiel, selen i wanad. Mikroelementy te są bardzo ważne dla przemian metabolicznych organizmów ludzi i zwierząt. Natomiast metale

ciężkie, takie jak kadm, ołów i rtęć, nie są niezbędne dla organizmu, są nazywane pierwiastkami balastowymi i bywają przyczyną ostrych i przewlekłych zatruc (KONDEJ 2007, KĘDZIA i HOLDERNA-KĘDZIA 2009).

Rośliny mają inne wymagania, co do postaci i ilości składników pokarmowych. Oprócz pierwiastków pobieranych w postaci dwutlenku węgla, wody i tlenu atmosferycznego, takich jak: węgiel, tlen, wodór (tzw. organogennych), potrzebują również pierwiastków mineralnych. Pozyskiwane są one z podłoża przez system korzeniowy i transportowane do części nadziemnych rośliny. Za niezbędne roślinie uważa się te pierwiastki, bez których nie może ona przejść całego cyklu rozwojowego tj. od momentu kiełkowania do wydania nasion. Makroelementy potrzebne w większych ilościach to: azot, fosfor, magnez, potas, siarka i wapń. Do prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin niezbędne są także mikroelementy (potrzebne w śladowych ilościach). Zaliczamy do nich metale ciężkie, takie jak: cynk, mangan, miedź, nikiel, molibden i żelazo oraz pierwiastki niebędące metalami ciężkimi – chlor i bor. Wyżej wymienione metale wykorzystywane są m.in., jako aktywatory enzymów oksydoredukcyjnych. Tak jak w przypadku ludzi, pierwiastki te spełniają swoje funkcje tylko w określonych stężeniach a ich nadmiar jest szkodliwy. Rośliny pobierają również inne metale ciężkie, jak np. chrom, kadm, ołów i rtęć. Ich obecność w roślinie nie świadczy jednak o pełnieniu przez nie jakichkolwiek pozytywnych funkcji. Pobierane są one w następstwie nadmiernego nagromadzenia się w glebie. Ich brak nie powoduje zaburzeń metabolicznych, nie mają również potwierdzonej funkcji biologicznej u roślin (rys. 1) (SZATANIK-KLOC 2004, BACH i FRAZIK-ADAMCZYK 2006).



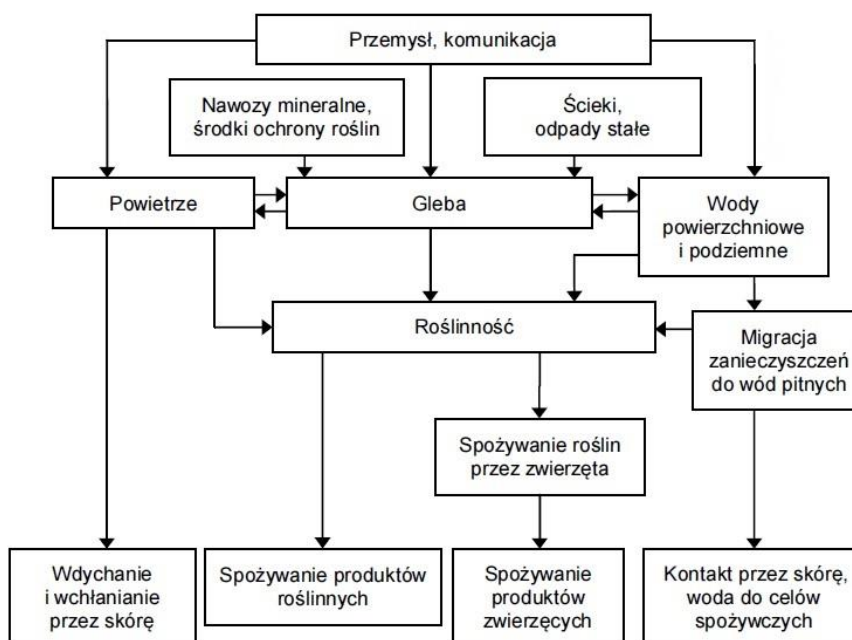
Rys. 1 Zależność pomiędzy stężeniem pierwiastka a zdrowotnością organizmów żywych
 (źródło: GRUCA-KRÓLIKOWSKA i WACŁAWEK 2006)

3. Metale ciężkie jako zanieczyszczenia

Szerokie stosowanie metali ciężkich w gospodarce człowieka spowodowało, iż stały się one powszechnym zanieczyszczeniem środowiska naturalnego. Należą do czynników, które w większości przypadków wykazują niekorzystny wpływ na środowisko i organizmy żywe (MCGRATH i ZHAO 2003, MEMON i SCHRÖDER 2009, KRZYWY i IN. 2010, DZIUBANEK i IN. 2012). Obecność pierwiastków metalicznych została stwierdzona we wszystkich ekosystemach: w hydrosferze, atmosferze i glebie. Źródła metali ciężkich w środowisku można podzielić na dwie podstawowe grupy: naturalne i antropogeniczne. Pierwsze z nich są spowodowane głównie przez migrację i obieg tych metali w przyrodzie, które połączone są z naturalnymi procesami: erupcją wulkanów, pożarami lasów, parowaniem z powierzchni oceanów, wietrzeniem skał oraz procesami glebotwórczymi. Drugie związane są z działalnością człowieka, na skutek gwałtownego rozwoju cywilizacji. Do zanieczyszczenia środowiska przyczyniają się: różne gałęzie przemysłu, górnictwa i hutnictwa, procesy spalania zarówno w sektorze produkcji jak i w sektorze komunalnym, elektrownie i elektrociepłownie, intensyfikacja rolnictwa, składowanie

odpadów i odprowadzanie ścieków oraz nasilenie szeroko pojmowanego transportu, zwłaszcza komunikacji samochodowej (ALLOWAY i AYRES 1999, OSTROWSKA 2008, BIELICKA-GIELDOŃ 2012, OCIEPA-KUBICKA i OCIEPA 2012, PIONTEK i IN. 2012).

Metale ciężkie mogą w środowisku ulegać chemicznym i fizycznym przemianom, które znacząco wpływają na formy ich występowania oraz decydują o ich toksyczności. W postaci czystych pierwiastków nie wywierają szkodliwego działania, ponieważ są praktycznie nierozpuszczalne. Natomiast biodostępna, mobilna frakcja metali jest łatwa do pobierania przez organizmy żywe oraz przemieszczania się w łańcuchu troficznym i przez to bardzo niebezpieczna. Toksyczność tych pierwiastków nie wynika jedynie z poziomu ich zawartości w środowisku, ale przede wszystkim z ich biochemicznej roli w procesach metabolicznych oraz mechanizmów przyswajania, kumulowania i wydalania przez organizmy żywe. Cechą charakterystyczną metali ciężkich, w przeciwieństwie do substancji organicznych, jest brak możliwości rozkładu – ulegają jedynie przekształceniu z formy utlenionej lub organicznego kompleksu w inną formę. Raz wprowadzone do środowiska stale w nim krążą a po przekroczeniu dopuszczalnej dawki nawet te, które są niezbędne w niewielkich czy śladowych ilościach, działają toksycznie na organizmy żywe. Migrują z gleb, skąd są pobierane przez rośliny, z wody oraz z powietrza atmosferycznego do organizmów zwierząt i ludzi. Człowiek, jako ostatnie ogniwo łańcucha troficznego, jest najbardziej narażony na ich szkodliwe działanie (rys. 2) (GROBELAK i IN. 2010, BIELICKA-GIELDOŃ 2012, OCIEPA-KUBICKA i OCIEPA 2012).



Rys. 2 Drogi transportu metali ciężkich w środowisku (źródło: OCIEPA-KUBICKA i OCIEPA 2012)

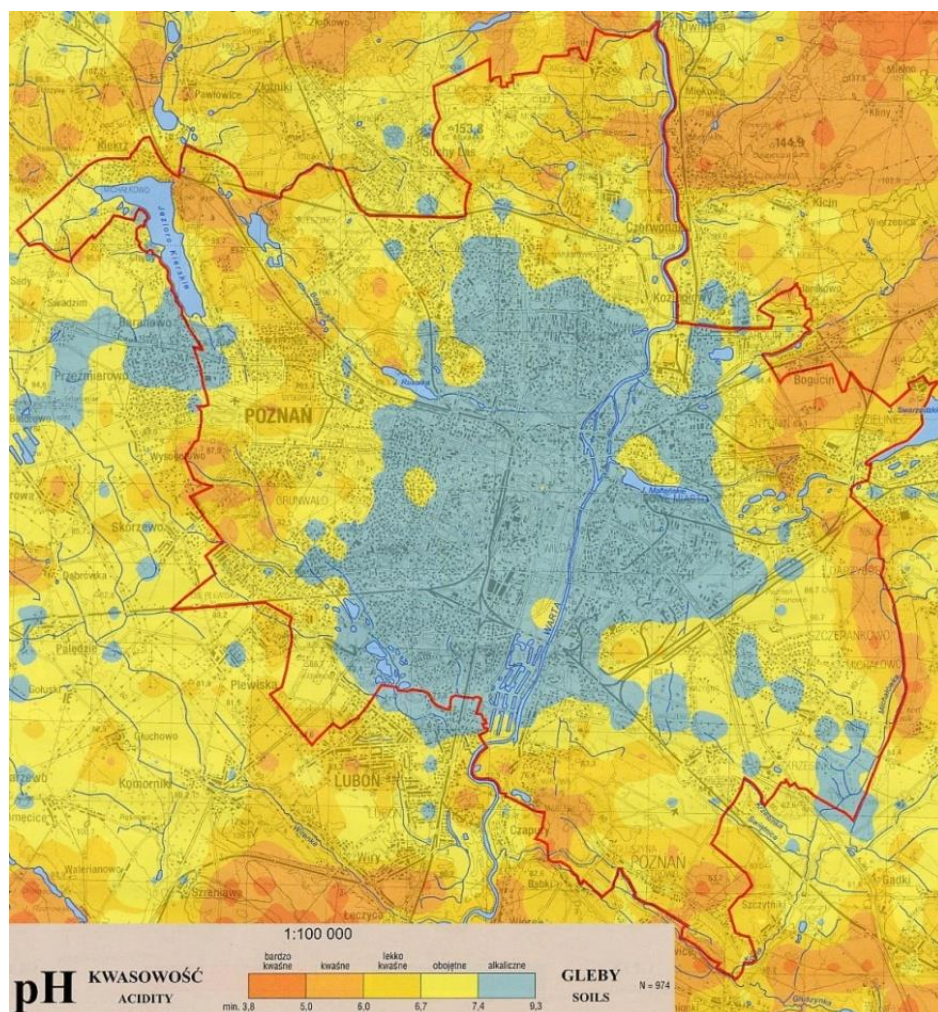
4. Zanieczyszczenie gleb metalami ciężkimi na terenach zurbanizowanych

Teren zurbanizowany według MARKOWSKIEGO i MARSZAŁA (2006) jest jednostką morfologiczną, antonimem obszarów wiejskich. Nie musi dotyczyć konkretnej formy osadniczej, oznacza określony na danym terenie stan procesów urbanizacji. Jest to obszar (niekiedy nawiązujący do granic jednostek administracyjnych) o wyraźnych przekształceniach zabudowy i zagospodarowania (miejski charakter infrastruktury i zabudowy), towarzyszących pozarolniczej działalności gospodarczej lub wynikających z przyjęcia miejskiego stylu (wzorców) życia i pracy. Tereny zurbanizowane obejmują swym zasięgiem strefy śródmiejskie oraz obszary peryferyjne

miast. Z ekologicznego punktu widzenia miasta – tereny zurbanizowane – można traktować jako specyficzne środowisko, przekształcone na skutek ograniczenia czynnika przyrodniczego na korzyść elementów technicznych. W układzie tym najłatwiej ulegają zmianom takie komponenty jak roślinność, zwierzęta, gleby a następnie woda, powietrze oraz klimat (WYSOCKI i STAWICKA 2005).

Gleba jest tym elementem środowiska, w którym ostatecznie gromadzą się zanieczyszczenia pochodzące z powietrza i wód. Na stan chemiczny znajdujących się w obrębie miast gleb wpływa wiele czynników, m.in.: stopień i rodzaj uprzemysłowienia, natężenie ruchu samochodowego, struktura powierzchniowa miasta (w tym struktura grzewcza i komunikacyjna), rodzaj gleby, gęstość zaludnienia, gospodarka opadowo-ściekowa oraz otoczenie i mikroklimat miasta. Reakcja gleby na zanieczyszczenia zależy od jej odporności na degradację, czyli zdolności do przeciwstawiania się czynnikom niszczącym. Gleby lekkie są bardziej podatne na degradację niż gleby ciężkie (GREINERT 2000, FIJAŁKOWSKI i IN. 2012). Gleby miejskie charakteryzują się podwyższeniem odczynu (obojętny a nawet alkaliczny) (rys. 3), zasoleniem (szczególnie obszary przyuliczne), zniekształceniem profilu glebowego i skażeniem metalami ciężkimi. Wielkość powyższych cech uzależniona jest dodatkowo od stopnia antropizacji i wzrasta od terenów podmiejskich w kierunku centralnej części miasta (WYSOCKI i STAWICKA 2005, KUZiemska i IN. 2011, BOSIACKI i IN. 2014).

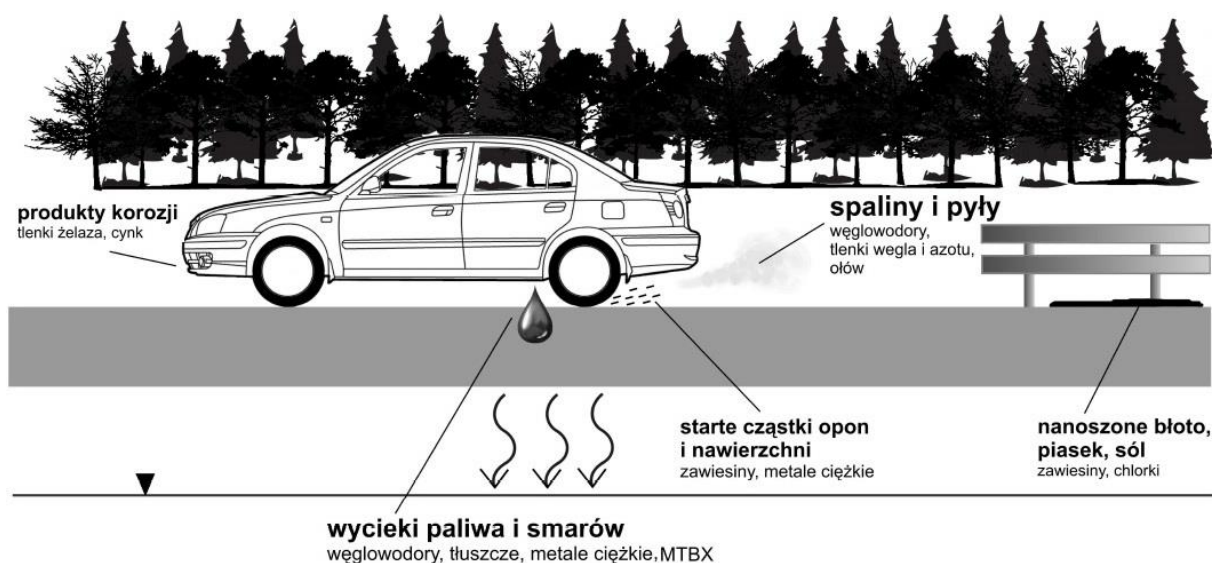
Wysoki odczyn gleb terenów zurbanizowanych zwiększa ich odporność na degradację poprzez buforowanie zakwaszającego działania zanieczyszczeń przemysłowych i komunikacyjnych. Możliwa jest też dzięki niemu chemiczna sorpcja i ograniczenie przyswajalności dla roślin metali ciężkich (GREINERT 2000).



Rys. 3 Odczyn gleb miasta Poznania (źródło: LIS i PASIECZNA 2005)

Metale ciężkie stanowią poważny problem, gdyż usunięcie ich ze środowiska jest bardzo trudne a szkodliwe oddziaływanie długotrwałe. Okres połowicznego rozpadu metali w glebie wynosi setki a nawet tysiące lat, zatem konieczne jest przeciwdziałanie zanieczyszczeniom gleb. Metale ciężkie po dostaniu się do gleby wchodzi w liczne reakcje. Przechodząc w formy słabo rozpuszczalne ulegają akumulacji i tylko niewielkie ich ilości są wymywane. Czynniki glebowe mają największy wpływ na zawartość fitodostępnych frakcji metali ciężkich w glebie, a tym samym na poziom kumulacji tych pierwiastków w roślinach. Ilość i forma metali ciężkich w glebie, jak również ich toksyczność, zależą od: typu gleby, jej odczynu, pojemności sorpcyjnej, składu granulometrycznego, wilgotności, potencjału oksydoredukcyjnego, zawartości substancji organicznej (zwłaszcza związków humusowych) i innych składników gleby. Materia organiczna może być czynnikiem unieruchamiającym jak również uwalniającym metale w glebie (zwiększenie jej ilości sprzyja zminimalizowaniu pobierania metali ciężkich przez rośliny), natomiast środowisko kwaśne sprzyja ich większej dostępności z gleb. Zdolność przenikania metali ciężkich do roślin wyższych zależy od właściwości gleby, warunków panujących w środowisku i formy fizykochemicznej, w której dany pierwiastek występuje. Do najbardziej mobilnych pierwiastków zaliczyć można kadm, cynk i molibden, natomiast do najmniej ruchliwych należą chrom, nikiel i ołów. Pod względem zdolności przemieszczania jony można uszeregować następująco (w kierunku malejącej ich ruchliwości): $Cd > Zn > Ni > Cu > Pb$. Rośliny mogą ulegać skażeniu nie tylko przez glebę, ale także przez powietrze atmosferyczne zanieczyszczone metalami ciężkimi, które są łatwo zatrzymywane na powierzchni ich nadziemnych części. Zanieczyszczenia gazowe w terenach zurbanizowanych są od 5 do 25 razy większe niż w obszarach pozamiejskich, a zanieczyszczenia pyłowe od 2 do 4 razy większe. Zawartość metali ciężkich w różnych organach roślin zmniejsza się w kolejności: korzeń > liście > łodyga > kwiaty > nasiona (KABATA-PENDIAS i PENDIAS 1999, WYSOCKI i STAWICKA 2005, BACH i FRAZIK-ADAMCZYK 2006, KONDEJ 2007, KWIATKOWSKA-MALINA i MACIEJEWSKA 2011, BIELICKA-GIEŁDOŃ 2012, FIJAŁKOWSKI i IN. 2012, OCIEPA-KUBICKA i OCIEPA 2012, CHRZAN 2013).

Do dużego zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi dochodzi wzdłuż szlaków komunikacyjnych. Najszybciej na całym świecie rozwija się obecnie transport i oprócz pożądanych efektów ekonomicznych wywołuje wiele negatywnych skutków. Specyfikę tego zagrożenia stanowi liniowy (pasmowy) układ obszarów skażonych. Zanieczyszczenia charakterystyczne dla eksploatacji dróg można podzielić na: występujące ciągle (np. spaliny, pył ze ścierania opon, tarcz hamulcowych, erozji dróg), okresowo (np. środki odladzające) lub przypadkowo (np. na skutek awarii, wypadków, wycieków, itp.) (rys. 4). Zawartość metali w glebach przyległych do tras komunikacyjnych, parkingów, myjni samochodowych, itd., jest uzależniona głównie od: natężenia ruchu, oddalenia od drogi, ukształtowania terenu, sposobu jego użytkowania oraz warunków klimatycznych (SZCZEPOCKA 2005, BACH 2011, DMOCHOWSKI i IN. 2011, PAWLUK i IN. 2011, CHRZAN 2013).



Rys.4 Źródła zanieczyszczeń związanych z eksploatacją dróg (źródło: PAWLUK i IN. 2011)

Podczas spalania litra oleju napędowego do atmosfery dostaje się 34 mg metali ciężkich (Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sr, Ti, V, Zn). Zanieczyszczenia te częściowo bezpośrednio trafiają do dróg oddechowych organizmów żywych a także są kumulowane w środowisku. Na obszarach miejskich zanieczyszczenia związane z ruchem drogowym są bardziej niebezpieczne niż zanieczyszczenia przemysłowe, ponieważ rozprzestrzeniają się w stosunkowo dużych ilościach, na niskiej wysokości, w strefie oddychania ludzi, zwierząt i roślin. Najbardziej groźnymi i nadmiernie występującymi pierwiastkami w glebie wzdłuż szlaków komunikacyjnych są: ołów, rtęć, kadm, chrom, miedź, nikiel i cynk. Migracja tych pierwiastków przyczynia się do degradacji gleb i pogorszenia wzrostu roślin (DMOCHOWSKI i DMOCHOWSKA 2011, BOSIACKI i IN. 2014). Ołów do 2005 roku występował w spalinach samochodowych. Stosowano tetraetylołów jako środek przeciwstukowy w benzynie, podwyższający liczbę oktanową, w ilościach od 0,15 do 0,30 g l⁻¹. Obecnie w benzynach bezołowiowych zawartość Pb nie może przekraczać wartości 0,005 g l⁻¹. Spaliny samochodowe są również źródłem cynku, żelaza, miedzi, kadmu i niklu. Metale emitowane podczas ścierania się okładzin hamulcowych, opon i innych części pojazdów to: chrom, ołów, żelazo, cynk, kadm, miedź i nikiel. Cynk jest produktem zużycia silnika a tlenek cynku w oponach stanowi 1,5-2% ich masy. Miedź może stanowić aż 3% masy okładzin hamulcowych, jest także istotnym składnikiem rur w układzie chłodzenia silnika, klimatyzacji i systemów wspomaganie, skąd przedostaje się do środowiska. Produktami zużywających się nawierzchni drogowych i materiałów konstrukcyjnych są: mangan, nikiel, chrom, ołów, arsen i cynk. W wyniku korozji podwozia i obiektów infrastruktury drogowej, np. barier bezpieczeństwa, do środowiska uwalniają się nikiel, cynk, chrom, miedź, żelazo i kadm. Podczas użytkowania oleje silnikowe wchłaniają produkty spalania paliwa i oleju oraz produkty zużycia silnika, między innymi metale ciężkie, które następnie są powodem skażenia środowiska podczas różnych przecieków. Również brak odpowiednich zabezpieczeń przewożonych materiałów, wycieki środków pędnych, płynu hamulcowego i przekładniowego, smarów, substancji zapobiegających korozji powodują zanieczyszczenie gleb przydrożnych metalami ciężkimi (SZCZEPOCKA 2005, BARAN i IN. 2007, KWAPULIŃSKI i IN. 2007, WEI i YANG 2010, DMOCHOWSKI i DMOCHOWSKA 2011, GADZIŃSKI 2011, PAWLUK i IN. 2011, ŁASKA i KUKLEWICZ 2013, WAWER i IN. 2013, BOSIACKI i IN. 2014). Analizy rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń, pochodzących ze środków komunikacyjnych pokazują, że zanieczyszczenia te oddziałują najbardziej w obrębie ruchliwych i często zakorkowanych ulic, osiągając największe wartości na skrzyżowaniach (PIONTEK i IN. 2012). Na terenach o gęstej zabudowie, w przeciwieństwie do obszarów otwartych, spadek stężenia niebezpiecznych składników spalin (w tym metali ciężkich) w miarę oddalania się od liniowego emitora, jest bardzo powolny. Toksyczne produkty spalania paliw płynnych na tych obszarach nie mogą się swobodnie i szybko przemieszczać, czego skutkiem jest utrzymywanie się (zwłaszcza w godzinach szczytu komunikacyjnego), wysokich stężeń metali ciężkich w miejskim powietrzu atmosferycznym (DMOCHOWSKI i DMOCHOWSKA 2011).

Zawartość metali ciężkich i innych związków toksycznych w glebach, w terenach zurbanizowanych, jest od dwu do kilkunastu razy większa niż na przyległych terenach niezabudowanych. Spośród największych miast Polski (powyżej 300 tys. mieszkańców) najbardziej zanieczyszczone gleby znajdują się we Wrocławiu – skażenie powodują tam: rtęć, ołów, miedź i cynk. Gleby Gdańska skażone są ołowiem, chromem, rtęcią i miedzią. W Krakowie i Szczecinie zanieczyszczenie gleb powodują: ołów, cynk i miedź. W Łodzi występuje skażenie rtęcią, cynkiem i miedzią, w Bydgoszczy – cynkiem, rtęcią i ołowiem a w Lublinie ołowiem i rtęcią. Warszawa i Poznań należą do miast o glebach wzbogaconych w cynk, miedź i ołów. Gleby aglomeracji Górnego Śląska skażone są kadmem, ołowiem, miedzią, rtęcią, arsenem i cynkiem (PASIECZNA 2011, DZIUBANEK i IN. 2012, LIS i IN. 2012). Optymalna dla roślin zawartość metali ciężkich w glebie wynosi: kadm do 5 mg Cd · kg⁻¹, miedź: 1-4 mg Cu · kg⁻¹, żelazo: 25(50)-100 mg Fe · kg⁻¹, mangan: 20-(40)50 mg Mn · kg⁻¹, nikiel: 0,1-1 mg Ni · kg⁻¹, ołów do 50 mg Pb · kg⁻¹, cynk: 5-50 mg Zn · kg⁻¹ (NOWOSIELSKI 1974, NOWOSIELSKI 1988).

Rozporządzenie Ministra Środowiska z 9 września 2002 w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi określa wartości dopuszczalne różnych substancji i zanieczyszczeń w glebach (w tym metali ciężkich). W rozporządzeniu tym wyodrębnia się trzy kategorie obszarów: A (tereny poddane ochronie na podstawie odrębnych przepisów – Prawo Wodne i przepisy o ochronie przyrody), B (użytki rolne, leśne, nieużytki, tereny zabudowane i zurbanizowane) i C (użytki kopalne, tereny przemysłowe, komunikacyjne). Dla terenów zurbanizowanych (obszar B) dopuszczalna zawartość metali ciężkich w glebie wynosi: kadm 4 mg Cd · kg⁻¹ s. m., miedź: 150 mg Cu · kg⁻¹ s. m., żelazo: nie uwzględniono, mangan: nie uwzględniono, nikiel: 100 mg Ni · kg⁻¹ s. m., ołów: 100 mg Pb · kg⁻¹ s. m., cynk: 300 mg Zn · kg⁻¹ s. m. Natomiast dla terenów komunikacyjnych (obszar

C) dopuszczalna zawartość metali ciężkich w glebie jest większa i wynosi odpowiednio: kadm 15 mg Cd · kg⁻¹ s. m., miedź: 600 mg Cu · kg⁻¹ s. m., żelazo: nie uwzględniono, mangan: nie uwzględniono, nikiel: 300 mg Ni · kg⁻¹ s. m., ołów: 600 mg Pb · kg⁻¹ s. m., cynk: 1000 mg Zn · kg⁻¹ s. m.

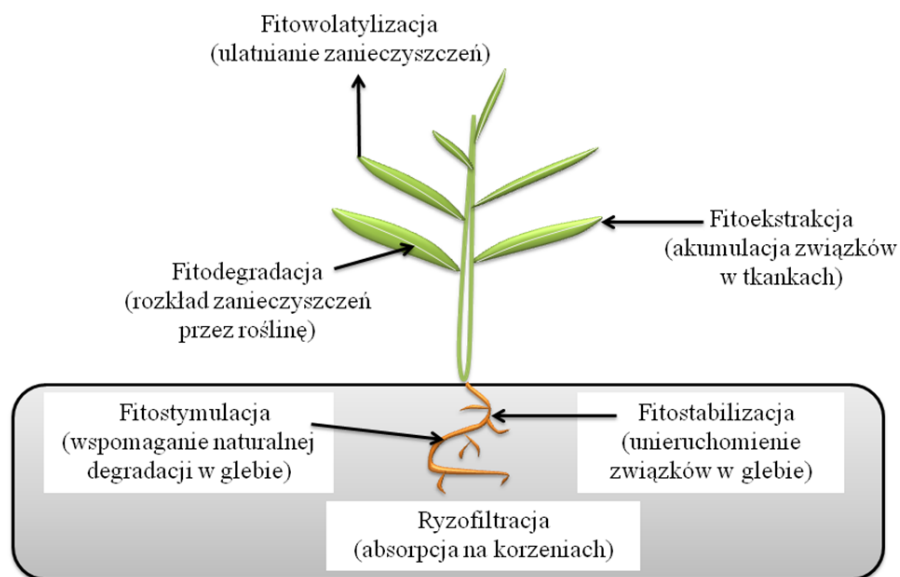
5. Fitoremediacja i fitoekstrakcja

Na terenach zurbanizowanych oczyszczanie gleb z zanieczyszczeń za pomocą metod fizykochemicznych (np. filtracji, parowania) jest kosztowne i trudne (m.in. ze względu na konieczność transportu ogromnych mas podłoża), a często z przyczyn technicznych wręcz niemożliwe. Do tego metody fizyczne i chemiczne mogą nieodwracalnie wpływać na właściwości gleb, uniemożliwiając w nich wzrost i rozwój roślin a także generują duże ilości niebezpiecznych odpadów. Rośnie więc zapotrzebowanie na stosowanie udoskonalonych metod biologicznych (RĄCZKA i GAWROŃSKI 2004, BARABASZ i IN. 2008, KOO i CHO 2009).

Fitoremediacja jest jedną z prężnie rozwijających się naturalnych technologii oczyszczania środowiska. Może być wykorzystywana jako odrębna metoda lub możliwe jest jej stosowanie jako uzupełnienie metod tradycyjnych. Polega na usuwaniu, przenoszeniu i/lub degradacji skażeń (w tym metali ciężkich) z gleb, osadów oraz wód przy użyciu roślin. Wykorzystano tu naturalną zdolność niektórych gatunków do wzrostu i rozwoju na terenach zanieczyszczonych różnego rodzaju ksenobiotykami, a także do gromadzenia ich w swoich tkankach bez objawów toksycznego wpływu. Fitoremediacja uznana jest za efektywną, ekologiczną, korzystną finansowo, nieinwazyjną, akceptowalną społecznie i estetyczną alternatywę dla innych metod remediacji, znacznie ingerujących w ekosystemy. Rośliny mające skutecznie pobierać zanieczyszczenia, w tym metale ciężkie, powinny odznaczać się: tolerancją na duże stężenia ksenobiotyków, zdolnością do akumulacji kilku zanieczyszczeń jednocześnie, głębokim systemem korzeniowym, dużym plonem biomasy i łatwością jego zbioru, szybkim wzrostem, odpornością na choroby, szkodniki i niekorzystne warunki środowiskowe oraz akumulowaniem dużych ilości zanieczyszczeń w częściach nadziemnych. Na szybkość usuwania skażeń mają wpływ: długość sezonu wegetacyjnego, odczyn (pH), rodzaj gleby, ilość składników odżywczych, wody i odporność roślin na patogeny. Istnieją rośliny zwane hiperakumulatorami, które mają zdolność selektywnego pobierania zwiększonych ilości pojedynczych pierwiastków, np. Mn i Zn > 10000 mg · kg⁻¹ s. m., Pb > 8000 mg · kg⁻¹ s. m., Ni i Cu > 1000 mg · kg⁻¹ s. m., Cd > 100 mg · kg⁻¹ s. m. Dobrymi kandydatami do fitoremediacji terenów zurbanizowanych są rośliny drzewiaste. Od lat chętnie sadi się je w miastach m.in. ze względu na niewielkie wymagania środowiskowe, atrakcyjny wygląd oraz inne liczne walory (np. wylapywanie zanieczyszczeń, tłumienie hałasu). Drzewa i krzewy zatrzymują w swych organach również metale ciężkie, które są ważną grupą zanieczyszczeń występujących w glebie wzdłuż ciągów komunikacyjnych (RĄCZKA i GAWROŃSKI 2004, BACH i FRAZIK-ADAMCZYK 2006, MARECIK i IN. 2006, BARABASZ i IN. 2008, ŻUREK i MAJTKOWSKI 2009, GANG i IN. 2010, GROBELAK i IN. 2010, WUANA i OKIEMEN 2011).

W dziedzinie fitoremediacji, ze względu na środowisko, gatunek rośliny, zanieczyszczenie i charakter procesu, zostały wyróżnione następujące kategorie (rys. 5):

- fitoekstrakcja – absorpcja i zatrzymywanie zanieczyszczeń przez korzenie, następnie transport do pędów i akumulacja w nadziemnych częściach roślin,
- ryzofiltracja – jest odmianą fitoekstrakcji, różni się tym, że wzrost roślin odbywa się w wodzie, a akumulacja toksyn zachodzi w mocno rozwiniętej strefie korzeniowej,
- fitostabilizacja – immobilizacja skażeń w glebie lub korzeniach, czego wynikiem jest redukcja ich mobilności i biodostępności,
- fitowolatyliczacja – absorbowanie zanieczyszczeń przez korzenie i przekształcanie ich w formy mniej toksyczne, a następnie uwalnianie do atmosfery w stanie lotnym,
- fitostymulacja lub inaczej ryzodegradacja – wspomaganie przez rośliny naturalnie występujących procesów degradacji mikrobiologicznej w ryzosferze,
- fitodegradacja – rozkład substancji organicznych przez rośliny i związane z nimi mikroorganizmy (ŻUREK i MAJTKOWSKI 2009, GANG i IN. 2010, GROBELAK i IN. 2010, BOSIACKI i IN. 2014).



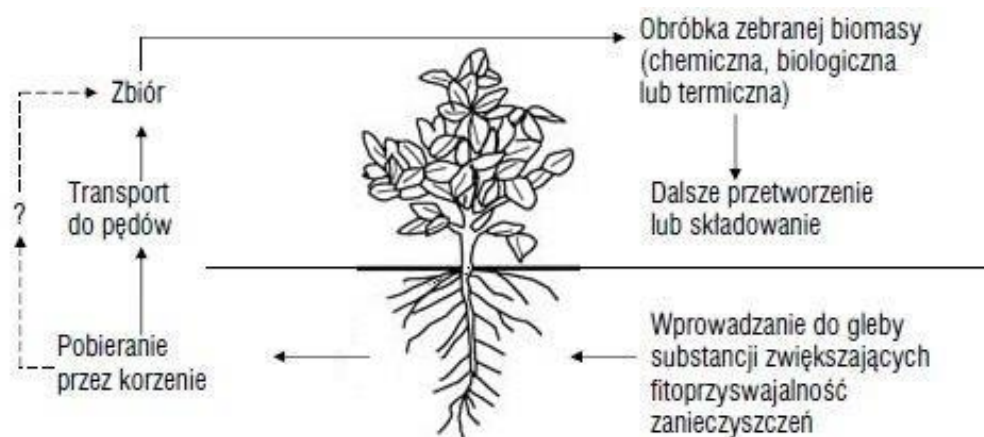
Rys. 5 Techniki fitoremediacji (źródło: GRUCA-KRÓLIKOWSKA i WACŁAWEK 2006)

W praktyce mechanizmy detoksykacji lub usuwania poszczególnych zanieczyszczeń są bardziej złożone i często wymagają połączenia kilku różnych metod. W przypadku metali ciężkich zastosowanie znajdują jedynie fitoekstrakcja, ryzofiltracja, fitostabilizacja i fitowolatylicacja, ze względu na to, iż związki metali nie podlegają metabolicznemu rozkładowi, tak jak substancje organiczne (MARECIK i IN. 2006, HANUS-FAJERSKA i IN.2011).

Fitoremediacja posiada zalety jak również ograniczenia. Główne korzyści i możliwości płynące z jej zastosowania to: wielokrotnie niższy koszt nakładów inwestycyjnych oczyszczania skażonych miejsc w porównaniu z technikami tradycyjnymi, brak konieczności stosowania drogiego sprzętu i wyspecjalizowanego personelu, stosowanie zazwyczaj w miejscu powstania zanieczyszczenia – *in situ*, minimalne zakłócenie istniejących warunków środowiskowych (nie stosuje się dodatkowych związków ekstrahujących, dlatego powstaje bardzo mała ilość zanieczyszczeń wtórnych), powszechna aproba opinii publicznej, polepszanie walorów estetycznych terenu, możliwość oczyszczania niewielkich bądź bardzo dużych powierzchni oraz szerokie możliwości stosowania, zależne od rodzaju skażenia (zarówno zanieczyszczenia organiczne jak i nieorganiczne). Dodatkowo, rośliny poprzez zwarty system korzeniowy chronią zdegradowaną glebę przed erozją powodowaną przez czynniki atmosferyczne, a uwalnianie przez nie do środowiska wydzieliny zwiększają liczebność i aktywność mikroorganizmów glebowych oraz poprawiają żyzność i strukturę gleby. Jest to metoda łatwa do wdrożenia i utrzymania a rośliny są tanim, łatwo dostępnym i odnawialnym źródłem energii. Do ograniczeń fitoremediacji zaliczamy: działanie tylko w płytkich warstwach gleby (do poziomu penetracji przez korzenie), powolny wzrost roślin, specyficzne wymagania pokarmowe i wilgotnościowe wielu „akumulatorów” oraz ich różną tolerancję na inne skażenia i zasolenie gleby, wolne tempo oczyszczania, które w zależności od rodzaju i poziomu skażenia może trwać kilka-kilkadziesiąt lat, nie poznana w wielu przypadkach toksyczność i biologiczne właściwości produktów biodegradacji (na skutek przemian w roślinie mogą powstawać niekorzystne metabolity o znacznie większej toksyczności aniżeli pobrana pierwotnie substancja macierzysta), wymaganie odpowiednio dużych powierzchni dla stosowania zabiegów agrotechnicznych oraz niską efektywność w przypadku zanieczyszczeń silnie zaabsorbowanych na cząsteczkach gleby. Do tego zbyt wysokie koncentracje skażeń mogą powodować poważne uszkodzenia roślin i prowadzić do ich zamierania a części roślinne nasycone związkami toksycznymi mogą przenikać do obiegu żywności, np. podczas przemieszczania się opadających liści lub przy dostępie do nich zwierząt hodowlanych. Duży problem stwarza również unieszkodliwianie i składowanie zebranej biomasy roślinnej, zawierającej zakumulowane toksyczne substancje (MARECIK i IN. 2006, GROBELAK i IN. 2010, WUANAI OKIEIMEN 2011, HADAŚ 2012).

W Polsce fitoremediacja nie jest jeszcze wykorzystywana na szeroką skalę, ale w różnych ośrodkach naukowych (krajowych i zagranicznych) prowadzone są badania dotyczące poszukiwania kolejnych gatunków, zdolnych do oczyszczania środowiska. Prowadzi się również prace nad modyfikacjami genetycznymi roślin, dla zwiększenia ich przydatności w procesach fitoremediacji zanieczyszczonych (zwłaszcza metalami ciężkimi) gleb (BARABASZ i IN. 2008, BOSIACKI i SZYMANOWSKA 2013).

Fitoekstrakcja (nazywana też fitoakumulacją) jest najbardziej rozpowszechnioną i opłacalną techniką fitoremediacji stosowaną do usuwania z gleby i osadów metali ciężkich oraz pierwiastków radioaktywnych. Wykorzystuje się w tej metodzie rośliny zdolne do pobierania dużych ilości zanieczyszczeń z podłoża, które następnie są transportowane do ich tkanek, gdzie ulegają koncentracji i akumulacji w częściach nadziemnych – łodygach i liściach. Tolerancja poszczególnych gatunków na wysokie stężenia toksycznych ksenobiotyków i możliwość ich kumulowania uzależniona jest od specjalnych mechanizmów pozwalających na ich unieczynnienie. Toksyny mogą gromadzić się w wakuolach lub wchodzić w reakcje ze związkami występującymi w cytoplazmie. Największe znaczenie mają reakcje chelatowania metali ciężkich przez kwasy organiczne (jabłczany, cytryniany) lub syntetyzowane enzymatycznie fitochelatyny. Po zakończeniu okresu wegetacji rośliny ze zakumulowanymi zanieczyszczeniami zbiera się z oczyszczanej powierzchni (części nadziemne lub całe rośliny z korzeniami) i poddaje unieszkodliwianiu zawartych w nich toksycznych substancji. Nie można brać pod uwagę wykorzystania żywieniowego takiej roślinności, dlatego też zebraną biomasę poddaje się procesom chemicznym, fizycznym, mikrobiologicznym lub termicznym uzyskując z tego ostatniego procesu energię z jednoczesnym odzyskiem metali ciężkich. Pozostałości po procesach przerobu (popioły, szlamy, itp.) można „oddać” do zakładu przerabającego rudy metali (taką substancję nazywa się biorudą) bądź przechowywać na specjalnych składowiskach materiałów niebezpiecznych, w wydzielonych kwaterach (rys. 6) (MARECIK i IN. 2006, ŻUREK i MAJTKOWSKI 2009, GANG i IN. 2010, WUANA i OKIEMEN 2011).



Rys. 6 Schemat procesu fitoekstrakcji (źródło: www.greenprophet.com, zmodyfikowany)

Fitoekstrakcja może być ciągła bądź indukowana (wspomagana). Ideą fitoekstrakcji ciągłej jest zastosowanie roślin – hiperakumulatorów (choć wykorzystuje się też rośliny które nimi nie są). Takie rośliny posiadają naturalne zdolności do akumulowania bardzo wysokich stężeń metali ciężkich w częściach nadziemnych. Charakteryzują się hiperodpornością na wysokie stężenia jonów metali w podłożu i wykształciły mechanizmy adaptacyjne poprzez wytworzenie specyficznych cech fizjologicznych. Fitoekstrakcja indukowana polega na zastosowaniu związków chelatujących (np. EDTA, EGTA, EDDH, EDSS) w określonej fazie wzrostu roślin, które wpływają na znaczny wzrost ilości pobieranych i akumulowanych jonów metali ciężkich (GANG i IN. 2010, GROBELAK i IN. 2010, WUANA i OKIEMEN 2011, BOSIACKI i SZYMANOWSKA 2013, BOSIACKI i IN. 2014). Rośliny najczęściej wykorzystywane w procesie fitoekstrakcji należą do wielu rodzin. Wykorzystywane mogą być rośliny ozdobne (drzewa, krzewy i rośliny zielne), warzywa, zboża a także gatunki dziko rosnące, uważane za pospolite chwasty (BOSIACKI i IN. 2014).

Obecnie technologie fitoekstrakcji metali ciężkich są ciągle na etapie badań: doboru najwydajniejszych gatunków, elementów agrotechniki i określenia efektywnych metod późniejszego unieszkodliwienia niepożądanych substancji, zwłaszcza ich neutralizacji w trakcie procesu przerobu biomasy roślinnej na energię (ŻUREK i MAJTKOWSKI 2009).

6. Materiał i metody badań

Badania przeprowadzono w trzeciej dekadzie września 2013 roku, w trzech wybranych ciągach komunikacyjnych na terenie miasta Poznania: Aleja Niepodległości (rys. 7), Aleje Solidarności (rys. 8) i ulica Jana Henryka Dąbrowskiego (odcinek na osiedlu Krzyżownicy – Smochowice) (rys. 9). Ulice te charakteryzują się bardzo dużym natężeniem ruchu kołowego (kilka pasów ruchu w obu kierunkach). Próby gleb i liści pobrano z 44 roślin drzewiastych, rosnących na poboczu badanych dróg jak i w środkowym pasie zieleni, pomiędzy pasami ruchu. Oznaczono gatunki tych roślin za SENETĄ i DOLATOWSKIM (2008) oraz zmierzono ich odległość od ulicy (w metrach). Doświadczenie zostało przeprowadzone w Katedrze Żywności Roślin, na Wydziale Ogrodnictwa i Architektury Krajobrazu Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, w Stacji Doświadczalnej Marcelin przy ulicy Zgorzeleckiej 1.

Badane gatunki roślin drzewiastych:

I. Aleja Niepodległości:

1. *Populus × canadensis* (Moench) – topola kanadyjska
2. *Platanus × hispanica* (Mill. ex Münchh.) ‘Acerifolia’ – platan klonolistny
3. *Tilia cordata* (Mill.) – lipa drobnolistna
4. *Taxus baccata* (L.) – cis pospolity
5. *Spiraea × vanhouttei* ((Briot) Zabel) – tawuła van Houtte’a
6. *Lonicera tatarica* (L.) – suchodrzew tatarski
7. *Juniperus × pfitzeriana* ((L. Späth) P. A. Schmidt) – jałowiec Pfitzera
8. *Cotoneaster dammeri* (C. K. Schneid.) – irga Dammera
9. *Aesculus hippocastanum* (L.) – kasztanowiec pospolity
10. *Acer campestre* (L.) – klon polny
11. *Fraxinus excelsior* (L.) – jesion wyniosły
12. *Symphoricarpos albus* (L.) – śnieguliczka biała
13. *Acer sacharinum* (L.) – klon srebrzysty
14. *Hydrangea macrophylla* (Thunb. ex Murray) – hortensja ogrodowa
15. *Ailanthus altissima* (Mill.) – bożodrzew gruczołkowaty

II. Aleje Solidarności:

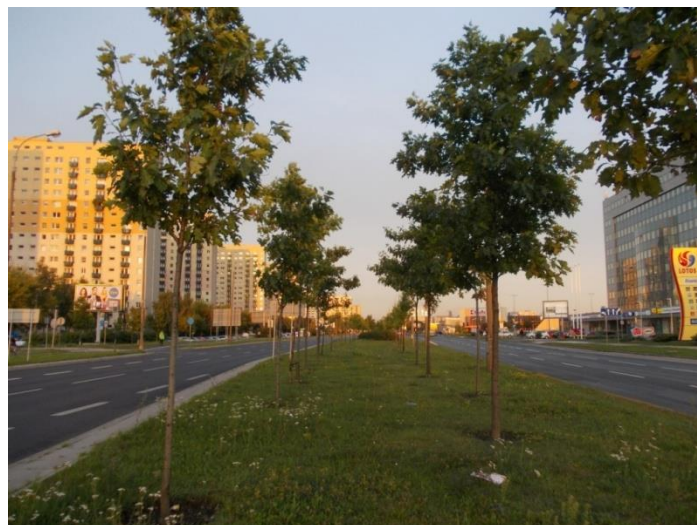
1. *Quercus rubra* (L.) – dąb czerwony
2. *Ginkgo biloba* (L.) – miłorząb dwuklapowy
3. *Weigela florida* ((Bunge) A. DC.) – krzewuszką cudowną
4. *Philadelphus coronarius* (L.) – jaśminowiec wonny
5. *Forsythia × intermedia* (Zabel) – forsycja pośrednia
6. *Tilia cordata* (Mill.) – lipa drobnolistna
7. *Juniperus sabina* (L.) – jałowiec sabiński
8. *Juglans regia* (L.) – orzech włoski
9. *Acer negundo* (L.) – klon jesionolistny
10. *Acer platanoides* (L.) – klon pospolity
11. *Spiraea × cinerea* (Zabel) ‘Grefsheim’ – tawuła norweska
12. *Rosa rugosa* (Thunb.) – róża pomarszczona

III. Ulica J. H. Dąbrowskiego:

1. *Acer campestre* (L.) – klon polny
2. *Robinia pseudoacacia* (L.) – robinia akacjowa
3. *Euonymus europaeus* (L.) – trzmielina pospolita
4. *Philadelphus coronarius* (L.) – jaśminowiec wonny
5. *Lycium barbarum* (L.) – licyna pospolita (kolcowój pospolity)
6. *Populus tremula* (L.) – topola osika
7. *Padus serotina* ((Ehrh.) Borkh.) – czeremcha późna (amerykańska)
8. *Prunus cerasifera* (Ehrh.) – śliwa wiśniowa (ałyca)
9. *Spiraea ×vanhouttei* ((Briot) Zabel) – tawuła van Houtte'a
10. *Acer platanoides* (L.) – klon pospolity
11. *Fraxinus pennsylvanica* (Marshall) – jesion pensylwański
12. *Salix acutifolia* (Willd.) – wierzba ostrolistna
13. *Crataegus monogyna* (Jacq.) – głóg jednoszyjkowy
14. *Syringa vulgaris* (L.) – lilak pospolity
15. *Amorpha fruticosa* (L.) – amorfa krzewiasta
16. *Rhus typhina* (L.) – sumak octowiec
17. *Berberis thunbergii* (DC.) 'Athropurpurea' – berberys Thunberga



Rys. 7 Aleja Niepodległości w Poznaniu – teren badań (fot. L. Dawidowicz)



Rys. 8 Aleje Solidarności w Poznaniu – teren badań (fot. M. Kamiński)



Rys. 9 Ulica J. H. Dąbrowskiego w Poznaniu – teren badań (fot. L. Dawidowicz)

6.1. Materiał roślinny

Materiał roślinny został zebrany ręcznie z każdego gatunku (z zewnętrznych i wewnętrznych części korony, około 150-200 liści z kilku zdrowych, typowych okazów), wysuszony w temp. 50-60°C, zmielony za pomocą młynka elektrycznego, a następnie odważony (każdy gatunek po 2,5 g) i zmineralizowany na sucho w temperaturze 450°C, w piecu do spalania Linn Elektro Therm. Mineralizację przeprowadzono w trzech etapach:

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

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

6.2. Próby gleb

Badane metale ciężkie oznaczono w próbkach gleby, które pobrano z miejsca wzrostu poszczególnych gatunków roślin laską Egnera, po trzy wklucia spod każdej rośliny, z głębokości 0-20 cm. Próbki glebowe wysuszono w temperaturze pokojowej, następnie odważono po 50 g każdej próbki i ekstrahowano wyciągiem Lindsaya. Zawartość metali oznaczono techniką płomieniową AAS (FAAS). Wyciąg Lindsaya zawierał w 10 dm³: 50g EDTA (kwas wersenowy), 0,90 dm³ 25% roztworu NH₄OH, 40g kwasu cytrynowego, 20g Ca(CH₃COO)₂ · 2H₂O (GOLCZ 2011).

6.3. Obliczenia statystyczne

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

7. Wyniki

Wyniki zawartości metali ciężkich w pobranych próbach gleby oraz w liściach badanych roślin przedstawiają tabele 1-3.

Tab. 1 Zawartość metali ciężkich w glebie ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) oraz w liściach wybranych gatunków roślin drzewiastych ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s. m.) rosnących przy ul. Jana Henryka Dąbrowskiego

Nr	Gatunek	Odległość od drogi (m)	Zawartość metali ciężkich																	
			Cd		Ni		Pb		Zn		Mn		Fe		Cu					
			Gleba	Liście	Gleba	Liście	Gleba	Liście	Gleba	Liście	Gleba	Liście	Gleba	Liście	Gleba	Liście	Gleba	Liście		
1	<i>Acer campestre</i> (L.) – klon polny	5.0	0.23 a bcd	5.23 a 3.78 fg	4.90 a 6.03 g	11.32 a 60.08 f	4.31 a 15.88 c	31.76 293.50	5.37 293.50	ab fg	4.31 a 15.88 c	60.08 f	4.31 a 15.88 c	31.76 293.50	5.37 293.50	ab fg	4.31 a 15.88 c	60.08 f		
2	<i>Robinia pseudacacia</i> (L.) – robinia akacja	5.0	0.26 ab	5.53 ab 2.97 bcde	6.99 b 4.31 bcd	13.49 a 21.03 abc	41.98 e 256.75 ef	4.31 abcd	26.00 g	3.56 a	40.51 j	59.47 f	3.56 a	41.98 e	256.75 ef	4.31 abcd	26.00 g	3.56 a		
3	<i>Euonymus europaeus</i> (L.) – trzmielina pospolita	3.6	0.38 fgh	5.23 a 2.75 bcd	13.24 d 9.53 c	30.96 c 56.25 e	3.51 a 5.89 fg	5.46 a 3.37 a	40.51 j	5.46 a	30.36 h	63.72 f	5.46 a	64.76 h	290.78 fg	4.74 abc	9.95 bcd	12.57 cd		
4	<i>Philadelphus coronarius</i> (L.) – jasmionowiec wonny	3.8	0.29 bc	5.55 ab 2.98 bcde	12.07 d 12.74 d	21.53 b 6.33 g	39.02 de	2.81 a	13.03 a	36.54 bcde	197.09 abcde	6.48 abc	9.15 abc	36.54 bcde	197.09 abcde	6.48 abc	9.15 abc	36.54 bcde		
5	<i>Lycium barbarum</i> (L.) – licyna pospolita (kolcowej pospolity)	2.8	0.43 i	6.25 de 2.75 bcd	18.24 f 3.88 ab	24.25 bc 3.88 ab	47.95 e	5.55 a	33.02 i	40.58 cde	249.77 ef	4.85 abc	8.27 abc	40.58 cde	249.77 ef	4.85 abc	8.27 abc	40.58 cde		
6	<i>Populus tremula</i> (L.) – topola osika	5.8	0.30 c	6.08 cd 2.62 b	25.97 j 3.70 a	26.12 bc 3.70 a	13.69 a	6.48 a	24.42 f	54.18 g	180.39 abcde	7.64 fg	6.28 ab	54.18 g	180.39 abcde	7.64 fg	6.28 ab	54.18 g		
7	<i>Padus serotina</i> (Ehrh.) Borkh. – ezereńcha późna (amerykańska)	5.0	0.34 de	6.51 def 1.82 a	23.75 i 18.74 f	13.45 a 3.57 a	24.98 bc	5.63 a	53.40 m	34.40 abc	132.71 abc	6.65 cdef	10.33 bcd	34.40 abc	132.71 abc	6.65 cdef	10.33 bcd	34.40 abc		
8	<i>Prunus cerasifera</i> (Ehrh.) – śliwa wisniowa (abycza)	4.5	0.41 hi	6.41 de 3.07 cde	17.62 ef 3.74 a	26.08 bc 5.31 e	23.36 abc	10.61 b	108.17 n	42.34 ef	216.85 cdef	6.24 bcdef	10.05 bcd	42.34 ef	216.85 cdef	6.24 bcdef	10.05 bcd	42.34 ef		
9	<i>Spiraea xvanhouttei</i> (Briot) Zabel) – tawuła van Houtte'a	4.5	0.34 de	6.56 ef 3.40 ef	22.59 hi 6.13 g	42.68 d 4.00 abc	25.73 bc	5.38 a	13.82 abc	34.84 abc	232.46 def	9.20 g	8.94 abc	34.84 abc	232.46 def	9.20 g	8.94 abc	34.84 abc		
10	<i>Acer platanoides</i> (L.) – klon pospolity	4.5	0.37 efg	2.08 h 1.87 g	18.74 f 17.62 ef	13.45 a 26.08 bc	24.98 bc	5.63 a	53.40 m	34.40 abc	132.71 abc	6.65 cdef	10.33 bcd	34.40 abc	132.71 abc	6.65 cdef	10.33 bcd	34.40 abc		
11	<i>Fraxinus pennsylvanica</i> (Marshall) – jesion pensylwański	4.0	0.36 efg	6.56 ef 3.07 cde	17.62 ef 3.74 a	26.08 bc 5.31 e	23.36 abc	10.61 b	108.17 n	42.34 ef	216.85 cdef	6.24 bcdef	10.05 bcd	42.34 ef	216.85 cdef	6.24 bcdef	10.05 bcd	42.34 ef		
12	<i>Salix acutifolia</i> (Willd.) – wierzba ostrolistna	4.0	0.39 gh	6.94 fg 5.26 h	21.27 gh 3.74 a	38.13 d 5.81 a	26.96 bc	5.81 a	20.81 e	39.46 cde	123.36 a	7.55 fg	13.81 d	39.46 cde	123.36 a	7.55 fg	13.81 d	39.46 cde		
13	<i>Crataegus monogyna</i> (Jacq.) – głóg jednoszyjkowy	6.0	0.31 cd	7.09 g 2.78 bcd	16.66 e 4.61 d	25.38 bc 4.61 d	22.66 abc	11.73 b	48.33 i	77.21 i	139.30 abc	6.19 bcdef	8.48 abc	77.21 i	139.30 abc	6.19 bcdef	8.48 abc	77.21 i		
14	<i>Syringa vulgaris</i> (L.) – lilak pospolity	3.0	0.39 gh	6.48 de 3.40 ef	22.59 hi 6.13 g	42.68 d 4.00 abc	25.73 bc	5.38 a	13.82 abc	34.84 abc	232.46 def	9.20 g	8.94 abc	34.84 abc	232.46 def	9.20 g	8.94 abc	34.84 abc		
15	<i>Amorpha fruticosa</i> (L.) – amorfia krzewiasta	3.0	0.37 efg	6.55 ef 2.92 bcd	23.79 i 4.00 abc	29.39 c 4.00 abc	25.73 bc	5.38 a	13.82 abc	34.84 abc	232.46 def	9.20 g	8.94 abc	34.84 abc	232.46 def	9.20 g	8.94 abc	34.84 abc		
16	<i>Rhus typhina</i> (L.) – sumak octowiec	3.2	0.35 def	8.76 i 2.85 bcd	20.92 g 4.40 cd	27.42 bc 13.52 a	25.44 bc	24.89 e	14.85 bc	48.37 fg	367.42 h	7.18 ef	11.39 cd	48.37 fg	367.42 h	7.18 ef	11.39 cd	48.37 fg		
17	<i>Berberis thunbergii</i> (DC.) – 'Atropurpurea' – berberyś Thunberga	4.0	0.26 ab	1.82 fg 3.93 g	12.92 d 6.41 g	13.52 a 6.41 g	63.98 f	41.59 d	14.85 bc	48.37 fg	137.29 ab	5.88 bcdef	5.46 a	48.37 fg	137.29 ab	5.88 bcdef	5.46 a	48.37 fg		

Tab.2 Zawartość metali ciężkich w glebie ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) oraz w liściach wybranych gatunków roślin drzewiastych ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s. m.) rosnących przy Alei Niepodległości

Nr	Gatunek	Odległość od drogi (m)	Zawartość metali ciężkich													
			Cd		Ni		Pb		Zn		Mn		Fe		Cu	
			Gleba	Liście	Gleba	Liście	Gleba	Liście	Gleba	Liście	Gleba	Liście	Gleba	Liście	Gleba	Liście
1	<i>Populus canadensis</i> (Moench) – topola kanadyjska	1,4	0,27 e	0,69 a	3,90 b	1,98 bc	8,23 d	3,67 b	32,96 e	47,30 de	3,81 ab	77,34 h	37,62 b	254,49 abc	4,79 bc	11,18 abc
2	<i>Platanus hispanica</i> (Mill. ex Münchh.) 'Acerifolia' – platan klonolistny	5,2	0,17 a	1,73 f	3,31 a	3,32 f	3,72 bc	4,92 cd	8,48 a	29,52 bc	4,05 ab	62,91 e	37,41 b	287,48 abcd	2,11 a	12,51 abcd
3	<i>Tilia cordata</i> (Mill.) – lipa drobnolistna	4,2	0,20 bc	1,08 b	3,57 ab	3,26 f	8,84 de	7,18 g	21,94 c	29,65 bc	4,01 ab	31,41 a	33,25 ab	372,20 cd	5,08 c	14,79 bcd
4	<i>Taxus baccata</i> (L.) – cis pospolity	4,4	0,25 de	1,20 bcd	3,49 ab	3,44 f	4,32 c	7,02 g	25,99 d	44,86 d	3,98 ab	38,78 b	53,66 c	340,68 cd	1,73 a	11,55 abc
5	<i>Spiraea vanhouttei</i> (Briot) Zabel) – tawuła van Houtte'a	2,2	0,19 ab	3,76 g	3,74 ab	3,93 g	6,91 g	9,67 e	13,77 b	28,77 bc	3,66 ab	102,50 j	29,90 a	329,48 bcd	5,02 c	25,34 e
6	<i>Lonicera tatarica</i> (L.) – suchodrzew tatarski	1,4	0,23 cd	1,74 f	3,89 b	1,75 b	9,91 e	4,63 cd	20,81 c	72,22 g	2,49 a	65,86 f	31,29 ab	203,91 ab	4,35 bc	9,89 ab
7	<i>Juniperus pfitzeriana</i> (L. Spath) P. A. Schmidt) – jałowiec Pfitzera	5,0	0,48 h	1,13 bc	5,22 f	2,16 bcd	40,19 j	5,43 ef	57,33 h	181,10 i	4,44 ab	86,47 i	60,37 d	270,90 abcd	11,79 e	9,69 ab
8	<i>Cotoneaster dammeri</i> (C. K. Schmidt) – irga Dammera	10,7	0,21 bc	1,16 bcd	3,98 bc	2,27 cd	2,16 a	5,80 f	25,04 d	21,58 a	10,20 c	68,71 g	99,63 g	393,56 d	1,22 a	12,70 abcd
9	<i>Ascutus hippocastanum</i> (L.) – kasztanowiec pospolity	8,7	0,25 de	1,21 bcd	4,56 de	1,16 a	2,75 ab	2,93 a	14,46 b	23,83 ab	23,04 d	59,61 d	146,45 h	200,38 a	1,75 a	9,60 a
10	<i>Acer campestre</i> (L.) – klon polny	4,3	0,36 g	1,18 bcd	5,13 f	2,01 bc	25,23 i	4,54 cd	47,97 g	33,48 c	4,67 b	221,30 l	152,24 h	301,13 abcd	3,76 b	12,89 abcd
11	<i>Fraxinus excelsior</i> (L.) – jesion wyniosły	4,6	0,32 f	1,29 bcde	4,96 ef	2,47 de	14,27 g	5,05 de	35,32 e	52,15 ef	3,84 ab	65,90 f	89,04 f	345,75 cd	4,33 bc	17,16 d
12	<i>Symphoricarpos albus</i> (L.) – śnieguliczka biała	2,4	0,25 de	1,48 e	5,18 f	2,53 de	16,82 h	3,62 b	32,66 c	35,01 e	3,36 ab	39,56 b	49,27 c	250,49 abc	7,38 d	12,82 abcd
13	<i>Acer saccharinum</i> (L.) – klon srebrzysty	10,2	0,25 de	1,31 cde	4,79 def	2,76 e	12,41 f	5,72 f	39,99 f	135,32 h	2,34 a	55,82 c	68,07 e	334,66 cd	6,33 d	15,59 cd
14	<i>Hydrangea macrophylla</i> (Thumb. ex Murray) – hortensja ogrodowa	3,0	0,21 bc	1,35 de	4,40 cd	1,83 b	3,59 bc	4,54 cd	7,90 a	34,87 e	3,70 ab	112,68 k	97,05 g	315,90 abcd	1,84 a	11,44 abc
15	<i>Ailanthus altissima</i> (Mill.) – bożdrzew gruczołkowany	7,9	0,32 f	1,35 de	5,92 g	2,03 bc	16,27 h	4,41 c	39,14 f	57,57 f	3,73 ab	88,21 i	70,36 e	294,99 abcd	12,21 e	17,16 d

Tab. 3 Zawartość metali ciężkich w glebie ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) oraz w liściach wybranych gatunków roślin drzewiastych ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s. m.) rosnących przy Alejach Solidarności

Nr	Gatunek	Odległość od drogi (m)	Zawartość metali ciężkich													
			Cd		Ni		Pb		Zn		Mn		Fe		Cu	
			Gleba	Liście	Gleba	Liście	Gleba	Liście	Gleba	Liście	Gleba	Liście	Gleba	Liście	Gleba	Liście
1	<i>Quercus rubra</i> (L.) – dąb ezerwony	2,8	0,21 e	1,20 ab	4,91 a	2,78 abcd	3,38 c	7,07 f	4,09 a	65,45 g	9,01 g	44,70 e	41,66 bc	509,51 e	2,93 ef	14,32 bcd
2	<i>Ginkgo biloba</i> (L.) – milorzab dwuklapowy	2,9	0,32 f	1,20 ab	5,30 abc	3,74 fg	4,66 g	5,35 d	17,76 d	30,52 de	5,09 cde	81,91 g	69,17 f e	532,38 e	4,97 g	11,45 abc
3	<i>Weigela florida</i> (Bunge) A. DC.) – krzewuska cudowna	3,1	0,22 cd	1,78 e	5,45 abc	3,32 ef	3,78 d	4,51 e	11,86 c	21,55 bc	6,27 ef	37,54 d	69,07 f a	108,74 a	1,53 abc	7,33 a
4	<i>Philadelphus coronarius</i> (L.) – jasmionowiec wonny	4,8	0,21 e	1,17 a	5,24 abc	3,10 cde	3,32 c	3,63 ab	4,96 ab	171,36 h	4,93 cd	20,26 b	37,67 b ab	127,28 ab	1,33 ab	18,45 d
5	<i>Forsythia intermedia</i> (Zabel) – forsycja pośrednia	1,8	0,21 e	1,34 bc	5,37 abc	2,45 a	2,74 b	5,15 d	4,67 ab	15,57 a	7,41 f	26,48 c	45,65 cd	326,43 cd	1,24 ab	10,92 abc
6	<i>Tilia cordata</i> (Mill.) – lipa drobnolistna	2,9	0,25 d	1,24 ab	5,65 bc	2,55 ab	5,41 h	5,61 de	12,87 c	26,71 cd	5,28 de	185,51 h	84,55 g d	378,66 d	2,38 de	10,23 abc
7	<i>Juniperus sabina</i> (L.) – jałowiec sibirski	5,7	0,17 b	1,23 ab	5,21 ab	2,47 a	4,43 f	4,01 bc	5,05 ab	69,79 g	5,52 de	38,08 d	54,46 e	326,31 cd	1,64 bc	10,50 abc
8	<i>Juglans regia</i> (L.) – orzech włoski	5,5	0,20 bc	1,45 cd	5,16 ab	2,99 bcde	2,44 a	5,95 e	7,29 b	41,38 f	2,91 ab	21,29 b	57,14 e	362,46 d	0,86 a	11,66 abc
9	<i>Acer negundo</i> (L.) – klon jesionolistny	6,2	0,21 e	1,32 abc	4,97 a	3,89 g	2,77 b	3,35 a	37,24 e	34,63 e	7,00 f	22,66 b	52,74 de	152,97 ab	1,02 ab	8,07 a
10	<i>Acer platanoides</i> (L.) – klon pospolity	2,2	0,31 f	1,31 abc	5,82 e	2,68 abc	4,12 e	4,04 bc	20,12 d	22,82 bc	2,53 a	27,82 c	106,09 h	225,22 bc	2,18 cd	9,98 ab
11	<i>Spiraea xcinerea</i> (Zabel) "Gredšheim" – tawuła norweska	7,8	0,05 a	1,27 ab	22,88 d	3,27 def	5,49 h	3,92 b	62,92 f	22,98 bc	3,40 ab	15,21 a	74,85 f cd	335,70 cd	9,40 h	15,07 cd
12	<i>Rosa rugosa</i> (Thunb.) – róża pomarszczona	1,3	0,28 e	1,56 d	5,64 bc	3,37 ef	3,26 c	5,31 d	11,80 c	20,77 b	4,04 bc	65,28 f	24,26 a cd	307,06 cd	3,34 f	12,01 abc

Ulica Jana Henryka Dąbrowskiego:

Kadm. W analizowanej glebie oznaczono od 0,23 do 0,43 mg Cd · dm⁻³. Stwierdzono zróżnicowane zawartości metali ciężkich w badanych gatunkach roślin. W liściach *Acer platanoides* (L.) stwierdzono najwyższą istotnie zawartość kadmu (2,08 mg · kg⁻¹ s. m.). Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości kadmu w liściach *Fraxinus pennsylvanica* (Marshall) (1,87 mg · kg⁻¹ s. m.), *Salix acutifolia* (Willd.) (1,88 mg · kg⁻¹ s. m.) oraz *Rhus typhina* (L.) (1,90 mg · kg⁻¹ s. m.). Najniższą istotnie zawartość kadmu (1,24 mg · kg⁻¹ s. m.) stwierdzono w liściach *Euonymus europaeus* (L.).

Nikiel. W analizowanej glebie oznaczono od 5,23 do 8,76 mg Ni · dm⁻³. W liściach *Salix acutifolia* (Willd.) stwierdzono najwyższą istotnie zawartość niklu (5,26 mg · kg⁻¹ s. m.). Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości niklu w liściach *Euonymus europaeus* (L.) (2,75 mg · kg⁻¹ s. m.), *Padus serotina* ((Ehrh.) Borkh.) (2,75 mg · kg⁻¹ s. m.), *Crataegus monogyna* (Jacq.) (2,78 mg · kg⁻¹ s. m.), *Amorpha fruticosa* (L.) (2,92 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Rhus typhina* (L.) (2,85 mg · kg⁻¹ s. m.). Najniższą istotnie zawartość niklu (1,82 mg · kg⁻¹ s. m.) stwierdzono w liściach *Acer platanoides* (L.).

Ołów. W glebie roślin rosnących przy ul. J. H. Dąbrowskiego oznaczono od 4,90 do 25,97 mg Pb · dm⁻³. Najwyższą istotnie zawartość ołowiu oznaczono w liściach *Berberis thunbergii* (DC.) 'Athropurpurea' (6,41 mg · kg⁻¹ s. m.). Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości ołowiu pomiędzy: *Acer campestre* (L.) (6,03 mg · kg⁻¹ s. m.), *Populus tremula* (L.) (6,33 mg · kg⁻¹ s. m.), *Syringa vulgaris* (L.) (6,13 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Berberis thunbergii* (DC.) 'Athropurpurea' (6,41 mg · kg⁻¹ s. m.) oraz *Euonymus europaeus* (L.) (3,51 mg Pb · kg⁻¹ s. m.), *Prunus cerasifera* (Ehrh.) (3,70 mg · kg⁻¹ s. m.), *Acer platanoides* (L.) (3,57 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Salix acutifolia* (Willd.) (3,74 mg · kg⁻¹ s. m.). Najniższą istotnie zawartość (3,51 mg Pb · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Euonymus europaeus* (L.).

Cynk. W analizowanej glebie oznaczono od 11,32 do 56,25 mg Zn · dm⁻³. Najwyższą istotnie zawartość cynku (63,98 mg · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Berberis thunbergii* (DC.) 'Athropurpurea'. Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości kadmu w liściach: *Acer campestre* (L.) (60,08 mg · kg⁻¹ s. m.), *Euonymus europaeus* (L.) (59,47 mg · kg⁻¹ s. m.), *Philadelphus coronarius* (L.) (63,72 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Berberis thunbergii* (DC.) 'Athropurpurea' (63,98 mg · kg⁻¹ s. m.), *Robinia pseudoacacia* (L.) (21,03 mg · kg⁻¹ s. m.), *Spiraea ×vanhouttei* ((Briot) Zabel) (19,94 mg · kg⁻¹ s. m.), *Fraxinus pennsylvanica* (Marshall) (23,36 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Crataegus monogyna* (Jacq.) (22,66 mg · kg⁻¹ s. m.) oraz *Acer platanoides* (L.) (24,98 mg · kg⁻¹ s. m.), *Salix acutifolia* (Willd.) (26,96 mg · kg⁻¹ s. m.), *Amorpha fruticosa* (L.) (25,73 mg kg⁻¹ s. m.) i *Rhus typhina* (L.) (25,44 mg kg⁻¹ s. m.). Najniższą istotnie zawartość cynku (13,69 mg · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Prunus cerasifera* (Ehrh.).

Mangan. W glebie roślin rosnących przy ul. J. H. Dąbrowskiego oznaczono od 2,81 do 41,59 mg Mn · dm⁻³. Najwyższą istotnie zawartość manganu oznaczono w liściach *Populus tremula* (L.) (107,30 mg · kg⁻¹ s. m.). Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości manganu pomiędzy *Populus tremula* (L.) (107,30 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Fraxinus pennsylvanica* (Marshall) (108,17 mg · kg⁻¹ s. m.). Najniższą istotnie zawartość (13,03 mg Mn · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Lycium barbarum* (L.).

Żelazo. W analizowanej glebie oznaczono od 28,25 do 77,21 mg Fe · dm⁻³. Najwyższą istotnie zawartość żelaza (367,42 mg · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Rhus typhina* (L.). Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości żelaza w liściach: *Acer campestre* (L.) (293,50 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Euonymus europaeus* (L.) (290,78 mg · kg⁻¹ s. m.), *Robinia pseudoacacia* (L.) (256,75 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Padus serotina* ((Ehrh.) Borkh.) (249,77 mg · kg⁻¹ s. m.), *Lycium barbarum* (L.) (197,09 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Prunus cerasifera* (Ehrh.) (180,39 mg · kg⁻¹ s. m.), *Acer platanoides* (L.) (132,71 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Berberis thunbergii* (DC.) 'Athropurpurea' (137,29 mg · kg⁻¹ s. m.) oraz *Syringa vulgaris* (L.) (226,26 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Amorpha fruticosa* (L.) (232,46 mg · kg⁻¹ s. m.). Najniższą istotnie zawartość żelaza (123,36 mg · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Salix acutifolia* (Willd.).

Miedź. W analizowanej glebie oznaczono od 3,61 do 11,10 mg Cu · dm⁻³. W liściach *Salix acutifolia* (Willd.) stwierdzono najwyższą istotnie zawartość miedzi (13,81 mg · kg⁻¹ s. m.). Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości miedzi w liściach *Lycium barbarum* (L.) (9,15 mg · kg⁻¹ s. m.), *Padus serotina* ((Ehrh.) Borkh.) (8,27 mg · kg⁻¹ s. m.), *Spiraea ×vanhouttei* ((Briot) Zabel) (8,24 mg · kg⁻¹ s. m.), *Crataegus monogyna* (Jacq.) (8,48 mg · kg⁻¹ s. m.),

¹ s. m), *Syringa vulgaris* (L.) (8,91 mg · kg⁻¹ s. m) oraz *Amorpha fruticosa* (L.) (8,94 mg · kg⁻¹ s. m.). Najniższą istotnie zawartość miedzi (5,46 mg · kg⁻¹ s. m.) stwierdzono w liściach *Berberis thunbergii* (DC.) 'Athropurpurea'.

Aleja Niepodległości:

Kadm. W analizowanej glebie oznaczono od 0,17 do 0,48 mg Cd · dm⁻³. Stwierdzono zróżnicowane zawartości metali ciężkich w badanych gatunkach roślin. W liściach *Spiraea ×vanhouttei* ((Briot) Zabel) stwierdzono najwyższą istotnie zawartość kadmu (3,76 mg · kg⁻¹ s. m.). Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości kadmu w liściach *Taxus baccata* (L.) (1,20 mg · kg⁻¹ s. m.), *Cotoneaster dammeri* (C. K. Schneid.) (1,16 mg · kg⁻¹ s. m.), *Aesculus hippocastanum* (L.) (1,21 mg · kg⁻¹ s. m.) oraz *Acer campestre* (L.) (1,18 mg · kg⁻¹ s. m.). Najniższą istotnie zawartość kadmu (0,69 mg · kg⁻¹ s. m.) stwierdzono w liściach *Populus ×canadensis* (Moench).

Nikiel. W analizowanej glebie oznaczono od 3,31 do 5,92 mg Ni · dm⁻³. W liściach *Spiraea ×vanhouttei* ((Briot) Zabel) stwierdzono najwyższą istotnie zawartość niklu (3,93 mg · kg⁻¹ s. m.). Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości niklu w liściach: *Populus ×canadensis* (Moench) (1,98 mg · kg⁻¹ s. m.), *Acer campestre* (L.) (2,01 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Ailanthus altissima* (Mill.) (2,03 mg · kg⁻¹ s. m.) oraz *Platanus ×hispanica* (Mill. ex Münchh.) 'Acerifolia' (3,32 mg · kg⁻¹ s. m.), *Tilia cordata* (Mill.) (3,26 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Taxus baccata* (L.) (3,44 mg · kg⁻¹ s. m.). Najniższą istotnie zawartość niklu (1,16 mg · kg⁻¹ s. m.) stwierdzono w liściach *Aesculus hippocastanum* (L.).

Ołów. W glebie roślin rosnących przy Alei Niepodległości oznaczono od 2,16 do 40,19 mg Pb · dm⁻³. Najwyższą istotnie zawartość ołowiu oznaczono w liściach *Tilia cordata* (Mill.) (7,18 mg · kg⁻¹ s. m.). Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości ołowiu pomiędzy: *Platanus ×hispanica* (Mill. ex Münchh.) 'Acerifolia' (4,92 mg · kg⁻¹ s. m.), *Lonicera tatarica* (L.) (4,63 mg · kg⁻¹ s. m.), *Acer campestre* (L.) (4,54 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Hydrangea macrophylla* (Thunb. ex Murray) (4,54 mg · kg⁻¹ s. m.). Najniższą istotnie zawartość (2,93 mg Pb · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Aesculus hippocastanum* (L.).

Cynk. W analizowanej glebie oznaczono od 7,90 do 57,33 mg Zn · dm⁻³. Najwyższą istotnie zawartość cynku (181,10 mg · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Juniperus ×pfitzeriana* ((L. Späth) P. A. Schmidt). Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości kadmu w liściach: *Platanus ×hispanica* (Mill. ex Münchh.) 'Acerifolia' (29,52 mg · kg⁻¹ s. m.), *Tilia cordata* (Mill.) (29,65 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Spiraea ×vanhouttei* ((Briot) Zabel) (28,77 mg · kg⁻¹ s. m.) oraz *Acer campestre* (L.) (33,48 mg · kg⁻¹ s. m.), *Symphoricarpos albus* (L.) (35,01 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Hydrangea macrophylla* (Thunb. ex Murray) (34,87 mg · kg⁻¹ s. m.). Najniższą istotnie zawartość cynku (21,58 mg · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Cotoneaster dammeri* (C. K. Schneid.).

Mangan. W glebie roślin rosnących przy Alei Niepodległości oznaczono od 2,34 do 23,04 mg Mn · dm⁻³. Najwyższą istotnie zawartość manganu oznaczono w liściach *Acer campestre* (L.) (221,30 mg · kg⁻¹ s. m.). Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości manganu pomiędzy: *Taxus baccata* (L.) (38,78 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Symphoricarpos albus* (L.) (39,56 mg · kg⁻¹ s. m.), *Lonicera tatarica* (L.) (65,86 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Fraxinus excelsior* (L.) (65,90 mg · kg⁻¹ s. m.) oraz *Juniperus ×pfitzeriana* ((L. Späth) P. A. Schmidt) (86,47 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Ailanthus altissima* (Mill.) (88,21 mg · kg⁻¹ s. m.). Najniższą istotnie zawartość (31,41 mg Mn · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Tilia cordata* (L.).

Żelazo. W analizowanej glebie oznaczono od 29,90 do 152,24 mg Fe · dm⁻³. Najwyższą istotnie zawartość żelaza (393,56 mg · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Cotoneaster dammeri* (C. K. Schneid.). Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości żelaza w liściach: *Platanus ×hispanica* (Mill. ex Münchh.) 'Acerifolia' (287,48 mg · kg⁻¹ s. m.), *Juniperus ×pfitzeriana* ((L. Späth) P. A. Schmidt) (270,90 mg · kg⁻¹ s. m.), *Acer campestre* (L.) (301,13 mg · kg⁻¹ s. m.), *Hydrangea macrophylla* (Thunb. ex Murray) (315,90 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Ailanthus altissima* (Mill.) (294,99 mg · kg⁻¹ s. m.). Najniższą istotnie zawartość żelaza (200,38 mg · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Aesculus hippocastanum* (L.).

Miedź. W analizowanej glebie oznaczono od 1,22 do 12,21 mg Cu · dm⁻³. W liściach *Spiraea ×vanhouttei* ((Briot) Zabel) stwierdzono najwyższą istotnie zawartość miedzi (25,34 mg · kg⁻¹ s. m.). Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości miedzi w liściach *Platanus ×hispanica* (Mill. ex Münchh.) 'Acerifolia' (12,51 mg · kg⁻¹ s. m.), *Cotoneaster dammeri* (C.K. Schneid.) (12,70 mg · kg⁻¹ s. m.), *Acer campestre* (L.) (12,89 mg · kg⁻¹ s. m.) i

Symphoricarpos albus (L.) (12,82 mg · kg⁻¹ s. m.). Najniższą istotnie zawartość miedzi (9,60 mg · kg⁻¹ s. m.) stwierdzono w liściach *Aesculus hippocastanum* (L.).

Aleje Solidarności:

Kadm. W analizowanej glebie oznaczono od 0,05 do 0,32 mg Cd · dm⁻³. Stwierdzono zróżnicowane zawartości metali ciężkich w badanych gatunkach roślin. W liściach *Weigela florida* ((Bunge) A. DC.) stwierdzono najwyższą istotnie zawartość kadmu (1,78 mg · kg⁻¹ s. m.). Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości kadmu w liściach *Quercus rubra* (L.) (1,20 mg · kg⁻¹ s. m.), *Ginkgo biloba* (L.) (1,20 mg · kg⁻¹ s. m.), *Tilia cordata* (Mill.) (1,24 mg · kg⁻¹ s. m.), *Juniperus sabina* (L.) (1,23 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Spiraea × cinerea* (Zabel) 'Grefsheim' (1,27 mg · kg⁻¹ s. m.). Najniższą istotnie zawartość kadmu (1,17 mg · kg⁻¹ s. m.) stwierdzono w liściach *Philadelphus coronarius* (L.).

Nikiel. W analizowanej glebie oznaczono od 4,91 do 22,88 mg Ni · dm⁻³. W liściach *Acer negundo* (L.) stwierdzono najwyższą istotnie zawartość niklu (3,89 mg · kg⁻¹ s. m.). Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości niklu w liściach: *Weigela florida* ((Bunge) A. DC.) (3,32 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Rosa rugosa* (Thunb.) (3,37 mg · kg⁻¹ s. m.) oraz *Forsythia × intermedia* (Zabel) (2,45 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Juniperus sabina* (L.) (2,47 mg · kg⁻¹ s. m.). Najniższą istotnie zawartość niklu (1,82 mg · kg⁻¹ s. m.) stwierdzono w liściach *Acer platanoides* (L.).

Ołów. W glebie roślin rosnących przy Alejach Solidarności oznaczono od 2,44 do 5,49 mg Pb · dm⁻³. Najwyższą istotnie zawartość ołowiu oznaczono w liściach *Quercus rubra* (L.) (7,07 mg · kg⁻¹ s. m.). Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości ołowiu pomiędzy *Ginkgo biloba* (L.) (5,35 mg · kg⁻¹ s. m.), *Forsythia × intermedia* (Zabel) (5,15 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Rosa rugosa* (Thunb.) (5,31 mg · kg⁻¹ s. m.). Najniższą istotnie zawartość (3,35 mg Pb · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Acer negundo* (L.).

Cynk. W analizowanej glebie oznaczono od 4,09 do 62,92 mg Zn · dm⁻³. Najwyższą istotnie zawartość cynku (171,36 mg · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Philadelphus coronarius* (L.). Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości kadmu w liściach *Weigela florida* ((Bunge) A. DC.) (21,55 mg · kg⁻¹ s. m.), *Acer platanoides* (L.) (22,82 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Spiraea × cinerea* (Zabel) 'Grefsheim' (22,98 mg · kg⁻¹ s. m.). Najniższą istotnie zawartość cynku (15,57 mg · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Forsythia × intermedia* (Zabel).

Mangan. W glebie roślin rosnących przy Alejach Solidarności oznaczono od 2,53 do 9,01 mg Mn · dm⁻³. Najwyższą istotnie zawartość manganu oznaczono w liściach *Tilia cordata* (Mill.) (185,51 mg · kg⁻¹ s. m.). Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości manganu pomiędzy *Philadelphus coronarius* (L.) (20,26 mg · kg⁻¹ s. m.), *Juglans regia* (L.) (21,29 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Acer negundo* (L.) (22,66 mg · kg⁻¹ s. m.). Najniższą istotnie zawartość (15,21 mg Mn · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Spiraea × cinerea* (Zabel) 'Grefsheim'.

Żelazo. W analizowanej glebie oznaczono od 24,26 do 106,09 mg Fe · dm⁻³. Najwyższą istotnie zawartość żelaza (532,38 mg · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Ginkgo biloba* (L.). Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości żelaza w liściach *Forsythia × intermedia* (Zabel) (326,43 mg · kg⁻¹ s. m.), *Juniperus sabina* (L.) (326,31 mg · kg⁻¹ s. m.), *Spiraea × cinerea* (Zabel) 'Grefsheim' (335,70 mg · kg⁻¹ s. m.) i *Rosa rugosa* (Thunb.) (335,70 mg · kg⁻¹ s. m.). Najniższą istotnie zawartość żelaza (108,74 mg · kg⁻¹ s. m.) oznaczono w liściach *Weigela florida* ((Bunge) A. DC.).

Miedź. W analizowanej glebie oznaczono od 0,86 do 9,40 mg Cu · dm⁻³. W liściach *Philadelphus coronarius* (L.) stwierdzono najwyższą istotnie zawartość miedzi (18,45 mg · kg⁻¹ s. m.). Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości miedzi w liściach *Ginkgo biloba* (L.) (11,45 mg · kg⁻¹ s. m.), *Forsythia × intermedia* (Zabel) (10,92 mg · kg⁻¹ s. m.), *Tilia cordata* (Mill.) (10,23 mg · kg⁻¹ s. m.), *Juniperus sabina* (L.) (10,50 mg · kg⁻¹ s. m.), *Juglans regia* (L.) (11,66 mg · kg⁻¹ s. m.) oraz *Rosa rugosa* (Thunb.) (12,01 mg · kg⁻¹ s. m.). Najniższą istotnie zawartość miedzi (7,33 mg · kg⁻¹ s. m.) stwierdzono w liściach *Weigela florida* ((Bunge) A. DC.).

8. Dyskusja

Przeprowadzone analizy potwierdzają, iż szeroko pojmowany transport jest poważnym źródłem skażenia środowiska a silniki spalinowe wydają wiele szkodliwych substancji (m.in. metali ciężkich), które następnie ulegają akumulacji w glebie i roślinach rosnących w pobliżu tras komunikacyjnych. Teza ta znalazła potwierdzenie w badaniach GREINERTA (2000), SZCZEPOCKIEJ (2005), BACH i FRAZIK-ADAMCZYK (2006), KWAPULIŃSKIEGO i IN. (2007), BACH (2011), DMOCHOWSKIEGO i DMOCHOWSKIEJ (2011), GADZIŃSKIEGO (2011), PAWLUK i IN. (2011), ŁASKI i KUKLEWICZ (2013), CHRZAN (2013) oraz WAWER i IN. (2013).

W niniejszej pracy wykazano, iż wszystkie rośliny drzewiaste rosnące wzdłuż ulicy Jana Henryka Dąbrowskiego, Alei Niepodległości oraz Alej Solidarności, które są trasami komunikacyjnymi o bardzo dużym natężeniu ruchu samochodowego, zakumulowały w liściach metale ciężkie – cynk, kadm, mangan, miedź, nikiel, ołów i żelazo. Również gleba, w której rosną analizowane rośliny, zawiera wyżej wymienione metale. Akumulację pierwiastków metalicznych w liściach roślin drzewiastych i w glebach, na terenach zurbanizowanych, potwierdzili w swoich publikacjach BAYĆU i IN. (2003), BIELIŃSKA (2006), BARAN i IN. (2007), KWAPULIŃSKI i IN. (2007), KONIECZYŃSKI i WESOŁOWSKI (2008), WALL (2008), MADEJ i IN. (2010), WEI i YANG (2010), BACH (2011), CZUBASZEK i BARTOSZUK (2011), ŁASKA i KUKLEWICZ (2013), WAWER i IN. (2013), BOSIACKI i IN. (2014). Także badania własne zawartości metali ciężkich w glebie i roślinach przeprowadzone w 2012 roku przy ul. Polskiej w Poznaniu wykazały, iż zarówno w glebie jak i w liściach wszystkich analizowanych roślin drzewiastych, występuje akumulacja metali ciężkich – kadmu, niklu i ołowiu (DAWIDOWICZ i MARKIEWICZ 2015).

Stężenia metali ciężkich w glebie poszczególnych ciągów komunikacyjnych można uszeregować w następującej kolejności:

- ul. Dąbrowskiego: Fe > Zn > Mn > Pb > Cu > Ni > Cd,
- Al. Niepodległości: Fe > Zn > Pb > Mn > Cu > Ni > Cd,
- Al. Solidarności: Fe > Zn > Ni > Mn > Cu > Pb > Cd.

Podobne wnioski wyciągnięto badając zawartość metali w glebie przy ulicy Polskiej w Poznaniu w 2012 roku (Pb > Ni > Cd) (DAWIDOWICZ i MARKIEWICZ 2015), jak również BARAN i IN. (2007) (Zn > Cu > Pb > Cd), ŁABAZI BOGACZ (2011) (Fe > Mn > Zn > Cu > Pb) oraz PASIECZNA (2011) (Pb > Ni > Cd) uszeregowali w porównywalny sposób stężenia analizowanych pierwiastków. PIONTEK i IN. (2012) podają, iż zawartość metali ciężkich w pyłe drogowym układu się następująco: Zn > Cu > Cd, co również jest zgodne z wynikiem badań własnych.

W glebie przy ulicy J. H. Dąbrowskiego zawartość metali wyniosła: 0,23-0,43 mg Cd · dm⁻³; 5,23-8,76 mg Ni · dm⁻³; 4,90-25,97 mg Pb · dm⁻³; 11,32-56,25 mg Zn · dm⁻³; 2,81-41,59 mg Mn · dm⁻³; 28,25-77,21 mg Fe · dm⁻³; 3,61-11,10 mg Cu · dm⁻³. W glebie przy Alei Niepodległości oznaczono: 0,17-0,48 mg Cd · dm⁻³; 3,31-5,92 mg Ni · dm⁻³; 2,16-40,19 mg Pb · dm⁻³; 7,90-57,33 mg Zn · dm⁻³; 2,34-23,04 mg Mn · dm⁻³; 29,90-152,24 mg Fe · dm⁻³; 1,22-12,21 mg Cu · dm⁻³. Natomiast w glebie przy Alejach Solidarności otrzymano następujące wartości: 0,05-0,32 mg Cd · dm⁻³; 4,91-22,88 mg Ni · dm⁻³; 2,44-5,49 mg Pb · dm⁻³; 4,09-62,92 mg Zn · dm⁻³; 2,53-9,01 mg Mn · dm⁻³; 24,26-106,09 mg Fe · dm⁻³; 0,86-9,40 mg Cu · dm⁻³. Zbliżone wyniki pomiarów zawartości metali ciężkich na Al. Niepodległości i Al. Solidarności otrzymali BOSIACKI i IN. (2014).

Badania LISA i PASIECZNEJ (2005) wykazały przeciętną zawartość kadmu na terenie Poznania poniżej 1 mg · kg⁻¹. Zawartość normalna, według IUNG w Puławach, to 0,1-1 mg · kg⁻¹. Wyniki te są zgodne z badaniami własnymi – na żadnej z badanych ulic wartość ta nie została przekroczona. Natomiast dopuszczalna zawartość progowa, według IUNG Puławy, to 3 mg · kg⁻¹. BIELIŃSKA (2006) za CZARNOWSKĄ (1995) wyróżnia na terenach miejskich gleby zanieczyszczone metalami ciężkimi oraz gleby silnie zanieczyszczone metalami ciężkimi. Gleby zanieczyszczone zawierają 2-3 mg Cd · kg⁻¹ a silnie zanieczyszczone powyżej 3 mg Cd · kg⁻¹. Zgodnie z tą skalą gleby ul. Dąbrowskiego, Al. Niepodległości i Al. Solidarności nie wykazały zanieczyszczenia kadmem, mimo jego dużej emisji ze środków transportu. Może być to spowodowane tym, iż metal ten jest bardzo mobilny i biodostępny (jest

łatwo pobierany przez rośliny, szybko przemieszcza się w łańcuchu troficznym i akumuluje w organizmach żywych).

LIS i PASIECZNA (2005) podają, iż przeciętna zawartość manganu w Poznaniu wynosi około $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Jest to znacznie więcej niż wynika z badań własnych. Można więc zgodzić się z podaną przez tych autorów tezą, że na koncentrację manganu w glebie nie ma wpływu ani sposób użytkowania, ani stopień zurbanizowania, gdyż jego ilość zależy głównie od zawartości w skałach macierzystych. IUNG w Puławach podaje, iż jego zawartość normalna to aż $300\text{-}600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, a LIS i IN. (2012) – nie więcej niż $350 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

LIS i PASIECZNA (2005) określili również zawartość niklu w glebach Poznania. Mieści się ona w granicach $2\text{-}10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Normalna zawartość, według IUNG w Puławach, to $2\text{-}50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a dopuszczalna zawartość progowa – $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Według LISA i IN. (2012) przeciętna zawartość niklu w większości gleb nie przekracza $7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Wyniki te znalazły potwierdzenie w badaniach własnych w przypadku gleb ul. Dąbrowskiego i Al. Niepodległości. Natomiast na Al. Solidarności koncentracja niklu była znacznie wyższa. Przyczyną może być obecność stacji benzynowej w bliskiej odległości od miejsca pobrania próby z najwyższą zawartością tego pierwiastka. Występuje tam wzmożony ruch samochodowy i co się z tym wiąże częste hamowanie, ruszanie (ścieranie się elementów aut i drogi) oraz wycieki różnych substancji. Jak twierdzą LIS i PASIECZNA (2005) wyraźnie wzbogacone w nikiel są gleby dzielnic Poznania o zwartej zabudowie, a stopień ich zanieczyszczenia rośnie w kierunku centrum. Można zgodzić się również z BACH (2011), iż zwiększona koncentracja niklu może też wynikać z jego malejącej rozpuszczalności w miarę zwiększania się pH gleby – na Al. Solidarności BOSIACKI i IN. (2014) oraz LIS i PASIECZNA (2005) odnotowali odczyn lekko zasadowy.

Według BACH (2011) w niezanieczyszczonych glebach Polski przeciętna ilość ołowiu wynosi najczęściej $13\text{-}21 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. LIS i PASIECZNA (2005) podają, iż jego geochemiczne tło w glebach jest mało zróżnicowane i zawiera się w granicach $5\text{-}16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (średnio $11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) oraz że podwyższone, a niekiedy bardzo wysokie, koncentracje tego pierwiastka obecne są na terenie Poznania (zwłaszcza w glebach przyulicznych). Wyniki te są zgodne z badaniami własnymi – na ul. Dąbrowskiego oraz Al. Niepodległości oznaczono wyższe zawartości ołowiu od średniej podanej przez LISA i PASIECZNA (2005) oraz od górnej granicy zawartości dla gleb niezanieczyszczonych według BACH (2011). IUNG w Puławach podaje zawartość normalną tego metalu w granicach $10\text{-}70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ i dopuszczalną zawartość progową – $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Według tej klasyfikacji analizowane gleby nie należą do skażonych ołowiem. W skali BIELIŃSKIEJ (2006) za CZARNOWSKĄ (1995) gleby zanieczyszczone zawierają $20\text{-}50 \text{ mg Pb} \cdot \text{kg}^{-1}$ a silnie zanieczyszczone powyżej $200 \text{ mg Pb} \cdot \text{kg}^{-1}$. Z tych danych natomiast wynika, iż gleba na ul. Dąbrowskiego i Al. Niepodległości należy do zanieczyszczonych ołowiem. Jak twierdzą KABATA-PENDIAS i PENDIAS (1999) o ilości i formach występowania tego pierwiastka w glebach decyduje pH i pojemność sorpcyjna. Przy $\text{pH} > 6,5$ ołów jest unieruchomiony poprzez wytrącanie w postaci węglanów i fosforanów, a w glebach kwaśnych przeważa wiązanie tego metalu w związkach organicznych. Może to więc być przyczyną jego podwyższonej koncentracji w analizowanych ciągach komunikacyjnych. Badania własne potwierdzają również tezę BACH (2011) oraz LISA i IN. (2012) iż głównym źródłem ołowiu w terenach zurbanizowanych jest komunikacja samochodowa.

Tło geochemiczne cynku w glebach, według LISA i PASIECZNEJ (2005), zmienia się od 7 do $40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (średnia wynosi $27 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). W nie zanieczyszczonych glebach Polski przeciętna jego ilość oceniana jest na $30\text{-}40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. IUNG w Puławach podaje zawartość normalną w zakresie $3\text{-}50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ i dopuszczalną progową $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. W rozprzestrzenianiu cynku, podobnie jak w przypadku innych metali ciężkich, znaczącą rolę odgrywa antropopresja. Jak podają LIS i PASIECZNA (2005), gleby w terenach zurbanizowanych są zanieczyszczone cynkiem w niemal wszystkich miastach Polski: Gdańsku – 73 , Wrocławiu – 132 , Łodzi – 46 , Bydgoszczy – $207 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Badania własne potwierdziły, iż w glebach analizowanych ciągów komunikacyjnych Poznania również znajduje się nadmierna ilość tego metalu. Można zgodzić się z LISEM i IN. (2012) iż przyczyną takiego stanu jest m.in. komunikacja samochodowa – ścieranie się opon, ruchomych części aut, wycieki smarów i olejów. BIELIŃSKA (2006) za CZARNOWSKĄ (1995) podają zawartość dla gleb zanieczyszczonych $200\text{-}1000 \text{ mg Zn} \cdot \text{kg}^{-1}$ i ponad $1000 \text{ mg Zn} \cdot \text{kg}^{-1}$ dla silnie zanieczyszczonych. Badania własne wykazały zawartość tego metalu poniżej $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ i według tej klasyfikacji analizowane gleby nie należą do zanieczyszczonych cynkiem.

Normalna zawartość miedzi w glebach, według IUNG w Puławach, wynosi $2-60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a dopuszczalna zawartość progowa to $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. LIS i IN. (2012) podają tło geochemiczne dla tego pierwiastka $4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Z badań LISA i PASIECZNEJ (2005) wynika, iż zawartość miedzi w badanych glebach Poznania jest bardzo zróżnicowana ($1-1800 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; średnio $4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), a jej antropogeniczna koncentracja największa jest w dzielnicach o zwartej zabudowie i wzrasta w kierunku centrum. Badania własne wykazały wyższą od podanej wartości średniej zawartość tego metalu w glebach analizowanych tras. Może to wynikać z faktu, iż miedź należy do pierwiastków bardzo rozpowszechnionych w przyrodzie. Jest również trzecim najbardziej wykorzystywanym metalem na świecie, przez co na terenach zurbanizowanych znajdują się liczne źródła jej emisji. Jak twierdzi BACH(2011), miedź charakteryzuje się bardzo małą ruchliwością w glebie oraz zdolnością do akumulacji w górnych jej warstwach (nie migrując w dół profilu glebowego), co również może być przyczyną jej podwyższonej koncentracji. Według tej samej autorki im jest wyższe pH gleby, tym następuje silniejsze wiązanie miedzi w podłożu. Poznań w rejonach Al. Niepodległości i Al. Solidarności charakteryzuje się odczynem słabo alkalicznym, co stwierdzili BOSIACKI i IN. (2014) oraz LIS i PASIECZNA (2005), i to również może wpływać jej podwyższoną zawartość. Na podstawie badań własnych można również stwierdzić, iż duża ilość tego metalu w glebach badanych ciągów komunikacyjnych Poznania pochodzi ze spalin samochodowych oraz ścierania się okładzin hamulcowych i innych części pojazdów. Przyczynę taką podają także LIS i IN. (2012). Według skali BIELIŃSKIEJ (2006) za CZARNOWSKĄ (1995) gleby zanieczyszczone zawierają $20-50 \text{ mg Cu} \cdot \text{kg}^{-1}$ a silnie zanieczyszczone powyżej $200 \text{ mg Cu} \cdot \text{kg}^{-1}$. Badania własne nie wykazały jednak przekroczenia tych wartości i według tej klasyfikacji analizowane gleby nie należą do zanieczyszczonych miedzią.

Normalna zawartość żelaza, według IUNG w Puławach, wynosi aż $10000-30000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. LIS i PASIECZNA (2005) podają, że w Poznaniu podwyższonymi zawartościami tego metalu wyróżniają się gleby na obszarach o intensywnej zabudowie a do najbogatszych w żelazo należą zaś obszary przyuliczne. Badania własne wykazały najwyższą zawartość tego pierwiastka w glebie w porównaniu z innymi analizowanymi metalami ciężkimi, co potwierdza tezę wyżej wymienionych autorów. Może być to spowodowane występowaniem żelaza w dużej ilości w skorupie ziemskiej (skały). Metal ten stanowi również naturalny składnik gleb i w większości z nich naturalnie występuje w dużych ilościach. Żelazo jest również szeroko stosowane w gospodarce człowieka, co jest przyczyną jego dużych emisji w terenach zurbanizowanych.

Biorąc pod uwagę wartości graniczne z Rozporządzenia Ministra Środowiska z 9 września 2002 (Dz. U. 2002, Nr 165 poz. 1359) przewidziane dla terenów komunikacyjnych (kategoria C), stwierdzono, że żadna z zawartości metali ciężkich we wszystkich trzech badanych ciągach komunikacyjnych nie przekroczyła poziomu dopuszczalnego. Nie zostały również przekroczone bardziej rygorystyczne wartości graniczne dla gruntów zabudowanych i zurbanizowanych (kategoria B). Przekroczona została natomiast optymalna dla roślin zawartość w glebie według NOWOSIELSKIEGO (1974 i 1988) miedzi, cynku i niklu we wszystkich ciągach komunikacyjnych oraz żelaza na Al. Niepodległości i Al. Solidarności. Z badań BOSIACKIEGO i IN. (2014) wynika, że większość badanych próbek gleby na Al. Niepodległości i Al. Solidarności zawiera małe ilości dostępnych dla roślin, rozpuszczalnych form kadmu, ołowiu i niklu.

W badaniach własnych zaobserwowano (w większości badanych przypadków) zmniejszanie się zawartości metali ciężkich w glebie, w miarę oddalania się od pasa drogowego. Takie samo zjawisko opisali CZUBASZEK i BARTOSZUK (2011) oraz WAWER i IN. (2013). Nie stwierdzono natomiast takiej zależności w przypadku zawartości metali ciężkich w liściach analizowanych gatunków roślin drzewiastych. Jak twierdzą RĄCZKA i GAWROŃSKI (2004), zmniejszenie ilości pierwiastków metalicznych w roślinach następuje dopiero w przypadku znacznej odległości od drogi.

O stanie środowiska wzdłuż wybranych ciągów komunikacyjnych Poznania świadczy nie tylko koncentracja metali ciężkich w glebie, ale także ich zawartość w roślinach drzewiastych. W liściach analizowanych gatunków stwierdzono zróżnicowane zawartości badanych metali ciężkich. Na ul. J. H. Dąbrowskiego najwyższą istotnie zawartość kadmu oznaczono w liściach *Acer platanoides* (L.). Również dość wysoką zawartością charakteryzowały się *Fraxinus pennsylvanica* (Marshall), *Salix acutifolia* (Willd.), *Rhus typhina* (L.) oraz *Berberis thunbergii* (DC.) 'Athropurpurea'. Rośliny te rosną bardzo blisko drogi, która ma w tym miejscu po trzy pasy ruchu w każdym kierunku. Z drugiej strony badanego terenu znajduje się dwupasmowa boczna droga dojazdowa oraz przecinający

ją wiadukt. Analizowane drzewa i krzewy rosną, więc w pasie zieleni pomiędzy bardzo ruchliwymi ulicami. Mogą być również na nie, zwiewane lub splukiwane zanieczyszczenia z wiaduktu. Czynniki te są zapewne przyczyną akumulacji kadmu w ich tkankach. Natomiast najniższą istotnie zawartość tego metalu oznaczono w liściach *Euonymus europaeus* (L.). Najwyższą istotnie zawartość niklu oznaczono w liściach *Salix acutifolia* (Willd.). Również *Acer campestre* (L.), *Philadelphus coronarius* (L.), *Syringa vulgaris* (L.) i *Berberis thunbergii* (DC.) 'Athropurpurea' charakteryzowały się dużą zawartością tego pierwiastka. Wszystkie te gatunki rosną w pasie zieleni pomiędzy dwoma drogami, w bliskiej odległości od sześciopasmowej trasy i stąd wnioskować można, że są w bardzo dużym stopniu narażone na kontakt z metalami ciężkimi. Dodatkowo w pobliżu *Acer campestre* (L.) znajduje się stacja benzynowa oraz przystanek autobusowy, gdzie dochodzi do zwiększonych emisji pierwiastków metalicznych. Najniższą istotnie zawartość niklu oznaczono w liściach *Acer platanoides* (L.). Najwyższą istotnie zawartość ołowiu oznaczono w liściach *Berberis thunbergii* (DC.) 'Athropurpurea'. Znajduje się on najbliżej wiaduktu, pomiędzy dwoma drogami, co zapewne jest tego przyczyną. Niewiele niższe ilości ołowiu skumulowały *Acer campestre* (L.), *Philadelphus coronarius* (L.), *Populus tremula* (L.) i *Syringa vulgaris* (L.). Rosną one w pasie zieleni pomiędzy dwoma ruchliwymi drogami a *Acer campestre* (L.) w pobliżu stacji benzynowej i przystanku autobusowego. Ma to zapewne wpływ na kumulację metali ciężkich w ich tkankach. Najniższą istotnie zawartość ołowiu oznaczono w liściach *Euonymus europaeus* (L.). Najwyższą istotnie zawartość cynku oznaczono, tak jak w przypadku ołowiu, w liściach *Berberis thunbergii* (DC.) 'Athropurpurea'. Również dość wysoką zawartością charakteryzowały się: *Acer campestre* (L.), *Euonymus europaeus* (L.), *Philadelphus coronarius* (L.) oraz *Padus serotina* ((Ehrh.) Borkh.). Rośliny te rosną blisko jezdni (*Acer campestre* (L.) również stacji benzynowej i przystanku), co przyczyniać się może do zwiększonej kumulacji metali w ich liściach. Najniższą istotnie zawartość cynku oznaczono w liściach *Prunus cerasifera* (Ehrh.). Najwyższą istotnie zawartość manganu oznaczono w liściach *Populus tremula* (L.). Również *Acer platanoides* (L.), *Fraxinus pennsylvanica* (Marshall), *Crataegus monogyna* (Jacq.) i *Syringa vulgaris* (L.) charakteryzowały się jego zwiększoną zawartością. Analizowane drzewa i krzewy rosną w pasie zieleni pomiędzy dwoma bardzo ruchliwymi ulicami, co jest zapewne przyczyną akumulacji tego metalu. Najniższą istotnie zawartość manganu oznaczono w liściach *Lycium barbarum* (L.). Najwyższą istotnie zawartość żelaza oznaczono w liściach *Rhus typhina* (L.). Rośnie on blisko wiaduktu, tuż obok *Berberis thunbergii* (DC.) 'Athropurpurea', pomiędzy dwoma drogami, co może być przyczyną wysokiej zawartości tego metalu. Niewiele niższe ilości żelaza zgromadziły *Acer campestre* (L.), *Robinia pseudoacacia* (L.), *Euonymus europaeus* (L.), *Philadelphus coronarius* (L.) i *Padus serotina* ((Ehrh.) Borkh.). Rośliny te również rosną w pasie zieleni pomiędzy dwoma drogami, w bardzo bliskiej odległości od sześciopasmowej trasy, a *Acer campestre* (L.) i *Robinia pseudoacacia* (L.) w pobliżu stacji benzynowej, przystanku i zabudowań. Można więc wnioskować, że gatunki te są w bardzo dużym stopniu narażone na kontakt z metalami ciężkimi i stąd wysoka koncentracja żelaza w ich tkankach. Najmniejszą istotnie zawartość tego metalu oznaczono w liściach *Salix acutifolia* (Willd.). Najwyższą istotnie zawartość miedzi oznaczono w liściach *Salix acutifolia* (Willd.). Dość wysoką zawartością charakteryzowały się też *Acer campestre* (L.), *Philadelphus coronarius* (L.) oraz *Salix acutifolia* (Willd.). Gatunki te rosną w bliskiej odległości od jezdni, przez co znajdują się w strefie zasięgu pojazdów i ich spalin, a *Acer campestre* (L.) w pobliżu stacji benzynowej i przystanku autobusowego. Najniższą istotnie zawartość miedzi oznaczono w liściach *Berberis thunbergii* (DC.) 'Athropurpurea'.

Na Al. Niepodległości najwyższą istotnie zawartość kadmu oznaczono w liściach *Spiraea ×vanhouttei* ((Briot) Zabel). Krzew ten rośnie w pasie zieleni pomiędzy pasami ruchu, w bardzo bliskiej odległości od ulicy, co zapewne jest przyczyną tak dużej kumulacji. Wysoką zawartością kadmu charakteryzowały się też *Platanus ×hispanica* (Mill. ex Münchh) 'Acerifolia', *Lonicera tatarica* (L.), *Symphoricarpos albus* (L.), *Hydrangea macrophylla* (Thunb. ex Murray) i *Ailanthus altissima* (Mill.). Dwa pierwsze gatunki również rosną w pasie zieleni pomiędzy pasami ruchu, w bliskiej odległości od jezdni, trzeci gatunek ma w swoim najbliższym otoczeniu parking, kolejny rośnie w wąskim pasie zieleni pomiędzy ulicą i chodnikiem a ostatni znajduje się przy ruchliwym skrzyżowaniu. Wszystkie te czynniki mogą mieć wpływ na zwiększoną akumulację kadmu w liściach wyżej wymienionych roślin drzewiastych. Najniższą istotnie zawartość kadmu oznaczono w liściach *Populus ×canadensis* (Moench). Najwyższą istotnie zawartość niklu stwierdzono w liściach *Spiraea ×vanhouttei* ((Briot) Zabel). Również *Platanus ×hispanica* (Mill. ex Münchh) 'Acerifolia', *Tilia cordata* (Mill.), *Taxus baccata* (L.) oraz *Acer sacharinum* (L.) charakteryzowały się dużą zawartością tego pierwiastka. Wszystkie te gatunki (oprócz *Acer sacharinum* (L.)) rosną w pasie zieleni pomiędzy pasami ruchu, w bliskiej odległości od ulicy i stąd wnioskować można, że są w największym stopniu narażone na kontakt z metalami ciężkimi. *Acer sacharinum* (L.) znajduje się natomiast nieopodal skrzyżowania.

Najniższą istotnie zawartość niklu oznaczono w liściach *Aesculus hippocastanum* (L.). Najwyższą istotnie zawartość ołowiu oznaczono w liściach *Tilia cordata* (Mill.). Drzewo to rośnie w pasie zieleni pomiędzy pasami ruchu, blisko drogi, co może być przyczyną zwiększonej kumulacji tego metalu. Niewiele niższe ilości ołowiu skumulowały *Taxus baccata* (L.), *Spiraea ×vanhouttei* ((Briot) Zabel), *Cotoneaster dammeri* (C. K. Schneid.) i *Acer sacharinum* (L.). Dwa pierwsze gatunki rosną w pasie zieleni pomiędzy pasami ruchu, natomiast trzeci gatunek rośnie blisko ruchliwego skrzyżowania. Mogą to, więc być przyczyny nagromadzenia się ołowiu w ich tkankach. Najniższą istotnie zawartość ołowiu oznaczono w liściach *Aesculus hippocastanum* (L.). Najwyższą istotnie zawartość cynku oznaczono w liściach *Juniperus×pfitzeriana* ((L. Späth) P. A. Schmidt). Rośnie on przy ruchliwym skrzyżowaniu, w niewielkim „kwietniku”, pośrodku chodnika z płytek. Przyczyną tak dużej kumulacji tego pierwiastka, może być stosowany przez Zarząd Zieleni Miejskiej w Poznaniu do takich nasadzeń kompost, pochodzący z roślin z terenów zurbanizowanych, zawierający duże ilości metali ciężkich. Analiza gleby z tego miejsca również wykazała najwyższą istotnie zawartość cynku w porównaniu z pozostałymi próbkami. Podwyższoną zawartością badanego metalu charakteryzowały się także *Lonicera tatarica* (L.), *Fraxinus excelsior* (L.), *Acer sacharinum* (L.) i *Ailathus altissima* (Mill.). Pierwszy gatunek rośnie najbliżej jezdni ze wszystkich badanych roślin drzewiastych, kolejne gatunki rosną blisko ruchliwych skrzyżowań i budynków. *Ailathus altissima* (Mill.) znajduje się na bardzo małej przestrzeni, pomiędzy chodnikiem a murem Teatru Wielkiego w Poznaniu. W przypadku *Fraxinus excelsior* (L.) mógł mieć również zastosowanie skażony kompost, gdyż prowadzono wokół niego prace pielęgnacyjne, związane z budową Pomnika Polskiego Państwa Podziemnego i AK. Wszystkie te wyżej wymienione czynniki są zapewne przyczyną zwiększonej akumulacji cynku w tkankach analizowanych roślin. Najniższą istotnie zawartość tego metalu oznaczono w liściach *Cotoneaster dammeri* (C. K. Schneid.). Najwyższą istotnie zawartość manganu oznaczono w liściach *Acer campestre* (L.). W jego przypadku również mógł mieć zastosowanie zanieczyszczony metalami kompost, gdyż rośnie on obok *Fraxinus excelsior* (L.) oraz Pomnika Polskiego Państwa Podziemnego i AK. *Spiraea ×vanhouttei* ((Briot) Zabel), *Juniperus×pfitzeriana* ((L. Späth) P. A. Schmidt), *Hydrangea macrophylla* (Thunb. ex Murray) oraz *Ailathus altissima* (Mill.) także charakteryzowały się zwiększoną zawartością manganu w liściach. *Spiraea ×vanhouttei* ((Briot) Zabel) znajduje się bardzo blisko ulicy, co może być przyczyną zwiększonej ekspozycji na ten metal. W przypadku *Juniperus×pfitzeriana* ((L. Späth) P. A. Schmidt) mogło zostać zastosowane podłoże skażone metalami ciężkimi, pochodzące z kompostowania resztek roślinnych z terenów miejskich. *Hydrangea macrophylla* (Thunb. ex Murray) rośnie w wąskim pasie zieleni pomiędzy ulicą i chodnikiem a *Ailathus altissima* (Mill.) przy skrzyżowaniu, na małym kawałku nie zabetonowanego terenu. Czynniki te mogą być przyczyną podwyższonej koncentracji manganu w badanych roślinach drzewiastych. Najniższą istotnie zawartość tego metalu oznaczono w liściach *Tilia cordata* (L.). Najwyższą istotnie zawartość żelaza oznaczono w liściach *Cotoneaster dammeri* (C. K. Schneid.). Może być to spowodowane tym, że krzew ten rośnie w pobliżu ruchliwego skrzyżowania, parkingu i budynków, pomiędzy dwoma ulicami. Zwiększone ilości żelaza zakumulowały również *Tilia cordata* (L.), *Taxus baccata* (L.), *Fraxinus excelsior* (L.) i *Acer sacharinum* (L.). Dwa pierwsze gatunki rosną w pasie zieleni pomiędzy pasami ruchu, w bliskiej odległości od jezdni. W przypadku *Fraxinus excelsior* (L.) mogły zostać zastosowane skażone metalami ciężkimi komposty, a *Acer sacharinum* (L.) rośnie nieopodal skrzyżowania oraz bardzo blisko budynków. Są to prawdopodobne przyczyny zwiększonej akumulacji żelaza przez te gatunki. Najniższą istotnie zawartość tego metalu oznaczono w liściach *Aesculus hippocastanum* (L.). Najwyższą istotnie zawartość miedzi oznaczono w liściach *Spiraea ×vanhouttei* ((Briot) Zabel). Rośnie ona w pasie zieleni pomiędzy pasami ruchu i przez to znajduje się blisko pojazdów i ich spalin. Podwyższoną zawartością tego metalu charakteryzowały się także *Fraxinus excelsior* (L.), *Acer sacharinum* (L.) oraz *Ailathus altissima* (Mill.). Może to wynikać z zastosowania zanieczyszczonych metalami ciężkimi kompostów, bliskością ruchliwych skrzyżowań oraz budynków. Najniższą istotnie zawartość miedzi oznaczono w liściach *Aesculus hippocastanum* (L.).

Na Al. Solidarności najwyższą istotnie zawartości kadmu oznaczono w liściach *Weigela florida* ((Bunge) A. DC.). Krzew ten rośnie w pasie zieleni pomiędzy pasami ruchu, co może być przyczyną dużej kumulacji. Również *Forsythia ×intermedia* (Zabel), *Juglans regia* (L.), *Acer negundo* (L.), *Acer platanoides* (L.) i *Rosa rugosa* (Thunb.) charakteryzowały się podwyższoną zawartością tego metalu. Pierwszy z wymienionych gatunków również rośnie w pasie zieleni pomiędzy pasami ruchu, trzy kolejne rosną w wąskim pasie zieleni pomiędzy parkingiem i ulicą, ostatni gatunek znajduje się najbliżej jezdni spośród wszystkich badanych roślin, na skarpie. Czynniki te mogą być przyczyną podwyższonej koncentracji kadmu w ich tkankach. Najniższą zawartość kadmu oznaczono w liściach *Philadelphus coronarius* (L.). Najwyższą zawartość niklu stwierdzono w liściach *Acer negundo* (L.). Rośnie on w

wąskim pasie zieleni, pomiędzy intensywnie użytkowanym parkingiem a ulicą, co może mieć wpływ na zwiększoną kumulację tego metalu. Niewiele niższe ilości niklu zakumulowały *Ginkgo biloba* (L.), *Weigela florida* ((Bunge) A. DC.), *Spiraea ×cinerea* (Zabel) 'Grefsheim' oraz *Rosa rugosa* (Thunb.). Dwa pierwsze gatunki rosną w pasie zieleni pomiędzy pasami ruchu, stąd wnioskować można, że są w dużym stopniu narażone na kontakt ze spalinami. *Spiraea ×cinerea* (Zabel) 'Grefsheim' znajduje się pomiędzy ulicą a parkingiem, tuż obok stacji benzynowej, która to może przyczynić się do dużej emisji pierwiastków metalicznych. *Rosa rugosa* (Thunb.) rośnie na wąskiej skarpie, pomiędzy drogą a chodnikiem, w pobliżu ruchliwego skrzyżowania, co również może mieć wpływ na podwyższoną zawartość niklu w jej tkankach. Najniższą zawartość tego metalu oznaczono w liściach *Forsythia ×intermedia* (Zabel). Najwyższą istotnie zawartość ołowiu oznaczono w liściach *Quercus rubra* (L.), który rośnie w pasie zieleni pomiędzy pasami ruchu. Również dość wysoką zawartością tego metalu charakteryzowały się *Ginkgo biloba* (L.), *Forsythia ×intermedia* (Zabel), *Tilia cordata* (L.), *Juglans regia* (L.) i *Rosa rugosa* (Thunb.). Trzy pierwsze gatunki znajdują się w pasie zieleni pomiędzy pasami ruchu i przez to narażone są na bezpośredni kontakt z pierwiastkami metalicznymi, kolejny gatunek znajduje się pomiędzy ulicą i parkingiem, a ostatni najbliżej drogi, tuż przy skrzyżowaniu. Wszystkie te czynniki mogą wpływać na zwiększoną akumulację ołowiu w liściach badanych roślin drzewiastych. Najniższą istotnie zawartość tego pierwiastka oznaczono w liściach *Acer negundo* (L.). Najwyższą istotnie zawartość cynku oznaczono w liściach *Philadelphus coronarius* (L.). Rośnie on w pasie zieleni pomiędzy pasami ruchu. *Quercus rubra* (L.), *Juniperus sabina* (L.), *Juglans regia* (L.) oraz *Acer negundo* (L.) również zakumulowały ten metal w swoich tkankach. Wszystkie te gatunki (oprócz *Quercus rubra* (L.)), rosną w wąskim pasie zieleni pomiędzy ulicą a parkingiem, co zapewne jest przyczyną tak dużej kumulacji cynku. *Quercus rubra* (L.) znajduje się natomiast w pasie zieleni pomiędzy pasami ruchu. Najniższą istotnie zawartość cynku oznaczono w liściach *Forsythia ×intermedia* (Zabel). Najwyższą istotnie zawartość manganu oznaczono w liściach *Tilia cordata* (Mill.). *Quercus rubra* (L.), *Ginkgo biloba* (L.), *Weigela florida* ((Bunge) A. DC.), *Juniperus sabina* (L.) i *Rosa rugosa* (Thunb.) także charakteryzowały się podwyższoną zawartością tego metalu. Prawie wszystkie wyżej wymienione gatunki rosną w pasie zieleni pomiędzy pasami ruchu i przez to ich ekspozycja na spaliny jest bardzo duża. *Juniperus sabina* (L.) rośnie nieopodal parkingu a *Rosa rugosa* (Thunb.) dużego skrzyżowania. Najmniejszą istotnie zawartość manganu oznaczono w liściach *Spiraea ×cinerea* (Zabel) 'Grefsheim'. Największą istotnie zawartość żelaza oznaczono w liściach *Ginkgo biloba* (L.). Wysoką zawartością tego metalu odznaczały się też *Quercus rubra* (L.), *Forsythia ×intermedia* (Zabel), *Tilia cordata* (Mill.) oraz *Juglans regia* (L.). Przyczyną tej kumulacji może być usytuowanie tych roślin w pasie zieleni pomiędzy pasami ruchu oraz w przypadku *Juglans regia* (L.) sąsiedztwo parkingu. Najmniejszą istotnie zawartość żelaza oznaczono w liściach *Weigela florida* ((Bunge) A. DC.). Największą istotnie zawartość miedzi wykazano w liściach *Philadelphus coronarius* (L.). Niewiele niższe ilości tego metalu zakumulowały *Quercus rubra* (L.) i *Spiraea ×cinerea* (Zabel) 'Grefsheim'. Dwa pierwsze gatunki rosną w pasie zieleni pomiędzy pasami ruchu, natomiast trzeci gatunek pomiędzy ulicą, parkingiem a stacją benzynową, co może być przyczyną zwiększonej zawartości miedzi w ich tkankach. Najniższą istotnie zawartość miedzi oznaczono w liściach *Weigela florida* ((Bunge) A. DC.).

Badając rośliny drzewiaste rosnące przy ulicy Polskiej w Poznaniu w 2012 roku, wyciągnięto wnioski, iż istotną rolę w usuwaniu zanieczyszczeń z terenów miejskich mogą odegrać m. in. *Fraxinus excelsior* (L.) i *Spiraea ×cinerea* (Zabel) 'Grefsheim'. Zakumulowały one duże ilości kadmu, niklu i ołowiu w swoich liściach (DAWIDOWICZ i MARKIEWICZ 2015). Badania zawarte w niniejszej pracy, potwierdzają tę tezę, gdyż gatunki te zgromadziły w przypadku *Fraxinus excelsior* (L.) duże ilości miedzi, żelaza i cynku oraz w przypadku *Spiraea ×cinerea* (Zabel) 'Grefsheim' – duże ilości miedzi i niklu.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zarówno drzewa jak i krzewy są dobrymi „akumulatorami” kadmu. Wcześniejsze badania roślin drzewiastych rosnących przy ul. Polskiej (DAWIDOWICZ i MARKIEWICZ 2015), wykazały jednak, że to krzewy akumulują większe ilości tego metalu niż drzewa. W przypadku niklu, krzewy okazały się lepszymi „akumulatorami”, natomiast wcześniejsze badania wskazywały na drzewa. Obie analizy wykazały lepszą akumulację ołowiu w przypadku drzew (DAWIDOWICZ i MARKIEWICZ 2015). Badania roślin drzewiastych rosnących przy ul. J. H. Dąbrowskiego, Al. Niepodległości i Al. Solidarności wskazały drzewa, jako lepszych niż krzewy „akumulatorów” cynku, żelaza i miedzi. Natomiast mangan jest dobrze akumulowany przez obie grupy roślin.

Podobnie jak WĘGLARZY (2007), BACH (2011), OCIEPA-KUBICKA i OCIEPA (2012), KOZIK i KOMOSA (2012) zaobserwowano, że nadmiar metali ciężkich wykazuje szkodliwe działanie na wszystkie organizmy żywe – rośliny, zwierzęta oraz ludzi. Analizowane gatunki roślin drzewiastych posiadały zewnętrzne objawy toksyczności pierwiastków metalicznych w postaci chlorozy na liściach, przebarwień, licznych nekroz a ich wzrost był często spowolniony.

Przeprowadzone analizy potwierdzają koncepcję MARECIKA i IN. (2006), BARABASZ i IN. (2008), KOO i CHO (2009) oraz HADASIA (2012), którzy uważają, że w terenach zurbanizowanych fitoremediacja metali ciężkich jest wskazanym zabiegiem. Badania własne potwierdziły również tezę RĄCZKI i GAWROŃSKIEGO (2004), BACH i FRAZIK-ADAMCZYK (2006), CZUBASZKA i BARTOSZUK (2011), WUANA i OKIEMEN (2011), iż rośliny drzewiaste są dobrymi kandydatami do fitoremediacji, a zwłaszcza do jednej z jej metod – fitoekstrakcji zanieczyszczonych obszarów. Drzewa i krzewy zatrzymują w swoich tkankach metale ciężkie a na powierzchni liści gromadzą zanieczyszczenia pochodzące z powietrza atmosferycznego. Rośliny te są regularnie sadzone w terenach zurbanizowanych ze względu na liczne zalety, m.in. funkcję tlenotwórczą, ozdobną, tłumienie hałasu, poprawę mikroklimatu. Po zakończeniu sezonu wegetacyjnego nie usuwa się ich jednak i nie utylizuje, jak piszą wyżej wymienieni autorzy (następstwo prawidłowo przeprowadzonej fitoekstrakcji), ze względów ekonomicznych i estetycznych. Rośliny drzewiaste są sadzone przy ciągach komunikacyjnych na wiele lat. W przypadku ul. J. H. Dąbrowskiego, Al. Niepodległości i Al. Solidarności zalecane jest zbieranie opadłych liści i utylizowanie ich wraz z nagromadzonymi w nich zanieczyszczeniami, aby nie dopuścić do ponownego uwolnienia do środowiska zakumulowanych metali ciężkich i wtórnego skażenia gleby. Tak samo twierdzą RĄCZKA i GAWROŃSKI (2004).

Zdaniem BACH (2011) i BRESIA (2008) w nowych nasadzeniach miejskich należy uwzględnić rośliny tolerancyjne na zanieczyszczenia gleby, o słabej zdolności pobierania i translokacji metali ciężkich i innych szkodliwych związków z gleby do części nadziemnych. Celem niniejszej pracy był jednak wybór gatunków o największych zdolnościach akumulacji metali ciężkich, które następnie polecane będą do nasadzeń miejskich, ze względu na możliwość wykorzystania ich w fitoremediacji, a tym samym usuwania z terenów zurbanizowanych zanieczyszczeń zagrażających mieszkańcom.

Zgodnie z wynikami badań własnych do nasadzeń w aglomeracjach miejskich, spośród analizowanych gatunków roślin drzewiastych, najlepiej nadają się: *Spiraea ×vanhouttei* ((Briot) Zabel), *Salix acutifolia* (Willd.), *Berberis thunbergii* (DC.) 'Athropurpurea', *Tilia cordata* (L.) oraz *Philadelphus coronarius* (L.). Podobne gatunki polecają w swoich opracowaniach BACH i FRAZIK-ADAMCZYK (2006), ŁUKASIEWICZ (2011) oraz SZULC (2013). Natomiast rośliny takie jak: *Aesculus hippocastanum* (L.), *Acer platanoides* (L.), *Euonymus europaeus* (L.), *Weigela florida* ((Bunge) A. DC.) według przeprowadzonych badań, okazały się gatunkami, których wykorzystanie w terenach zurbanizowanych może być ograniczone. Podobnie twierdzą ŁUKASIEWICZ (2011) i SZULC (2013).

Wykonane w niniejszej pracy pomiary zawartości metali ciężkich w glebie oraz wybranych gatunkach roślin drzewiastych, rosnących w terenach zurbanizowanych można kontynuować, analizując tereny wzdłuż innych, ruchliwych ciągów komunikacyjnych w Poznaniu oraz zwiększając liczbę analizowanych metali.

9. Wnioski

1. Zanieczyszczenie badanych gleb wybranymi metalami ciężkimi nie jest duże. Ich zawartość nie przekracza stężeń dopuszczalnych dla terenów komunikacyjnych oraz gruntów zabudowanych i zurbanizowanych.
2. Najwyższą zawartość spośród analizowanych metali ciężkich w glebach badanych tras wykazano dla żelaza, natomiast najniższą dla kadmu.
3. Przekroczona została optymalna dla roślin zawartość w glebie: miedzi, cynku i niklu we wszystkich ciągach komunikacyjnych i żelaza na Al. Niepodległości i Al. Solidarności.

4. W większości badanych przypadków stwierdzono zmniejszanie się zawartości metali ciężkich w glebie w miarę oddalania się od pasa drogowego. Nie stwierdzono natomiast takiej zależności w przypadku zawartości metali ciężkich liściach analizowanych gatunków roślin drzewiastych.
5. Do nasadzeń w terenach miejskich, zwłaszcza przy ruchliwych trasach komunikacyjnych, powinno się wybierać rośliny drzewiaste, akumulujące największe ilości metali ciężkich. Z przeprowadzonych badań wynika, iż mogą to być: *Spiraea ×vanhouttei* ((Briot) Zabel), *Salix acutifolia* (Willd.), *Berberis thunbergii* (DC.) 'Athropurpurea', *Tilia cordata* (L.) oraz *Philadelphus coronarius* (L.).
6. Gatunki takie jak: *Aesculus hippocastanum* (L.), *Acer platanoides* (L.), *Euonymus europaeus* (L.) i *Weigela florida* ((Bunge) A. DC.) wykazały się najniższymi zdolnościami akumulacji metali ciężkich, dlatego też ich wykorzystanie w oczyszczaniu terenów zurbanizowanych z tych pierwiastków może być ograniczone.

Literatura

- [1] ALLOWAY B., AYRES D. (1999): Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska. Wyd. PWN, Warszawa, ss. 423, ISBN 83-01-12947-6.
- [2] BACH A., FRAZIK-ADAMCZYK M. (2006): Charakterystyka zagrożeń zieleni miejskiej ze szczególnym uwzględnieniem zieleni w ciągach komunikacyjnych. Opracowanie wykonane dla Urzędu Miasta Krakowa, Wydział Gospodarki Komunalnej i Ochrony Środowiska. Kraków, ss. 33.
- [3] BARABASZ A., WOJAS S., DYBEK E., ANTOSIEWICZ D. (2008): Przydatność roślin zmodyfikowanych genetycznie dla celów fitoekstrakcji i fitowaporacji. W: *Biotechnologia* 2 (81): 68-83.
- [4] BARAN A., SPAŁEK I., JASIEWICZ CZ. (2007): Zawartość metali ciężkich w roślinach i gruntach przylegających do wybranych stacji paliw w Krakowie. W: *Materiały Krakowskiej Konferencji Młodych Uczonych. Sympozja i konferencje KKMU nr 2. Kraków, 20-22 września 2007. Wydawnictwo Fundacja Studentów i Absolwentów AGH „Academica”. Grupa Naukowa Pro Futuro. Kraków: 265-272.*
- [5] BAYÇU G., CANER H., GÖNENÇİL B., ERUZ E. (2003): Roadside pollution of cadmium and lead in Istanbul City (Turkey) and their effect on *Picea abies*. *Biologia, Bratislava*, 58: 109-114.
- [6] BIELICKA-GIELDOŃ A. (2012): Problematyka zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi. Publikacja w ramach projektu „Współpraca nauki i biznesu przyszłością Pomorza” finansowanego ze śr. UE, EFS: 1-20.
- [7] BIELIŃSKA E. (2006): Charakterystyka ekologiczna gleb ogrodów działkowych z terenów zurbanizowanych. W: *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering* vol. 51 nr 2: 13-16.
- [8] BOSIACKI M., SZYMANOWSKA M. (2013): Ocena przydatności słonecznika zwyczajnego (*Helianthus annuus* L.) i rącznika pospolitego (*Ricinus communis* L.) do fitoekstrakcji niklu z gleby zanieczyszczonej. *Nauka Przyr. Technol.* tom 7 zeszyt 3 nr 40: 1-12.
- [9] BREŚ W. (2008): Czynniki antropogeniczne powodujące zamieranie drzew w krajobrazie miejskim. W: *Nauka Przyroda Technologie* tom 2 nr 4. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, Poznań:1-8.
- [10] CHRZAN A. (2013): Zawartość wybranych metali ciężkich w glebie i faunie glebowej. W: *Proceedings of ECOpole* 7 (1): 295-302.
- [11] CZUBASZEK R., BARTOSZUK K. (2011): Zawartość wybranych metali ciężkich w glebach w zależności od ich odległości od ulicy i sposobu użytkowania terenu. W: *Civil and Environmental Engineering / Budownictwo i Inżynieria Środowiska* 2: 27-34.
- [12] DAWIDOWICZ L., MARKIEWICZ B. (2015): Zawartość kadmu, niklu i ołowiu w wybranych gatunkach roślin drzewiastych w terenach miejskich oraz wykorzystanie technik fitoremediacji do ich usuwania. W: I. Skoczko, J. Piekutin, E. Olszańska, E. Markiewicz (red.). *Inżynieria środowiska – młodym okiem. Tom 13. Ekoinżynieria. Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok, 116-142.*
- [13] DMOCHOWSKI D., DMOCHOWSKA A. (2011): Ocena zagrożeń związanych z emisją metali ciężkich z tras komunikacyjnych w aspekcie bezpieczeństwa ekologicznego na terenach o wysokim stopniu zurbanizowania. W: *Zeszyty Naukowe SGSP* nr 41. Warszawa: 95-106.
- [14] DMOCHOWSKI D., PRĘDECKA A., MAZUREK M., PAWLAK A. (2011): Ocena zagrożeń związanych z emisją metali ciężkich w aspekcie bezpieczeństwa ekologicznego na przykładzie ogródków działkowych w aglomeracji miejskiej. *Polski Przegląd Medycyny i Psychologii Lotniczej*. 3 (17): 257-265.

- [15] DZIUBANEK G., BARANOWSKA R., OLEKSIUK K. (2012): Metale ciężkie w glebach Górnego Śląska – problem przeszłości czy aktualne zagrożenie? W: JEcolHealth vol. 16 nr 4: 169-176.
- [16] FIJAŁKOWSKI K., KACPRZAK M., GROBELAK A., PLACEK A. (2012): The influence of selected soil parameters on the mobility of heavy metals in soils. W: Inżynieria i Ochrona Środowiskat. 15 nr 1: 81-92.
- [17] GADZIŃSKI J. (2011): Rozwój transportu drogowego jako zagrożenie dla środowiska przyrodniczego – przykład aglomeracji poznańskiej. W: JEcolHealth, vol. 15 nr 4: s.165-175.
- [18] GANG W., HUBIAO K., XIAOYANG Z., HONGBO S., LIYE C., CHENGJIANG R. (2010): A critical review on the bio-removal of hazardous heavy metals from contaminated soils: Issues, progress, eco-environmental concerns and opportunities. Journal of Hazardous Materials 174: 1-8.
- [19] GOLCZ A. (2011): Soil salinity and acidity. Research methods in plant sciences vol. 3. Soil sickness. W: S. Narwal, B. Politycka, W. Fengzhi, D. Sampietro (red.). Studium Press LLC, Houston, USA: 43-53.
- [20] GREINERT A. (2000): Ochrona i rekultywacja terenów zurbanizowanych. Wydawnictwo Politechniki Zielonogórskiej, Zielona Góra: 70-77, ISBN 83-85911-12-X.
- [21] GROBELAK A., KACPRZAK M., FIJAŁKOWSKI K. (2010): Fitoremediacja – niedoceniony potencjał roślin w oczyszczaniu środowiska. W: JEcolHealth vol. 14 nr 6: 276-280.
- [22] GRUCA-KRÓLIKOWSKA S., WACŁAWEK W. (2006): Metale w środowisku. Cz. II. Wpływ metali ciężkich na środowisko. Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Metrologia 11 (1-2): 41-56.
- [23] HANUS-FAJERSKA E., AUGUSTYNOWICZ J., MUSZYŃSKA E., KOŹMIŃSKA A. (2011): Organizmy przydatne w oczyszczaniu środowiska z nadmiernych stężeń pierwiastków metalicznych. W: Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych nr 50: 180-192.
- [24] KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. (1999): Biochemia pierwiastków śladowych. Wyd. II. PWN, Warszawa, ss. 398, ISBN 83-01-12823-2.
- [25] KĘDZIA B., HÓLDERNA-KĘDZIA E. (2009): Usuwanie metali szkodliwych dla zdrowia z organizmu za pomocą produktów pszczelich. W: Herba Polonica vol. 55 no. 1: 98-108.
- [26] KONDEJ B. (2007): Metale ciężkie – korzyści i zagrożenia dla zdrowia i środowiska. W: Bezpieczeństwo pracy nr 2: 25-27.
- [27] KONIECZYŃSKI P., WESOŁOWSKI M. (2008): Ocena zawartości manganu i miedzi w liściach wybranych roślin leczniczych i otrzymanych z nich ekstraktach wodnych. W: Bromat. Chem. Toksykol. XLI nr. 3: 388-342.
- [28] KOO S-Y., CHO K-S. (2009): Isolation and characterization of a *Plant Growth-Promoting Rhizobacterium*, *Serratia* sp. SY5. J. Microbiol. Biotech. 19 (11): 1431-1438.
- [29] KOZIK E., KOMOSA A. (2012): Wpływ makro- i mikrośladników na wielkość i jakość plonu. W: A. Komosa (red.). Żywnienie roślin ogrodniczych. Podstawy i perspektywy. PWRiL, Poznań: 179-218.
- [30] KRZYWY I., KRZYWY E., PASTUSZAK-GABINOWSKA M., BRODKIEWICZ A. (2010): Ołów – czy jest się czego obawiać? W: Annales Academiae Medicae Stetinensis. Roczniki Pomorskiej Akademii Medycznej w Szczecinie 56, 2: 118-128.
- [31] KUZIEMSKA B., KALEMBASA S., JAKUBICKA M. (2011): Wpływ wapnowania i dodatku osadu ściekowego na zawartość żelaza, miedzi i cynku w kupkówce pospolitej (*Dactylis glomerata* L.) uprawianej na glebie zanieczyszczonej nikiem. W: Inżynieria Ekologiczna nr 27: 92-99.
- [32] KWAPULIŃSKI J., BEBEK M., MITKO K., FISCHER A., WIECHUŁA D. (2007): Analiza oddziaływania stacji paliw na stopień zanieczyszczenia gleby metalami ciężkimi. W: Problemy Ekologii vol. 11 nr 2: 101-107.
- [33] KWIATKOWSKA-MALINA J., MACIEJEWSKA M. (2011): Pobieranie metali ciężkich przez rośliny w warunkach zróżnicowanego odczynu gleb i zawartości materii organicznej. W: Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych nr 49: 43-51.
- [34] ŁABAZ B., BOGACZ A. (2011): Zawartość wybranych metali ciężkich oraz zasobność gleb postawowych występujących na terenie Obniżenia Milicko-Głogowskiego. W: Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych nr 49: 256-267.
- [35] ŁASKA G., KUKLEWICZ M. (2013): Zawartość metali ciężkich w biomase zielonej w otoczeniu wybranych ciągów komunikacyjnych. W: T. Traczewska (red.). Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska. Tom 3. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław: 341-350.
- [36] ŁUKASIEWICZ S. (2011): Drzewa i krzewy polecane do obsadzeń ulicznych w miastach. W: M. Drozdek (red.). Rośliny do zadań specjalnych. Wyd. PWSZ Sulechów: 313-324.

- [37] MADEJ M., SIUTA J., WASIAK G. (2010): Zieleń Warszawy źródłem surowca do produkcji kompostu. Cz. II. Skład chemiczny mas roślinnych z różnych powierzchni zieleni warszawskiej. W: Inżynieria ekologiczna nr 23: 22-36.
- [38] MARECIK R., KRÓLICZAK P., CYPLIK P. (2006): Fitoremediacja – alternatywa dla tradycyjnych metod oczyszczania środowiska. *Biotechnologia*. 3 (74): 88-97.
- [39] MARKOWSKI T., MARSZAŁ T. (2006): Metropolie, obszary metropolitalne, metropolizacja. Problemy i pojęcia podstawowe. Wyd. 1. Komitet Przestrzennego Zagospodarowania Kraju PAN, Warszawa, ss. 25, ISBN 83-89693-16-X.
- [40] MCGRATH S., ZHAO F. (2003): Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils. *Curr. Opin. Biotechnol.* 14: 277-282.
- [41] MEMON A., SCHRÖDER P. (2009): Implications of metal accumulation mechanisms to phytoremediation. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 16: 162-175.
- [42] NOWOSIELSKI O. (1974): Metody oznaczania potrzeb nawożenia. Wyd. 2, PWRiL, Warszawa, ss. 720.
- [43] NOWOSIELSKI O. (1988): Zasady opracowywania zaleceń nawozowych w ogrodnictwie. Wyd. 3, PWRiL, Warszawa, ss. 309.
- [44] OCIEPA-KUBICKA A., OCIEPA E. (2012): Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi. W: Inżynieria i Ochrona Środowiska t. 15 nr 2. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa: 169-180.
- [45] OSTROWSKA P. (2008): Kadm – występowanie, źródła zanieczyszczeń, metody recyklingu. W: *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* t. 24 zeszyt 3/3: 255-260.
- [46] PIONTEK M., WALCZAK B., CZYŻEWSKA B., LECHÓW L. (2012): Miedź, kadm i cynk w pyłach drogowych miast oraz określenie toksyczności związków tych metali metodą biologiczną. W: *Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych*. Tom 61 nr 3:409-415.
- [47] RĄCZKA M., GAWROŃSKI S. (2004): Ocena przydatności do fitoremediacji wybranych gatunków drzew i krzewów ozdobnych z rodziny motylkowych. *Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu*. 37: 181-188.
- [48] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz. U. 2002, Nr 165 poz. 1359).
- [49] SZATANIK-KŁOC A. (2004): Wpływ pH i stężenie wybranych metali ciężkich w glebie na ich zawartość w roślinach. W: *Acta Agrophysica* nr 4 (1): 177-183.
- [50] SZCZEPOCKA A. (2005): Kryteria oceny zanieczyszczeń gleb metalami ciężkimi. W: *Zesz. Nauk. SGSP*, 32: 13-28.
- [51] SZULC A. (2013): Zielone miasto. Zieleń przy ulicach. Wydawnictwo Agencja Promocji Zieleni, Warszawa, ss. 258. ISBN 978-83-936695-0-9.
- [52] WALL Ł. (2008): Zawartość wybranych mikroelementów w glebach serpentynitowych oraz w glebach stref oddziaływania przemysłu i motoryzacji na terenie Dolnego Śląska. *Zesz. Nauk. UP Wroc., Rol., XCIII*, nr 569: 15-25.
- [53] WAWER M., SZUSZKIEWICZ M., MAGIERA T. (2013): Charakterystyka aktualnych zanieczyszczeń komunikacyjnych wierzchnich warstw gleby stref przydrożnych na Górnym Śląsku. W: T. Traczeńska (red.). *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska*. Tom 3. Oficyna Wydawnicza PWr, Wrocław: 637-643.
- [54] WEI B., YANG L. (2010): A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchem. J.* 94: 99-107.
- [55] WĘGLARZY K. (2007): Metale ciężkie – źródła zanieczyszczeń i wpływ na środowisko. W: *Wiadomości Zootechniczne*, R. XLV, 3: 31-38.
- [56] WUANA R., OKIEIMEN F. (2011): Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. In: *International Scholarly Research Network, ISRN Ecology*, vol. 2011: 1-20.
- [57] WYSOCKI C., STAWICKA J. (2005): Trawy na terenach zurbanizowanych. W: *Łąkarstwo w Polsce (Grassland Science in Poland)* 8, Polish Grassland Society, Poznań: 227-236.
- [58] ŻUREK G., MAJTKOWSKI W. (2009): Rośliny alternatywne w fitoekstrakcji metali ciężkich z obszarów skażonych. W: *Problemy Inżynierii Rolniczej* nr 3 (65). Wydawnictwo IBMER, Warszawa: 83-89.

Źródła internetowe:

- [1] BOSIACKI M., KLEIBER T., MARKIEWICZ B. (2014): Continuous and Induced Phytoextraction – Plant-Based Methods to Remove Heavy Metals from Contaminated Soil. W: www.intechopen.com [on line]. Ostatnia aktualizacja: 26.03.2014. [Pozyskano: 2014-08-18; 12:30]. Dostępny w: <http://www.intechopen.com/books/environmental-risk-assessment-of-soil-contamination/continuous-and-induced-phytoextraction-plant-based-methods-to-remove-heavy-metals-from-contaminated->
- [2] GRABOWSKA B. (2012): Metale ciężkie. W: www.agh.edu.pl [on line]. Ostatnia aktualizacja: 23.03.2012. [Pozyskano: 2014-08-10; 18:30]. Dostępny w: http://home.agh.edu.pl/~graboska/doc/Metale_ciezkieOS.pdf
- [3] HADAŚ E. (2012): Bioremediacja metali ciężkich i innych zanieczyszczeń z gleby oraz fitoremediacja. W: www.parasit.amp.edu.pl [on line]. Ostatnia aktualizacja: 10.01.2012. [Pozyskano: 2014-08-10; 17:15]. Dostępny w: <http://www.parasit.amp.edu.pl/seminars/1WL-2/W-3.pdf>
- [4] LIS J., PASIECZNA A. (2005): Atlas geochemiczny Poznania i okolic. Gleby, osady wodne i wody powierzchniowe. Skala 1: 100 000. W: <http://www.poznan.pl> [on line]. Ostatnia aktualizacja 03.08.2014. [Pozyskano 2014-08-17; 19:05]. Dostępny w: <http://www.poznan.pl/mim/wos/atlas-geochemiczny,doc,835/>
- [5] LIS J., PASIECZNA A., MOJSKI J., PRZENIOSŁO S., SYLWESTRZAK H., STRZELECKI R., WOŁKOWICZ S. (2012): Atlas geochemiczny Polski. Skala 1: 2 500 000. Zmieniona i uzupełniona wersja internetowej publikacji z 1995 r. W: <http://www.pgi.gov.pl> [on line]. Ostatnia aktualizacja: 11.09.2012. [Pozyskano 2014-08-16; 21:45]. Dostępny w: <http://www.mapgeochem.pgi.gov.pl/poland/atlas.html>
- [6] PASIECZNA A. (2011): Naturalne i antropogeniczne czynniki zanieczyszczenia środowiska. W: www.pgi.gov.pl [on line]. Ostatnia aktualizacja: 10.01.2012. [Pozyskano: 2014-08-14; 13:30]. Dostępny w: <http://www.pgi.gov.pl/pl/analityka-chemiczna-uslugi/3678-naturalne-i-antropogeniczne-czynniki-zanieczyszczenia-rodowiska-.html>
- [7] PAWLUK K., FRONCZYK J., GARBULEWSKI K. (2011): Przepuszczalne bariery reaktywne w ochronie środowiska wzdłuż tras komunikacyjnych. W: www.iko.pwr.wroc.pl [on line]. Ostatnia aktualizacja: 01.02.2014. [Pozyskano: 2014-08-12; 14:15]. Dostępny w: http://www.iko.pwr.wroc.pl/Air/Abstract/FT_Pawluk_Fronczyk_Garbulews120483915.pdf
- [8] ROMANOWSKA-DUDA Z. (2013): Metale ciężkie jako specyficzne zanieczyszczenia środowiska wodnego. W: www.bioenergiadlaregionu.eu [on line]. Ostatnia aktualizacja: 11.09.2013. [Pozyskano: 2014-08-12; 21:00]. Dostępny w: <http://www.bioenergiadlaregionu.eu/pl/naukowcy-dla-lodzkiego/publikacje-uczestnikow/art6,metale-ciezkie-jako-specyficzne-zanieczyszczenia-srodowiska-wodnego.html>

X Jak wybrane metale ciężkie wpływają na toksyczność ścieków?

Gallert Magdalena^{1,2}, Jureczko Marcelina^{1,3}, Ochecka Julia^{1,4};

¹ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Biotechnologii Środowiskowej, ul. Akademicka 2A, 44-100 Gliwice

² m.gallert@wp.pl

³ marcelina.27@op.pl

⁴ juliaochecka@gmail.com

Streszczenie

W badaniu toksyczności ścieków zawierających metale ciężkie wykorzystano dwa testy toksykologiczne. Test toksyczności ostrej z zastosowaniem *Artemia salina*, określał wpływ odcieków pochodzących z odwaniania przefermentowanych osadów ściekowych z Centralnej Oczyszczalni Ścieków w Gliwicach oraz wybranych metali ciężkich występujących w ściekach: kadmu, ołowiu, cynku i żelaza na przeżycie skorupiaka. W teście tym wykorzystano parametr LC₅₀. Z kolei w badaniach na *Lemna minor* określano wpływ różnych stężeń badanych metali na wzrost, liczebność i cechy morfologiczne u rzęsy wodnej podczas 7-dniowej ekspozycji. W przypadku solowca, żelazo okazało się najbardziej toksyczne (LC₅₀=1,50 mg/l), ołów najmniej (LC₅₀=51,64 mg/l), a szereg toksyczności badanych metali przedstawił się następująco: Fe>Zn>Cd>Pb. Wobec *Lemna minor* metale ciężkie wykazały toksyczność malejącą w szeregu: Cd>Fe>Pb>Zn. Najbardziej toksyczny kadm, powodował największe zahamowanie przyrostu biomasy jak i dużą inhibicję szybkości wzrostu roślin, natomiast najmniej toksyczny cynk, jako jedyny nie powodował chlorozy.

Słowa kluczowe: *Artemia salina*, *Lemna minor*, metale ciężkie, toksyczność

1. Wstęp

Zanieczyszczenia środowiska naturalnego to duży problem dzisiejszych czasów. Substancje szkodliwe mają zdolność do migracji na duże odległości oraz pomiędzy różnymi elementami środowiska [1]. Bardzo poważnym zanieczyszczeniem są metale ciężkie. Występują one w każdym środowisku, jednak największe zagrożenie stanowią dla środowiska wodnego [2].

W literaturze istnieje wiele rodzajów klasyfikacji metali ciężkich, najczęściej spotykane zakładają, że gęstość metalu, który uznajemy za ciężki musi być większa niż 7g/cm³ [3]. Za najbardziej szkodliwe metale ciężkie uznaje się: kadm, ołów i rtęć, będące toksyczne nawet w małych ilościach. Inne metale takie jak żelazo, selen, chrom, miedź i cynk niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmów w małych stężeniach [4], w wyższych dawkach także mogą wywoływać efekt toksyczny.

Metale ciężkie występujące w środowisku mogą pochodzić z procesów naturalnych, takich jak: aktywność wulkanów czy wietrzenia skał, lub powstawać w wyniku działalności człowieka, np. jako produkty uboczne wielu gałęzi przemysłu, składniki odpadów bądź ścieków bytowych i przemysłowych [4].

Badania przeprowadzono na czterech metalach ciężkich, takich jak: kadm, ołów, rtęć i żelazo.

- Kadm – jest metalem ciężkim, charakteryzującym się lotnością w temperaturze powyżej 400°C. Jest on bardziej ruchliwy w glebie i osadach niż inne metale dwuwartościowe, co skutkuje jego większą dostępnością biologiczną [5]. Pierwiastek ten najczęściej występuje w postaci siarczku w rudach metali kolorowych [6]. W środowisku wodnym pochodzi głównie z wód przemysłowych, ścieków gospodarczych oraz opadów atmosferycznych [1]. Często spotykanym zagrożeniem jest stosowanie nawozów fosforanowych, wraz z którymi kadm trafia do gleby, a następnie do rzek i wód powierzchniowych. Długotrwałe narażenie zwierząt na działanie kadmu prowadzi do uszkodzeń wielu

narządów wewnętrznych, natomiast w przypadku roślin związek ten ogranicza proces fotosyntezy i zmniejsza zawartość chlorofilu [7].

- Ołów - w środowisku naturalnym, głównie jest obecny w minerałach, takich jak: galena, cerusyt i anglezyt [6]. Jego głównym źródłem pochodzenia są spaliny z silników samochodowych [1]. Słaba rozpuszczalność związków ołowiu w wodzie, skutkuje jego stosunkowo niską zawartością w tym środowisku [8]. Większość roślin charakteryzuje się dość wysokim stopniem tolerancji na ten metal, lecz jest on przez nie słabo przyswajalny [7]. Pierwiastek ten jest natomiast bardzo szkodliwy dla zwierząt i powoduje ostre zatrucia, szczególnie przyswojony drogą pokarmową [8].
- Cynk – występuje w dużej ilości w wodach powierzchniowych. Rzeki, w których zaobserwowano znaczne ilości cynku charakteryzują się dopływem ścieków z przemysłu chemicznego i metalurgicznego [8]. W organizmach zwierząt niedobór tego pierwiastka może doprowadzić do zahamowania wzrostu lub zaburzeń w rozwoju płciowym [5], z kolei jego nadmiar może być przyczyną powstawiania nowotworów [8]. Metal ten jest także potrzebny do prawidłowego funkcjonowania roślin w stężeniu 15-80 mg/kg suchej masy, jednak jego zbyt duża ilość może prowadzić do bioakumulacji w tkankach roślinnych, czego skutkiem może być chloroza – czyli żółknięcie liści oraz spadek wydajności fotosyntezy [7].
- Żelazo - jest jednym w głównych metali występującym w środowisku. W warunkach naturalnych pojawia się na dwóch stopniach utlenienia: Fe^{2+} oraz Fe^{3+} . W wodach o $pH < 7$ żelazo (II) jest łatwo rozpuszczalne, natomiast w wodach powierzchniowych jest ono szybko utleniane i wytrąca się w postaci tlenków. Organizmy roślinne wykazują dużą tolerancję na ten pierwiastek. Gdy ilość żelaza jest zbyt duża może wystąpić zahamowanie wzrostu, butwienie korzeni oraz przebarwienia liści. Żelazo zazwyczaj nie wpływa toksycznie na zwierzęta, chyba, że aktywność tego metalu jest duża i długotrwała [8].

Aby określić wpływ danego czynnika na organizmy roślinne i zwierzęce wykonuje się testy toksykologiczne, dzięki którym można poznać zależność „dawka-efekt” [9]. Ponieważ nie każde stężenie danego czynnika działa toksycznie na organizm, określa się dawki i ilość substancji, przy których występuje efekt negatywny. Małe dawki związku chemicznego mogą działać stymulująco na dany organizm czyli prowadzić do poprawy funkcjonowania organizmu. Oznacza to, że nie obserwuje się negatywnego wpływu substancji na organizm poniżej dawki progowej.

Parametrami opisującymi zależność „dawka-efekt” dla różnych organizmów, są:

- **LC₅₀ / LD₅₀ (ang. *lethal concentration / lethal dose*)** - stężenie / dawka substancji, która wywołuje śmierć 50% organizmów po określonym czasie ekspozycji. Wartość LC₅₀ wyrażana jest w mg/l, natomiast LD₅₀ w mg/kg.
- **EC₅₀ / ED₅₀ (ang. *effective concentration / effective dose*)** – stężenie / dawka substancji, która wywołuje określony efekt u 50% osobników w określonych warunkach badania (np. działanie hamujące lub stymulujące procesy enzymatyczne).
- **IC₅₀ (ang. *inhibitory concentration*)** – stężenie substancji, która hamuje w 50% funkcje biologiczne i biochemiczne organizmów [10].

Aby określić wpływ związków na środowisko wykonuje się testy fitotoksyczności na roślinach i zootoksyczności na organizmach zwierzęcych. Skorupiakiem często wykorzystywanym w badaniach, ze względu na dużą wrażliwość zwierzęcia oraz niskie koszty i prostotę wykonania testów na tym organizmie, jest bezkręgowiec *Artemia salina*, inaczej nazywany słonaczką. Organizm ten należy do typu stawonogów, gromady skorupiaków oraz podgromady liścionogów [11]. W testach wykorzystuje się ten gatunek ponieważ pobiera on pokarm poprzez nieselektywną filtrację, co czyni go wrażliwym na działanie substancji toksycznych [12].

Z kolei w testach fitotoksyczności najczęściej wykorzystywanym organizmem jest *Lemna minor* – rzęsa wodna. Należy ona do roślin naczyniowych oraz swobodnie pływających [13]. Roślina ta składa się z członów pędowych, których rozmiar wynosi ok. 2-3 mm. Ich przednia część jest spłaszczona w charakterystyczny sposób, ponadto przyjmuje kształt jajowaty lub kolisty [14]. Rzęsa wodna jest wykorzystywana do badań ze względu na małą wielkość oraz charakteryzuje się krótkim czasem rozmnażania [13].

W niniejszej publikacji skupiono się na określeniu toksyczności metali ciężkich takich jak: Cd, Pb, Zn, Fe, ze względu na ich częste występowanie w środowisku w podwyższonych stężeniach, a także ze względu na potwierdzony efekt toksyczny dla wielu organizmów nie tylko ekosystemów wodnych ale także i lądowych.

W tym artykule zostanie omówiony wpływ metali ciężkich, takich jak: kadm, ołów, cynk i żelazo występujących w ściekach na organizmy wodne, takie jak *Artemia salina* i *Lemna minor*.

2. Metodyka badań

Badania przeprowadzono na *Artemia salina* i *Lemna minor*. Organizmy testowe pobierano każdorazowo z świeżej hodowli prowadzonej przez 48h na roztworze chlorku sodu o stężeniu 0,9%. Na odciekach pochodzących z odwadniania osadów ściekowych przefermentowanych z Centralnej Oczyszczalni Ścieków w Gliwicach oraz na wybranych metalach ciężkich ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) przeprowadzono zarówno test wstępny, jak i potwierdzający. Dla badań wstępnych wytypowano zakres stężeń 0,01 ÷ 100 mg/l o rozcieńczeniu dziesięciokrotnym. Testy wykonywano w 24 dołkowej płytce, a do rozcieńczeń używano 0,9% NaCl stanowiący próbę kontrolę w badaniu. Na podstawie wyników testów wstępnych wytypowano zakres stężeń dla testów potwierdzających. Dla metali ciężkich wybrano stężenia 20 mg/l, 40 mg/l, 60 mg/l, 80 mg/l oraz 100 mg/l, a w przypadku odcieków 10 ml/l (v/v), 20 ml/l (v/v), 60 ml/l (v/v), 80 ml/l (v/v) oraz 100 ml/l (v/v). Testy potwierdzające przeprowadzono identycznie jak wstępne. Na podstawie otrzymanych wyników wyznaczono wartości LC_{50} (stężenie substancji wywołującej śmierć u 50% organizmów w badanej populacji) z wykorzystaniem metody logarytmiczno-probitowej.

W testach fitotoksyczności wykorzystano *Lemna minor*, która pochodziła z własnej hodowli Katedry Biotechnologii Środowiskowej Politechniki Śląskiej. Badania rozpoczęto od wykonania pożywki dla rzęsy wodnej, która stanowiła próbę kontrolną. Testy prowadzono na wybranych stężeniach metali ciężkich: 100 mg/l, 10 mg/l, 1 mg/l, 0,1 mg/l oraz 0,01 mg/l. Badania wykonywano w płytkach 6 dołkowych. Do każdego dołka wprowadzano za pomocą ezy po 3 rzęsy wodne (każda 3-4 listna), które wcześniej ważono oraz zliczano liczbę liści. Gotowe płytki inkubowano w fitotronie o wilgotności 55% i temperaturze 23°C przez 7 dni. W odstępach 2-3 dniowych dokonywano odczytu w postaci dokumentacji zdjęciowej. Po tygodniu ponownie zliczano liczbę płatków liści oraz ważono. Z otrzymanych wyników liczebności liści obliczono specyficzną szybkość wzrostu, a następnie dla każdego stężenia inhibicję szybkości wzrostu. Na podstawie zahamowania wzrostu *Lemna minor* w próbach badanych w odniesieniu do próby kontrolnej wyznaczano wartość IC_{50} (stężenie substancji hamującej w 50% funkcje biologiczne organizmów) w stosunku do każdego badanego metalu.

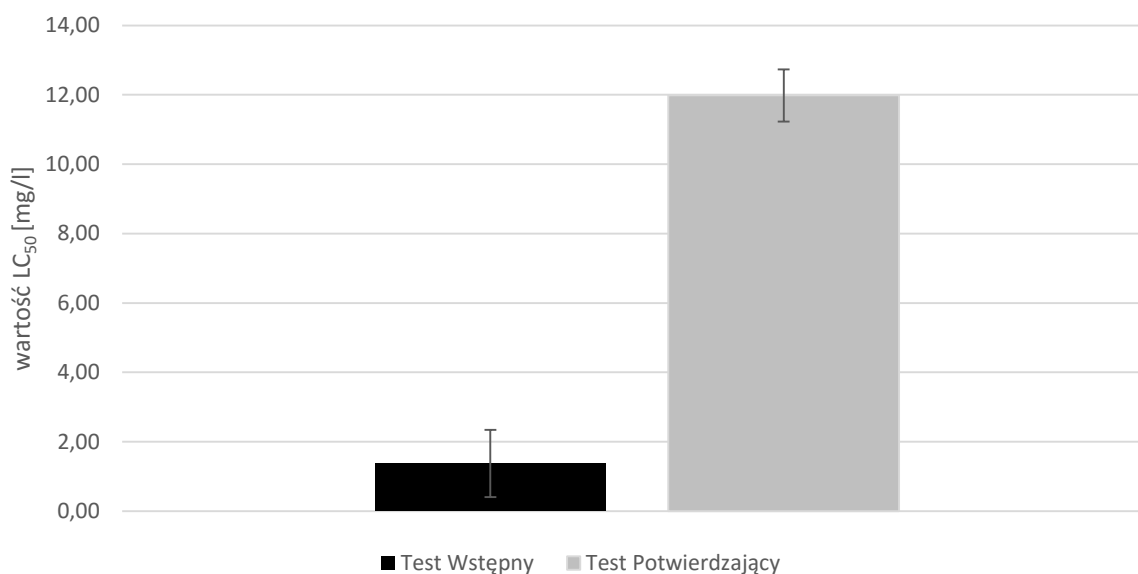
3. Wyniki

W Tabeli 1 umieszczono stężenia niektórych metali ciężkich, które są zawarte w badanych odciekach z Centralnej Oczyszczalni Ścieków w Gliwicach. Na podstawie tabeli można stwierdzić, że wartości szkodliwych substancji są nieznaczne.

Tab. 1 Stężenia niektórych metali ciężkich w odciekach

Nazwa metalu	Stężenie [mg/l]
Chrom ogólny	0,00372 ± 0,00045
Cynk	< 0,1
Kadm	< 0,0004
Miedź	0,0092 ± 0,0011
Nikiel	0,0178 ± 0,0021
Ołów	< 0,003
Żelazo	1,39 ± 0,19

Badania wykonywane na odciekach z wykorzystaniem organizmów *Artemia salina* wykazały, że średnia wartość LC_{50} dla badań wstępnych wynosi 1,38 mg/l. Dla testu potwierdzającego wartość ta wyniosła 11,98 mg/l (Rys. 3.1).



Rys. 3.1 Wykres przedstawiający wartości LC_{50} dla badanych odcieków na *Artemia salina*

Testy wstępne dla ołowiu wykonane na organizmach *Artemia salina* pokazały, że stężenia od 10,30 do 102,97 mg/l powodują efekt śmiertelny 50% osobników, natomiast stężenia od 0,01 do 1,03 mg/l nie wywołują efektu letalnego. Wartość LC_{50} w badaniu wstępnym wyniosła 62,40 mg/l. Test potwierdzający pozwolił wyznaczyć dokładniejszą wartość, która wyniosła 51,64 mg/l.

W przypadku kadmu w badaniu wstępnym wykazano, że stężenie wywołujące efekt śmiertelny u 50% organizmów mieści się w przedziale 10,39 ÷ 103,93 mg/l. Dla tego testu wartość LC_{50} wyniosła 21,73 mg/l. W badaniach potwierdzających wartość LC_{50} równała się 49,36 mg/l.

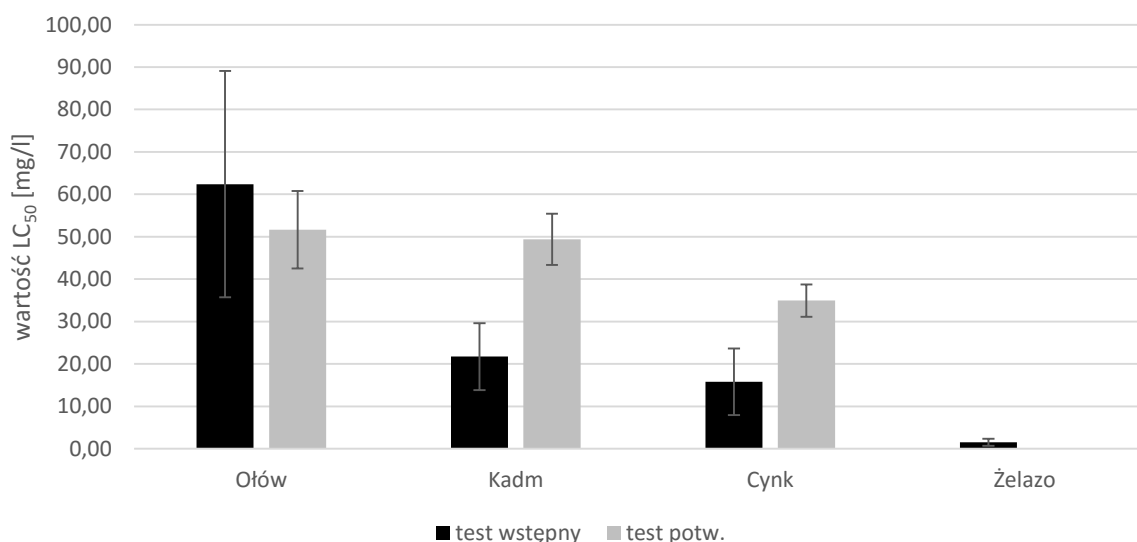
Dla cynku ustalono zakres stężeń nie wywołujący efektu letalnego między 0,01 ÷ 0,10 mg/l. Test wstępny wykazał, że stężenia od 10,09 do 100,91 mg/l wywołują efekt śmiertelny u 50% osobników *Artemia salina*. Wartość LC_{50} w tym badaniu wyniosła 15,77 mg/l. Badanie potwierdzające wykazały, że wartość LC_{50} mieści się w zakresie od 20 do 40 mg/l, a dokładnie równała się 34,92 mg/l.

Ostatnie badania wykonywane na żelazie pokazały, że w teście wstępnym stężenia w przedziale 1,00 ÷ 10,05 mg/l powodują efekt śmiertelny 50% organizmów. W przypadku tego pierwiastka nie wykonano testu potwierdzającego, ponieważ w badaniu wstępnym zauważono niewielkie odchylenie standardowe w porównaniu do pozostałych metali ciężkich. Wartość LC_{50} w teście wstępnym wyniosła 1,50 mg/l.

Na podstawie Rys. 3.2 możemy stwierdzić, że najmniej szkodliwym metalem ciężkim okazał się ołów. Najbardziej toksycznym zaś żelazo, ponieważ w najmniejszym stężeniu prowadzi do efektu letalnego u 50% osobników. W oparciu o wykonane testy można ułożyć następujący szereg toksyczności: Fe>Zn>Cd>Pb.

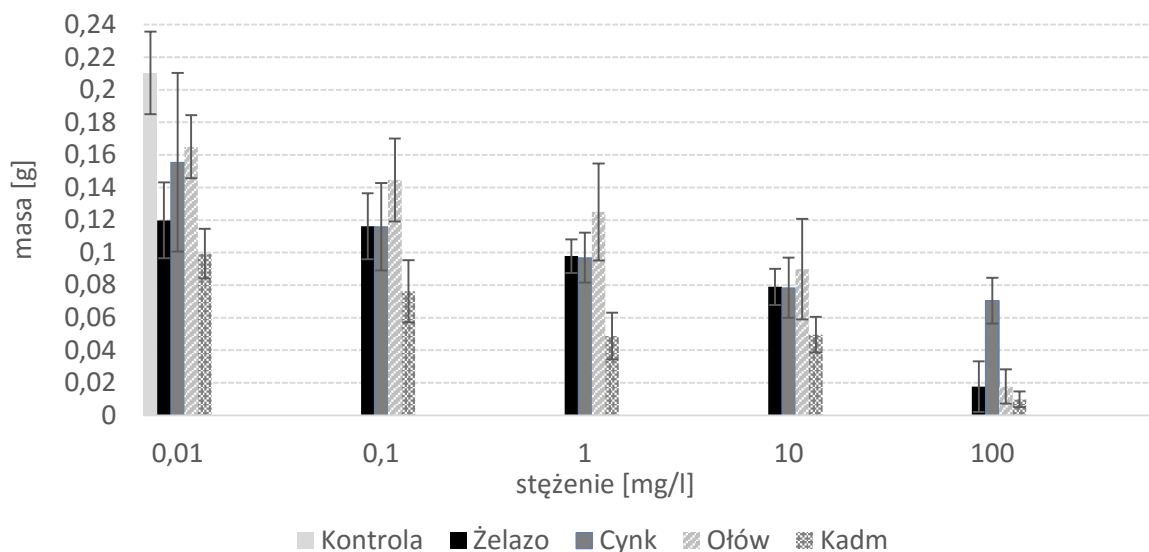
Porównując wyniki z badaniami Gajbhiye S. i Hirota R. [15] można stwierdzić, że wyniki odbiegają od siebie, a mianowicie zgodnie z danymi literaturowymi szereg toksyczności układu się w szeregu: Pb>Cd>Cu>Ni>Zn>Fe>Mn. Wyniki naszego doświadczenia różnią się także od testów Brown B. oraz Ahsanullah M. [16], których szereg toksyczności przedstawia się następująco: Hg>Cu>Cd>Fe>Zn>Pb. Największą różnicę obserwujemy w przypadku metali ciężkich - kadmu i żelaza. Taka rozbieżność może być efektem odmiennych warunków, w których wykonywano badania oraz wykorzystania różnych związków mających w swoim składzie metale. W swoich badaniach Gajbhiye S. i Hirota R. [15] użyli CdCl_2 , FeCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ oraz ZnNO_3 . Migula P. [1] zaobserwował, że chlorki są mniej toksyczne od azotanów, ponieważ rozpuszczalność soli jest niższa, a to powoduje mniejsze prawdopodobieństwo toksyczności metalu. Analizując otrzymane wyniki badań możemy stwierdzić, że osobniki *Artemia salina* są odporne na metale i mogą znosić ich szersze zakresy stężeń. Wyniki badań są zbieżne z badaniami Corner E., Sparrow B. [17].

Wyniki badań na odciekach i metalach ukazują, że nawet małe ilości kilku metali powodują większą śmiertelność niż pojedynczy pierwiastek. Zauważyli to również Gajbhiye S. i Hirota R. [15]. Ich badania wykazały, że równoczesne działanie siedmiu metali ciężkich powodowało efekt letalny w mniejszym stężeniu niż każdy z nich osobno.



Rys. 3.2 Wykres przedstawiający wartości LC_{50} dla czterech metali ciężkich w obu testach toksykologicznych wykonanych na *Artemia salina*

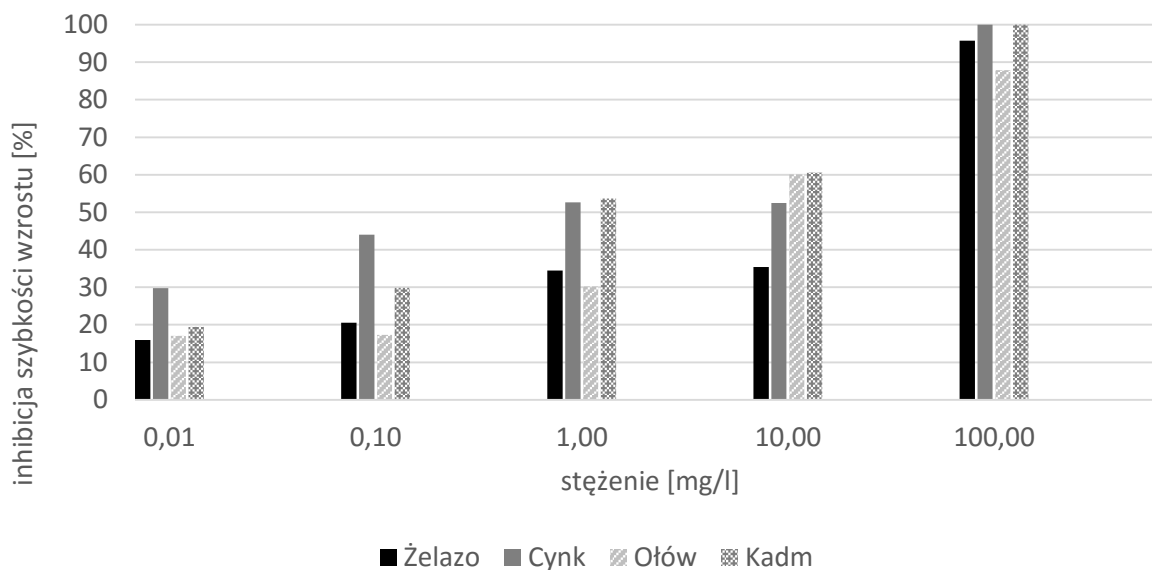
Lemna minor po 7 - dniowym czasie inkubacji z dodatkiem różnych metali ciężkich wykazywała przyrost biomasy, który jednak malał wraz ze wzrostem stężenia użytych w badaniu pierwiastków. Najbardziej szkodliwym metalem we wszystkich użytych stężeniach okazał się kadm, który wykazał największe zahamowanie przyrostu biomasy. W zakresie stężeń $0,01 \div 10$ mg/l zaobserwowano, że największy wzrost wagi nastąpił podczas inkubacji z dodatkiem ołowiu, oraz że hodowle z żelazem i cynkiem posiadają porównywalne wartości różnicy mas. Z kolei w najwyższym stężeniu największy wzrost wagi nastąpił przy dodatku cynku. Pierwiastek ten lepiej też promował przyrost wagi w stężeniach $0,01$ mg/l oraz 100 mg/l niż żelazo. Wyniki przedstawiające zależność przyrostu biomasy od użytego metalu ciężkiego, oraz jego stężenia zobrazowano na Rys. 3.3.



Rys. 3.3 Wykres przedstawiający wpływ metali ciężkich na przyrost biomasy *Lemna minor*

Na podstawie otrzymanej wartości IC_{50} przedstawionej na Rys. 3.4 możemy stwierdzić, że najbardziej szkodliwym z badanych metali jest cynk. Metal ten powoduje inhibicję szybkości wzrostu u 50% *Lemna minor* w stężeniu 12,21 mg/l. Drugim w kolejności metalem jest kadm, dla którego wartość ta wynosi 18,38mg/l. Następny w kolejności jest ołów, dla którego wyznaczono wartość równą 34,58mg/l. Najmniej toksyczne okazało się żelazo, gdyż przyjmuje ono wartość 35,62mg/l. Zarówno wartości IC_{50} dla cynku i kadmu, tak jak dla ołowiu i żelaza są zbliżone do siebie.

Gdy przeprowadzono badania oparte na liczebności liści w największym stężeniu stwierdzono 100% inhibicję dla cynku i kadmu. Dla tych dwóch pierwiastków w stężeniu 10 mg/l zauważono zahamowanie oscylujące w okolicach 60%. Natomiast w zakresie stężeń 0,01 ÷ 1 mg/l największą inhibicję szybkości wzrostu *Lemna minor* spowodował cynk. Największą szybkość wzrostu rzęsy wodnej w najmniejszym stężeniu wywołało żelazo. Biorąc pod uwagę wyniki dla wszystkich metali można stwierdzić, że wraz ze wzrostem stężenia zwiększa się zahamowanie szybkości wzrostu *Lemna minor*.



Rys. 3.4 Wykres przedstawiający wpływ metali ciężkich na inhibicję szybkości wzrostu *Lemna minor*

Podczas 7 dniowej ekspozycji *Lemna minor* przeprowadzono także dokumentację zdjęciową, aby zaobserwować, jak metale ciężkie wpływają na ogólny wygląd i zachowanie badanej rośliny naczyniowej. Zdjęcia dla kontroli (Rys.

3.5-3.7) potwierdzają namnożenie się rzęsy wodnej. W przypadku stężenia 100 mg/l ołowiu zauważono 5 dnia zahamowanie rozmnażania oraz początki chlorozy (Rys. 3.8-3.10). W próbkach zawierających żelazo w stężeniu 100 mg/l takie same objawy zaobserwowano już 3 dnia (Rys. 3.11). Dla pozostałych stężeń ołowiu i żelaza nie wystąpił zanik chlorofilu. Kadm spowodował większy spadek ilości chlorofilu niż te dwa pierwiastki. W stężeniu 100 mg/l spowodował chlorozę 5 dnia (Rys. 3.13) oraz zapoczątkował zmianę barwy w stężeniu 10 mg/l (Rys. 3.15). Ostatniego dnia w 100 oraz 10 mg/l obserwowano objawy zaniku chlorofilu (Rys. 3.14 i 3.16). Cynk jako jedyny ze wszystkich badanych metali ciężkich w żadnym stężeniu nie spowodował chlorozy (Rys. 3.12), dzięki czemu dochodziło do przyrostu biomasy.



Rys.3.5 Zdjęcie dla kontroli wykonane 1 dnia



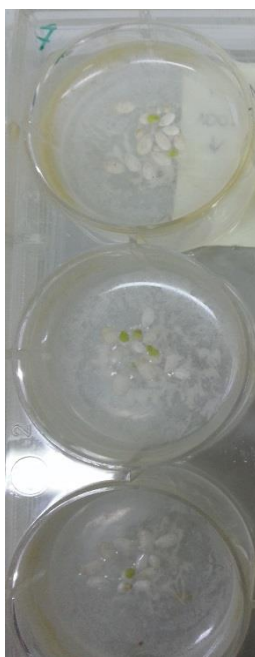
Rys.3.6 Zdjęcie dla kontroli wykonane 3 dnia



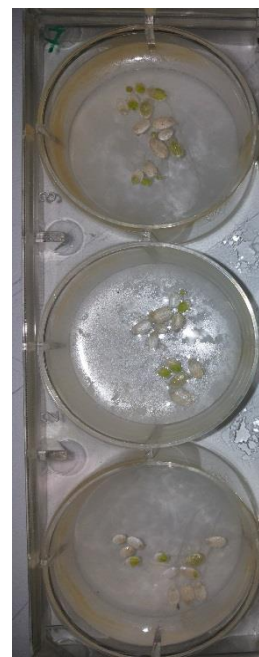
Rys.3.7 Zdjęcie dla kontroli wykonane 7 dnia



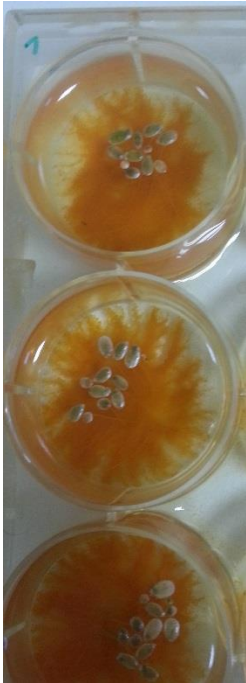
Rys.3.8 Zdjęcie dla ołowiu o stężeniu 100 mg/l wykonane 3 dnia



Rys.3.9 Zdjęcie dla ołowiu o stężeniu 100 mg/l wykonane 5 dnia



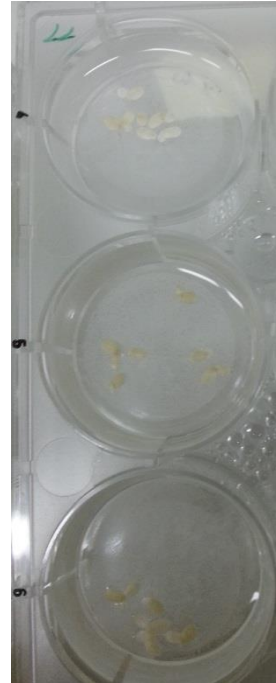
Rys.3.10 Zdjęcie dla ołowiu o stężeniu 100 mg/l wykonane 7 dnia



Rys.3.11 Zdjęcie dla żelaza
o stężeniu 100 mg/l wykonane 3
dnia



Rys.3.12 Zdjęcie dla cynku
o stężeniu 100 mg/l wykonane 7
dnia



Rys.3.13 Zdjęcie dla kadmu
o stężeniu 100 mg/l wykonane 5
dnia



Rys.3.14 Zdjęcie dla kadmu
o stężeniu 100 mg/l wykonane 7
dnia



Rys.3.15 Zdjęcie dla kadmu
o stężeniu 10 mg/l wykonane 5
dnia



Rys.3.16 Zdjęcie dla kadmu
o stężeniu 10 mg/l wykonane 7
dnia

Rozpatrując analizę wszystkich testów przeprowadzonych na *Lemna minor* wynika, że najbardziej szkodliwym pierwiastkiem dla tego organizmu jest kadm. Wykazał on zarówno największe zahamowanie przyrostu biomasy oraz dużą inhibicję szybkości wzrostu roślin, a także wywołał chlorozę już 5 dnia inkubacji w najwyższym stężeniu. Możemy to związkek z faktem, że pierwiastek ten jest łatwo przyswajany przez rośliny [7]. W badaniach

przeprowadzonych przez Naumann B. i in. [18] prowadzonych na klonach rzęsy wodnej, zaobserwowano na podstawie wartości EC_{50} , że czterema najbardziej szkodliwymi metalami były srebro, kadm, rtęć i miedź. Zgodnie z danymi literaturowymi kadm jest zaliczany do grupy metali o bardzo wysokim stopniu zagrożenia dla organizmów żywych [2; 19]. Pomimo, że te same źródła zaliczają także ołów do tej grupy, to jednak w przeprowadzonych przez nas badaniach wyznaczone wartości IC_{50} były wyższe dla ołowiu, niż dla kadmu, oraz pierwiastek ten spowodował mniejszy zanik chlorofilu. Sytuacja prezentuje się bardzo podobnie dla żelaza. Z kolei w przypadku cynku wartość IC_{50} , była najniższa jaka wystąpiła dla wszystkich badanych pierwiastków. Do podobnych wniosków w swoich badaniach prowadzonych na *Lemna minor* doszli Khellaf N. i Zerdaoui M. [20], którzy oznaczali toksyczność metali na podstawie widocznych efektów oraz oznaczonego stężenia powodującego zahamowanie wzrostu rzęsy. W oparciu o te dwa parametry wyznaczyli toksyczność malejącą w porządku: $Cu > Cd > Ni > Zn$. Jednak, pomimo faktu, że cynk powoduje zahamowanie wzrostu w najniższym stężeniu, to nie powoduje zaniku chlorofilu, dzięki czemu dochodzi do przyrostu biomasy, dlatego też, pierwiastek ten został przez nas uznany za najmniej szkodliwy. Również wspomniani wyżej Naumann B. i in. [18] zakwalifikował w swoich badaniach cynk do metali ciężkich o średniej toksyczności.

Na podstawie wszystkich przedstawionych wyników można stwierdzić, że szereg toksyczności metali ciężkich na podstawie wykonanych badań na *Artemia salina*, przedstawia się następująco: $Fe > Zn > Cd > Pb$, z kolei wobec *Lemna minor*: $Cd > Fe > Pb > Zn$. Indukuje to wniosek, że każdy osobnik inaczej reaguje na substancje toksyczne. Ma to potwierdzenie w literaturze [21], Walstad D. w swojej książce ukazała wpływ metali ciężkich na różne organizmy. Dla ryb szereg ten wygląda następująco: $Hg > Cu > Pb > Cd > Al > Zn > Ni > Cr > Co > Mn$, natomiast w przypadku glonów: $Hg > Cu > Cd > Fe > Cr > Zn > Co > Mn$.

4. Podsumowanie

Szereg toksyczności metali ciężkich na podstawie wykonanych badań na *Artemia salina*, przedstawia się następująco: $Fe > Zn > Cd > Pb$. Żelazo, które okazało się najbardziej toksyczne powodowało śmierć 50% organizmów testowych przy stężeniu na poziomie 1,50 mg/l, natomiast LC_{50} ołowiu, najmniej szkodliwego z pierwiastków było równe 51,64 mg/l. Z kolei wobec *Lemna minor* metale ciężkie wykazały toksyczność malejącą w szeregu: $Cd > Fe > Pb > Zn$. Kadm, powodował zarówno największe zahamowanie przyrostu biomasy jak i dużą inhibicję szybkości wzrostu roślin w zakresie stężeń $1 \div 100$ mg/l. Wartość IC_{50} wyniosła 18,376 mg/l. Natomiast w przypadku cynku, wartość IC_{50} równała się 12,206 mg/l. Dla wszystkich badanych pierwiastków, z wyjątkiem cynku, zaobserwowano chlorozę, która utrudniała przyrost biomasy.

Literatura

- [1] Migula P. (1993): *Kiedy metale ciężkie są szkodliwe.*, wyd. Fundacja Ekologiczna „Silesia”, Katowice.
- [2] Bezak-Mazur E. (1999): *Elementy toksykologii środowiskowej.*, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce.
- [3] Formicki G. (2010): *Metale ciężkie w środowisku wodnym: właściwości toksyczne, biologiczne, dostępność i kumulacja w tkankach zwierząt.*, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Pedagogicznego, Kraków. 978-83-7271-596-8.
- [4] Sadowska A., Obidoska G., Rumowska M. (2000): *Ekotoksykologia. Toksyczne czynniki środowiskowe i metody ich wykrywania.*, wyd. SGGW, Warszawa. 83-7244-171-5.
- [5] Alloway B., Ayres D. (1999): *Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska.*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa. 83-01-12947-6.
- [6] Piotrowski J. (2008): *Podstawy toksykologii.*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa. 978-83-204-3401-9.
- [7] Wolak W., Lebeda R., Hudicki Z. (1995): *Metale ciężkie w środowisku i ich analiza.*, wyd. Biblioteka Monitoringu Środowiska, PIOŚ, Chełm. 83-86676-00-0.
- [8] Kabata-Pendias A., Pendias H. (1979): *Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym.*, wyd. Geologiczne, Warszawa. 83-220-0017-0.

- [9] Manahan Stanley E. (2010): *Toksykologia środowiska.*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa. 978-83-01-14841-6.
- [10] Traczewska T. (2011): *Biologiczne metody oceny skażenia środowiska.*, wyd. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław. 978-83-7493-597-5.
- [11] Prusińska M. (2001): *Artemia czyli solowiec.*, Nasze Akwarium, 17 (luty 2001), 19-22.
- [12] Dong Shaojie, Zhou Wenli (2011): *Response of growth and development of Artemia saline to four kinds of heavy metals stress.*, Procedia Environmental Sciences, 12, 1164-1171.
- [13] Namieśnik J., Chrzanowski W., Szpinek P. (2005): *Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym.*, wyd. Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego (CEEAM) Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk. 83-919081-1-9.
- [14] Szoszkiewicz K., Jusik S., Zgoła T. (2010): *Klucz do oznaczania makrofitów dla potrzeb oceny stanu ekologicznego wód powierzchniowych.*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa. ISBN 978-83-61227-32-8.
- [15] Gajbhiye S., Hirota R. (1990): *Toxicity of heavy metals to brine shrimp Artemia.*, Journal of the Indian Fisheries Association, 20, 43-50.
- [16] Brown B., Ahsanullah M. (1971): *Effect of heavy metals on mortality and growth.*, Mar. Pollut. Bull., 2 (12), 182-187.
- [17] Corner E., Sparrow B. (1956): *The modes of action of toxic agents. I Observations on the poisoning of certain crustaceans by Cu and Hg.*, J. Mar. Biol. Ass., 35, 531-548.
- [18] Naumann B., Eberius M., Appenroth K. (2007): Growth rate based dose-response relationships and EC-values of ten heavy metals using the duckweed growth inhibition test (ISO 20079) with Lemna minor L. clone St., Journal of Plant Physiology, 164, 1656-1664.
- [19] Ociepa-Kubicka A., Ociepa E. (2012): Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi., Inżynieria i Ochrona Środowiska, tom 15, nr 2, 169-173.
- [20] Khellaf N., Zerdaoui M. (2009): Growth response of the duckweed Lemna minor to heavy metal pollution., Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng., Vol. 6, No. 3, pp. 161-166.
- [21] Walstad D. (2007): *Rośliny w akwarium : ekologia roślin wodnych dla akwarystów.*, wyd. Oriol, Kórnik. 978-83-924963-0-4.

XI Recykling Paneli Fotowoltaicznych

Lukasz Grabowski¹, Marta Wołosiewicz-Głąb²

¹Wydział Górnictwa i Geoinżynierii AGH Katedra Inżynierii Środowiska i Przeróbki Surowców, Aleja Adama Micikiewicza 30;

²AGH Wydział Górnictwa i Geoinżynierii Katedra Inżynierii Środowiska i Przeróbki Surowców, ul Krakowska 35/5.

Streszczenie

W artykule przedstawiono kierunki zagospodarowania odpadów pochodzących ze zużytych modułów fotowoltaicznych. W artykule zaprezentowano przykładowe metody unieszkodliwiania odpadów pochodzących z paneli i ogniw krzemowych.

Wykorzystanie modułów fotowoltaicznych (PV) do produkcji energii elektrycznej jest coraz bardziej popularne na świecie. Z roku na rok ilość zainstalowanych systemów PV dynamicznie wzrasta, jednak problem pojawi się za kilka lat, gdy okresy gwarancji producentów na moduły PV ulegnie zakończeniu. Ilość zużytych modułów gwałtownie wzrośnie, co spowoduje znaczący problem w segmencie zagospodarowania odpadów.

Słowa kluczowe: moduły fotowoltaiczne, recykling paneli fotowoltaicznych, odpady ze zużytych ogniw fotowoltaicznych.

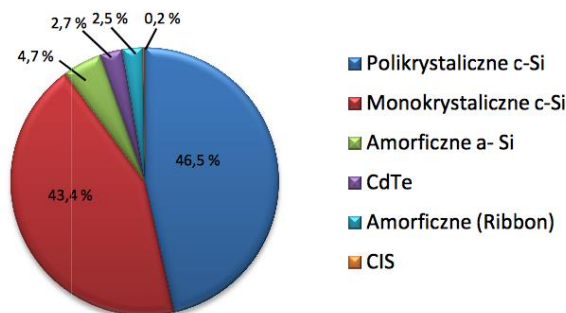
1. Wstęp

Wykorzystanie modułów fotowoltaicznych (PV) do produkcji energii elektrycznej staje się coraz bardziej popularne na świecie. Z roku na rok ilość zainstalowanych systemów PV dynamicznie wzrasta. Jednak problem pojawi się za kilka lat gdy okresy gwarancji producentów na moduły PV ulegnie zakończeniu. Ilość zużytych modułów gwałtownie wzrośnie co spowoduje znaczny problem w dziedzinie zagospodarowania odpadów. Unia Europejska wdrożyła dyrektywę WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment Directive), która została przyjęta w sierpniu 2012 roku i znalazły się w niej wymagania dotyczące recyklingu paneli fotowoltaicznych. Polska należy do grona krajów, które nie wdrożyły jeszcze dyrektywy.

2. Budowa i procesy wytwarzania krzemowych modułów PV

Obecnie jednym z najpopularniejszych surowców, stosowanych do produkcji modułów PV jest krzem. Dla zastosowań komercyjnych wytwarzane są trzy typy ogniw krzemowych [1]:

1. monokrystaliczne;
2. polikrystaliczne (multikrystaliczne);
3. amorficzne.



Rys. 1.1 Procentowy udział ogniw i modułów PV w zależności od rodzaju stosowanego krzemu [1].

Typowe ogniwo fotowoltaiczne jest płytą półprzewodnikową z krzemu monokrystalicznego lub polikrystalicznego, w której znajduje się uformowana bariera potencjału w postaci złącza p-n [3].

Płytki mają zazwyczaj grubości w granicach 200-500 mikrometrów. Na przednią i tylną część płytki naniesione są metaliczne połączenia [1]. Ogniwa z krzemu monokrystalicznego wykonywane są z płytek o kształcie okrągłym. Później zostają przycinane do przekroju kwadratowego w celu zwiększenia upakowania na powierzchni modułu.

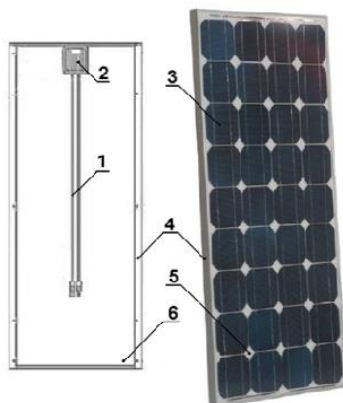
Najdroższe w produkcji są ogniwa monokrystaliczne, ponieważ wykazują najwyższe sprawności konwersji.

Ogniwa fotowoltaiczne produkowane na skalę przemysłową osiągają sprawność rzędu 17%. Wytworzone w laboratorium cechują się sprawnością na poziomie 24% [1].

Struktura multikrystaliczna (polikrystaliczna) charakteryzuje się dużymi rozmiarami ziaren: od 1 mm do 1 cm. Polikrystaliczne ogniwa krzemowe wykonywane są z dużych prostopadłościennych bloków krzemu, wytwarzanych w specjalnych piecach, w których roztopiony krzem jest powoli ochładzany, aby zainicjować wzrost polikryształu o dużych ziarnach [1]. Następnie bloki są cięte na prostokątne płytki, gdzie formowana jest bariera potencjału. Ogniwa polikrystaliczne są mniej wydajne niż monokrystaliczne, ale koszt ich produkcji jest tańszy [2].

Moduły fotowoltaiczne z krystalicznych ogniw krzemowych zbudowane są (w kolejności według masy) z [1]:

- szkła,
- ramy aluminiowej,
- krzemowych ogniw fotowoltaicznych,
- laminatu EVA (ang. Ethylene Vinyl Acetate)
- kopolimer etylenu z octanem winylu,
- puszkii przyłączeniowej,
- folii tylnej (Tedlar®)
- śrub mocujących.



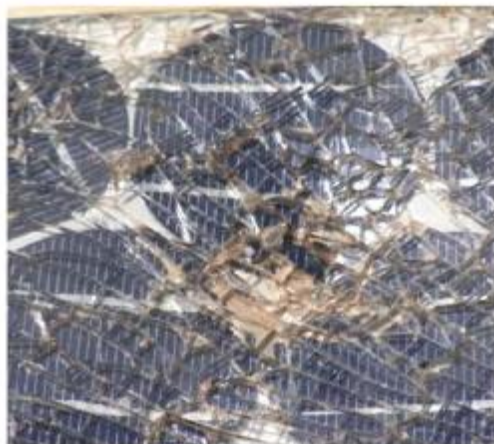
Rys. 1.2 Budowa typowego modułu PV, 1) przewody elektryczne, 2) skrzynka przyłączeniowa, 3) pojedyncze ogniwo krzemowe, 4) rama aluminiowa z otworami do mocowania, 5) przednia warstwa ochronna szkło oraz transparentna warstwa EVA, 6) tylna warstwa ochronna (Tedlar) [1]

Istnieje możliwość zagospodarowania odpadów powstających na każdym etapie produkcyjnym procesu wytwarzania mono- i polikrystalicznych ogniw i modułów PV.



Rys. 1.3 Wytwarzanie mono i polikrystalicznych krzemowych ogniw fotowoltaicznych [1].

Podstawowymi metodami wytwarzania bloków monokrystalicznych są: metoda Czochralskiego oraz metoda topienia strefowego (ang.: *float zone*) [1]. Czas działania modułu fotowoltaicznego jest w dużym stopniu zależny od stabilności i odporności na korozję materiałów, z których jest zbudowany. Na rysunku 1.4 przedstawiono pękniętą powierzchnię szkła, która mogła wystąpić ze względu na działanie czynników atmosferycznych (wiatr, grad) lub skutek wandalizmu np.: rzutu kamieniem [12].



Rys. 1.4 Uszkodzenie powierzchni modułu monokrystalicznego wskutek zniszczeń zewnętrznych [12].

Panel może również ulec zniszczeniu z powodu zużycia materiałów. Degradacja

warstwy EVA zmniejsza warstwę absorpcyjną UV. Często prowadzi to do zmniejszenia czasu życia ogniwa. Takiego rodzaju uszkodzenia przedstawiono na rysunku 1.5 [12].

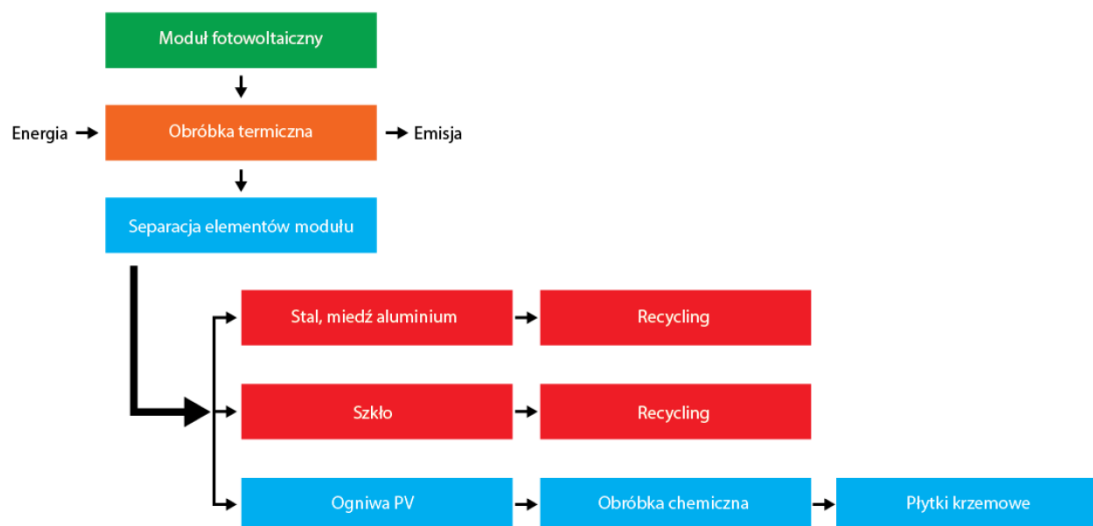


Rys. 1.5 Zniszczona warstwa EVA w obszarze modułu fotowoltaicznego [12].

3. Procesy recyklingu paneli fotowoltaicznych

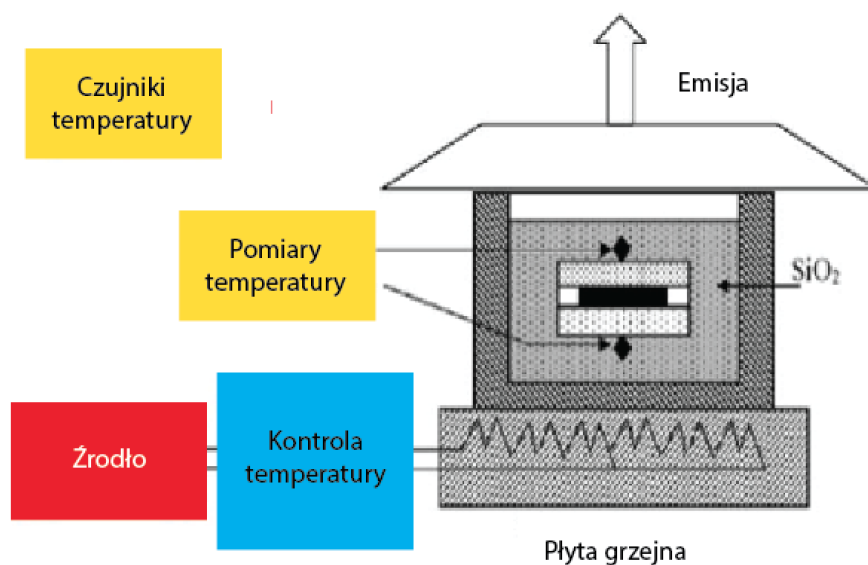
Recykling jest formą odzysku, która polega na powtórnym przetwarzaniu substancji lub materiałów zawartych w materii, będącej odpadem, w celu uzyskania substancji lub materiału o przeznaczeniu pierwotnym lub o innym przeznaczeniu z wyłączeniem jednak odzysku energii. Poddanie wyeksploatowanych modułów PV utylizacji, z ekonomicznego i ekologicznego punktu widzenia oraz racjonalności gospodarowania surowcami, jest rozwiązaniem niekorzystnym. Zważywszy na bardzo kosztowny materiał wykorzystywany w produkcji ogniwa fotowoltaicznych, wysoko oczyszczony krzem, jedynym racjonalnym sposobem likwidacji zużytych modułów PV jest ich recykling [1].

Podczas wszystkich etapów recyklingu, które przedstawiono na rysunku numer 2.1 zostaną usunięte i odzyskane różne surowce.



Rys. 2.1 Procesy recyklingu paneli fotowoltaicznych [12].

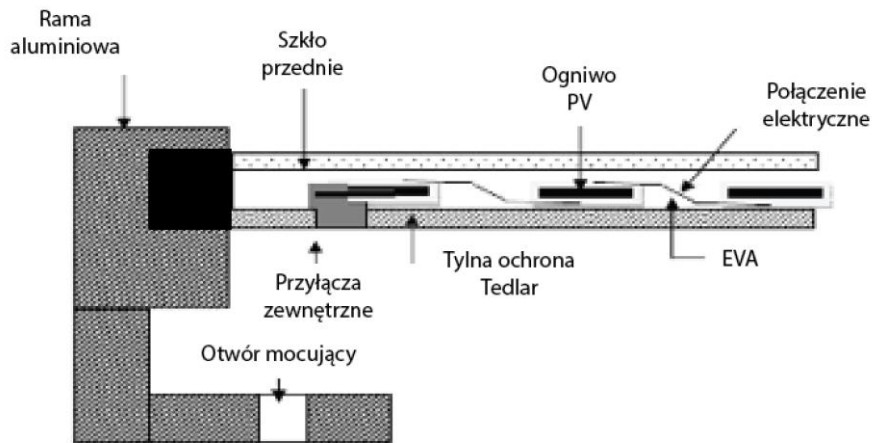
Obróbka cieplna jest pierwszym krokiem procesu recyklingu. Składa się ona z umieszczeniem modułu fotowoltaicznego w ogrzewanym piecu, w którym temperatura podnosi się stopniowo od 400° C do 600° C, co przedstawiono na rysunku 2.2. Operacja ta polega na oddzieleniu krzemu z ogniw słonecznych, pozostałe składniki stałe (szkło, metal), wszystkie syntetyczne fragmenty (EVA, podłoże plastikowe) są spalane [12].



Rys. 2.2 Obróbka termiczna modułu fotowoltaicznego [12].

Warstwa EVA i Tedlar, są warstwami zamontowanymi z przodu i tyłu modułu. Pod wpływem temperatury (od 150°C do 160° C) te elementy panelu fotowoltaicznego ulegają spalaniu, żeby uwolnić ogniwa krzemowe. Podczas procesu recyklingu, celem jest odzyskiwanie produktów o dużej wartości w celu ponownego wykorzystania [12].

Ramy w budowie panelu fotowoltaicznego są zwykle wykonane z aluminium lub stali nierdzewnej (tylko w przypadku modułów pierwszej generacji). Takie materiały odzyskiwane są w procesie termicznym [12].



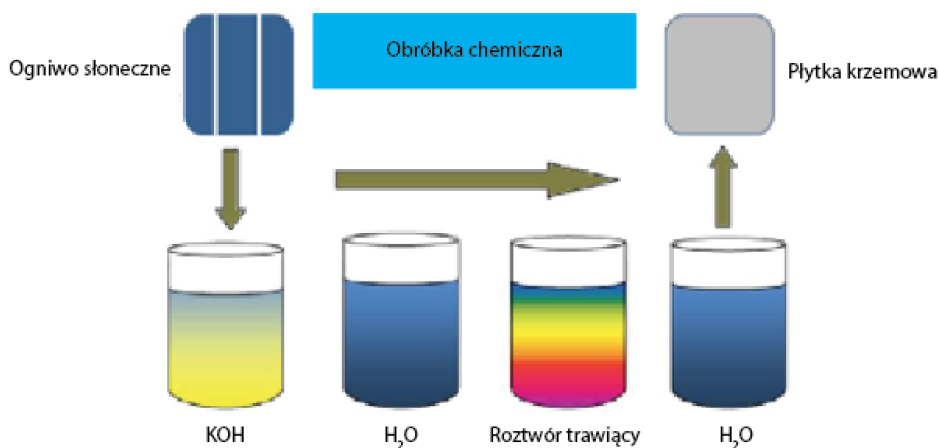
Rys. 2.3 Przekrój modułu fotowoltaicznego [12].

Warstwa szkła poddawana jest obróbce cieplnej, może być powtórnie wykorzystana w przemyśle szklarskim np. do produkcji szkła hartowanego.



Rys. 2.4 Instalacja odzysku szkła z panelu fotowoltaicznego [12].

Oddzielanie krzemu ogniwa słonecznego jest wykonywane ręcznie po obróbce cieplnej. Odzyskane komórki zostaną poddane obróbce chemicznej w celu odzyskania czystego krzemu. Aby dotrzeć do czystego krzemu, trzeba najpierw usunąć inne elementy oraz dwutlenek krzemu (SiO_2). Schemat blokowy procesu chemicznego przedstawiono na rysunku 2.5 [12].



Rys. 2.5 Proce obróbki chemicznej paneli fotowoltaicznych [12].

Jak widać na rysunku 2.5, wodorotlenek potasu (KOH) wykorzystywany jest w obróbce wstępnej w celu usunięcia kurzu i innych substancji. Następnie płytki przemywa się w celu usunięcia resztek potasu. Następnie przenosi się je do roztworu trawiącego. Roztwór ten powinien być dostosowany do usuwania warstw niepożądanych (antyrefleksyjna, metalizacja przednia i tylna oraz złącze p-n)[1],[12].

Główną trudnością podczas tej metody jest dobranie optymalnego składu specyfików stosowanych w trawieniu, a także ich stężenia i odpowiedniej temperatury.

Poniżej przedstawiono kilka przykładowych substancji, stosowanych do trawienia płytek krzemowych [1], [12]:

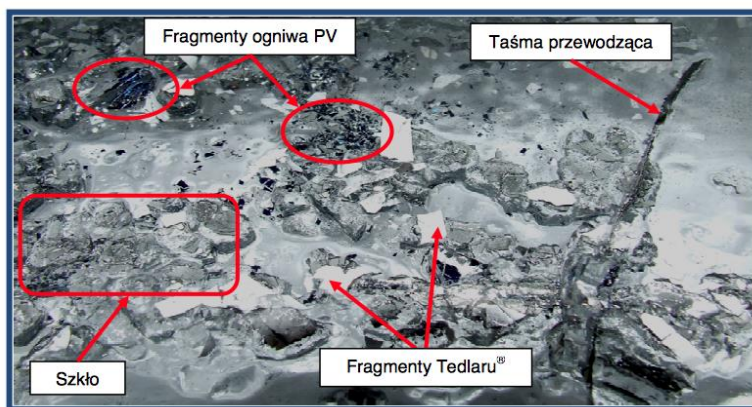
HNO_3 (70 %) + HF (48 %) (2:1)

HNO_3 (70 %) + HF (48 %) (1:100)

HNO_3 (70 %) + HF (48 %) + $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ + Br_2 (250:150:150:3) HNO_3 (70 %) + HF (48 %) + H_2O (1:2:2) + AgNO_3 (1 g).

Obecnie na warstwy ochronne do hermetyzowania ogniw PV w procesie laminowania, wykorzystuje się kopolimer EVA oraz Tedlar®. Kopolimer EVA wytwarzany jest w postaci cienkiej folii, jej grubość z reguły nie przekracza kilkuset μm [1]. Z uwagi na to, iż kopolimer EVA pokrywa przednią powierzchnię ogniw, charakteryzuje się on dużą transparentnością w odróżnieniu od Tedlaru, który stanowi pokrycie tylne i jest nieprzezroczysty. Ponadto kopolimer EVA charakteryzuje się wysoką odpornością na korozję naprężeniową i promieniowanie UV [4]. Na rynku dostępna są ogniwa PV, pochodzące od różnych producentów, wskutek czego różnią się one między sobą rodzajem stosowanych warstw antyrefleksyjnych (ARC) jak i rodzajami kontaktów elektrycznych [7].

Celem wyboru odpowiedniego roztworu zdolnego usunąć warstwę EVA przeprowadzono próby z użyciem: kwasów, zasad i rozpuszczalników. Pozytywne efekty uzyskano dla: THF-u (tetrahydrofuranu) i TRI (trichloroetylenu). Widok ogniw PV po delaminacji chemicznej z zastosowaniem THF-u przedstawiono na rysunku 2.6 [1], [4].



Rys. 2.6 Widok rozdziału materiałów uszkodzonego modułu PV, po jego rozhermetyzowaniu, w wyniku działania THF[1].

Obecnie, nie ma jednego rozwiązania zagospodarowania zużytych lub uszkodzonych paneli fotowoltaicznych. Większość koncepcji recyklingu jest pracami eksperymentalnymi.

Tab. 2.1 Skład materiałowy typowego modułu PV, ze wskaźnikiem możliwego stopnia odzysku [8]

Material	Ilość [kg/m ²]	Udział masowy [%]	Stopień odzysku [%]
Szkło	10,00	74,16	90
Aluminium	1,39	10,30	100
Ogniwa PV	0,47	3,48	90
EVA, Tedlar®	1,37	10,15	---
Kontakty elektryczne	0,10	0,75	95
Substancje spajające	0,16	1,16	---

4. Koszty recyklingu paneli fotowoltaicznych

W przypadku recyklingu paneli fotowoltaicznych PV należy uwzględnić dwie grupy kosztów. Do pierwszej z nich zaliczamy koszty przechowywania i usuwania modułów oraz transport do oddziału recyklingu, które będzie ponosił producent. Natomiast do grupy drugiej, należy zaliczyć koszty poniesione w procesie recyklingu (zakup materiałów, zużycie energii, koszty pracy oraz badań laboratoryjnych etc.) [14].

Metodologia opracowana została przez School of Environmental Studies oraz Wydział Inżynierii Mechanicznej i Materiałowej Queen University w Kanadzie i jest stosowana przy obliczaniu opłacalności recyklingu. Analiza ta pokazała, że recykling modułów fotowoltaicznych na podstawie CdTe i krzemu nie jest opłacalny [6]. Koszty recyklingu mogą być wliczone w cenę sprzedaży nowych modułów fotowoltaicznych. Unia Europejska znowelizowała dyrektywę WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment Directive), która została przyjęta w sierpniu 2012 roku i znalazły się w niej wymagania dotyczące recyklingu paneli fotowoltaicznych [5]. Została ona wprowadzona w celu ochrony środowiska i zasobów naturalnych. Za odbiór zepsutych bądź zużytych paneli PV będą odpowiedzialni producenci.

Zgodnie z dyrektywą WEEE, firmy z sektora PV w Unii Europejskiej będą musiały nie tylko zapewnić zbiórkę i recykling zużytych paneli fotowoltaicznych, ale muszą także finansować system zarządzania zużytymi komponentami PV [14].

Na podstawie przeprowadzonych prób stwierdzono, iż delaminacja termiczna zużytych modułów PV, w porównaniu do obróbki chemicznej jest znacznie korzystniejsza, głównie ze względu na krótszy czas procesu. W przypadku stosowania delaminacji termicznej nie występuje problem utylizacji zużytego rozpuszczalnika. Wadą obróbki termicznej jest natomiast emisja gazów podczas rozkładu termicznego kopolimeru EVA [14]. Niemniej metoda ta, zważywszy na jej prostotę i wysoką wydajność, może być stosowana w komercyjnych instalacjach recyklingu modułów PV. Na powierzchni przedniej wykonywane są głównie połączenia z wykorzystaniem srebra, natomiast powierzchnia tylna oprócz srebrnych kontaktów jest często pokrywana cienką warstwą aluminium [6].

Problemem jest również koszt produkcji jednego ogniwa, który jest energochłonny, a koszty półprzewodników nie należą do tanich. Koszt ten mógłby być znacząco zredukowany jeżeli zostałyby ograniczone straty podczas cięcia lub proszek mógłby być ponownie użyty (wymaga to opracowania ekonomicznie opłacalnej technologii recyklingu proszku krzemowego). Proszek krzemowy jest odpadem produkcyjnym. Powstaje przy cięciu walców i bloków krzemowych, z wyeksploatowanych, zużytych czy mechanicznie uszkodzonych ogniw fotowoltaicznych z krystalicznego krzemu [9].

Tab. 3.1 Rodzaje odpadu krzemowego [10]

Rodzaj odpadu krzemowego	CED [MJ-Eq/tonę]	Wartość [%]	Oszczędności [%]
Odpad z tygła	7,957	1,92	98,08
Przetworzenie wierzchołków i den	28,676	6,91	93,09
Przetworzenie skrawków	29,489	7,11	92,89
Przetworzenie połamanych płytek	2,968	0,72	99,28
Przetworzenie połamanych płytek (częściowo przetworzonych)	2,968	0,72	99,28
Przetworzenie połamanych ogniw	73,527	17,72	82,28
Przetop krzemu	245,536	59,16	40,84
Krzem fotowoltaiczny	415,023	100,00	0

Z powyższego zestawienia wynika, iż największych oszczędności energetycznych spodziewać należy się w przypadku prowadzenia recyklingu dla [1]:

- połamanych płytek krzemowych,
- połamanych płytek krzemowych, na których wykonano wstępne procesy technologiczne,
- odpadu z tygła,
- przetworzenia wierzchołków i spodów z walców krzemowych oraz skrawków bocznych.

Najbardziej energochłonny jest proces przetapiania krzemu i tu oszczędności są najmniejsze. Próby znalezienia rozwiązania coraz ważniejszego zadania zagospodarowania zużytych, wyeksploatowanych czy likwidowanych urządzeń PV przy zachowaniu minimalnym obciążeniu środowiska naturalnego i uzyskania pewnych efektów ekonomicznych i ekologicznych stały się przyczyną przeprowadzenia prac eksperymentalnych [8]. Wykonane w ramach badań próby separacji ogniw PV z uszkodzonych i zużytych modułów PV, a następnie usuwania kolejnych warstw z ogniw PV w celu odzyskania czystego krzemu pokazały, iż recykling modułów PV jest możliwy [8]. Separacja ogniw z uszkodzonych modułów PV z zastosowaniem odczynników chemicznych jest nieekonomiczna, znacznie lepszym rozwiązaniem jest zastosowanie procesów termicznych. Natomiast zastosowanie techniki laserowej na etapie usuwania warstw z ogniw PV w porównaniu z obróbką chemiczną jest niekorzystne [1], [11]. Optymalnym rozwiązaniem jest zatem stosowanie obróbki termicznej do separacji ogniw z modułów PV oraz obróbki chemicznej do usuwania metalizacji, kontaktów, warstwy ARC i złącza n-p [11].

5. Podsumowanie

Przeciętny okres gwarancyjny paneli fotowoltaicznych wynosi 25 lat. W ostatnich latach można zaobserwować rozwój przemysłu fotowoltaicznego. W procesach produkcyjnych powstaje odpad krzemowy, który należy odzyskiwać i powtórnie wykorzystywać. Natomiast moduły PV uszkodzone i wyeksploatowane składa się obecnie na składowiskach odpadów komunalnych. Procesem alternatywnym dla tego rodzaju działań są procesy recyklingu. Wprowadzenie recyklingu w odniesieniu do krzemowych modułów fotowoltaicznych korzystnie wpłynie na obieg materiałów, które nadają się do wielokrotnego przetwarzania. Prowadzenie recyklingu ogniw i modułów PV z krystalicznego krzemu wymaga dostarczania odczynników chemicznych, wody oraz energii elektrycznej, ponadto podczas recyklingu występuje emisja substancji szkodliwych do atmosfery. Oddziaływania te w chwili obecnej nie zostały określone i wymagają szczególnej uwagi, jednakże recykling zużytych krzemowych ogniw PV powinien być traktowany jako jedna z dróg prowadzących do zmniejszenia materiałochłonności. Zużyte panele fotowoltaiczne w przyszłości mogą się stać bardzo dużym problemem i z czasem ich opłacalność i potrzeba produkcji może gwałtownie spaść, głównie ze względów ekonomicznych. W ostatnim czasie można zaobserwować wzrost poszukiwań jak najbardziej ekonomicznego recyklingu tego typu odpadów.

Literatura

- [1] Ostrowski P., Rozprawa doktorska, "Procesy Termiczne i Chemiczne w Recyklingu ogniw i modułów fotowoltaicznych i krystalicznego krzemu", Gdańsk 2010, http://pbc.gda.pl/Content/12850/phd_ostrowski_piotr.pdf
- [2] Kern W., Puotinen D.A.: Cleaning Solutions Based On Hydrogen Peroxide For Use In Silicon Semiconductor Technology, *Rca Rev.* 1970, 31:p.187-206.
- [3] <http://www.instalacjebudowlane.pl/4214-77-12394-budowa-systemu-fotowoltaicznego.html>
- [4] Minczewski J., Marczenko Z.: *Chemia Analityczna*, PWN, Warszawa 2001.
- [5] http://kooper.pwr.wroc.pl/files/Interdyscyplinarnosc_badan_naukowych_2014_JS.pdf
- [6] Radziemska E.: *Możliwości i korzyści z likwidacji zużytych modułów PV*, Czysta Energia, Poznań 2007, s. 16÷17.
- [7] Radziemska E.: *Recykling elementów systemów fotowoltaicznych*, *Recykling* nr 105, 2010, s. 32÷33.
- [8] <http://archiwum.inig.pl/inst/nafta-gaz/nafta-gaz/Nafta-Gaz-2010-06-08.pdf>.
- [9] <http://www.cire.pl/pliki/2/MientusKrzysztof.pdf>.
- [10] Müller A., Schlenker S., Wambach K.: *Recycling of Silicon. Environmental Footprints and Economics* 23rd, European Photovoltaic Solar Energy Conference 1–5 September 2008, Valencia, Spain.
- [11] http://tchie.uni.opole.pl/ecoproc10a/RadziemskaOstrowskiCenian_PECO10_1.pdf.
- [12] http://www.cder.dz/download/Art15-2_13.pdf.
- [13] *Planning & installing photovoltaic systems, A guide for installers, architects and engineers*, James & James USA 2008.
- [14] <http://www.fotowoltaikainfo.pl/technika/2014/08/04/analiza-mozliwosci-recyklingu-zuzytych-uszkodzonych-modulow-pv>.

XII Znaczenie bakterii z rodziny Rhizobiaceae w promowaniu wzrostu roślin

Joanna Hiller¹, Anna Napora¹, Małgorzata Kacprzak¹, Anna Grobelak¹

¹ Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Instytut Inżynierii Środowiska, adres; ul. Brzeźnicka 60A, tel. 794162798, e-mail: naporaannabeata@gmail.com

Streszczenie

Wiele bakterii znajdujących się w strefie korzeniowej roślin oddziałuje na nią wspomagając jej wzrost i rozwój w sposób pośredni lub bezpośredni. Bakterie mające korzystny wpływ na rozwój roślin nazywamy PGPR (ang. Plant Growth Promoting Rhizobacteria). Szczególną grupą mikroorganizmów są bakterie z rodziny *Rhizobiaceae* mające zdolność wiązania wolnego azotu cząsteczkowego, jego redukcji i przekształcania w formę dostępną dla roślin. Wchodzą w symbiozę z roślinami motylkowatymi tworząc specyficzne organy zwane brodawkami. Wyróżnia się trzy rodzaje brodawek: zdeterminowane, niezdeterminowane, kołnierzykowate.

Słowa kluczowe: PGPR, diazotrofy, wiązanie azotu, wspomaganie wzrostu roślin, Rhizobiaceae

1. Wstęp

Od czasu rewolucji przemysłowej zanieczyszczenie środowiska naturalnego wywołane działalnością człowieka postępuje, powodując degradację terenów zielonych oraz zmniejszenie walorów użytkowych gleb. Prowadzone obecnie procesy rekultywacji gleb terenów zanieczyszczonych są długotrwałe i mało efektywne, dlatego konieczne jest zastosowanie naturalnych i bardziej efektywnych metod wspomagających wzrost i rozwój roślin na takich terenach. Obecna tendencja do stosowania nowoczesnych, skutecznych, a jednocześnie bezpiecznych dla środowiska naturalnego sposobów wspomagania wzrostu roślin wymaga poszukiwania innowacyjnych technologii. Na szczególną uwagę zasługują mikroorganizmy wspomagające wzrost roślin, naturalnie występujące w strefie korzeniowej, tzw. PGPR (ang. Plant Growth Promoting Rhizobacteria) [1].

2. Podział i charakterystyka bakterii ryzosferowych

Bakterie ryzosferowe zostały zdefiniowane po raz pierwszy przez Kloepper i Schroth jako: bakterie glebowe kolonizujące korzenie roślin, które wpływają korzystnie na wzrost roślin i ich rozwój [2,3]. Bakterie należące do grupy PGPR można podzielić na grupy funkcjonalne, gdzie wyróżnić można: PGPB (Plant Growth Promoting Bacteria) - bakterie wpływające na wzrost roślin, biocontrol – PGPB - bakterie pełniące rolę biokontrolerów wzrostu i rozwoju patogenów roślinnych- wyszczególnione przez Bashan'a i Holguin'a [4] oraz PSHB (Plant Stress Homeoregulating Bacteria) - bakterie wpływające na wzrost i funkcjonowanie roślin podczas warunków stresowych- wyszczególnione przez Cassán i in. [5,6]. Wolno żyjące ryzobakterie charakteryzują się korzystnym wpływem na wzrost i rozwój całej rośliny- zarówno części korzeniowej jak i łodygi. Uważa się, że bakterie ryzosferowe wysoce współzawodniczą o niszę ekologiczną w strefie ryzosferowej korzeni roślin, również z patogenami roślin [7,8]. Do bakterii naturalnie żyjących w symbiozie w ryzosferze zalicza się między innymi: *Arthrobacter*, *Alcaligenes*, *Agrobacterium*, *Azotobacter*, *Azospirillum*, *Bacillus*, *Pseudomonas (fluorescens)*, *Rhizobium*, *Serratia* [6]. Jednym z najlepiej poznanych przedstawicielem grupy bakterii PGPR są bakterie z rodzaju *Pseudomonas*. Jest to rodzaj bakterii wysoce odporny na wysokie stężenie metali ciężkich i uznany jest jako jeden ze wskaźników bakteryjnych do pomiaru zanieczyszczeń [9]. Wydzielina korzeniowa jest bogatym źródłem

aminokwasów, monosacharydów i kwasów organicznych, podtrzymującym żywotność korzenia, co więcej bakterie stymulujące wzrost roślin wspomagają rozwój systemu korzeniowego, zwiększają wigor roślin, biomasę, kiełkowanie roślin, a także plon [10], poprzez bezpośrednie lub pośrednie oddziaływanie na rośliny [11].

3. Mechanizmy promowania wzrostu przez PGPR

Wolno żyjące organizmy, promujące wzrost roślin bezpośrednio lub pośrednio umożliwiają wegetację w biotycznych lub abiotycznych warunkach stresowych, produkując fitohormony i syntezując związki lub enzymy, które mogą wpływać na wzrost i rozwój roślin. Optymalne warunki nie wpływają jednak na cechy bakterii PGPR, natomiast wpływają na metabolity wytwarzane przez dane szczepy [12,13]. Korzystne oddziaływanie PGPR podzielone zostało na pośrednie i bezpośrednie (Tab.2.) mechanizmy promowania wzrostu [14,22].

Tabela 2. Pośrednie i bezpośrednie metody promowania wzrostu roślin przez bakterie ryzosferowe [3]

Mechanizm bezpośredni	Mechanizm pośredni
- produkcja fitohormonów	- produkcja sideroforów
- wiązanie N ₂	- syntetyzowanie antybiotyków
- upłynnianie minerałów	- produkcja witamin
- wykorzystanie przez rośliny żelaza związanego przez siderofory	- wytwarzanie cyjanowodoru
- synteza enzymów modulujących wzrost i rozwój rośliny	- wydzielanie enzymów hydrolizujących ścianę komórkową fitopatogenów

3.1. Metody bezpośredniego promowania wzrostu roślin

Mechanizmy bezpośrednie powodują wzbogacanie gleby w składniki pokarmowe oraz przyczyniają się do zwiększenia ich przyswajalności poprzez oddziaływanie mikroflory strefy korzeniowej [6]. Do bezpośrednich metod zalicza się:

a) wiązanie azotu cząsteczkowego – bakterie tzw. diazotroficzne posiadają zdolność do wiązania azotu cząsteczkowego do tlenków azotu należą nie tylko do rodziny *Rhizobiaceae*, ale również zalicza się do nich wolno żyjące bakterie jak: *Azospirillum* spp. Niektóre bakterie kolonizujące strefę korzeniową roślin są w stanie zredukować azot cząsteczkowy z powietrza do jonów amonowych, dzięki enzymowi nitrogenazie, powodując zwiększenie przyswajalności azotu przez rośliny i wpływając tym samym na ich wzrost i rozwój,

b) przekształcanie fosforu w formę przyswajalną - pomimo dużego stężenia fosforu w glebie najczęściej występuje on w formie nierozpuszczonej i dlatego nie jest przyswajalny przez rośliny. Bakterie ryzosferowe są w stanie rozpuszczać i mineralizować fosfor, przekształcając go do formy przyswajalnej dla roślin. Zazwyczaj rozpuszczanie fosforu następuje poprzez działanie małych cząsteczkowych kwasów organicznych, takich jak kwas cytrynowy, czy glukonowy, syntezowanych przez bakterie glebowe.

c) wiązanie żelaza z gleby - pomimo powszechnego występowania żelaza na ziemi, w warunkach tlenowych w formie przyswajalnej (Fe³⁺) występuje jedynie dla niewielkiej liczby organizmów. Bakterie i rośliny wymagają wysokiego stężenia żelaza, dlatego wykształciły mechanizm wytwarzania sideroforów- chelatorów powodujących wiązanie żelaza z gleby.

d) regulacja poziomu fitohormonów- wiele bakterii może produkować lub modulować fitohormony, wpływając na przywracanie równowagi hormonalnej roślinie i jej reakcji na stres,

e) produkcja cytokinin i giberelin- niektóre bakterie ryzosferowe np. *Pseudomonas fluorescens*, są w stanie

produkować cytokininy i gibereliny, natomiast

f) produkcja kwasu indolowego (IAA) - wpływa w szczególności na promowanie wzrostu roślin i brodawek korzeni roślin, a także może przyczynić się do wspomaganie hormonów roślinnych),

g) ograniczenie syntezy etylenu- bakterie ryzosferowe pobierają związek ACC (kwas 1-aminocyklopropano-1-karboksyłowy, wchodzący w szlak produkcji etylenu) i rozkładają go za pomocą ACC- deaminazy (nieobecnej w komórkach roślinnych), blokując szlak produkcji etylenu. [6,15].

3.2. Metody pośredniego promowania wzrostu roślin

Mechanizmy pośredniego promowania wzrostu roślin polegają na poprawie zdrowotności roślin poprzez inhibicję rozwoju patogenów roślin oraz indukcję odporności roślin na patogeny. Do pośrednich metod promowania wzrostu roślin przez PGPR zalicza się:

a) produkcję antybiotyków i enzymów litycznych - synteza różnego rodzaju antybiotyków jest najpowszechniej powiązana ze zdolnością bakterii do zapobiegania rozwojowi patogenów roślinnych (zwykle grzybów).

b) produkcję sideroforów - siderofory produkowane przez bakterie ryzosferowe mogą zapobiegać rozwojowi różnych fitopatogenów poprzez nie uzyskanie przez fitopatogeny dostatecznej ilości żelaza, ograniczając przy tym ich zdolność do rozwoju. Jest to bardzo efektywny mechanizm ponieważ bakterie produkujące siderofory mają znacznie większe powinowactwo do żelaza niż grzybowe patogeny;

c) współzawodnictwo z fitopatogenami - niektóre bezpośrednie dowody wskazują, że współzawodniczenie pomiędzy patogenami roślinnymi oraz bakteriami PGPR może limitować częstość występowania i nasilenie chorób roślin,

d) wspomaganie indukowanej odporności roślin (ISR- induced systematic resistance)- mechanizm ten może być skuteczny w zwalczaniu chorób wywołanych przez różne patogeny, nie wymagając bezpośredniego oddziaływania między PGPR indukującymi odporność, a patogenami [6,15].

4. Rhizobium- endofityczne diazotrofy

Niezbędnym pierwiastkiem do prawidłowego metabolizmu organizmów żywych jest azot, który jest elementem strukturalnym białek, barwników fotosyntetycznych, enzymów, witamin, alkaloidów oraz kwasów nukleinowych [16]. W przyrodzie pierwiastek ten występuje w trzech stanach skupienia, a w litosferze głównie pod postacią jonu amonowego. Istotnym źródłem azotu jest atmosfera, jednak zdolność do asymilacji z atmosfery jest ograniczona jedynie do niektórych bakterii. *Rhizobia* są to Gram- ujemne, urzęsione, tlenowe pałeczki, nie tworzące form przetrwalnikowych, a jako bakterie heterotroficzne i tlenowe, rozwijające się wewnątrz korzenia rośliny, wspomagając jej wzrost i rozwój poprzez przekształcanie azotu cząsteczkowego w formę przyswajalną. Wykazują one różnorodność metaboliczną, co prawdopodobnie sprzyja ich przetrwaniu w konkurencyjnym i zmiennym środowisku ryzosfery.[17]. Bakterie te wchodzą w symbiozę z korzeniami roślin tworząc specyficzne organo-brodawki. Do diazotroficznych ryzobakterii zalicza się również: *Mesorhizobium*, *Bradyrhizobium*, *Azorhizobium*, *Allorhizobium* i *Sinorhizobium*. Bakterie symbiotyczne przez mutualistyczną relację z roślinami wspomagają dostarczanie azotu, wymieniając produkty asymilacji, poprzez dostarczenie substancji mineralnych z roślin i brodawek korzeniowych [18]. Wszystkie wyżej wymienione rodzaje bakterii posiadają gen umożliwiający syntezę enzymu- nitrogenazy, katalizującej redukcję N_2 do NH_3 . Liczne przeprowadzone badania wykazały pozytywny

wpływ inokulacji bakteriami *Rhizobium* na rozwój roślin poprzez zaopatrywanie w azot organizmu gospodarza, pokrywając znaczną część zapotrzebowania na ten pierwiastek, a w niektórych przypadkach wyeliminowały stosowanie nawożenia azotowego [19].

5. Mechanizm symbiozy roślin z bakteriami z rodziny Rhizobiaceae

Symbioza roślin z bakteriami, tzw. bakterioryza, zachodzi najczęściej w ryzosferze, czyli najbardziej zewnętrznej części korzenia wraz z środowiskiem glebowym. Mechanizm symbiozy polega na zasiedlaniu systemów korzeniowych przez mikroorganizmy, gdzie rośliny jak i bakterie czerpią obopólne korzyści [18]. Najczęściej spotykanym przykładem jest symbioza bakterii *Rhizobium* z korzeniami roślin motylkowych, tworząc brodawki. Wyróżnia się dwa typy brodawek w zależności od kształtu, obecności lub braku stożka oraz formy transportowanego azotu do rośliny. Można wyróżnić trzy rodzaje brodawek u roślin motylkowatych:

- brodawki niezdeteminowane - są najczęściej kształtu cylindrycznego, merystem może funkcjonować przez okres wegetacyjny, a tkanka bakteroidalna charakteryzuje się strefowością, tzn. występuje obok tkanki niedojrzałej, dojrzała. Zakończenia wiązek przewodzących rozrastają się w sposób ciągły tworząc system otwarty, eksportując azot w postaci amidów. Przykładami roślin, które posiadają brodawki niezdeteminowane są: groch i wyka,

- brodawki zdeterminowane - są najczęściej kształtu sferycznego, a ich merystem funkcjonuje tylko kilka dni. Młode, zainfekowane komórki brodawek mają zdolność podziałów, a tkanka bakteroidalna nie wykazuje strefowości. Wiązki przewodzące tworzą system zamknięty, a azot transportowany jest w postaci ureidów. Przykładowa roślina, która posiada brodawki niezdeteminowane: soja,

- brodawki kołnierzykowate - obrastają korzeń, a ich merystem funkcjonuje przez cały okres wegetacyjny. Młode, zainfekowane komórki brodawek dzielą się, a tkanka bakteroidalna również charakteryzuje się strefowością. Związany azot atmosferyczny eksportują w postaci amidów. Przykładowa roślina posiadająca brodawki kołnierzykowate: łubin [20].

Inicjacja symbiozy zachodzi w wyniku wymiany cząsteczek sygnałowych pomiędzy rośliną i bakteriami rizobia. Korzenie roślin wydzielają do gleby flawonoidy, uaktywniające gen *nod* u bakterii, w efekcie rizobia produkują tzw. czynnik *nod* indukujący podziały komórkowe w korze pierwotnej. Nowo podzielone komórki zostają zainfekowane bakteriami z nici infekcyjnej rozwijającej się w pobliżu. Infekcja polega na endocytozie komórek bakteryjnych z nici do cytoplazmy komórek korzenia. Każda bakteria zamykana jest w pęcherzyku otoczonym membraną peribakteroidalną z nici infekcyjnej. W kolejnym etapie komórki bakteryjne i roślinne ulegają różnicowaniu się, w wyniku czego dojrzałe komórki gospodarza zawierają bakteroidy, warunkując zdolność redukcji azotu cząsteczkowego. Bakteroidy zawierają enzym odpowiedzialny na wiązanie N₂- nitrogenazę, ulegającą inaktywacji w obecności tlenu [20,23].

6. Podsumowanie

W ostatnich latach wiele uwagi poświęca się wykorzystaniu bakterii ryzosferowych we wspomaganie odnowy terenów zdegradowanych oraz ich wykorzystaniu w fitoremediacji metali ciężkich. Oddziałują one na rośliny przyczyniając się do zmniejszenia toksycznego działania metali ciężkich na gatunki rosnące na terenach zdegradowanych poprzez wzbogacenie podłoża w składniki pokarmowe i zwiększenie ich przyswajalności, jak i inhibicję rozwoju fitopatogenów, czy indukcję wytwarzania etylenu będącego przyczyną przedwczesnego starzenia się roślin [6]. Liczne badania [1,21], wskazują również rosnące zainteresowanie wykorzystaniem bakterii ryzosferowych w tym diazotrofów jako naturalnej, biologicznej metody wspomaganie rozwoju różnych roślin

uprawnych, będącej alternatywą dla nawozów sztucznych oraz pestycydów [1,11].

Źródło finansowania: BS/MN-401-306/15.

Literatura

- [1] Meera T. and Balabaskar P., *Isolation and characterization of Pseudomonas fluorescens from rice fields*. International Journal of Food, Agriculture and Veterinary Sciences. <http://www.cibtech.org/jfav.htm> 2012 Vol. 2 January-April, pp.113-120/Meera and Balabaskar.
- [2] Bakker Peter A. H. M. i inn., *Foreword*. Eur J Plant Pathol (2007) 119: 241- 242.
- [3] Sgroy V. i inn., *Isolation and characterization of endophytic plant growth- promoting (PGPB) or stress homeostasis- regulating (PSHB) bacteria associated to the halophyte Prosopis strombulifera*. Appl Microbiol Biotechnol.2009. DOI 10.1007/s00253-009-2116-3.
- [4] Bashan Y., Holguin G., *Proposal for the division of plant growth-promoting rhizobacteria into two classifications: biocontrol-PGPR (Plant Growth-Promoting Bacteria) and PGPB*, Soil Biol Biochem 30:1225-1228.
- [5] Cassan F., Maiale S., Masciarelli O., Vidal A., Luna V., Ruiz O., *Cadaverine production by Azispirillum brasiliense and its possible role in plant growth promotion and Osmotic stress mitigation*, Eur J Soil Biol 45:12-19.
- [6] Rabęda I. i inn., *Bakterie i grzyby mikoryzowe zwiększają wydajność roślin w fitoremediacji metali śladowych*, Kosmos. Problemy nauk przyrodniczych, tom 60 (2011), numer 3-4 (292-293), strony 423-433.
- [7] Podile A.R. i inn., *Root colonization and quorum sensing are the driving forces of plant growth promoting Rhizobacteria (PGPR) for growth promotion*, Proc Indian Natn Sci Acad 8- No.2 June 2014 Spl. Sec. pp.407-413.
- [8] Grobelak A., Hiller J., *The significance of siderophores in soil*, Materiały konferencyjne. Wpływ młodych naukowców na osiągnięcia polskiej nauki 2014, 59-64.
- [9] Hassan S.H.A.i inn., *Isolation, characterization of heavy metal resistant strain of Pseudomonas aeruginosa isolated from polluted sites in Assiut city, Egypt*, Journal of Basic Microbiology 2008, 48, 168-176.
- [10] Sobiczewski P., *Bakterie wykorzystywane w produkcji roślin*, Biotechnologia roślin, Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa, 2011.
- [11][16.12.2014] <http://en.wikipedia.org/wiki/Rhizobia>.
- [12] Kacprzak M., *Fitoremediacja gleb skażonych metalami ciężkimi*, Politechnika Częstochowska, 2013.
- [13] Grobelak A., Napora A., Kacprzak M., *The impact of plant growth promoting bacteria (PGPB) on the development of phytopathogenic fungi*, Folia Biologica et Oecologica 10: 107–112 (2014) Acta Universitatis Lodziensis, 2014.
- [14] Rabęda I., Woźny A., Krzesłowska M., *Bakterie i grzyby mikoryzowe zwiększają wydajność roślin w fitoremediacji metali śladowych*, KOSMOS, 2011, 60, s. 423-433.
- [15] Glick B.R., *Plant Growth- Promoting Bacteria: Mechanism and Applications*, [16.12.2014] <http://www.hindawi.com/journals/scientifica/2012/963401/>
- [16] Berg G., Grube M., Schloter m., Smalla K., *Unraveling the plant microbiome: looking back and future perspectives* [23.10.2015] <http://journal.frontiersin.org/Journal/10.3389/fpls.2011.00100/full>.
- [17] Pac M., *Bioróżnorodność bakterii brodawkowych tworzących symbiozę z roślinami motylkowatymi*, Postępy w naukach przyrodniczych, Politechnika Lubelska, 2013, s.22-31.
- [18] Kołwzan B., Adamiak W., Grabas K., Pawełczyk A. *Podstawy mikrobiologii w ochronie środowiska*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005. 2005 s 17-18.
- [19] Klama J., *Współżycie endofitów bakteryjnych z roślinami (artykuł przeglądowy)*, Acta Sci. Pol., Agricultura 3(1) 2004, 19-28.
- [20] Borucki W., *Struktura i funkcjonowanie brodawek korzeniowych roślin motylkowatych*, Wiadomości Botaniczne 42 (1): 41-61, 1998.
- [21] Oswald A. i inn., *Evaluating soil rhizobacteria for their ability to enhance plant growth and tuber yield in potato*, Annals Applied Biology 157 (2010), 2590271.
- [22] Grobelak A., Napora A., Kacprzak M., *Using plant growth- promoting rhizobacteria (PGPR) to improve*

plant growth, Ecological Engineering, 84,2015, 22-28.

- [23] Kidaj D. *Bionawozy zawierające rizobiowe czynniki Nod jako nowy trend w uprawie motylkowatych*, [24.10.2015], http://www.rsi2004.lubelskie.pl/doc/sty5/art/Kidaj_D_art.pdf.

XIII Oczyszczalnia ścieków, jako źródło zanieczyszczeń mikrobiologicznych powietrza

Piotr Jachimowicz¹, Sebastian Niestępski¹, Joanna Ogrodnik¹, Adriana Osińska¹, Natalia Zawrotna¹

Naukowe Koło Mikrobiologów Molekularnych „COCCUS” adres: R. Prawocheńskiego1 Olsztyn, tel.: 668239759, e-mail: kncoccus@gmail.com

Streszczenie

Obiekty technologiczne służące do oczyszczania ścieków są generatorami bioaerozoli zawierających drobnoustroje chorobotwórcze, które mogą rozpowszechniać się na bardzo duże odległości od źródła. Celem badań było opracowanie wielkości i zasięgu bioaerozoli wyrażonych liczbą mikroorganizmów wskaźnikowych obecnych w powietrzu atmosferycznym. Miejscem badań była mechaniczno-biologiczna oczyszczalnia ścieków w Giżycku oraz teren oddalony o 200m od oczyszczalni, zgodnie z kierunkiem wiatru. Próbkę powietrza były pobierane za pomocą próbnika MAS-100 Eco firmy MERCK. Wyniki wykazały, że oczyszczalnia ścieków może być źródłem zanieczyszczeń mikrobiologicznych powietrza, co najbardziej widoczne było w przypadku ogólnej liczby bakterii.

Słowa kluczowe: oczyszczalnia ścieków, jakość powietrza, bioareozole, bakterie, grzyby mikroskopijne

1. Wstęp

Powietrze nie stanowi środowiska sprzyjającego rozwojowi drobnoustrojów, jednakże mikrobiota jest w nim cały czas obecna w formie bioareozoli. Pochodzą one głównie z gleby, wody, powierzchni roślin oraz ludzi i zwierząt. Mikroorganizmy zazwyczaj nie rozmnażają się w powietrzu lecz są jedynie przemieszczane wraz z prądem powietrznym z jednego miejsca na drugie. Drobnoustroje chorobotwórcze spotyka się głównie w otoczeniu człowieka i oczyszczalni ścieków. Obiekty technologiczne służące do oczyszczania ścieków są generatorami bioaerozoli zawierających drobnoustroje chorobotwórcze, które mogą rozprzestrzeniać się na bardzo duże odległości od źródła. Analizując ilości wybranych mikroorganizmów w bezpośrednim otoczeniu takiego obiektu, możemy uzyskać wiarygodne informacje na temat rozpowszechniania się drobnoustrojów. Tego rodzaju informacje mogą być przydatne podczas podejmowania decyzji dotyczących zdrowia publicznego oraz przy rozpatrywaniu, projektowaniu, planowaniu czy obsłudze urządzeń oczyszczających ścieki [1].

2. Zanieczyszczenia naturalne i wynikające z działalności człowieka

Powietrzem atmosferycznym nazywamy mieszaninę gazów otaczających ziemię i tworzących atmosferę ziemską. Atmosfera zbudowana jest z wielu warstw, które cechują się różnymi właściwościami fizycznymi oraz występującymi zjawiskami atmosferycznymi. W skład atmosfery ziemskiej wchodzi azot – 78%, tlen - 21%, argon – 0,034%, dwutlenek węgla – 0,03%. W powietrzu występują różnego typu zanieczyszczenia, które możemy podzielić ze względu na pochodzenie na naturalne i sztuczne. Zanieczyszczenia te występują głównie w formie areozolu lub mgły. Bioareozolem nazywamy układ dwu- lub trójfazowy składający się z fazy rozpraszającej (powietrze) oraz rozproszonej (stałej, ciekłej) zawierającej drobnoustroje. Wszystkie drobnoustroje występujące w powietrzu nazywamy bioareozolem, który stanowi około 5-10% wartości całej masy zawieszonych cząstek stałych [1,2].

2.1. Mikrobiologiczne zanieczyszczenia powietrza

Według polskiej normy powietrze atmosferyczne pod względem zanieczyszczenia mikrobiologicznego możemy podzielić na niezanieczyszczone, średnio zanieczyszczone oraz silnie zanieczyszczone (Tab.1 i Tab. 2). Zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego jest związane z zwiększającą się ilością mikroorganizmów wskaźnikowych zawartych w 1m³.

Skład ilościowy i jakościowy mikrobioty powietrza zewnętrznego zależy od wielu czynników: pory roku, warunków klimatycznych, usytuowania i zagospodarowania terenu. Najmniej zanieczyszczone powietrze znajduje się nad górami, morzami, oceanami i lasami. Pory roku odgrywają decydujący wpływ na stopień zanieczyszczenia powietrza drobnoustrojami. Najwięcej drobnoustrojów występuje latem, najmniej zimą. Związane jest to z tym, że w miesiącach zimowych mikroorganizmy są uwięzione w lodzie, zamrożonej i przykrytej śniegiem glebie, przez co nie przedostają się do atmosfery. W przypadku powietrza wewnątrz budynku stopień skażenia powietrza zależy od stanu sanitarnego pomieszczeń produkcyjnych, sprzętów, kanałów, higieny osobistej personelu oraz od stanu mikrobiologicznego surowców [3,4].

Tab. 1 Ocena stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego dla bakterii wg PN-89 Z-0411/02

Liczba bakterii	Liczba				Stopień zanieczyszczenia powietrza
	Promieniowców	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	gronkowce		
			Mannitolo +	Mannitolo -	
Do 1000	10	brak	brak	brak	Niezanieczyszczone
1000-3000	10-100	50 i mniej	25 i mniej	50 i mniej	Średnio zanieczyszczone
Od 3000	Powyżej 100	Więcej niż 50	Powyżej 25	Powyżej 50	Silnie zanieczyszczone

Tab. 2 Ocena stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego dla grzybów wg PN-89 Z-0411/03

Ogólna liczba grzybów w 1m ³ powietrza atmosferycznego	Stopień zanieczyszczenia atmosferycznego powietrza
3000-5000	Powietrze niezanieczyszczone
5000-10000	Powietrze średnio zanieczyszczone
Więcej niż 10 000	Powietrze silnie zanieczyszczone

Podstawowym mechanizmem regulującym samooczyszczenie powietrza jest osiadanie zawiesiny bakteryjnej pod wpływem sił grawitacji. Szybkość osiadania tych zawiesin zależy od wielkości komórek drobnoustrojów lub ich aglomeratów. W powietrzu będącym w ruchu istnieje większe prawdopodobieństwo zderzenia się komórek bakteryjnych, łączenia się z kropelkami pary wodnej i tworzenia się dużych aglomeratów, co ułatwia ich sedymentację. Innym czynnikiem wpływającym na naturalne oczyszczanie powietrza jest promieniowanie ultrafioletowe. Skuteczność działania promieniowania jest odwrotnie proporcjonalna do zapylenia powietrza, dlatego w miejscach w których znajduje się więcej pyłów ilość drobnoustrojów jest większa [4,5].

2.2. Pobieranie próbek powietrza

Badania mikrobiologiczne powietrza należy przeprowadzić na stanowiskach różniących się stopniem zanieczyszczenia. Przed przystąpieniem do poboru próbek należy wykonać następujące czynności:

- Wykonać charakterystykę środowiska badawczego, uwzględniając czynniki wpływające na stopień zanieczyszczenia powietrza. Opisać miejsca usytuowania miejsca poboru prób oraz źródło zanieczyszczeń mikrobiologicznych do powietrza, pamiętając o tym, że źródło zanieczyszczeń może być punktowe, liniowe lub o charakterze obszarowym;

- Wykonać plan badanego obiektu i zaznaczyć na nim miejsca poboru próbek;
- Określić warunki klimatyczno-meteorologiczne miejsca poboru próbek przez zapis takich danych jak: temperatura, ciśnienie, wilgotność względna, prędkość i kierunek wiatru.

Chcąc pobierać próbki mikrobiologiczne z powietrza atmosferycznego (Rys. 1) mamy do dyspozycji dwie metody: sedymentacyjną oraz zderzeniową, które wykorzystywane są w różnych sytuacjach głównie ze względu na ilość i wielkość bioareozoli występujących w danym punkcie. Obie metody różnią się dokładnością pomiarów oraz czasem pomiarów. Metoda sedymentacyjna uchodzi za mniej dokładną i bardziej czasochłonną [6].



Rys. 1 Stanowisko poboru próbek

2.3. Metoda sedymentacyjna

Metoda ta polega na swobodnym opadaniu mikroorganizmów z powietrza na podłoże stałe w określonym czasie w wyniku działania siły grawitacji. Według założenia Omeliańskiego na 100 cm² powierzchni pożywki stałej osiada w ciągu 5 min tyle komórek mikroorganizmów, ile znajduje się w 10 dm³ powietrza. Aby pobrać próbki tą metodą płytki Petriego z odpowiednimi podłożami należy ustawić w miejscu przeznaczonym do badania. Podczas oznaczania ogólnej liczby bakterii i grzybów z płytek zdjąć wieczka i pozostawić je otwarte przez 10 min, a płytki z pożywkami wybiórczymi na 30 min. Po ekspozycji płytki zakryć i wstawić do inkubacji [7]. Następnie po odpowiednim czasie inkubacji policzyć wyrosłe kolonie bakterii według wzoru Omeliańskiego w modyfikacji Gogoberidzie:

$$X = \frac{5 \cdot 10^4 \cdot \bar{c}}{\pi \cdot r^2 \cdot 0,2 \cdot t'} \quad (2.3.1.)$$

Gdzie:

\bar{c} – średnia liczba kolonii na płytce

r - promień płytki Petriego w cm

t – czas ekspozycji płytki w min

$5 \cdot 10^4$ – współczynnik przeliczeniowy na 1 m³ powietrza

Natomiast grzyby można policzyć ze wzoru:

$$X = \frac{\bar{\alpha} \cdot 10^4}{\pi \cdot r^2 \cdot 0,2 \cdot t'} \quad (2.3.2.)$$

Gdzie:

$\bar{\alpha}$ – średnia liczbowa kolonii grzybów przypadająca na powierzchnię płytki

r - promień płytki Petriego w cm

t – czas ekspozycji płytki w min

2.4. Metoda zderzeniowa

Metoda zderzeniowa polega na przepuszczeniu ustalonej objętości próbki powietrza przez szczeliny lub otwory urządzenia, nadające mu prędkość wystarczającą do zaczepienia się mikroorganizmów na powierzchni pożywki znajdującej się na specjalnej, dostosowanej do miernika płytce podobnej do płytki Petriego, np. płytce typu Rodac. Następnie pożywkę poddaje się inkubacji i zlicza liczbę kolonii. Wadą tej metody jest możliwość zarastania pożywek w przypadku silnego zanieczyszczenia powietrza, a także spadek żywotności drobnoustrojów spowodowany stresem środowiskowym w wyniku nagłego uderzenia mikroorganizmu o pożywkę. Zarastanie pożywki może być również wynikiem nieodpowiednio przygotowanego podłoża, np. zbyt słabe osuszenie pożywki i występowanie na niej kropel wody są przyczynami rozlewania się wyrosłych kolonii mikroorganizmów, w wyniku czego niemożliwe staje się późniejsze zliczanie kolonii. Metoda ta nadaje się do kontroli powietrza prowadzonej w kierunku zawartości wirusów. Po wyflukaniu i zniszczeniu chloroformem innych mikroorganizmów, wyizolowane wirusy wprowadza się do hodowli komórkowych [7].

Liczebność mikroorganizmów obecnych w 1m^3 powietrza obliczono według następującego wzoru:

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V} \quad (2.4.)$$

Gdzie:

a – średnia ilość wyrosłych kolonii na danej pożywce

V- objętość pobranego powietrza atmosferycznego

2.5. Bioareozole a zdrowie człowieka

Ze względu na swój skład, bioareozole zawarte w powietrzu mogą być przyczyną wielu niekorzystnych objawów chorobowych. Drobnoustroje, zwłaszcza grzyby i bakterie mogą powodować m.in. astmę, katar sienny, zapalenie oskrzeli, niewydolność płuc, raka płuc, choroby układu sercowo-naczyniowego, nieżyty przewodu pokarmowego czy zapalenie spojówek i zatok. Ważną rolę w reakcjach zapalnych odgrywają metabolity mikroorganizmów, tj. endotoksyny i mikotoksyny, które pogarszają stan funkcjonowania płuc oraz wywołują infekcję. Dane literaturowe podają, że ponad 80 rodzajów grzybów może powodować objawy alergii dróg oddechowych, a ponad 100 rodzajów ciężkie infekcje ludzi i zwierząt, a także choroby roślin. Zakażenia te mogą wywoływać grzyby: *Cladosporium*, *Alternaria*, *Aspergillus* i *Fusarium*. Natomiast bakterie *Legionella pneumophila*, częsty składnik bioareozoli, jest przyczyną legionellozy, ciężkiej zakaźnej choroby dróg oddechowych zwanej też Chorobą Legionistów.

Endotoksyny są kompleksami polisacharydowo-lipidowo-proteinowymi, tworzącymi części ściany komórkowej bakterii. Toksyny zazwyczaj są uwalniane w wyniku rozpadu komórki bakteryjnej. Głównym znaczeniem endotoksyn, jako substancji chorobotwórczych, jest wywoływanie zatruc pokarmowych.

Mikotoksyny są to metabolity wtórne grzybów, są one związkami o nieznannej lub też drugorzędnej funkcji biologicznej. Ich tworzenie często jest związane z zachowaniem równowagi biochemicznej; w komórkach dochodzi do nadprodukcji metabolitów pośrednich. Produkcja jest uzależniona od różnych czynników takich jak wilgotność,

pH, skład podłoża do wzrostu czy temperatura inkubacji. Obecnie poznano 500 rodzajów mikotoksyn. Substancje te są wyjątkowo odporne wpływ środowiska naturalnego oraz niektórych zabiegów fizycznych. Przez to organizm zwierząt i ludzi nie jest zdolny do wytworzenia odpowiednich przeciwciał walczących z tego typu substancji [1,2,6,7,8].

Tab. 3 Producenci i spektrum tworzonych mikotoksyn

Toksyny <i>Aspergillus</i>	Aflatoksyna B1,G1,M1, ochratoksyna A , sterigmatocystyna
Toksyny <i>Penicillium</i>	Ochratoksyna A , cytrynina , patulina , kwas cyklopiazonowy
Toksyny <i>Fusarium</i>	(m.in. deoksyniwalenol , niwalenol , toksyna T-2 , toksyna HT-2
Toksyny <i>Alternaria</i>	Kwas tenauzonowy , alternariol, alternariolmetyloeter
Toksyny <i>Claviceps</i>	Ergotalkaloidy

3. Źródło zanieczyszczenia – oczyszczalnia ścieków

W ściekach niezależnie od ich pochodzenia, występują liczne mikroorganizmy saprofityczne oraz oportunistyczne, a niekiedy chorobotwórcze lub względnie chorobotwórcze. Najbogatsza mikrobiota występuje w ściekach o charakterze bytowo-gospodarczym, w skład której mogą wchodzić bakterie należące do rodziny *Enterobacteriaceae*, *Pseudomonadaceae*, *Coccaceae*, *Lactobacillaceae* i *Micrococcaceae* oraz liczne grzyby strzępkowe, jak pleśnie lub drożdże, i grzyby drożdżopodobne.

Źródłem drobnoustrojów patogennych oraz oportunistycznych są przeważnie chorzy ludzie i zwierzęta. W licznych pracach wykazano, że wraz z kroplami ścieków powstającymi podczas poddawania ich w oczyszczalni procesom technologicznym, takich jak mieszanie czy napowietrzanie, przedostają się do powietrza mikroorganizmy. Z niektórych urządzeń oczyszczalni , takich jak: komory napowietrzania , złoża biologiczne i piaskowniki (zwłaszcza napowietrzane), mogą być wynoszone kropelki ścieków zawierające różne mikroorganizmy, które są wraz z wiatrem przenoszone nieraz na dalekie odległości.

Emisja mikroorganizmów ze ścieków do powietrza zależy od wielu czynników. Do ważniejszych czynników warunkujących emisję należą:

- Koncentracja mikroorganizmów w ściekach oraz faza ich wzrostu;
- Próg emisji;
- Stosowana technologia oczyszczania ścieków;
- Sposób napowietrzania;
- Warunki meteorologiczne.

Technologia stosowana zazwyczaj w oczyszczalniach ścieków polega na oczyszczaniu mechaniczno-biologicznym. Ścieki surowe doprowadzane są do oczyszczalni systemem kanalizacji grawitacyjnej i tłocznej oraz dowożone taborem asenizacyjnym do punktu zlewnego. Wstępne mechanicznie oczyszczanie następuje w budynku krat. Gromadzące się na kracie skratki zostają okresowo, w trybie automatycznym, kierowane do podajnika ślimakowego, dalej podlegają odwodnieniu przy pomocy praski hydraulicznej i przetransportowane są do kontenera skratek. Kolejnym etapem oczyszczania mechanicznego jest piaskownik, w którym wskutek zwolnienia przepływu ścieków, następuje wytrącenie i sedymentacja zawiesiny mineralnej. Dodatkowo piaskownik jest napowietrzany sprężonym powietrzem w celu lepszego flotowania części pływających. Zgromadzona, zanieczyszczona organiczną pulpa piaskowa transportowana jest do separatora i płuczki piasku. Wyplukany i odwodniony piasek kierowany jest do pojemnika, natomiast odcieki do dalszego oczyszczania biologicznego.

Po oczyszczeniu mechanicznym ścieki przepływają do układu komór biologicznych, pełniących podstawową funkcję oczyszczania biologicznego. W pierwszym etapie ścieki dopływają do komory defosfatacji (beztlenowej),

następnie do komór denitryfikacji (niedotlenionych), do której recyrkulowany jest ponadto osad czynny z komór nityfikacji (recyrkulacja wewnętrzna). Ścieki z komory denitryfikacji przepływają do komór nityfikacji (tlenowych). W komorach aerobowych reaktorów biologicznych następuje pełne biologiczne oczyszczenie ścieków w oparciu o procesy życiowe biocenozy oczyszczającej (osad czynny).

Po oczyszczeniu w reaktorach biologicznych mieszanina osadu i ścieków poprzez przelewy dopływa do komór rozdziału i dalej do dwóch osadników wtórnych [7,9].

4. Cel badań

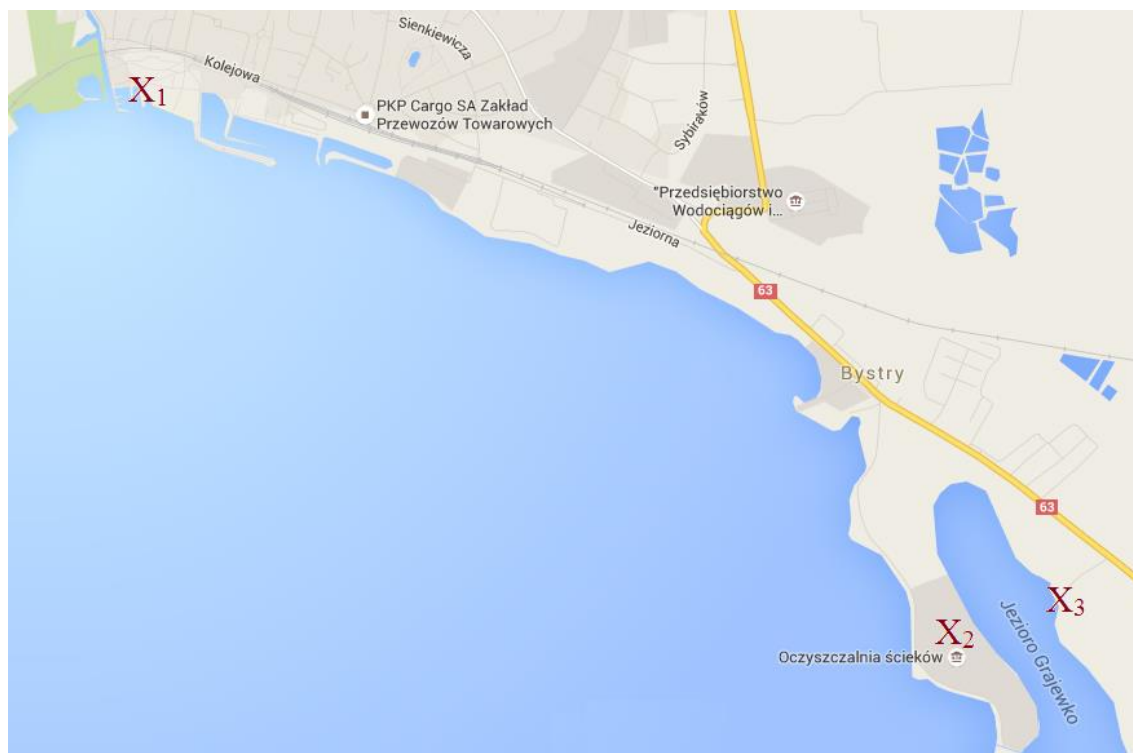
Celem badań było opracowanie wielkości i zasięgu bioaerozoli wyrażonej liczbą mikroorganizmów wskaźnikowych obecnych w powietrzu atmosferycznym, jako metody oceny rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń mikrobiologicznych pochodzących z oczyszczalni ścieków. Zakresem pracy objęto następujące zagadnienia cząstkowe:

- Przeprowadzenie badań stanu sanitarnego powietrza atmosferycznego w tzw. Regionie czystym, który charakteryzuje brak wpływu nie tylko obiektów gospodarki komunalnej, ale również przemysłu oraz niewielkie zaludnienie.
- Określenie składu ilościowego zanieczyszczeń mikrobiologicznych jako specyficznych dla obiektów gospodarki komunalnej na przykładzie miejskiej oczyszczalni ścieków.

Określenie możliwości rozprzestrzeniania się bioaerozoli na podstawie badań przeprowadzonych w punkcie znajdującym się w otoczeniu oczyszczalni ścieków.

5. Teren badań

Miejszem badań była mechaniczno-biologiczna oczyszczalnia ścieków w Giżycku (gmina giżycko, powiat giżycki, województwo warmińsko-mazurskie) przyjmująca ścieki komunalne z miasta oraz części gminy. Są to ścieki bytowo-gospodarcze i przemysłowe z przemysłu mleczarskiego oraz produkcji pieczywa). Oczyszczalnia położona jest w znacznej odległości od miasta, otoczona zadrzewieniem oraz zbiornikami wodnymi (jezioro Gajewko oraz jezioro Niegocin). Najbliżej położone siedziby ludzkie znajdują się w odległości ok. 700m na południe od ogrodzenia oczyszczalni. Punkt kontrolny mający sprawdzić oddziaływanie oczyszczalni na okolice był oddalony o około 200m z kierunkiem wiatru. Jako tło do badań przyjęto plażę miejską, gdyż jest miejscem mało narażonym na zanieczyszczenia mikrobiologiczne powietrza.



Rys. 2 Mapa z wyznaczonymi miejscami poboru próbek X_1 -plaża miejska (tło), X_2 - oczyszczalnia ścieków, X_3 - 200m za oczyszczalnią ścieków w kierunku przepływu wiatru

Próbki do badań pobierano z trzech stanowisk badawczych (Rys.2)

- X_1 – punkt kontrolny zlokalizowany na terenie plaży miejskiej
- X_2 – punkt położony na terenie oczyszczalni ścieków w pobliżu bioreaktorów
- X_3 – punkt położony około 200 m od oczyszczalni ścieków (zgodnie z kierunkiem wiatru)

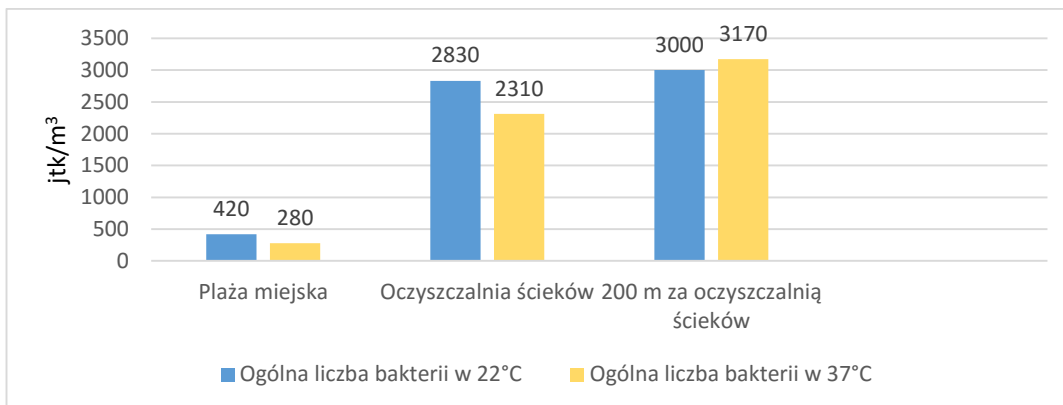
6. Materiały i metody

W wyniku poboru próbek powietrza atmosferycznego o objętości 50 cm³ metodą zderzeniową za pomocą próbnika powietrza MAS-100 Eco firmy MERCK według Polskiej Normy PN-89/Z-04008/08 oznaczono bakterie i grzyby wskaźnikowe zawarte w polskich normach (PN-89 Z-0411/02 i PN-89 Z-0411/03). Pobrane próby powietrza inkubowano wg zaleceń na odpowiednich podłożach i czasie:

- Ogólna liczba bakterii w 22°C na podłożu bulionowo-agarowym przez czas 48h;
- Ogólna liczba bakterii w 37°C na podłożu bulionowo-agarowym przez czas 48h;
- Gronkowce w 37°C na podłożu Chapmana przez czas 48h;
- Promieniowce w 26°C na podłożu Pochona przez czas 7 dni;
- *Pseudomonas fluorescens* w 37°C na podłożu King B przez 5 dni;
- Ogólna liczba grzybów w 26°C na podłożu TBC przez 5 dni.

7. Wyniki

7.1. Ogólna liczba bakterii

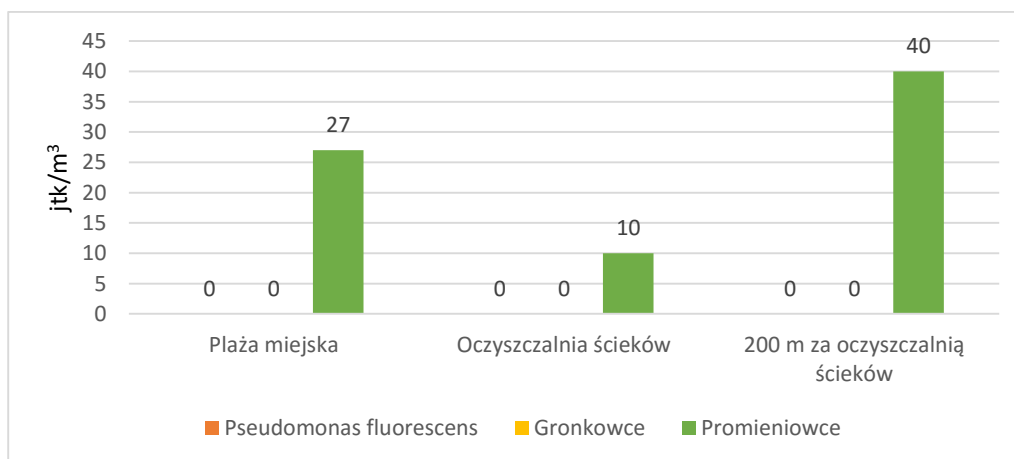


Rys. 3 Ogólna liczba bakterii w 22°C i 37°C

Wyniki jednoznacznie pokazują, że najmniejszą liczbą bakterii charakteryzuje się powietrze pobierane na plaży miejskiej (Rys. 3). Próbki te według normy PN-89 Z-0411/02 klasyfikuje się jako nie zanieczyszczone

Powietrze pobierane na terenie oczyszczalni ścieków charakteryzowało się około 10-krotnie większymi wielkościami bakterii niż powietrze plaży miejskiej. Podobnie było w przypadku próbek pobieranych około 200m za oczyszczalnią ścieków. Oba rodzaje próbek można zakwalifikować jako powietrze średnio zanieczyszczone.

7.2. *Pseudomonas fluorescens*, gronkowce oraz promieniowce



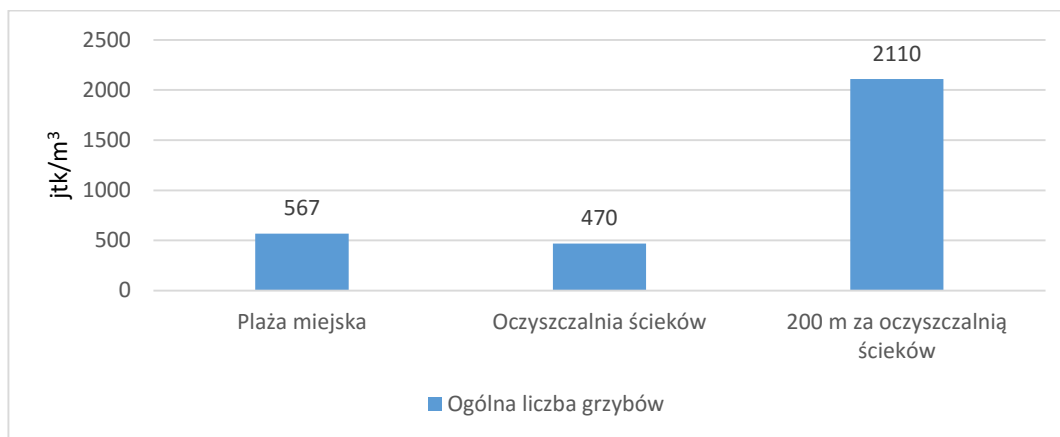
Rys. 4 liczba bakterii *Pseudomonas fluorescens*, gronkowców oraz promieniowców

Nie stwierdzono występowania *Pseudomonas fluorescens* oraz gronkowców w próbach pobieranych z plaży miejskiej, co kwalifikuje te punkty poboru prób jako niezanieczyszczone (Rys. 4).

Obecność promieniowców stwierdzono w powietrzu wszystkich punktów poboru próbek. Na plaży miejskiej w zebranych materiale badawczym było ich 27 jtk/m³, co klasyfikuje powietrze plaży do średnio zanieczyszczonych

pod względem ich występowania. Podobnie powietrze pobierane na terenie oczyszczalni ścieków oraz w punkcie poboru prób zlokalizowanym 200m za nią, zostały zakwalifikowane jako średnio zanieczyszczone. Zwiększona liczba promieniowców na plaży miejskiej może być spowodowana występowaniem piaszczystego podłoża, które unoszone jest do powietrza poprzez aktywność ludzką na tym terenie.

7.3. Ogólna liczba grzybów



Rys. 5 Ogólna liczba grzybów

Liczebność grzybów była wielokrotnie wyższa w 1m³ powietrza atmosferycznego za oczyszczalnią niż na samej oczyszczalni (Rys. 5). Potencjalnym czynnikiem zwiększającym liczebność grzybów po za oczyszczalnią ścieków był intensywny wiatr. Intensyfikuje to przenoszenie bioaerozolu na tereny znajdujący się po za oczyszczalnią ścieków. Wszystkie badane próbki powietrza zostały zakwalifikowane jako niezanieczyszczone.

8. Podsumowanie

Zaprezentowane powyżej wyniki pokazują, że oczyszczalnia ścieków może być źródłem zanieczyszczeń mikrobiologicznych powietrza. Jest to najbardziej widoczne w przypadku liczebności bakterii, których występowanie na terenie i w otoczeniu oczyszczalni było dużo wyższe niż w punkcie kontrolnym. Świadomość zagrożeń, jakie niesie obecność mikroorganizmów w powietrzu przyczyniło się w ostatnim czasie do rozwoju badań w dziedzinie aeromikrobiologii sanitarnej. Jest to problem złożony i polegający na wielu interakcjach dotyczących, m.in. indywidualnej odporności organizmu. Dlatego stwierdzenie obecności mikroorganizmów, a szczególnie wskaźnikowych, w powietrzu w danym punkcie jest na ogół przyjmowane za jednoznaczne z określeniem zasięgu emisji badanego obiektu oraz oszacowaniem strefy potencjalnego zagrożenia.

Powietrze atmosferyczne jest ważnym komponentem środowiska naturalnego, dlatego też istnieje konieczność jego maksymalnej ochrony, która polegać powinna przede wszystkim na ograniczeniu emisji zanieczyszczeń do atmosfery, tym bardziej, że ma ono ograniczone zdolności do samooczyszczania, a występujące w powietrzu zanieczyszczenia mogą być przenoszone z wiatrem na bardzo duże odległości.

Literatura

- [1] Błaszczuk M., *Mikrobiologia środowisk*, PWN, Warszawa 2010.
- [2] Schlegel H., *Mikrobiologia ogólna*, PWN, Warszawa 2008.
- [3] Weryszko-Chmielewska E., *Aerobiologia*, wydawnictwo Akademii Rolniczej, Lublin 2007.

- [4] Krzysztofik B. Ossowska-Cypryk K., *Ćwiczenia z mikrobiologii powietrza*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997.
- [5] Nowak A., *Mikrobiologia dla kierunków rolniczego, ogrodniczego i ochrona środowiska*, Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Szczecinie, Szczecin 1998.
- [6] Zmysłowska I. (Red.), *Mikrobiologia ogólna i środowiskowa*, Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego, Olsztyn 2002.
- [7] Kaźmierczuk M., Kalisz L., Sałbut J., *Mikrobiologiczne zanieczyszczenia powietrza w otoczeniu obiektów gospodarki komunalnej*, Dział Wydawnictw IOŚ, Warszawa 2004.
- [8] Grabińska-Łoniewska A. (Red.), *Ćwiczenia laboratoryjne z mikrobiologii ogólnej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1999.
- [9] Klimiuk E. Łebkowska M., *Biotechnologia w ochronie środowiska*, PWN, Warszawa 2008.

XIV Możliwości optymalizacji pracy spalarni odpadów poprzez wskaźniki oceny ilościowej spalania

Dr hab. inż. Tomasz Jaworski ¹, mgr inż. Agata Wajda ¹;

¹Politechnika Śląska; Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, adres: ul.Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel.: 32 237 13 21, e-mail: agata.wajda@polsl.pl,

Streszczenie

Każdy system gospodarki odpadami realizuje, w mniejszym lub większym stopniu, odzysk energetyczny z odpadów. Instalacją dedykowaną procesom termicznego przekształcania odpadów najczęściej jest palenisko rusztowe, które charakteryzuje się wysoką wydajnością, uniwersalnością oraz niskimi kosztami konserwacji. Istotnym elementem pracy spalarni odpadów jest określenie najefektywniejszych warunków zachodzenia procesu. Można to osiągnąć poprzez optymalizację pracy spalarni odpadów dokonaną zarówno dla planowanych inwestycji jak i eksploatowanych już obiektów. Opracowana metoda optymalizacji została oparta na wskaźnikach oceny ilościowej spalania, którymi są: szybkość frontu reakcji, szybkość zapłonu, szybkość ubytku masy i obciążenie cieplne rusztu. Między innymi dzięki zastosowaniu tych wartości możliwe jest przeniesienie wyników otrzymanych w skali laboratoryjnej na rzeczywistości istniejący obiekt. Optymalizacja służy zwiększeniu wydajności i bezpieczeństwa urządzenia oraz minimalizacji powstających odpadów.

Słowa kluczowe: optymalizacja spalarni odpadów, palenisko rusztowe, wskaźniki oceny ilościowej spalania

1. Wstęp

Spalarnia odpadów w dzisiejszym systemie gospodarki odpadami jest nieodzownym elementem realizującym proces odzysku energii, przy jednoczesnym unieszkodliwianiu odpadów. W zależności od rodzaju odpadu, założonych wcześniej parametrów procesu oraz oczekiwanych efektów, dostępnych jest wiele technik termicznego przetwarzania odpadów począwszy od pieca obrotowego, a na reaktorze fluidalnym kończąc. Jednak w odniesieniu do odpadów stałych, głównie odpadów komunalnych, najczęściej spotykaną instalacją jest palenisko rusztowe, które zostało szerzej opisane w pracy. Wykorzystywane jest ono w około 95 % spalarni w Europie. Również w Polsce jest bezkonkurencyjną metodą, o czym świadczy dobór właśnie tej metody dla wszystkich z sześciu budowanych spalarni odpadów komunalnych, to jest: Kraków, Poznań, Szczecin, Bydgoszcz, Konin, Białystok[5,7]. Bardzo ważnym aspektem jest odpowiednie zaplanowanie inwestycji oraz późniejsza eksploatacja instalacji z zachowaniem wysokiej efektywności wypalenia paliwa przy jednoczesnym minimalizowaniu powstających odpadów. Chcąc dobrać odpowiednie parametry procesu, należy przeprowadzić szereg badań najlepiej na obiekcie rzeczywistym. Jednak jest to zagadnienie wymagające sporych nakładów finansowych, logistycznych i technicznych. Dlatego też warto zastosować modelowanie procesu termicznego przekształcania z wykorzystaniem odpowiednio dobranych wskaźników i parametrów. Dzięki tej alternatywie dla inwestycji na etapie planowania zostaną dobrane najbardziej optymalne rozwiązania projektowe. Natomiast instalacje już eksploatowane zwiększą swą efektywność[1,2].

2. Charakterystyka paleniska rusztowego

Piece rusztowe są najstarszą metodą termicznego przekształcania odpadów. Dzięki temu na przestrzeni lat została ona dopracowana w sposób pozwalający na osiąganie wysokich wydajności rzędu 5 – 23 Mg/h, przy jednoczesnym minimalizowaniu ilości generowanych odpadów. Wśród zalet technologii wymienić można również możliwość stałego kontrolowania zachodzącego procesu, brak konieczności wcześniejszego przygotowania odpadów oraz

uniwersalność i szerokie rozpowszechnienie, co skutkuje niskimi kosztami konserwacji. Proces przeprowadzany w palenisku na ruszcie wymaga temperatury na poziomie minimum 850 °C i trwa około 60 minut. W komorze z rusztem ruchomym można wyróżnić kilka stref przeprowadzanego procesu: nagrzewanie, suszenie, odgazowanie, zgazowanie, właściwe spalanie i ewentualnie dopalenie pozostałości[1,4].

Ruszt jest ruchomą częścią odpowiedzialną za transport odpadów w trakcie procesu spalania. Można wyróżnić wiele rodzajów rusztów, spośród których największym zainteresowaniem cieszą się:

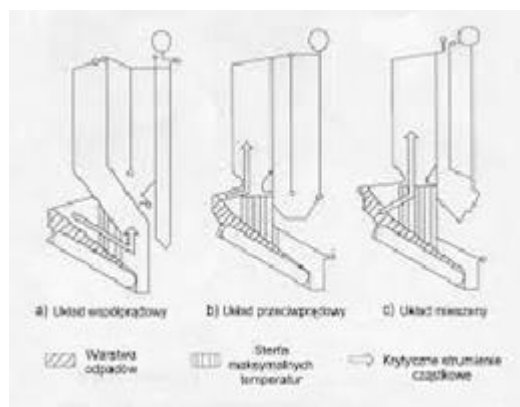
- ruszty posuwiste
- ruszty posuwisto-zwrotne
- ruszty walcowe[1,4].

Poniżej zestawiono cechy charakterystyczne wymienionych wyżej rodzajów rusztów.

Tab. 1. Charakterystyka rodzajów rusztów[1,4]

Rodzaj rusztu	Cecha
Posuwisty	Transport odpadu realizowany jest przez ruch naprzemiennie stałych i ruchomych rusztowin
	Możliwy układ działania poziomy lub pod kątem
	Posuw rusztowin wymusza lokalne mieszanie i przegarnianie się wsadu
	Możliwe odmiany: przeciwbieżny, schodkowy i posuwisty ze wspomaganie fluidalnym
Posuwisto-zwrotny	Transport realizowany przez ruch rusztowin w kierunku przeciwnym do nachylenia rusztu
	Bardzo intensywne mieszanie wsadu
	Wysoka jakość wypalenia odpadów
	Składa się z ułożonych schodkowo rusztowin w sekcjach o szerokości pieca
Walcowy	System rusztów składa się z 5 do 6 walców kolejno ułożonych
	Kąt ułożenia walców to około 20°-30°
	Napędzanie elektryczne walców i indywidualne sterowanie
	Obszar mieszania materiału tworzy tak zwana kieszeń

Istotnym elementem budowy, który zapewnia właściwą intensywność wymiany ciepła między ścianami, a powierzchnią transportowanych odpadów jest geometria komory spalania paleniska rusztowego. Może być współprądowa, przeciwprądowa i mieszana. Poszczególne rodzaje są zróżnicowane ze względu na kierunek przepływu spalin i transport odpadów. Najczęściej wykorzystywanymi są: współprądowa i przeciwprądowa. Każda z nich przeznaczona jest do innego typu odpadów. Podczas gdy geometria przeciwprądowa jest odpowiednia dla odpadów charakteryzujących się małą wartością opałową, gdyż gorące spaliny cały czas omiatając, a przez to nagrzewając powierzchnię odpadów, powodują szybkie suszenie oraz w konsekwencji zapłon wsadu, to współprądowa konstrukcja rusztu jest jej przeciwieństwem. Zatem jest właściwa dla odpadów o wyższych parametrach paliwowych. Spaliny nagrzewają wsad dopiero przy wyjściu z komory spalania, co powoduje wolniejsze suszenie i dłuższe oczekiwanie na zapłon[4,6].



Rys. 2.1 Geometria komory spalania paleniska rusztowego[6]

3. Możliwości optymalizacji procesu spalania odpadów

Od momentu pojawienia się komory z paleniskiem rusztowym nieprzerwanie czynione są wysiłki, dążące do ulepszenia tej metody, czyli tak naprawdę do optymalizacji procesu spalania. Historia poprawy efektywności działania urządzeń rusztowych jest tak długa jak historia samej instalacji. Wśród wielu opracowanych modeli optymalizacji procesu spalania odpadów, najczęściej pomija się reakcje zachodzące w warstwie na ruszcie, upraszczając to zagadnienie poczynionymi założeniami. Również często pomijany jest sam fakt mieszania-przegarniania materiału na rusztach ruchomych i zmiany z tym związane. Niestety zbyt liczne uproszczenia oraz opieranie modelu na niewłaściwych parametrach prowadzi do rozbieżności pomiędzy badaniami przeprowadzonymi w laboratorium, a tym co faktycznie ma miejsce w rusztowym urządzeniu przemysłowym[4].

Dlatego też niezmiernie istotną kwestią przeprowadzenia efektywnej optymalizacji pracy spalarni odpadów zarówno na etapie planowania inwestycji, jak i na eksploatowanym już obiekcie, jest dobranie odpowiednich parametrów i wskaźników procesu. Wszelkie symulacje przeprowadzane w skali laboratoryjnej będą charakteryzowały się pewnymi założeniami i uproszczeniami. Kluczową kwestią dotyczącą optymalizacji procesu spalania jest opracowanie metody działania, której konstrukcja pozwoli na przeniesienie wyników badań przeprowadzonych w skali laboratoryjnej na rzeczywisty obiekt z rusztem ruchomym, pracujący w ustalonym reżimie. Celem optymalizacji pracy spalarni odpadów jest osiągnięcie możliwie wysokiej wydajności otrzymywania energii z jednostki paliwa przy jednoczesnym minimalizowaniu ilości wytwarzanych odpadów. Należy również pamiętać o zachowaniu balansu wewnątrz paleniska rusztowego, które nie powinno podlegać zbyt dużym obciążeniom. Oczywiście poruszając kwestie związane z optymalizowaniem procesu spalania warto wspomnieć o ekonomicznej stronie tego zagadnienia. Otóż badania wykonywane na małą skalę w wyizolowanych warunkach są znacznie mniejszym obciążeniem finansowym i organizacyjnym, niż eksperymenty przeprowadzane na obiekcie rzeczywistym, jednocześnie wcale nie tracąc na rzetelności i prowadząc do określenia najbardziej optymalnych parametrów zachodzenia procesu[2,4].

4. Wskaźniki oceny ilościowej spalania

Odpowiedni dobór parametrów i wskaźników procesu spalania, który pozwoli na uprawnione przeniesienie badań przeprowadzonych w skali jednostkowej na proces przemysłowy, to istotny aspekt optymalizacji pracy spalarni. W omawianej metodzie uznano za najważniejsze wskaźniki oceny ilościowej spalania, czyli szybkość frontu reakcji, szybkość zapłonu, szybkość ubytku masy, obciążenie mechaniczne i cieplne rusztu, które w tym przypadku stanowią

pewnego rodzaju liczby kryterialne[4]. Zaproponowane wskaźniki oceny ilościowej są definiowane w następujący sposób:

- Szybkość frontu reakcji

Wskaźnik ten jest opisany przez położenie frontu reakcji x_{FR} po czasie t . Sam front reakcji u_{FR} można scharakteryzować jako miejsca w warstwie o najwyższej temperaturze. Zatem chcąc wyznaczyć szybkość frontu reakcji wykorzystuje się wzór[4]:

$$u_{FR} = \frac{dx_{FR}}{dt} \quad (4.1.)$$

- Szybkość zapłonu

Do określenia szybkości zapłonu SZ , niech posłuży wspomniany wyżej wskaźnik, określający strumień paliwa w jednostce czasu, który ulega zapłonowi przypadający na jednostkę powierzchni rusztu. Szybkość zapłonu wyrażono wzorem:

$$SZ = u_{FR} \cdot \rho_{nasykowa} \quad (4.2.)$$

Wykorzystanie tego wskaźnika umożliwi określenie parametrów panujących w palenisku rusztowym, również w przypadku jednoczesnego spalania różnych rodzajów paliwa. Dla paliw charakteryzujących się szybkim zapłonem należy doprowadzać do komory spalania ich zwiększony strumień, przypadający na jednostkę powierzchni rusztu. Ma to na celu utrzymywanie płomienia reakcji. Natomiast paliwa ulegające zapłonowi w dłuższym czasie, powinny być doprowadzane do paleniska w mniejszej ilości lub też należy podgrzewać powietrze wykorzystywane do suszenia paliwa[4].

- Szybkość ubytku masy

Szybkość ubytku masy SUM to uwalniona w czasie masa paliwa m_{paliwa} (z wyłączeniem masy części mineralnej m_p), która przeszła do fazy gazowej, przypadająca na jednostkę powierzchni rusztu A_{rusztu} . Do jej określenia wykorzystuje się urządzenie ważące, które sygnalizuje zmianę masy próbki. Formuła służąca do wyznaczenia wskaźnika przedstawia się następująco:

$$SUM = \frac{\Delta m_{paliwa}}{A_{rusztu}} \quad (4.3.)$$

gdzie:

$$\Delta m_{paliwa} = \frac{d(m_{paliwa} - m_p)}{dt} \quad (4.4.)$$

Powyższy wskaźnik określa zależność pomiędzy zapłonem masy, a rzeczywistym jej ubytkiem. W aspekcie optymalizacji procesu spalania paliw na rusztach ruchomych na skalę przemysłową, szybkość ubytku masy może przeciwdziałać zjawisku zalegania nie spalonego paliwa na końcu rusztu. Dotyczy to paliwa, które charakteryzuje się znaczną przewagą wskaźnika szybkości zapłonu nad szybkością ubytku masy[4].

- Obciążenie cieplne rusztu

Ostatni ze wskaźników – obciążenie cieplne rusztu OCR , określa ilość energii uwolnioną z paliwa w procesie utleniania w czasie t w przeliczeniu na daną powierzchnię rusztu. Zatem obciążenie cieplne rusztu to entalpia chemiczna paliwa przeliczona na powierzchnię rusztu, co uwidacznia się we wzorze:

$$OCR = \frac{P \cdot W_d}{A_{rusztu}} \quad (4.5.)$$

gdzie: P – strumień paliwa,
 W_d – wartość opałowa,

Obciążenie cieplne rusztu można wyznaczyć również posługując się powyższym wskaźnikiem oraz wartością opałową paliwa, co zamieszczono poniżej:

$$OCR = SUM \cdot W_d \quad (4.6.)$$

Obciążenie cieplne rusztu jest bardzo ważnym wskaźnikiem, sygnalizującym możliwość przeciążenia instalacji. Wbrew pozorom zbyt duża ilość uwalnianej w procesie energii nie jest korzystna dla urządzeń spalających paliwo, w tym rusztów ruchomych, dla których wyznaczona jest górna granica obciążenia cieplnego na poziomie około 1,3 GW/m². Innym sposobem przeciwdziałania nadmiernemu obciążeniu rusztu jest zwiększenie zawartości wilgoci oraz chłodzenie rusztu[4].

5. Optymalizacja pracy spalarni odpadów

Możność przeniesienia badań wykonanych na urządzeniach laboratoryjnych na obiekt przemysłowy wynika z założenia, że procesy zachodzące w piecu laboratoryjnym odzwierciedlają pracę paleniska rusztowego. Spalanie na skalę laboratoryjną jest dynamicznym, okresowo przebiegającym procesem zachodzącym w niestacjonarnym urządzeniu z nieruchomym rusztem. Porównanie ze spalaniem zachodzącym w sposób ciągły w stacjonarnym urządzeniu z ruchomym rusztem opiera się na koniecznym warunku zachowania jednakowego czasu trwania procesów w obydwu urządzeniach, które można określić poprzez szybkość przemieszczania się materiału na ruszcie. Dlatego też pomimo istnienia różnic w charakterystyce obu procesów efekt jest analogiczny, uwzględniając również specyfikę poszczególnych stref w palenisku rusztowym spalarni odpadów[2,4].

Przeprowadzenie badań laboratoryjnych zaowocowało otrzymaniem zależności pomiędzy dobranymi parametrami procesu oraz właściwościami paliwa takimi jak: temperatura procesu, ilość doprowadzanego powietrza, wielkość ziaren i wilgotność odpadów, a wskaźnikami oceny ilościowej spalania. Oprócz korelacji występujących między wymienionymi wielkościami, zamieszczono również zestawienie ukazujące szerszy kontekst oddziaływania poszczególnych parametrów odpadu i procesu oraz określonych wskaźników. Następnie wyniki badań wraz z innymi założeniami zostały wykorzystane do utworzenia komputerowego modelu optymalizacji procesu spalania odpadów rusztowych. W pracy przywołano zależności powstałe pomiędzy dobranymi parametrami, a wskaźnikami oceny ilościowej spalania, dokonane na podstawie przyjęcia wzrostu wartości parametrów fizykochemicznych odpadów oraz parametrów przepływowych[4].

Tab.2. Wpływ wielkości materiałowych i eksploatacyjnych na wskaźniki oceny ilościowej spalania[4]

Rosnący parametr	Szybkość frontu reakcji	Szybkość zapłonu	Szybkość ubytku masy	Obciążenie cieplne rusztu
Wilgotność materiału	Spadek	Spadek	Spadek	Spadek
Współczynnik nadmiaru powietrza	Wzrost	Wzrost	Wzrost	Wzrost
Temperatura procesu	Wzrost	Wzrost	Wzrost	wzrost
Wielkość ziarna	Spadek	Spadek	Spadek	Spadek

Tab. 3. Tendencje występujące pomiędzy parametrami odpadów, a wskaźnikami oceny ilościowej spalania[4]

	Średnica ziarna	Zawartość części lotnych	Wilgotność odpadów	Rozkład czasu przebywania	Stopień mieszania	Współczynnik dyspersji
Czas zapłonu	Wzrost	Spadek	Wzrost	Wzrost	n.u.)*	Spadek
Szybkość frontu reakcji	Spadek	Wzrost	Spadek	Spadek	Wzrost	Wzrost
Szybkość zapłonu	Spadek	Wzrost	Spadek	Spadek	Wzrost	Wzrost
Ubytek masy	Spadek	Wzrost	Spadek	Spadek	Wzrost	Wzrost
Lokalny współczynnik nadmiaru powietrza	Wzrost	Spadek	Wzrost	n.u.)*	Wzrost	Wzrost

n.u.)* – nie ustalono

Wzrost lub spadek tendencji w tabeli dokonywany jest na podstawie przyjęcia wzrostu wartości parametrów fizykochemicznych odpadów i parametrów przepływowych.

W przypadku pierwszego zestawienia zależności pokazują, że zwiększenie wilgotności i średnicy ziaren wpływa minimalizująco na wskaźniki oceny ilościowej spalania. Odmienna sytuacja ma miejsce w związku ze zwiększeniem ilości doprowadzanego do komory spalania powietrza oraz ze wzrostem temperatury. Wzrost wilgotności wpływa hamująco na wszystkie procesy spalania, ale w niektórych przypadkach może być działaniem z wyboru, chociażby w celu ograniczenia nadmiernego obciążenia cieplnego rusztu. Zwiększająca się średnica ziaren również powoduje obniżenie się określonych wskaźników, głównie z powodu zmniejszenia dokładności wypalenia paliwa, na które z kolei pozytywnie wpływa zwiększenie temperatury i ilości doprowadzanego powietrza[3,4]. Ponadto tendencje zobrazowane drugim zestawieniem ukazują pozytywny wpływ wzrostu parametrów takich jak stopień zmieszania, współczynnik dyspersji oraz zawartość części lotnych na wskaźniki oceny ilościowej spalania za wyjątkiem czasu zapłonu. Zwiększenie wartości pozostałych parametrów wpływa negatywnie na poziom określonych wskaźników, analogicznie z wyłączeniem pierwszego z nich. Zatem ukazane korelacje pokazują, że istnieje zależność pomiędzy parametrami procesu i właściwościami odpadu, a wskaźnikami oceny ilościowej spalania, którymi można się posługiwać w celu bieżącej optymalizacji urządzenia rusztowego do spalania odpadów. Całościowe ujęcie przeprowadzonych badań i symulacji ukaże możliwość optymalizacji pracy planowanego obiektu. Na etapie projektowania instalacji do spalania odpadów, dzięki optymalizacji można między innymi zweryfikować założenia projektowe. Odnosi się to do kształtu komory spalania, w tym również wyboru odpowiedniej geometrii komory spalania, doboru systemu rusztowego i doprowadzania powietrza do spalania oraz określenie parametrów takich jak prędkość posuwu i optymalne przygotowanie paliwa poprzez suszenie, rozdrobnienie. Natomiast na etapie eksploatacji obiektu można poprawić efektywność pracy urządzenia poprzez zmianę strumienia odpadów, zmianę warunków przeprowadzania procesu lub też przeciwdziałać aktualnym problemom występującym w urządzeniu, związanym chociażby z przeciążeniem komory spalania i działaniem układu chłodzenia[3,4].

6. Podsumowanie

Konkludując można zauważyć, że gałąź gospodarki odpadami, jaką jest termiczne przekształcanie odpadów, w Polsce jest obszarem rozwijającym się na szeroką skalę. Dodatkowo inwestycje poczynione w kraju jak większość tego typu na świecie to urządzenia z paleniskiem rusztowym, dedykowanym paliwu odpadowemu. Należy również zauważyć, że cechą charakterystyczną wsadu jest zmienność. Wymienione czynniki powinny sprzyjać rozwojowi inteligentnych rozwiązań obsługujących ten sektor gospodarki odpadami. Optymalizacja pracy spalarni jest właśnie takim rozwiązaniem, które może z jednej strony pomóc w uniknięciu pomyłek na etapie projektowania instalacji, a

drugiej na bieżąco uczestniczyć w poprawie efektywności pracy działającego już obiektu. Również może być zabezpieczeniem przed możliwymi zagrożeniami mogącymi wystąpić w tego typu instalacjach. Kolejnym argumentem przemawiającym za wykorzystywaniem metod optymalizacyjnych jest ich niewielki koszt w porównaniu z badaniami przeprowadzanymi na obiekcie rzeczywistym. Jednak, aby badania w skali laboratoryjnej oraz późniejsze opracowanie modelu komputerowego było rzetelne, należy dobrać odpowiedni zestaw wskaźników i parametrów, który będzie wysoce reprezentatywny. Wyzwaniem wydaje się będzie określenie zależności, wpływu mieszania wzdłużnego materiału odpadów na różnych systemach rusztów na efektywność procesu spalania i przeniesienie tej informacji do wskaźników oceny ilościowej spalania wyznaczonych w skali laboratoryjnej w warstwie nieruchomej. Dzięki wskaźnikom oceny ilościowej i poczynionym założeniom oraz przeprowadzeniu badań i modelowania w świadomy sposób można osiągnąć analogiczne efekty jak do pracy obiektu przemysłowego, które można wykorzystać do projektowania, prognozowania i rozwiązywania bieżących problemów eksploatowanej spalarni odpadów.

Literatura

- [1] Jaworski T., Borzęcki D., Badanie dyspersji wzdłużnej i poprzecznej masy na różnych systemach rusztowych urządzeń do spalania odpadów, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, Gliwice, Vol. 11 2009.
- [2] Jaworski T., Model spalania odpadów stałych w urządzeniu w skali technicznej, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, Gliwice, Vol. 12 2010.
- [3] Jaworski T., Flow parameters as a criterion for the selection of a waste incineration facilities, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, Gliwice, Vol. 16 2014.
- [4] Jaworski T., Modelowanie procesu transportu masy na rusztach urządzeń do termicznego przekształcania odpadów stałych, *Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Nr zeszytu*, Gliwice 2012 r., str.132-143.
- [5] Strona Bydgosko-Toruńskiego Obszaru Metropolitalnego, [data pobrania: 25.10.2015r.] <http://www.czystabydgoszcz.pl/>
- [6] Strona Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Robotyki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, [data dostępu: 23.10.2015r.] http://zasoby1.open.agh.edu.pl/dydaktyka/inzynieria_srodowiska/c_utyliczacja_odpadow;
- [7] Strona Spalarnie Odpadów, [data dostępu:25.10.2015r.] <http://spalarnie-odpadow.pl/spalarnie-w-polsce>.

XV Bakterie lekooporne w systemie oczyszczania ścieków miejskich

Natalia Jendrzewska^{1*}, Ewa Karwowska¹

¹Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Zakład Biologii, ul. Nowowiejska 20 00-653 Warszawa, e-mail: natalia.jendrzewska@is.pw.edu.pl; ewa.karwowskai@is.pw.edu.pl

Streszczenie

Bakterie lekooporne w systemie oczyszczania ścieków miejskich.

Celem niniejszej pracy była analiza występowania bakterii opornych na wybrane antybiotyki w systemie oczyszczania ścieków miejskich metodą osadu czynnego. Jako materiał do badań wykorzystano próbki ścieków i osadów pochodzące z różnych etapów oczyszczania ścieków. Podczas procesu oczyszczania ścieków zaobserwowano redukcję liczebności bakterii lekoopornych.

Słowa kluczowe: antybiotyki, ścieki, lekooporność.

1. Wprowadzenie

W środowisku naturalnym antybiotyki produkowane przez bakterie są wykorzystywane przez nie jako mechanizm obronny lub „narzędzie konkurencji” o zasoby środowiska (np. substancje pokarmowe) ze szczepami wrażliwymi [1]. Rewolucyjne odkrycie penicyliny przez Alexandra Fleminga w 1928 roku zapoczątkowało wykorzystanie antybiotyków w medycynie. W chwili obecnej mamy do dyspozycji zarówno antybiotyki naturalne jak i syntetyczne lub półsyntetyczne. Poszczególne grupy antybiotyków charakteryzują się działaniem specyficznym względem różnych grup bakterii [2]. Po spełnieniu swojej roli antybiotyki zostają usunięte z organizmu w postaci zmetabolizowanej bądź w formie niezmienionej [3].

Antybiotyki są stosowane powszechnie nie tylko w leczeniu ludzi czy zwierząt ale np. w rolnictwie, przy czym głównym problemem jest ich wykorzystanie w sposób nieracjonalny i niekontrolowany (np. w hodowli zwierząt) [4]. Kontakt bakterii z antybiotykiem powoduje pojawienie się u nich mechanizmów lekooporności – na drodze mutacji lub transferu informacji genetycznej w obrębie gatunku lub nawet pomiędzy różnymi gatunkami. W chwili obecnej na całym świecie prowadzone są badania nad zjawiskiem lekooporności bakterii. Prace dotyczące lekooporności bakterii *Escherichia coli* pochodzącej od zwierząt (bydło, trzoda chlewna) prowadzone w Niemczech wykazały, że 40% spośród wyizolowanych szczepów wykazywało oporność przynajmniej na jeden środek przeciwbakteryjny, zaś 32 % charakteryzowało się multiopornością [5]. Badania przeprowadzone w Chinach, dotyczące obecności antybiotyków w próbkach pochodzących z przedszkoli, szpitali, rzeźni i czyszczalni ścieków potwierdziły występowanie 18 antybiotyków, z czego aż 16 zostało zidentyfikowanych w oczyszczalniach ścieków, natomiast tylko 2 w szpitalach [6]. Bakterie występujące w kanałach odprowadzających ścieki ze szpitala wykazywały oporność względem oksytetracykliny, natomiast ścieki odprowadzane z zakładów farmaceutycznych charakteryzowały się zwiększoną częstotliwością występowania bakterii opornych na kilka różnych antybiotyków. Stwierdzono, że zjawisko lekooporności bakterii może być skutkiem długotrwałego działania stosunkowo niskich stężeń antybiotyków [7-8].

Celem niniejszej pracy była analiza występowania bakterii opornych na wybrane antybiotyki w systemie oczyszczania ścieków miejskich metodą osadu czynnego.

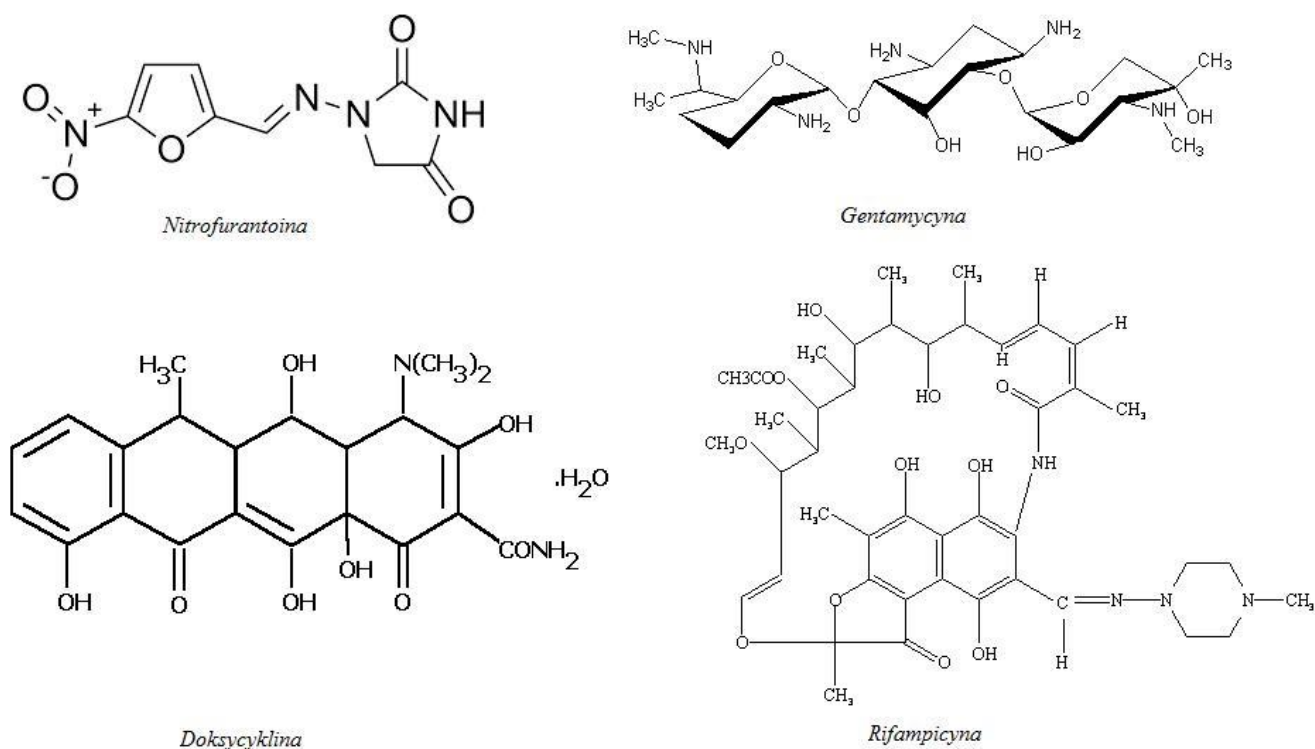
2. Materiały i metody

2.1. Materiał do badań

Jako materiał do badań wykorzystano próbki ścieków i osadów pochodzące z różnych etapów oczyszczania ścieków (ścieki z 4 dopływów do oczyszczalni, próbka ścieków po piaskownikach, ścieki po osadnikach wstępnych oraz ścieki oczyszczone odprowadzane do odbiornika). Próbki zostały pozyskane z oczyszczalni ścieków komunalnych obsługującej powyżej 500 tys. mieszkańców. Próbki pobrano zgodnie z normą PN-EN ISO 5667-13:2004.

Do badań wytypowano 4 antybiotyki (rys1):

- gentamycynę - antybiotyk aminoglikozydowy, który działa bakteriobójczo na bakterie gram-ujemne i gram-dodatnie, o szerokim spektrum działania
- rifampicynę - antybiotyk półsyntetyczny stosowany między innymi przeciwgruźliczo
- doxycylinę - antybiotyk z grupy tetracyklin, działający na bakterie gram-ujemne i gram-dodatnie, często wykorzystywany do zwalczania chorób wywołanych przez *Streptococcus pneumoniae* i *Haemophilus influenzae*.
- nitrofurantoinę - antybiotyk z grupy preparatów furanowych. Chemioterapeutyk ten działa bakteriobójczo na drobnoustroje gram-ujemne i gram-dodatnie [9-13].



Rys 1. Wzory strukturalne badanych antybiotyków.

2.2. Metody badań

Próbki ścieków rozcieńczono z zastosowaniem metody seryjnych rozcieńczeń [14] a następnie wykonano posiew powierzchniowy na standardowe podłoża mikrobiologiczne: agar odżywczy (określenie ogólnej liczby bakterii), podłoże agarowe wg MacConkey'a (*Escherichia coli*, bakterie z rodzajów *Shigella/Salmonella*), podłoże agarowe Endo (bakterie grupy coli) oraz podłoża agarowe z dodatkiem 40mg/l odpowiednio: gentamycyny, nitrofurantoiny, rifampicyny lub doxycyliny (do oznaczenia bakterii opornych na poszczególne antybiotyki). Dobór podłoży miał na celu ocenę występowania bakterii lekoopornych wśród bakterii mezofilnych obecnych w ściekach, ze szczególnym uwzględnieniem bakterii pochodzenia jelitowego (*Escherichia coli*, *Shigella/Salmonella*)

Rozcieńczenia, z których wykonano posiewy poszczególnych próbek przedstawia tabela 1. Płytki z posiewami inkubowano następnie w temperaturze 37°C przez 24 h (posiewy na podłożu MacConkey'a) lub 48 h (agar odżywczy, agar Endo, podłoża z dodatkiem antybiotyków). Liczebność bakterii podawano jako liczbę jednostek tworzących kolonie (JTK) w 1 ml ścieków.

Tab.1. Rozcieńczenia, z których wykonano posiewy poszczególnych próbek [JTK/ml].

Podłoże	Dopływ 1	Dopływ 2	Dopływ 3	Dopływ 4	Ścieki po piaskownikach	Ścieki po osadnikach wstępnych	Ścieki odprowadzane
Agar odżywczy	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵
MacConkey'a	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁻¹
Podłoże Endo	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁻¹
Podłoże z gentamycyną (+GEN)	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹
Podłoże z nitrofurantoiną (+NIT)	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹
Podłoże z rifampicyną (+RIF)	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹
Podłoże z doxycyliną (+DOX)	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹

W celu prześledzenia występowania cechy lekooporności u bakterii jelitowych, dominujące szczepy bakterii wyhodowane na podłożu Endo przesiano równolegle na podłoża z dodatkiem poszczególnych antybiotyków a następnie inkubowano przez 48h w temperaturze 37°C. Po tym czasie oceniono intensywność ich wzrostu.

Identyfikację bakterii lekoopornych przeprowadzono z wykorzystaniem barwienia metodą Grama, w oparciu o testy biochemiczne typu API 20E firmy Bio-Merieux.

3. Omówienie wyników badań

Ogólną liczebność poszczególnych grup bakterii przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2 Ogólna liczebność bakterii w badanych próbkach [JTK/ml].

Podłoże	Czas Inkubacji	Dopływ 1	Dopływ 2	Dopływ 3	Dopływ 4	Ścieki po piaskownikach	Ścieki po osadnikach wstępnych	Ścieki odprowadzane
Ogólna liczba bakterii na agarze odżywczym	48 h	$3,9 \times 10^6$	3×10^7	$1,08 \times 10^8$	8×10^6	1×10^5	$6,7 \times 10^6$	7×10^3
<i>E. coli</i> na podłożu MacConkey'a	24h	5×10^4	$5,6 \times 10^4$	6×10^3	$2,19 \times 10^5$	$7,5 \times 10^4$	$1,72 \times 10^4$	2×10^2
Bakterie z rodzaju <i>Shigella/Salmonella</i> na podłożu MacConkey'a	24 h	2×10^4	$4,7 \times 10^4$	9×10^3	$2,04 \times 10^5$	$3,9 \times 10^4$	$1,6 \times 10^4$	1×10^2
Bakterie grupy coli na podłożu Endo	48 h	$1,6 \times 10^4$	$1,3 \times 10^4$	$2,7 \times 10^4$	$4,5 \times 10^4$	$2,5 \times 10^4$	$5,2 \times 10^4$	1×10^2

Badania ścieków surowych doprowadzanych do oczyszczalni (dopływ 1-4) wykazały, że ogólna liczba bakterii na podłożu MacConkeya i Endo wynosiła odpowiednio od 6×10^3 JTK/ml do $2,19 \times 10^5$ JTK/ml dla bakterii *E. coli*, od 9×10^3 JTK/ml do $2,04 \times 10^5$ JTK/ml dla bakterii *Shigella/Salmonella* i od $1,3 \times 10^4$ JTK/ml do $4,5 \times 10^4$ JTK/ml dla bakterii grupy coli. Największa ilość bakterii obecna była w dopływie 4, natomiast najmniejsza w dopływie 3. Procesowi oczyszczania ścieków towarzyszył spadek liczebności bakterii *E. coli* oraz bakterii z rodzaju *Shigella/Salmonella*.

Wyniki posiewu badanych próbek na podłoża z dodatkiem antybiotyków ilustruje tabela 3.

Tab. 3 Liczebność bakterii lekoopornych w badanych próbkach ścieków [JTK/ml].

Podłoże	Dopływ 1	Dopływ 2	Dopływ 3	Dopływ 4	Ścieki po piaskownikach	Ścieki po osadnikach wstępnych	Ścieki odprowadzane
+GEN	5×10^3	$4,8 \times 10^3$	$9,1 \times 10^3$	$3,1 \times 10^3$	$3,5 \times 10^3$	$5,8 \times 10^3$	$< 10^2$
+NIT	$6,7 \times 10^3$	4×10^3	$7,1 \times 10^3$	$1,6 \times 10^3$	$6,6 \times 10^3$	$5,7 \times 10^3$	$< 10^2$
+RIF	$< 10^2$	5×10^2	4×10^2	2×10^2	2×10^2	1×10^2	$< 10^2$
+DOX	$< 10^2$	$< 10^2$	$< 10^2$	2×10^2	$< 10^2$	$< 10^2$	$< 10^2$

Przeprowadzone badania wykazały, że w ściekach występowały bakterie odporne na gentamycynę, nitrofurantoinę oraz rifamicynę, były one natomiast wrażliwe na doxycylinę.

Liczebność bakterii lekoopornych w dopływach (1-4) wynosiła odpowiednio od $3,1 \times 10^3$ JTK/ml do $9,1 \times 10^3$ JTK/ml na podłożu zawierającym gentamycynę, od $1,6 \times 10^3$ JTK/ml do $7,1 \times 10^3$ JTK/ml na podłożu zawierającym nitrofurantoinę, od $<10^2$ JTK/ml do 5×10^2 JTK/ml na podłożu zawierającym rifampicynę.

Bakterie wyhodowane z próbki ścieków oczyszczonych charakteryzowały się wrażliwością na każdy z czterech badanych antybiotyków. Podczas procesu oczyszczania ścieków zaobserwowano redukcję liczebności bakterii lekoopornych.

Specjalnej analizie pod kątem lekooporności poddano bakterie wyhodowane na podłożu MacConkey'a. Wyniki posiewów dominujących szczepów bakterii na podłoża z poszczególnymi antybiotykami ilustruje tabela 4.

Tab.4 Oporność na antybiotyki wśród dominujących szczepów bakterii jelitowych obecnych w ściekach

Antybiotyki	Dopływ 1	Dopływ 2	Dopływ 3	Dopływ 4	Ścieki po piaskownikach	Ścieki po osadnikach wstępnych	Ścieki odprowadzane
Dox	Oporne	Wrażliwe	Wrażliwe	Wrażliwe	Oporne	Wrażliwe	Wrażliwe
Gen	Oporne	Oporne	Oporne	Oporne	Oporne	Oporne	Wrażliwe
Rif	Wrażliwe	Oporne	Oporne	Oporne	wrażliwe	Oporne	Wrażliwa
Nit	Wrażliwe	Oporne	Oporne	wrażliwe	wrażliwe	Oporne	Wrażliwe

Większość analizowanych szczepów bakterii okazała się wrażliwa na doxycylinę i nitrofurantoinę, natomiast najwyższą oporność zanotowano w przypadku genatmicyny.

Przeprowadzona identyfikacja bakterii opornych na antybiotyki potwierdziła, że należały do nich między innymi szczepy z gatunków *Escherichia coli* i *Salmonella spp.*

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że ścieki odprowadzane do miejskiej oczyszczalni ścieków mogą zawierać bakterie odporne na różne typy antybiotyków, o różnym zakresie działania. W trakcie procesu biologicznego oczyszczania możliwa jest redukcja zarówno ogólnej liczby bakterii jak i liczby bakterii lekoopornych, tym niemniej nie można wykluczyć ewentualności występowania bakterii opornych na antybiotyki w ściekach oczyszczonych i ich wtórnego wprowadzania do środowiska, co może stanowić bezpośrednie zagrożenie zdrowotne. Badania wykazały obecność bakterii typu kałowego, które były odporne na antybiotyki powszechnie stosowane w medycynie. Na podkreślenie zasługuje fakt występowania cechy lekooporności u bakterii jelitowych (w tym potencjalnie patogennych) obecnych w ściekach, jak również powszechność oporności na gentamycynę wśród bakterii gram-ujemnych. Nadużywanie antybiotyków może być powodem występowania mutacji wśród bakterii, co może prowadzić do zwiększania się oporności wśród bakterii na antybiotyki. Rozprzestrzenianie się lekooporności jest problemem globalnym. Rosnąca wiedza na ten temat powinna skutkować na uzasadnionym stosowaniu antybiotyków. Nieracjonalne stosowanie antybiotyków może być przyczyną nieodwracalnych zmian w środowisku.

Literatura

- [1] Chojecka A., Jakimiak B., Röhm-Rodowald E., Podgórska M., Wpływ substancji antybakteryjnych na rozprzestrzenianie się oporności bakterii, *Przegląd Epidemiologiczny*, 64: 513 – 517, 2010.
- [2] The Federal Ministry of Health of German, DART 2020 – Fighting antibiotic resistance for the good of both humans and animals, Berlin 2015.
- [3] Zupanc M., Kosjek T., Petkovšek M., Dular M., Kompare B., Širok B., Blazeka Z., Heath E., Removal of pharmaceuticals from wastewater by biological processes, hydrodynamic cavitation and UV treatment, *Ultrasonics Sonochemistry*, 20 1104–1112, 2013.
- [4] Zabłotni A., Jaworski A., Źródła antybiotyków w środowiskach naturalnych i ich rola biologiczna, *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej*, 68: 1040-1049, 2014.
- [5] Guerra B., Junker E., Schroeter A., Malorny B., Lehmann S., Helmuth R., Phenotypic and genotypic characterization of antimicrobial resistance in German *Escherichia coli* isolates from cattle, swine and poultry, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 52, 489–492, 2003.
- [6] Chang X., Meyer M.T., Liu X., Zhao Q., Chen H., Chen J., Qiu Z., Yang L., Cao J., Shu W., Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China, *Environmental Pollution*, 158 1444–1450, 2010.
- [7] Brown K.D., Kulis J., Thomson B., Chapman T.H., Mawhinney D.B., Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexic, *Science of the Total Environment*, 366 772–783, 2006.
- [8] Guardabassi L, Petersen A, Olsen JE, Dalsgaard A., Antibiotic resistance in *Acinetobacter* spp. isolated from sewers receiving waste effluent from a hospital and a pharmaceutical plant, *Applied and Environmental Microbiology*, 64(9):3499-502, 1998.
- [9] Różalski A., Ćwiczenia z mikrobiologii ogólne, Łódź 2007.
- [10] Markiewicz Z., Bakterie, antybiotyki, lekooporność, Warszawa 2001.
- [11] dox- <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c3/Doxycyclin.png>, 10.10.2015.
- [12] <http://www.pharmacopeia.cn/usp.asp>, 9.10.2015.
- [13] <http://luskiewnik.strefa.pl/antybiotyki/p1.htm>, 9.10.2015.
- [14] Libudzisz Z., Kowal K., Mikrobiologia techniczna, Łódź 2000.

XVI Prognozowanie rynku odpadów drzewnych w Polsce

Dr inż. Małgorzata Kajda-Szcześniak¹, dr hab. inż. Tomasz Jaworski¹, mgr inż. Agata Wajda¹;

¹Politechnika Śląska; Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów., adres: ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel.: 32 237 13 21, e-mail: agata.wajda@polsl.pl

Streszczenie

Rynek odpadów drzewnych jest sporym i zróżnicowanym obszarem, który według prognoz będzie stale wzrastał. Odpady drzewne charakteryzują się dużym zróżnicowaniem i dobrymi właściwościami paliwowymi. Rocznie wytwarzanych jest ponad 10 mln Mg odpadów drzewnych. Klasyfikacja odpadów została zrealizowana między innymi na podstawie *katalogu odpadów*. Najczęściej stosowanymi metodami zagospodarowania odpadów pochodzenia drzewnego są recykling materiałowy, przekształcanie termiczne oraz składowanie ulegające stopniowemu ograniczaniu. Kluczowym aspektem właściwego zagospodarowania odpadów drzewnych jest ich właściwa segregacja determinująca dobranie najbardziej optymalnej metody unieszkodliwiania. Również aspektem składającym do opracowania ujednoczonego systemu gospodarki odpadami drzewnymi są zmiany w ustawodawstwie, wymuszające podjęcie działań mających na celu ograniczenie składowania.

Słowa kluczowe: odpady drzewne, odpady drzewne przemysłowe i użytkowe, recykling materiałowy.

1. Wstęp

Drewno jest surowcem wykorzystywanym na szeroką skalę w gospodarce. Przemysł meblarski, stolarski, celulozowo-papierniczy czy też budowlany są w znacznym stopniu uzależnione od podaży drewna. Skutkuje to siłą rzeczy generowaniem sporych ilości odpadów pochodzenia drzewnego. Aktualnie Lasy Państwowe sprzedają ponad 35 mln m³ drewna, którego przeznaczeniem jest głównie wykorzystanie przemysłowe. Prognozy wskazują, że w roku 2030 pozyskanie drewna może wzrosnąć do 40 mln m³[9]. Wraz ze wzrostem podaży drewna wzrośnie również podaż odpadów drzewnych. Dodatkowym aspektem zwiększonej podaży odpadów drzewnych jest zwiększenie konsumpcjonizmu potencjalnego odbiorcy produktów pochodzenia drzewnego oraz ograniczenie okresu użytkowania tego rodzaju dóbr w porównaniu z latami wcześniejszymi. Zatem należy zwrócić uwagę na odpady drzewne, które wbrew pozorom nie stanowią ujednoczonej grupy odpadów. Rynek odpadów drzewnych w Polsce powinien dostosować się zarówno do zwiększających się ilości samych odpadów jak i czynić starania w celu wypracowania modelu zagospodarowania odpadów. Dodatkowym impulsem w tym przypadku niech będzie prawo, które w zakresie gospodarki odpadami stawia sobie coraz to większe wyzwania mające na uwadze poprawę jakości środowiska naturalnego[7,8].

2. Charakterystyka odpadów drzewnych

Wśród odpadów drzewnych wyróżnić można te, które powstają w procesie produkcyjnym oraz użytkowe produkty składające się w mniejszym lub większym stopniu z surowca drzewnego. Do pierwszej grupy zaliczane są między innymi: trociny, wióry, nadatki wymiarowe, pył drzewny i kora. Druga grupa to przede wszystkim wyeksploatowane meble, stolarka drzwiowa i okienna, opakowania drewniane, palety oraz elementy konstrukcyjne stosowane w budownictwie[6]. Wymienione rodzaje odpadów jednoznacznie wskazują na ogromną różnorodność. Dotyczy ona kształtu, rozmiaru, składu chemicznego i stopnia przetworzenia. Sugeruje to konieczność dostosowania określonej metody zagospodarowania odpadu drzewnego w zależności od jego właściwości.

Omawiając właściwości fizyczno-chemiczne oraz paliwowe odpadów drzewnych, można zauważyć znaczącą różnicę porównując odpady produkcyjne i użytkowe. Produkty uboczne powstające podczas przerobu surowca drzewnego charakteryzują się wysoką czystością wynikającą z niewielkiego stopnia przetworzenia. Praktycznie można założyć, że odpady te mają właściwości zbliżone do drewna surowego. Natomiast odpady użytkowe posiadają bardziej zróżnicowany skład chemiczny, przez co stanowią odpad trudniejszy do zagospodarowania[1,5,11]. W celu pokazania wspomnianych różnic, przywołano badania.

Tab. 1 Porównanie właściwości odpadów drzewnych produkcyjnych oraz użytkowych[11]

Oznaczenie	Jednostka	Pelety z trocin	Pelety z płyt drewnopochodnych
Zawartość wilgoci całkowita	%	5,7	11,9
Zawartość wilgoci	%	4,8	4,2
Zawartość popiołu	%	0,3	1,1
Zawartość cz. lotnych	%	80,14	76,10
Wartość opałowa	J/g	17893	15752
Zawartość węgla	%	49,5	47,4
Zawartość wodoru	%	5,79	5,76
Zawartość azotu	%	0,37	3,62
Zawartość siarki	%	0,02	0,05
Zawartość chloru	%	0,011	0,037

Analizując powyższe wyniki można zauważyć różnice w wartościach niektórych z badanych parametrów. Przede wszystkim odpady użytkowe w stosunku do odpadów przemysłowych charakteryzują się niemalże dziesięciokrotnie większą zawartością azotu. Oprócz tych wielkości różnice pomiędzy dwoma rodzajami odpadów uwidaczniają się dla: zawartości wilgoci całkowitej, zawartości popiołu oraz wartości opałowej. Powyższe badania miały na celu porównanie właściwości fizyko-chemicznych i paliwowych odpadów drzewnych pochodzących z różnych źródeł. Patrząc pod tym kątem, można wywnioskować, że odpady użytkowe stanowiłyby gorsze jakościowo paliwo. Szczególnie problematycznym wydaje się być aspekt emisji gazów odlotowych z procesu termicznego przekształcania odpadów drzewnych. Zwiększony udział azotu w peletach z płyt drewnopochodnych przełoży się na zwiększony udział tlenków azotu w strumieniu spalin odlotowych[1,4,5,11].

3. Potencjał ilościowy odpadów drzewnych

Rocznie w zakładach przerobu drewna powstaje około 7,5 mln m³ przemysłowych odpadów drzewnych. Stanowi to niemalże 30% zapotrzebowania na surowiec drzewny użytkowany w przemyśle. To ogromna ilość, która powinna być w znakomitej większości poddawana recyklingowi materiałowemu. Inaczej byłaby to wielka strata nie tylko pod względem środowiskowym, ale też ekonomicznym. Dlatego też przemysł drzewny jest nastawiony na zagospodarowanie wytwarzanych przez siebie odpadów. Około 87% wszystkich powstających odpadów drzewnych zostaje poddana przetworzeniu. Najczęściej jest to recykling materiałowy, realizując który wykorzystuje się odpady przemysłowe do produkcji płyt drewnopochodnych. Również częstym sposobem wykorzystania odpadowego materiału drzewnego jest produkcja energii, głównie przez przemysł tartaczny i meblarski. Rozkład ilości wytwarzanych odpadów drzewnych wskazuje, że przemysł tartaczny jest największym „producentem” tego typu odpadów, który posiada aż 63% udział w podaży odpadów. Dalej są: przemysł meblarski, przemysł płyt drewnopochodnych, przemysł celulozowy oraz przemysł stolarki budowlanej[3,6,10].

Poniżej zamieszczono wykres obrazujący źródła drzewnych odpadów przemysłowych[10].



Rys.3.1 Źródła powstawania drzewnych odpadów przemysłowych na podstawie [10].

Powyższe dane dotyczyły odpadów produkcyjnych. Należy również scharakteryzować rynek odpadów drzewnych użytkowych. Producentami odpadów są w tym przypadku: budownictwo, konsumenci bezpośredni, transport, energetyka, rolnictwo, handel, telekomunikacja. Ze względu na znikomą ilość źródeł, posłużono się wartościami szacunkowymi. Ilość rocznie wytworzonych odpadów użytkowych określa się na poziomie około 5 mln m³, co daje blisko 3 mln Mg odpadów drzewnych[10]. Niestety drewno użytkowe w znacznie mniejszej ilości jest poddawane odzyskowi. Wiąże się to przede wszystkim z brakiem jednolitego systemu zbiórki uwzględniającego różnorodność odpadów oraz w dalszym etapie koniecznością zróżnicowania metod ich zagospodarowania. Nadal pewna ilość tych odpadów wędruje na składowiska odpadów, przez co traci się energię oraz surowce zawarte w materii odpadowej. Co równie ważne część z tych odpadów powinna zostać sklasyfikowana jako odpady niebezpieczne, których składowanie jest niedopuszczalne na składowiskach odpadów innych niż obojętne i niebezpieczne. Powodem takiego stanu rzeczy w przypadku drzewnych odpadów użytkowych jest duże zróżnicowanie składu materiałowego odpadów, które zostały poddane wielu modyfikacjom na etapie produkcji chociażby mebli. Po drugie przetwarzanie drewna i łączenie go z innymi materiałami wymaga zastosowania różnego rodzaju środków chemicznych, które w większości są toksyczne lub szkodliwe. Kolejny aspekt to zróżnicowanie postaci. Wyroby drewniane są produkowane w różnych kształtach i rozmiarach, co stanowi problem w doborze właściwej instalacji do przetwarzania[2,10].

4. Klasyfikacja odpadów drzewnych

Podziału odpadów drzewnych można dokonać w zależności od przyjętego kryterium. Ze względu na miejsce powstawania wyróżnia się odpady drzewne przemysłowe, które towarzyszą produkcji dóbr oraz odpady użytkowe, stanowiące w większości grupę odpadów wielkogabarytowych. Patrząc na odpady drzewne jak na substrat, można wyróżnić odpady użytkowe, które mogą ponownie zostać wykorzystane oraz odpady nieużytkowe. Klasyfikacja odpadów w zależności od rodzaju wykorzystanego do produkcji materiału, zakłada podział na odpady z drewna litego oraz z materiałów drewnopochodnych. Kluczowym aspektem gospodarki odpadami drzewnymi jest podział odpadów ze względu na obecność zanieczyszczeń. W szczególności dotyczy to odpadów użytkowych oraz z produkcji mebli, stolarki drzwiowej czy też stolarki okiennej. Wszelkie zanieczyszczenia stanowią istotną przeszkodę w efektywnym zagospodarowywaniu odpadów drzewnych. Równie ważne w tym przypadku jest możliwość separacji materiału drzewnego od innych niepożądanych substancji. Dlatego też odpady drzewne nie zawierające żadnych zanieczyszczeń lub zawierające nieliczne wtrącenia o charakterze naturalnym, cieszą się

sporym zainteresowaniem wśród podmiotów zajmujących się recyklingiem, podczas gdy odpady zanieczyszczone stanowią problematyczne zagadnienie[10].

Tab. 2 Klasyfikacja odpadów drzewnych na podstawie[10]

Kryterium podziału	Rodzaje odpadów	Charakterystyka rodzaju odpadu
Miejsce powstawania	Produkcyjne	Produkt przemysłowego wytwarzania dóbr pochodzenia drzewnego
	Użytkowe	Wyeksploatowany produkt
Możliwość wykorzystania	Użytkowe	Wykorzystywane w procesie produkcyjnym, w którym powstały
		Wykorzystywane w tym samym procesie po wcześniejszym przystosowaniu
		W innych procesach
	Nieżytkowe	W różnorodny sposób
Surowiec tworzący odpad	Drewno lite	Całkowicie niezdatne do wykorzystania
		Ograniczenie wykorzystania ze względów ekonomicznych
	Materiały drewnopochodne	Okragłe
		Przetworzone
Ilość zanieczyszczeń	Nie zawierające zanieczyszczeń	Płyty aglomerowane
		Sklejki i płyty stolarskie
	Zawierające zanieczyszczenia	Odpady drzewne bez zanieczyszczeń lub ze znikomą ilością wtrąceń naturalnych
		Łatwe do oddzielenia
	Trudne do oddzielenia lub nie dające się oddzielić o znikomej toksyczności	
	Nie dające się oddzielić, wysoce toksyczne	

Klasyfikacja odpadów drzewnych ze względu na źródła powstawania oraz specyfikę danego odpadu znajduje się w *Katalogu odpadów*. Zgodnie z przywołanym aktem prawnym odpady drzewne są umiejscowione w grupach: 02, 03, 15, 17, 20[8]. Poniżej przywołano fragmenty rozporządzenia nawiązujące do opisywanego rodzaju odpadu.

Tab.3 Klasyfikacja odpadów drzewnych zgodnie z *katalogiem odpadów*[8]

Kod odpadu	Charakterystyka odpadu
02 01 07	Odpady z gospodarki leśnej
03 01 01	Odpady kory i korka
03 01 04*	Trociny, wióry, ścinki, drewno, płyta wiórowa i fornir zawierające substancje niebezpieczne
03 01 05	Trociny, wióry, ścinki, drewno, płyta wiórowa i fornir inne niż wymienione w 03 01 04
03 03 01	Odpady kory i drewna
15 01 03	Opakowania z drewna
17 02 01	Drewno (odpady z budownictwa)
17 02 04*	Odpady drewna, szkła i tworzyw sztucznych zawierające lub zanieczyszczone substancjami niebezpiecznymi (podkłady kolejowe)
20 01 37*	Drewno zawierające substancje niebezpieczne
20 01 38	Drewno inne niż wymienione w 20 01 37
20 03 07	Odpady wielkogabarytowe

5. Metody zagospodarowania odpadów drzewnych

Odpady drzewne mogą zostać zagospodarowane na kilka sposobów. Dobór optymalnej metody zależy od rodzaju odpadu, przede wszystkim od ilości i rodzajów zanieczyszczeń w nim zawartych oraz od możliwości ich usunięcia. Ponadto bardzo istotny jest stopień przetworzenia produktu, z którego powstał odpad. Podczas gdy postępowanie z odpadami produkcyjnymi oraz opakowaniami, skrzyniami czy też paletami będzie polegało głównie na rozdrobieniu i wydzieleniu części metalowych, to sposoby zagospodarowania wyeksploatowanych mebli, tworzyw drzewnych czy zużytkowanej stolarki drzwiowej wymagają bardziej skomplikowanego ciągu technologicznego. W związku z dużą różnorodnością odpadów drzewnych oraz celem ułatwienia ich segregacji, branża zajmująca się zagadnieniami dotyczącymi tego rodzaju odpadu, dokonała podziału na grupy asortymentowe[2]. Wyznaczono cztery grupy, które scharakteryzowano w następujący sposób:

- I. Odpady z przerobu drewna, palet i opakowań – asortyment o największej czystości, a co za tym idzie najłatwiejszy do zagospodarowania
- II. Tworzywa drzewne i ich wyroby, meble – asortyment o mniejszej czystości, ale nie zawierający niebezpiecznych impregnatów
- III. Stolarka drzwiowa i okienna, budowlane elementy konstrukcyjne – odpady zanieczyszczone, co do których istnieje podejrzenie zastosowania środków ochrony drewna
- IV. Odpady drzewne uprzednio zabezpieczone środkami ochrony drewna- asortyment najtrudniejszy do zagospodarowania, zawierający w swym składzie toksyczne substancje[2].

Do najszerszej stosowanych metod zagospodarowania odpadów drzewnych należą:

- Recykling materiałowy, który polega na wykorzystaniu odpadu do produkcji nowego wyrobu lub przekształceniu w półfabrykat do dalszego wykorzystania
- Bezpośredni odzysk energetyczny poprzez pirolizę, zgazowanie oraz spalanie
- Przetwarzanie biologiczne, chemiczne oraz wytworzenie paliw[10]
- Składowanie

Dobierając sposób zagospodarowania danego odpadu drzewnego można posłużyć się wyżej przywołanym podziałem na cztery grupy sortymentowe. Pierwsza grupa powinna zostać poddana recyklingowi materiałowemu. Jak wyżej opisywano jest to najmniej skomplikowana metoda, która wymaga rozdrobnienia materiału oraz usunięcia zanieczyszczeń najczęściej metalowych. Tak przerobiony odpad zostaje zawrócony do obiegu i wykorzystany do produkcji nowych dóbr. Odpady, które najczęściej są poddawane recyklingowi materiałowemu to drzewne odpady przemysłowe oraz pewna niewielka część odpadów użytkowych jak chociażby palety czy drewniane skrzynie[10]. Odpady z drugiej grupy sortymentowej, również mogą zostać poddane recyklingowi. Jednak jest to o wiele bardziej problematyczne, głównie ze względu na wysoki stopień przetworzenia oraz zawartość związków chemicznych jak na przykład żywice mocznikowo-formaldehadowe, fenolowe czy też melaminowe. Chcąc poddać ten asortyment recyklingowi materiałowemu należy usunąć te zanieczyszczenia. Aktualnie wykorzystywana w tym celu metoda to roztwarzanie hydrotermiczne. Niestety odpady, które mogą być poddane roztwarzaniu to wąska grupa użytkowych płyt wiórowych. Rozdział odpadu następuje poprzez wnikanie substancji roztwarzającej pod postacią płynu lub pary w drewno czy też spoinę klejową. Dzięki temu zabiegowi dochodzi do spęcznienia materiału odpadowego, co prowadzi do zniszczenia wiązań klejowych. Dalszym etapem procesu jest otrzymanie wiórów lub włókien, które mogą być substytutem pierwotnie pozyskiwanych surowców drzewnych. Opisana metoda wykorzystuje właściwości związków na bazie azotu, które stanowią spoiwo większości tworzyw drzewnych. W związku z tym, aby roztworzyć płyty wiórowe należy użyć specjalnie dobranych impregnatów, oddziałujących ze związkami azotu. Ważna jest temperatura przeprowadzania procesu na poziomie 110-120 °C. Coraz fakt, iż roztwór użytego impregnatu może być stosowany w obiegu zamkniętym, przez co znacznie eliminuje się ilość wytwarzanych w tym procesie odpadów, tu ścieków[3].

Przetwarzanie biologiczne, którego celem jest uzyskanie kompostu oraz chemiczne, którego efektem może być przekształcenie odpadów drzewnych w masy celulozowe, dotyczą odpadów drzewnych charakteryzujących się wysoką czystością[10]. Oznacza to, że wszystkie pozostałe odpady drzewne, czyli asortyment trzeci, czwarty i w pewnym stopniu drugi powinny zostać poddane przekształcaniu termicznemu. Przemawia za tym również fakt, że odpady z dwóch ostatnich grup asortymentowych zawierają środki ochrony drewna. Zatem odpady te są uznawane za niebezpieczne, które koniecznie należy zagospodarować w instalacjach wykorzystujących wysokotemperaturowe procesy rozkładu. Jednak i tu pojawia się pewien problem. Otóż jak już wyżej wspomniano, odpady użytkowe charakteryzują się dużą zawartością azotu, pochodzącą z zastosowanych w procesie produkcyjnym klejów, lepiszczy, lakierów i innych wtrąceń[2]. Niestety w trakcie przeprowadzania wysokotemperaturowego procesu pierwiastek ten przekształca się w szkodliwe tlenki azotu, stanowiące istotne zanieczyszczenie gazowe[1,4,5,11]. Dla zobrazowania tej tezy przywołano badania energetyczno-emisyjne.

Tab.4 Porównanie wyników badań odpadów przemysłowych i użytkowych[11]

Stężenie zanieczyszczeń w spalinach	Jednostka	Otrzymane wartości		Wymagania wg kryteriów na „znak bezpieczeństwa ekologicznego”	
		Pelety z trocin	Pelety z płyt drewnopochodnych	Klasa A	Klasa B
CO	mg/m ³	26,4	274,5	≥ 1200	≥ 3000
SO ₂	mg/m ³	0,0	116,3	-	-
NO ₂	mg/m ³	364,4	746,4	≤ 400	≤ 600
Pył	mg/m ³	55,9	83,7	≤ 125	≤ 150
Zanieczyszczenia organiczne	mg/m ³	65,0	132,1	≤ 75	≤ 100
16 WWA wg EPA	mg/m ³	0,2	0,2	≤ 5	≤ 5

Porównując stężenia badanych zanieczyszczeń w spalinach można zauważyć, że termiczne przetwarzanie drzewnych odpadów użytkowych jest obciążone znacznie większym ładunkiem zanieczyszczeń. Z wyjątkiem wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, wartości wszystkich badanych wskaźników są znacznie wyższe dla peletów z płyt drewnopochodnych. Wyniki porównano z wartościami opracowanymi przez Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla dla kotłów małej mocy. Spośród badanych zanieczyszczeń, emisja dwutlenku azotu przekracza wartości graniczne, co wskazuje na zagrożenie środowiskowe, które będzie skutkiem termicznego przekształcania drzewnych odpadów użytkowych w paleniskach o małej mocy[11]. Dlatego też procesy wysokotemperaturowego rozkładu większości odpadów użytkowych powinny być przeprowadzane w odpowiednio przystosowanej instalacji o większej mocy i wyposażonej w efektywny węzeł oczyszczania spalin[1,5].

Składowanie odpadów było często praktykowaną metodą zagospodarowania drzewnych odpadów użytkowych, w szczególności tak zwanych odpadów wielkogabarytowych pochodzących z gospodarstw domowych oraz z placów budowy. Obecnie odchodzi się od tego typu praktyk. Po pierwsze ze względu na zakaz składowania odpadów niebezpiecznych na składowiskach odpadów inne niż obojętne i niebezpieczne. W przypadku odpadów drzewnych będą to wszystkie produkty zawierające środki ochrony drewna. Po drugie zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu od 1 stycznia 2016 r. będzie obowiązywał zakaz składowania odpadów komunalnych o ciepłej spalności powyżej 6 MJ/kg. s.m. [7]. W związku z tym, że drewno posiada dobre parametry energetyczne, praktycznie wyklucza to możliwość składowania komunalnych odpadów produktu pochodzenia drzewnego[11].\

6. Podsumowanie

Rynek odpadów drzewnych charakteryzuje się dużą różnorodnością zarówno pod względem rodzajów odpadów jak i metod ich zagospodarowania. Ponadto warto zauważyć, iż ilość odpadów pochodzących z przetwórstwa drewna oraz odpadów użytkowych będzie stale rosła, na co wpływ mają przede wszystkim zwiększający się konsumpcjonizm, aktualnie panująca moda czy też skrócony czas użytkowania produktów pochodzenia drzewnego. Dlatego też warto się przyjrzeć tej grupie odpadów oraz dążyć do wypracowania modelu postępowania z odpadami drzewnymi. Najważniejszym aspektem gospodarki odpadami drzewnymi jest właściwa segregacja odpadów, która będzie determinowała późniejsze ich przetwarzanie. Sortowanie odpadów z podziałem na grupy odpowiadające podziałowi na asortymenty uporządkowałoby system. Skutkiem odpowiedniej segregacji powinno być dopasowanie właściwej metody przetwarzania odpadów. Dla odpadów charakteryzujących się dużą czystością najlepszym rozwiązaniem jest recykling materiałowy. Dotyczy to odpadów przemysłowych, które na dzień dzisiejszy w znacznym stopniu stanowią substytut surowców pierwotnych, oraz niektórych rodzajów odpadów użytkowych niezawierających toksycznych zanieczyszczeń. Mając na uwadze zakaz składowania odpadów niebezpiecznych oraz o dobrych parametrach paliwowych, jako metodę unieszkodliwiania pozostałych grup odpadów drzewnych należy wybrać przetwarzanie termiczne. Nie ulega wątpliwości, że w przypadku niemożności odzyskania surowców, trzeba starać się odzyskać energię z odpadów. Jednak w przypadku termicznego przekształcania drzewnych odpadów użytkowych, generowane są spore ilości zanieczyszczeń gazowych, głównie dwutlenku azotu. Dlatego należy zaznaczyć, że instalacji musi być wyposażona w efektywny węzeł oczyszczania spalin. Dzięki przyporządkowaniu odpowiedniej grupie odpadów drzewnych najbardziej optymalnej metody unieszkodliwiania, ujednotoci się system gospodarki odpadami drzewnymi, którego celem jest ograniczenie, a następnie wyeliminowanie składowania.

Literatura

- [1] Cichy W., Pawłowski J., Współspalanie węgla kamiennego i odpadów drzewnych na urządzeniach energetycznych małej mocy, Prace naukowe 2010 r..
- [2] Danecki L., Potencjał recyklingowy zużytych mebli, Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Płyt Drewnopochodnych, Czarna Woda.
- [3] Danecki L., Recykling zużytych mebli, Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Płyt Drewnopochodnych, Czarna Woda.
- [4] Orszulik E., Jaroń-Kocot M., Proces zgazowania odpadów drewnopochodnych, Prace Naukowe GIG Górnictwo i Środowisko, rok 2006.
- [5] Pikoń K., Kajda-Szcześniak M., Bogacka M., Efekt środowiskowy współspalania węgla z odpadami drewnopochodnymi w kotłach małej mocy, Przemysł chemiczny, wrzesień 2015 r.
- [6] Pogan J., Odpady w zakładach produkcji i montażu, Instytut Gospodarowania Odpadami, IGO Sp. z o.o., Katowice.
- [7] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu (Dz. U. 2013 poz. 38);
- [8] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. 2014, poz. 1923.
- [9] Strona Ministerstwa Środowiska [data dostępu: 23.10.2015 r.] <https://www.mos.gov.pl/g2/big/2009> ;
- [10] Szostak A., Ratajczak E., Zasoby odpadów drzewnych w Polsce (odpady przemysłowe, odpady użytkowe), Materiały konferencyjne – „Pelety – czy nam się to opłaca?”.
- [11] Wasielewski r., Hrycko p., Efekty energetyczno-emisyjne spalania odpadów z przeróbki płyt drewnopochodnych w kotle małej mocy, Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, Gliwice 2010.

XVII Sytuacja zdrowotna pszczół w powiecie szamotulskim

Mateusz Kęsy

Wydział Leśny, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 28, 60-637 Poznań
tel. 661-195-723, e-mail: matkesy@wp.pl

Streszczenie

Gospodarka pasieczna stanowi niepozorną część ludzkiego życia, bez której człowiek nie mógłby funkcjonować na Ziemi. Niepozorne zwierzęta jakimi są pszczoły miodne to najważniejszy element prawidłowo działającego mechanizmu życia roślin i zwierząt na całym świecie. Tym bardziej ważne jest by człowiek kontrolował, dbał i zabiegał o prawidłowe funkcjonowanie pszczół. Obecnie nie tylko dają one człowiekowi usługę w postaci zapylania ale również wiele produktów, które pszczelarz w ciągu tysięcy lat nauczył się pozyskiwać oraz wykorzystywać do rozmaitych celów za sprawą bartnictwa. Gdybyśmy nie pozyskiwali od nich niczego to i tak byłoby konieczne utrzymywanie owadów w ulach dla zapylania. Obecnie stan dzięki entomofauny jest niski oraz brakuje zapylaczy. Szczególnie uwidacznia się to w miejscach ubogich w pożytki dla pszczół gdzie nie może być optymalnie prowadzona gospodarka pasieczna. Jednakże korzyści z zapylania entomofilnych roślin uprawnych są niepodważalne (Sandner H. 1976) i konieczne jest prowadzenie gospodarki pasiecznej by pozyskiwać produkty pszczele od owadów.

Słowa kluczowe: owady, środowisko naturalne, pszczoły, powiat szamotulski, hodowla.

1. Wstęp

Gospodarka pasieczna w powiecie szamotulskim jest istotnym fundamentem dla gospodarki rolnej poprzez pracę pszczół i zapylanie roślin. Dzięki zapylaczom rolnicy pozyskują coraz częściej większe plony bowiem stan dzięki entomofauny jest nie wystarczający aby zapylić wszystkie rośliny na obszarze powiatu. Pszczelarze aby zwiększyć wydajność rodzin pszczelich coraz częściej szukają nowych, sprowadzanych zza granicy pszczół. Stwarza to ryzyko przenoszenia chorób między rodzinami pszczelimi. Zauważalny jest także napływ matek inseminowanych zza granicy, które dość powszechnie i chętnie są zakupowane przez pszczelarzy do swoich pasiek. Problemem jaki napawa pszczelarzy jest również występowanie zatruc i podtruc, które są powodowane przez rolników.

2. Cel Pracy

Zbadanie zdrowotności pszczół na terenie powiatu szamotulskiego na podstawie analizy zgromadzonych informacji pochodzących od pszczelarzy z Koła Pszczelarskiego-Szamotuły. Przeprowadzone analizy gospodarki pasiecznej w powiecie szamotulskim pozwoliły na określenie możliwości rozwoju pszczelarstwa na tym terenie, a tym samym na wzrost gospodarki rolnej.

3. Gatunek pszczoła miodna

3.1. Systematyka

Charakterystyczną cechą błonkówek-*Hymenoptera* są dwie pary błoniastych, słabo użyłkowanych skrzydeł o mniej więcej jednakowym wyglądzie. Dzielimy je na trzy podrzędy: rośliniarki (*Symphyla s. Phytophaga*), owadziarki (*Terebrantia*) oraz żądłówki (*Aculeata*). Do tych ostatnich należą pszczoły. Owady te posiadają trzy formy osobnicze: matkę, robotnicę oraz trutnie (Gliński 2006). Pszczoły miodne to zwierzęta leśne, których podstawowym

źródłem pokarmu są kwitnące rośliny oraz występująca na liściach spadź, która dostarcza im nektaru i pyłku. Ważną rolę niegdyś ale i obecnie stanowią stare drzewa, zwłaszcza sosny zwane bartnymi, które są doskonałym miejscem na założenie gniazda. Odznaczają się najbardziej wśród owadów rozwiniętym instynktem zachowania gatunku poprzez społeczności, które zdumiewają organizacją i podziałem pracy. Zdolne są zapylać większość entomofilnych roślin uprawnych, a dodatkową ich zaletą jest to, że zimują gromadnie, w dużych rodzinach i mogą zapewniać dobre zapylenie licznym gatunkom roślin kwitnących wiosną. To właśnie wówczas brakuje dzikich zapyłaczy, ponieważ wśród innych gatunków pszczół zimują tylko ich zapłodnione matki, względnie poczwariki lub larwy. Pszczoły po zbiorze mogą udawać się nawet na odległość 2-3 km. (Makowicz 1983)

3.2. Rasy i linie pszczół

W Polsce Krajowe Centrum Hodowli Zwierząt (KCHZ) wskazuje na hodowlę 3 podstawowych ras pszczół: środkowoeuropejską (rodzima z 4 liniami utrzymywanymi w ramach ochrony zasobów genetycznych), kraińską (karnika), kaukaską. Pszczoły rasy środkowoeuropejskiej charakteryzują się: ciemnym ubarwieniem oskórka, brunatnym lub szarym owłosieniem bez wyraźnych pierścieni, stosunkowo krótkim jęczyzkiem. Owady te są ruchliwe na plastrze w czasie przeglądu gniazda a robotnice tworzą charakterystyczne „grona”. Owady pozostawiają wówczas warstwę powietrza pomiędzy miodem a zasklepem. Pszczoły są doskonale przystosowane do zmiennej pogody oraz odporne na niekorzystne warunki długiej zimowoli i chłodnego przedwiośnia. Inną ich zaletą jest przystosowanie do lotów w dni pochmurne i przy niskich temperaturach.

W powiecie szamotulskim utrzymuje się pszczoły linii: Neska, Prima, Gema, Troizek, Peszel, Niemka, Alpejska, Cj-10, Buckfast, PWJ, CT46 oraz Alsin. Pszczelarze hodują w pasiekach coraz częściej obce rasy i sprowadzają je z zagranicy, ponieważ wykazują one lepsze cechy przystosowawcze do polskich warunków klimatycznych względem ras rodzimych. (Bornus 1982) Motywuje ich do utrzymywania nierodzimych pszczół duża różnica w wydajności miodowej między rodzinami żyjącymi w takich samych warunkach to powoduje wypieranie z hodowli pszczół rodzimych. Krzyżówki różnych ras są w naszych pasiekach szczególnie wysoko cenione. W zależności od ilości pożytków w okolicy i pory ich występowania istotny jest wybór odpowiedniej rasy jak i krzyżówek lini- wie o tym każdy doświadczony pszczelarz. Stąd współczesne pszczelarstwo przechodzi obecnie bardzo dynamiczny rozwój. Powstaje wiele nowych pasiek a w istniejących następuje często zwiększenie liczby utrzymywanych rodzin pszczelich. Wśród pasiek zauważa się także duże zainteresowanie szerszym pozyskiwaniem produktów pszczelich dotąd niedocenianych (mleczko pszczele, kit, pyłek, odkłady) a nie tylko miodu.

3.3. Rola pszczół

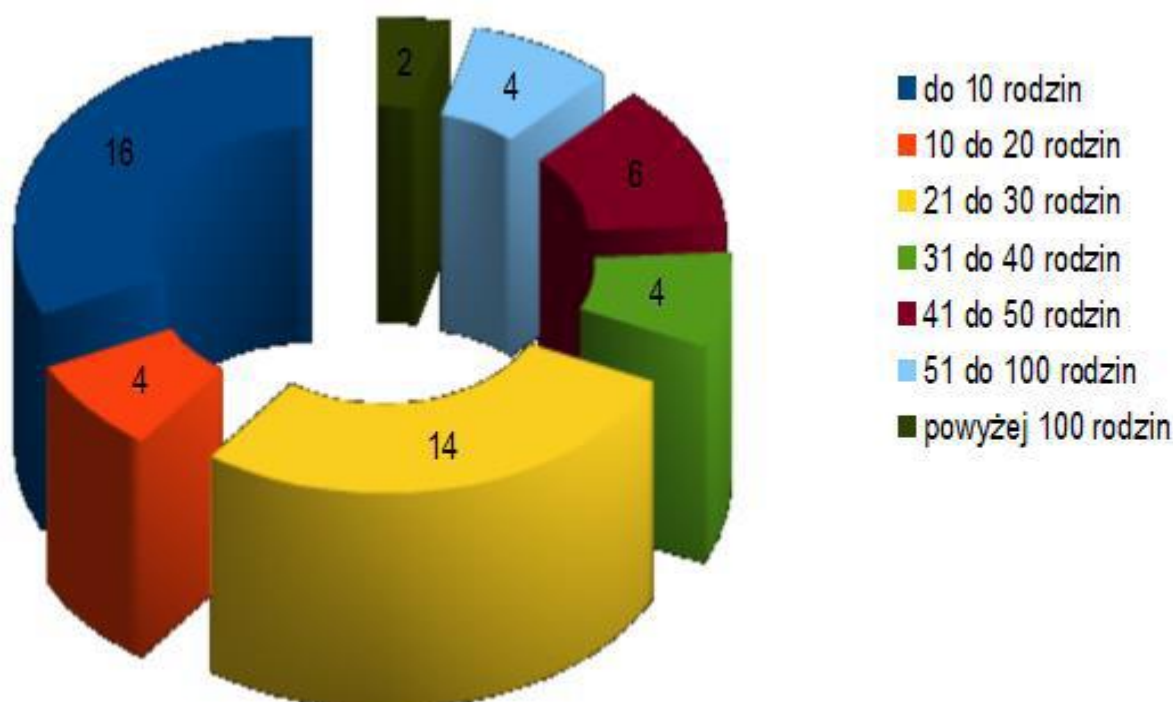
Owady zapyłają kwiaty licznych krzewów leśnych, co zwiększa plony stanowiących pokarm wielu gatunków ptaków owadożernych, naturalnych sprzymieźców drzewostanu. Wykorzystują one najbardziej przesyconą część biosfery, czyli przestrzeni, w której koncentrują się najważniejsze procesy życiowe oraz największa bioróżnorodność gatunków zwierząt i roślin. Praca pszczół służy zwiększeniu ilości zdrowych, zdolnych do kiełkowania nasion potrzebnych do odnowienia lasu oraz jest konieczna do urodzaju owoców leśnych. Pszczoły są nie tylko zapyłaczami upraw rolniczych czy przydomowych sadów ale także pełnią bardzo ważną rolę w ekosystemach leśnych, z których się wywodzą. Należy pamiętać, że owady te nie zostały przez człowieka udomowione i tylko sprawuje nad nimi opiekę czerpiąc korzyści w usługach oraz produktach pszczelich. Zapyłając kwiaty roślin i krzewów owocodajnych przyczyniają się do obfitości tych owoców, co z kolei służy wzrostowi populacji ptaków. Te zaś niszcząc owady i inne szkodniki stanowią nieodłączny element naturalnej ochrony lasu. (Pławilszczikow 1968). Obecnie w Polsce żyje 470 gatunków pszczół, z czego ponad 220 znajduje się w Czerwonej Księdze Gatunków Zagrożonych Wyginięciem. (wg WODR) a pszczoły zapyłają 60-90% roślin uprawnych.

4. Materiał i metody

W pracy wykorzystano wyniki badań przeprowadzonych wśród pszczelarzy w 2015 roku. Analizie poddano zabiegi przeprowadzone w pasiekach pszczelich oraz subiektywną ocenę występujących zatruc i podtruc w pasiekach względem opinii pszczelarzy. Badanie zostało przeprowadzone przy pomocy ankiet, w których pytano o zagadnienia związane z hodowlą i dobrobytem pszczół. W ten sposób scharakteryzowano występujące czynniki mające znaczenie dla zdrowotności pszczół (wielkość utrzymywanych pasiek; stosowane środki zwalczające choroby; częstotliwość wymiany środków zwalczających choroby; choroby występujące w pasiekach; jakość uli używanych do hodowli pszczół).

5. Gospodarka pasieczna

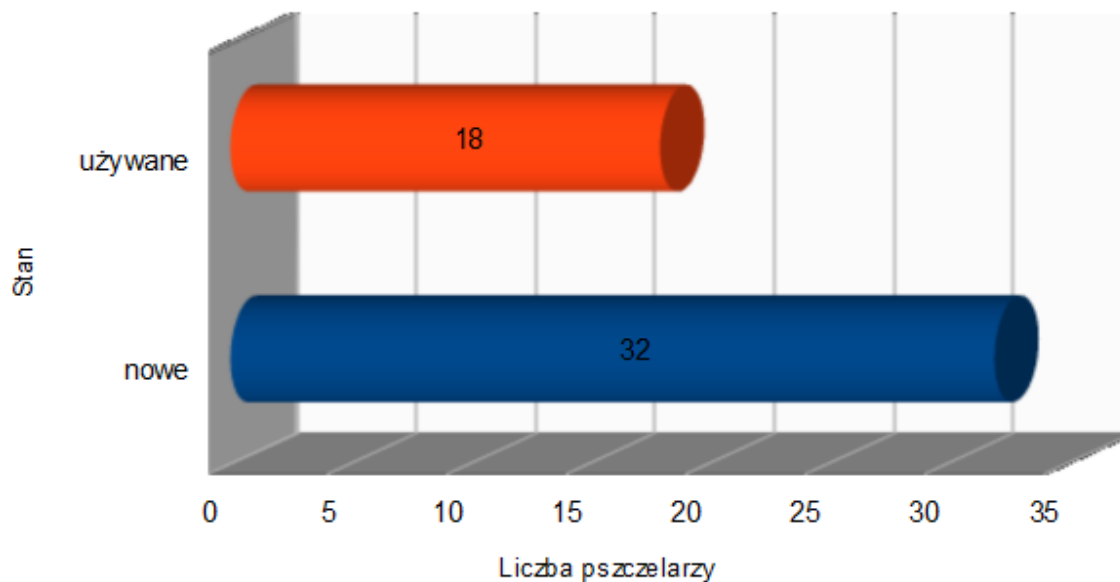
Pszczelarze w powiecie szamotulskim stanowią 57 osób, które są zrzeszone w Kole Pszczelarskim-Szamotuły. Nie można dokładnie określić ilu pszczelarzy jest dodatkowo niezrzeszonych. Można wnioskować z rozmów z pszczelarzami, że takich osób jest około 20. Nie korzystają oni z pomocy jaką mogą uzyskać z przynależności do Koła Pszczelarskiego-Szamotuły (dopłaty do leków, sprzętu czy matek). Struktura wiekowa i płciowa pszczelarzy jest zróżnicowana. Większość to mężczyźni (44 osób), kobiet jest 6. Wszyscy członkowie koła posiadają co najmniej kilka a nierzadko kilkadziesiąt lub kilkaset rodzin pszczelich. Poniżej przedstawiono liczbę posiadanych rodzin pszczelich przez pszczelarzy (Rys.1).



Rys. 1 Wielkość rodzin pszczelich w pasiekach.

Pszczelarze na ogół utrzymują mniejsze ilości rodzin- ze względu na wysoki koszt utworzenia 1 pnia rodziny pszczelej ale również ze względu na pracę zawodową, której pszczelarz częściej musi poświęcić więcej czasu aniżeli samym pszczołom. Utrzymanie się wyłącznie z prowadzenia pasieki jest w obecnej chwili niemożliwe. Tylko 1 pszczelarz w kole- prowadzący sprzedaż matek oraz posiadający ponad 150 rodzin nie pracuje obecnie w zawodzie i poświęca czas wyłącznie na hodowlę matek. Pszczelarze deklarują, że dopiero ponad 200 rodzin

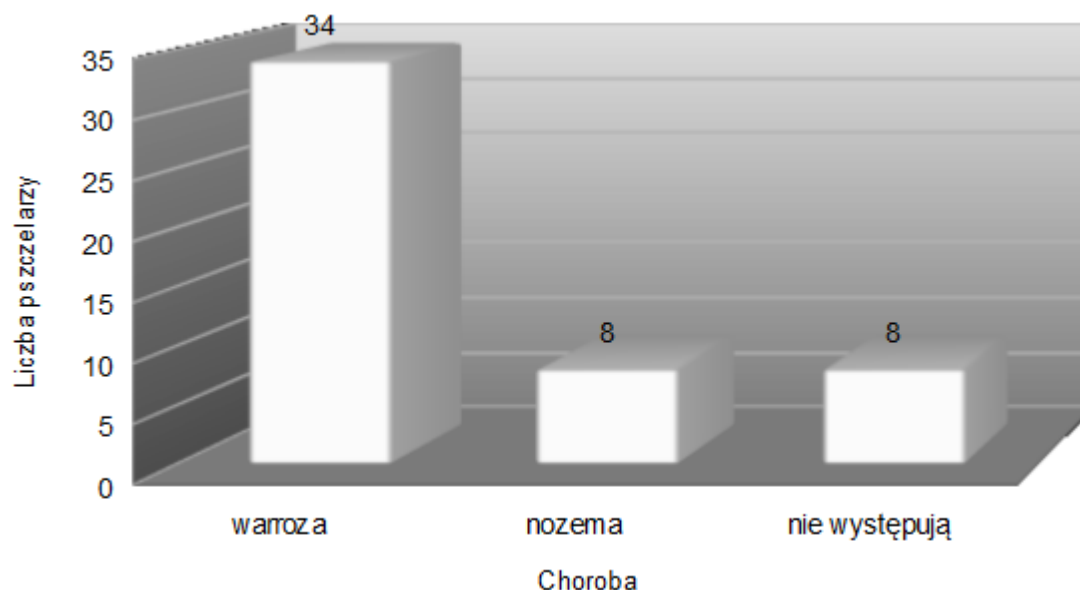
zapewnia im możliwość utrzymania siebie i rodzin. To jest na razie nieosiągalne wśród pszczelarzy zrzeszonych w kole. Na rysunku poniżej przedstawiono dane, które są zgodne z wynikami opublikowanymi przez Oddział Pszczelarstwa w Puławach. Najwięcej osób utrzymuje maksymalnie 10 rodzin pszczelej, co przy średniej dla Wielkopolski 8,4 rodziny pszczelej jest bardzo zbliżone. (<http://www.opisik.pulawy.pl/pdf/analiza1.pdf>). Kolejną badaną rzeczą mającą wpływ na zdrowotność pszczół w powiecie szamotulskim była jakość uli, które są w użytkowaniu pszczelarzy (Rys.2).



Rys. 2 Jakość uli.

Większość uli jest nowa. To ma istotne znaczenie dla zdrowotności pszczół ponieważ minimalizuje chociaż w pewnym stopniu przeniesienie chorób między pasiekami (poprzez sprzedaż starych uli innym pszczelarzom). Początki pracy pasiecznej wiążą się często z zakupem nowych uli co stanowi największy koszt, gdyż nie każdy ma dostęp do używanych. Podstawową rolą ula jest zapewnienie rodzinom pszczelim optymalnych warunków do rozwoju i wydawania na świat kolejnych pokoleń zdolnych do pracy. Jest wiele rodzajów uli ale do najczęściej stosowanych należą leżakowe, nadstawkowe oraz segmentowe. (Kalinowski 1985) Z takimi ulami spotykamy się w szamotulskich pasiekach.

W pracy poświęcono również miejsce dla chorób pszczół jakie zwalczają pszczelarze w pasiekach. Poniżej przedstawiono stan występowania chorób w ostatnim roku (Rys.3).



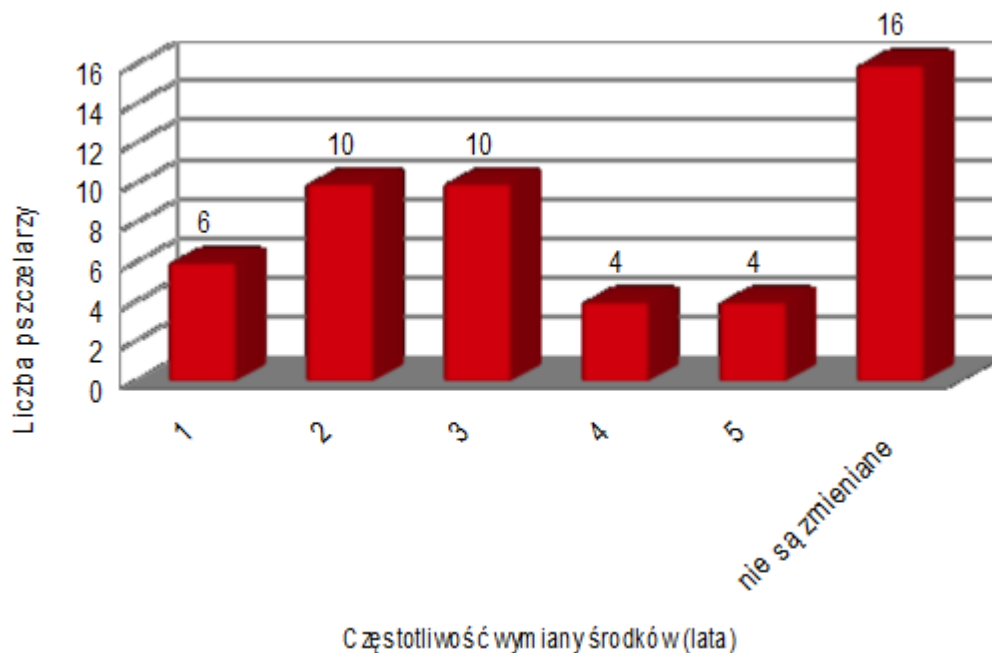
Rys. 3 Choroby występujące w pasiekach pszczelich.

Pszczelarze największy problem mają ze zwalczaniem warrozy. Jest to najgroźniejsza z chorób pszczoł występujących obecnie w powiecie. Nie zawsze ich sposoby zwalczania warrozy pomagają. Drugą chorobą, którą wskazują pszczelarze jest nozema. Pszczelarze stosują kilka sposobów na zwalczanie tych chorób. Najskuteczniejsze ich zdaniem przedstawiono poniżej (Rys.4).



Rys. 4 Sposoby zwalczania chorób.

Stosuje się najczęściej odymianie (przy użyciu apiwarolu) przeciwko warrozie - najpowszechniejszy sposób. Pszczelarze wskazują też na 4 inne sposoby chemicznego zwalczania warrozy. Często jest to krótkotrwałe zwalczenie lub ograniczenie występowania choroby gdyż nie wynaleziono jeszcze skutecznego jej zwalczenia. Warroza powraca dość szybko więc środki te jedynie wspomagają leczenie a nie uwalniają całkowicie od problemu. Sposoby zwalczania powinny być wymieniane by były skuteczne. Częstotliwość wymiany środków w pasiekach przeciw najgroźniejszej chorobie- warrozie, przedstawiono poniżej (Rys.5).



Rys. 5 Częstotliwość wymiany środków przeciwko warrozie.

Środki przeciw warrozie powinny się wymieniać co 2-3 lata (www.opisik.pulawy.pl)- takie informacje deklaruje znaczna część pytanych. Problemem są osoby, które nie zmieniają środków- to aż 32% pszczelarzy czyli blisko 1/3. Takie pasieki stanowią duże zagrożenie dla rodzin osłabionych (ale nie tylko) poprzez możliwość szybkiego opanowania zdrowych rodzin chorobą przeniesioną przez pszczoły.

6. Charakterystyka chorób pszczół występujących w pasiekach

Pszczelarze z powiatu szamotulskiego najczęściej w swoich pasiekach spotykają się z takimi chorobami jak: warroza, nozema lub kiślica. Częstsze od chorób są zatrucia i podtrucie spowodowane głównie przez rolników stosowaniem środków ochrony roślin szkodliwych dla owadów w czasie kiedy te jeszcze nie skończyły oblotu pożytków. Owady w konfrontacji z tymi środkami najczęściej są bez szans na przeżycie i giną. Poniżej przedstawiono charakterystykę najgroźniejszych dla pszczół chorób.

6.1. Kiślica

Jest to choroba czerwiu. Atakuje zazwyczaj równocześnie kilka szczepów bakterii (Typański 1998). Choroba rozwija się zwykle wiosną, w rodzinach słabych. Zarażone larwy zmieniają barwę: są kremowe, żółtawe lub brązowe. Wyczuwa się wówczas w pasiekach zapach ostrego, kwaśnego lub cuchnącego mięsa. Leczenie zaczyna się od ściśnięcia gniazda i ocieplenia go, przy czym każdej rodzinie podaje się 1l syropu z dodatkiem 900 tys. j. m. penicyliny lub 0,5 g streptomycyny. Syrop dodaje się trzykrotnie w ciągu 4 dni. Wskazane jest też wymienienie matki na młodą i zdrową, gdyż ta, która przeżyła chorobę, przekazuje skłonność do zachorowań.

6.2. Choroba roztoczowa

Jest to choroba pszczoł dorosłych. Występuje najczęściej w zimie wśród pszczoł. Wywoływana jest przez pasożyta: świdrączka pszczelego, który usadawia się w pierwszej parze tchawek pszczoły lub na stawach skrzydłowych. Odżywia się krwią pszczoł (hemolimfą). Pszczoły atakowane przez świdrączka są niespokojne, rozchodzą się z kłębu zimowego i giną. W czasie pierwszego oblotu widać wówczas pszczoły pełzające przed wylotkiem, z powykrecanymi skrzydłami lub nawet bez skrzydeł. Leczenie polega na odymianiu pszczoł tłącym się Folbexem lub wsuwaniu do ula tymolu. Oba te środki stosuje się zwykle wiosną, po pierwszym oblocie.

6.3. *Varroa destructor* (warroza)

Jest to choroba pasożytnicza, wywoływana przez roztocza- warroza *destructor*. Pasożyt żeruje na owadzie dorosłym i na czerwiu, usadawia się na pszczole między głową a tułowiem oraz między tułowiem a odwłokiem, a zimą- pod tergitami brzuszными. Odżywia się hemolimfą. Na jednym owadzie może bytować kilka pasożytów. Samice, które w czasie karmienia czerwiu przechodzą na larwy, składają 5-8 jaj w komórce plastra. Rozwijają się z nich kolejne samice oraz samce pasożyta. Po zapłodnieniu samce giną a samice odżywiają się hemolimfą rozwijającej się pszczoły. Po zakończeniu rozwoju pszczoły wygryzającą się wraz z dojrzałymi i zapłodnionymi samicami warroza, które przechodzą na inne owady. Leczenie polega na odymianiu roju spalanymi pastylkami Apivarolu czy umieszczaniu w ulu pasków nasączonych substancją leczniczą. Obecnie dopuszczone do zwalczania warrozy w naszym kraju są: apivarol AS, biowar, baywarol, thymowar.

6.4. *Tropilaelaps clareae*

Roztocze to posożytuje na czerwiu pszczoł co powoduje najczęściej śmierć owadów, część z nich jednak przeżywa. Takie pszczoły mają wówczas nieprawidłowo rozwinięte skrzydła. Jest to roztocze występujące w Azji, jednak Polska jest narażona na zawleczenie tego egzotycznego roztocza wraz z zakupem matek importowanych z zagranicy. (Typański 1998)

6.5. *Aethina tumida*

Mały chrząszcz ulowy, który obecnie nie zagraża rodzinom pszczelim w Polsce, jednakże potrafi on szybko się przemieszczać i powiększać swój zasięg występowania. Pasożyt ten został wykryty w 1998 roku w USA i jeszcze w tym samym roku objął swoim zasięgiem 7 innych stanów. Powoduje on duże straty przy przechowywaniu plastrów miodu oraz woszczyzny dlatego zalecane jest przestrzeganie zasad higieny przy przechowywaniu plastrów w pomieszczeniach oraz odymiania ich samych. W przypadku tego chrząszcza istnieje również ryzyko zawleczenia poprzez import chociażby matek. (Gliński 2006)

Dość powszechnie bywa tak iż, choroba występująca w jednej pasiece jest nieświadomie przenoszona przez pszczelarzy do innych pasiek za pośrednictwem współpracy ze sobą poszczególnych pasiek. To jest korzystne dla obu stron i taka współpraca zawsze będzie mile widziana jednakże jej minusem jest ryzyko przenoszenia chociażby chorób.

7. Podsumowanie

Powiat szamotulski to średniej wielkości obszar zróżnicowany pod względem uprawianych roślin oraz prowadzonej gospodarki rolnej. To miejsce gdzie dominują sady i jest dużo pracy dla owadów zapylających. Gospodarka pasieczna rozwija się w Szamotułach dość znacząco i wciąż obserwuje się tendencje wzrostowe pod względem zakładanych pasiek lub powiększania już istniejących. Pszczelarze tworzą zgraną społeczność co sprawia, że młodym pszczelarzom, którzy dopiero zaczynają przygodę lub życiową pasję z pszczołami jest odrobinę łatwiej poruszać się na płaszczyźnie, której nigdy wcześniej nie znali z praktycznej strony. Analizując stan zdrowotny pasiek stwierdzono występowanie kilku chorób z czego najgroźniejszą jest według pszczelarzy warroza. Od wielu lat nie wynaleziono skutecznego lekarstwa, które zwalczyłoby tą chorobę i pszczelarze mogą się wspierać jedynie środkami hamującymi i ograniczającymi zamieranie rodzin. Pszczelarze bardzo często nękają zatrucia lub podrucia pszczoł, co jest powodowane niewłaściwym użytkowaniem środków ochrony roślin w okolicznych gospodarstwach rolnych. W wyniku niezajomości instrukcji stosowania poszczególnych środków chemicznych przez rolników dochodzi często nie tylko do podrucia czy zatrucia pszczoł ale do masowych ginięć owadów. Zdrowotność owadów oceniana w poszczególnych powiatach ma na celu przeprowadzenie monitoringu i oceny faktycznego stanu liczebności pszczoł. Taki charakter ma również ta praca. Owe rozwiązanie pozwala na stałą kontrolę zapylaczy hodowanych w pasiekach, od których zależy to ile człowiek będzie mógł zebrać plonów. Życie przeciętnej pszczoły zbieraczki jest bardzo krótkie. Czas życia tak niewielkiego owada decyduje o tym czy i jak będzie wyglądało życie dużych zwierząt, ssaków- ludzi ale również też pośrednio ekosystemów. To w jaki sposób zadamy o pszczoły dziś, będzie miało swoje efekty w przyszłości. Uświadamianie społeczeństwa o ogromnej roli pszczoł w naszym życiu powinno stać się priorytetem dla szkół i uczelni.

Literatura

- [1] Bornus L., *Encyklopedia pszczelarska*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne Warszawa 1989 s. 5,14.
- [2] Bomus L., (1982) *Abc mistrza ogrodnika- pszczelarstwo*, Wydawnictwo Spółdzielcze, Warszawa, s. 17, 23.
- [3] Curyło J., *Hodowla pszczoł*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1983, s. 22, 34, 184.
- [4] Cichocki J., *Rasy i linie pszczoły miodnej-* broszura, 2014, Pomorski Ośrodek Doradztwa Rolniczego w Gdańsku, s. 7.
- [5] Gliński Z., Kostro K., Luft-Deptuła D. *Choroby pszczoł.*, Polskie Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 2006, s. 184-186, 201-203.
- [6] Gumowska I., *Pszczoły i ludzie*, Wydawnictwo Warta, Warszawa 1987, s. 129;
- [7] Kalinowski J., *Abc pszczelarza*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1985, s. 129;
- [8] Korbel L., *Owady [w:] Świat zwierząt*, praca zbiorowa pod red. Grabarczyk H., Oficyna Wydawnicza Multico, Warszawa 1997, s. 162.
- [9] Lipiński M., *Pożytki pszczele*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 2010, s. 43-45;
- [10] Makowicz J., *Pasieka wędrowna*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1983, s.23;
- [11] Pławilszczikow N., *Klucz do oznaczania owadów*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1968, s. 504.
- [12] Sandner H., *Owady, zwierzęta świata*, Polskie Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1976, s. 121;
- [13] Stanek V.J., *Wielki atlas owadów*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1972, s. 174;
- [14] Typański Cz., *Pszczoły-pasieka towarowa*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Poznań 1998, s.27.
- [15] <http://www.bioroznorodnosc.izoo.krakow.pl/pszczoły/dokumenty>.
- [16] <http://www.opisik.pulawy.pl/pdf/analiza1.pdf> .
- [17] <http://www.wodr.poznan.pl>.

XVIII Dobór mieszanek wybranych grup odpadów komunalnych i kompostu w celu ich rolniczego wykorzystania

Marta Klasik¹, Mohamed Alwaeli²,

¹ Katedra Technologii i Urzędzeń Zagospodarowania Odpadów , Wydział Inżynierii Środowiska I Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18A, Gliwice,

² Katedra Technologii i Urzędzeń Zagospodarowania Odpadów , Wydział Inżynierii Środowiska I Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18A, Gliwice,

Streszczenie

Cywilizacja stale się rozwija, a wraz z nią wzrasta ilość wytwarzanych odpadów komunalnych. Racjonalna gospodarka odpadami stanowi jeden z najpoważniejszych problemów współczesnej cywilizacji. Powinna opierać się głównie na minimalizacji ilości powstających odpadów, odzysku i ponownie wykorzystaniu. We współczesnym świecie nie można zapobiec powstawaniu odpadów ulegających biodegradacji, można jednak w racjonalny sposób ponownie je wykorzystać, zgodnie z szeroko pojętą ochroną środowiska.

W pracy przedstawiono wyniki badań pod kątem możliwości wykorzystania mieszanki odpadów z kompostem, jako podłoża do adaptacji roślin. Wyniki badań pokazują, która mieszanka jest najbardziej korzystna dla roślin i środowiska.

1. Wstęp

Odpady, nieodzowny załącznik życia każdego człowieka. Odpady ze względu na swój specyficzny charakter stwarzają zagrożenia na dużą skalę i są uciążliwe w codziennym bytowaniu. Odpady nie powinny być traktowane są jako bezużyteczna frakcja jak dotychczas lecz jako źródło surowców do odzysku i recyklingu. Świat stale szuka nowych sposobów, na ich zagospodarowanie zgodnie z zasadami postępowania z odpadami, tak aby nie zagrażały one zdrowiu ludzi i środowisku.

Mimo to, że obowiązujące Prawo narzuca potrzebę ograniczenia masy odpadów trafiającą na składowiska, zwłaszcza odpadów biodegradowalnych, w dalszym ciągu duża ich część kierowana jest właśnie tam. Korzystnym zjawiskiem jest wzrost świadomości ekologicznej, który sprzyja idei przyrodniczego wykorzystania źródeł substancji organicznych.

Przeprowadzone badania nad doбором optymalnej mieszanki, z wybranych grup odpadów komunalnych jak papier, tektury, tekstyliów i gazet, dają nowe możliwości ich zagospodarowania co przyczynia się do minimalizacji ilości odpadów kierowanych na składowiska.

2. Wybór mieszanek

W celu znalezienia optymalnej mieszanki, która można wykorzystać do adaptacji do wzrostu roślin w rejonach ubogich w glebie wykorzystano odpady z grupy odpadów biodegradowalnych takie jak papier biurowy, tekstylia pochodzenia naturalnego, tektura, gazeta szara oraz kolorowa. Frakcje odpadów zostały uprzednio rozdrobnione w młynie produkcji Trymetr typ T4-5,5 SW o mocy 5,5 kW, wykorzystano sito 8 mm. Podczas pracy młyna materiał badawczy utracił jakiś procent wilgotności. Próbkę do badań pochodziły z selektywnej zbiórki odpadów i stąd ich niewielka wilgotność. Odpady te mieszano z dojrzałym kompostem pochodzącym z kompostowni w Zabrze.

Pozyskane odpady wraz z kompostem zmieszano w stosunku objętościowym kolejno:

- 25 % odpadu + 75 % kompostu,
- 50 % odpadu + 50 % kompostu,
- 75 % odpadu + 25 % kompostu.

Każda mieszanka została powtórzona w trzech analogicznych próbach.

Takie mieszanki miały dać odpowiedź czy istnieją możliwości na adaptację roślin w takich warunkach.

3. Badania fizykochemiczne odpadów i kompostu

3.1. Badania fizykochemiczne odpadów

Zakres badań fizykochemicznych odpadów, wyciągu wodnego z odpadów, normy i metody badań jak również wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w tabeli 1, 2.

Tab. 1 Wyniki badań poszczególnych frakcji odpadów biodegradowalnych.

Parametr	Barwa	Wilgotność	Gęstość nasypowa	Zawartość subst. org.	C _{org}	Subst. humusowe	N
Jednostka	-	%	kg/m ³	% s.m.	% s.m.	% s.m.	% s.m.
Norma	-			PN-Z-15011-3:2001	PN-Z-15011-3:2001	Metoda Czesny`ego	Metoda Klejdahla
Tektura	brązowa	3,75	135,4	86,23	C _{org} =33,78	8,23	0,4
Tekstyli	różowa	2,62	98,65	98,88	C _{org} =15,78	2,1	0,4
Papier biurowy	popielato-biała	2,73	115,15	79,16	C _{org} =22,41	0,18	0,4
Gazeta szara	popielato-kolorowa	3,97	74,85	62,94	C _{org} =26,31	0,24	0,4
Gazeta kolorowa	popielato-kolorowa	2,94	159,9	85,87	C _{org} =16,17	0,35	0,4

Wyciągi wodne z odpadów zostały sporządzone według PN-Z-15009:1997 – 100 g suchych zmielonych odpadów na 1 dm³ wody destylowanej.

Tab. 2 Wyniki badań wyciągu wodnego z odpadów.

Parametr	pH	Zasado- wość	Kwasowość	Twardość	Przewodność	Chlorki	P	Azot amonowy	Siarczany
Jednostka	-	mval/d m ³	mval/dm ³	mval/dm ³	μS/cm	mgCl/d m ³	P ₂ O ₅ %	mg/kg odpadów	mgSO ₄ /d m ³
Norma	PN-Z- 15011- 3:2001					Met. arge ntometr yczna	Specto fotom etrycz na		wagowo
Tektura	8,08 (20°C)	Zm=4, 35, Zp=0	Kp=0,7, Km=0	2,14	732	125,66	0,29	88,76	25,09
Tekstylia	7,83 (20°C)	Zm=0, 6, Zp=0	Kp=0,35, Km=0	0,12	300	100,17	0,04	100,24	6,5
Papier biurowy	8,03 (20°C)	Zm=1, 3, Zp=0	Kp=0,3, Km=0	4,13	1562	575,9	0,31	93,24	9,9
Gazeta szara	8,07 (20°C)	Zm=3, 2, Zp=0	Kp=0,55, Km=0	1,4	431	58,75	0,29	91,84	44,43
Gazeta kolorowa	8,27 (20°C)	Zm=3, 55, Zp=0	Kp=0,5, Km=0	1,3	523	140,54	0,74	90,16	29

3.2. Badania fizykochemiczne kompostu

Zakres badań fizykochemicznych kompostu, wyciągu wodnego z kompostu, normy i metody badań jak również wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w tabeli 3.

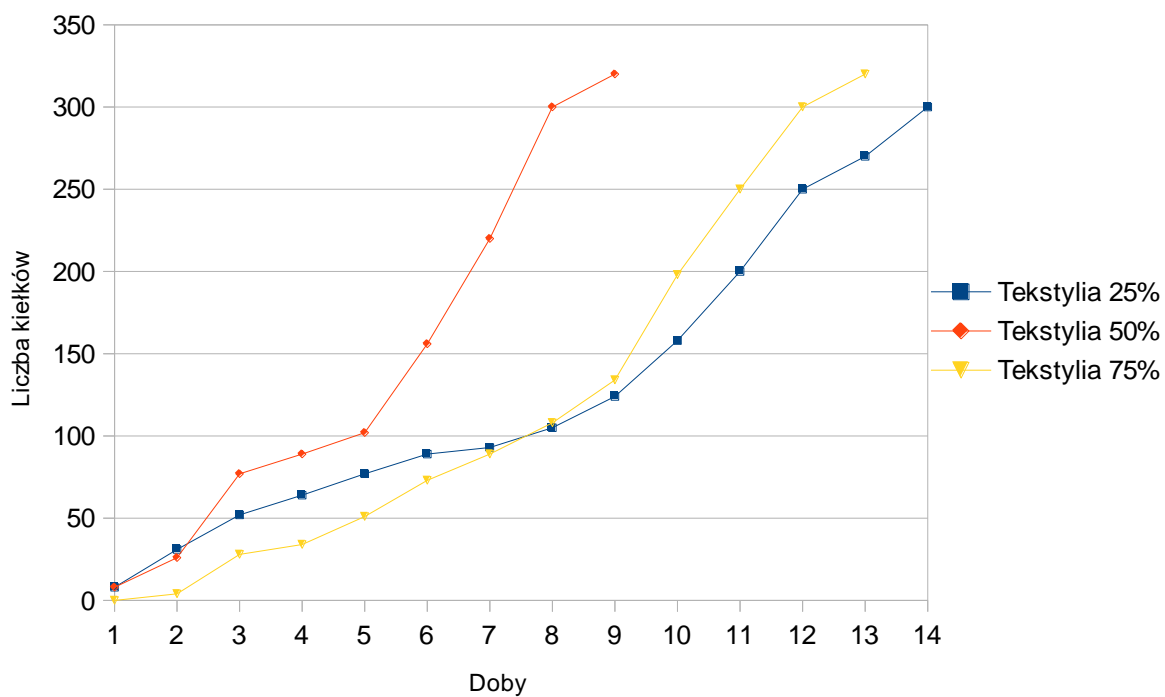
Tab. 3 Właściwości kompostu używanego do badań wazonowych.

Parametr	Metoda badawcza/metoda oznaczenia	Jednostka	Zakres wykonania oznaczenia	Wyniki badań
Liczba żywych jaj pasożytów jelitowych, <i>Ascaris sp.</i> , <i>Trichuris sp.</i> , <i>Toxocara sp.</i> ,	PB-106/02.2012 wyd.II z dnia 01.02.2012 flotacja/obserwacja mikroskopowa	[liczba jaj pasoż./kg s.m.]	Od 1 jaja ATT/1kg suchej masy	0
Potas	PB -114/07.2012 wyd.IV z dnia 16.07.2012 ICP-OES	[mg/kg s.m.]	50,0-200000	4128
Substancje organiczne (straty przy prażeniu)	PN-EN 12879:2004 wagowo	[% s.m.]	0,5-90	35,9
Azot ogólny	PB -90/02.2012 wyd.II z dnia 01.02.2012 Spektrofotometrycznie	[% N s.m.]	0,01-10,0	1,21
Fosfor ogólny	PB -89/02.2012 wyd.II z dnia 01.02.2012 Spektrofotometrycznie	[% P ₂ O ₅ s.m.]	0,02-6,0	0,82
Wapń	PB -114/07.2012 wyd.IV z dnia 16.07.2012 ICP-OES	[% s.m.]	0,00050-20,0	3,20
Magnez	PB -114/07.2012 wyd.IV z dnia 16.07.2012 ICP-OES	[% s.m.]	0,0005-5,00	0,45
Bakterie chorobotwórcze z rodzaju <i>Salmonella</i>	PB-105/02.2012 wyd.II z dnia 01.02.2012 metoda jakościowa	[obecność 100g]	-	nieobecne

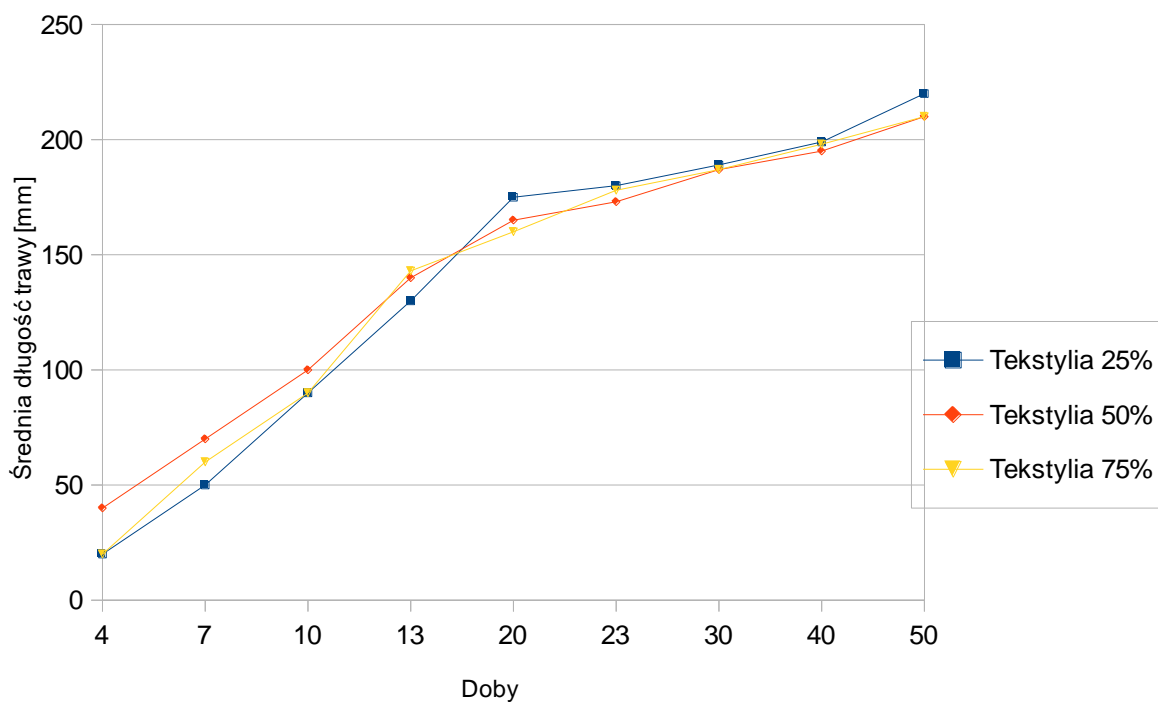
3.3. Badania tempo wzrostu kielków trawy

Wyniki tempo wzrostu kielków trawy w wazonach z domieszką wybranych grup odpadów komunalnych przedstawiono na rysunkach [1-9].

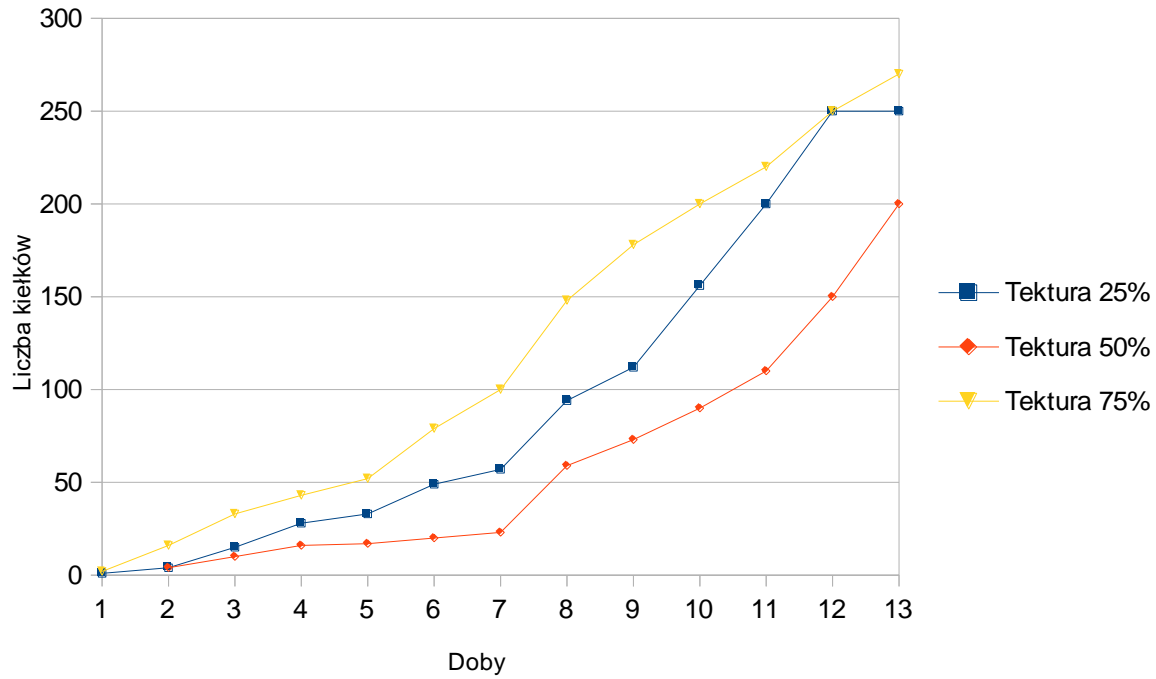
Wykresy przedstawiają tempo wzrostu kielków trawy oraz średnią wysokość plonów.



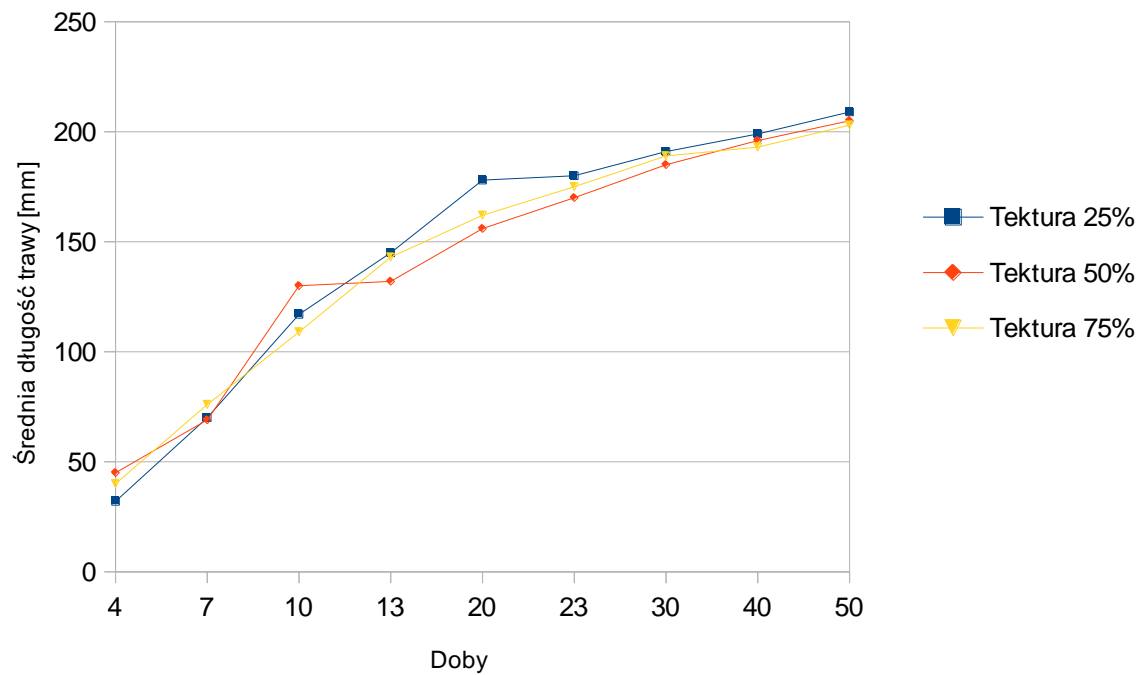
Rys. 1 Tempo kiełkowania nasion trawy w wazonach z domieszką tekstyliów.



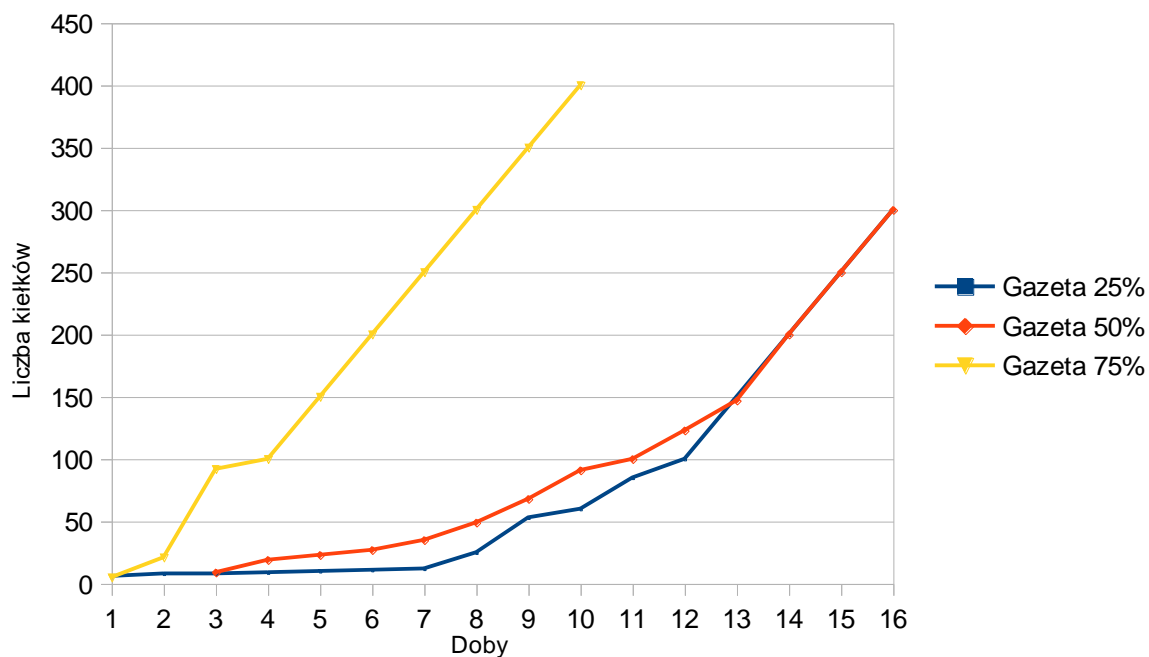
Rys. 2 Tempo wzrostu trawy w wazonach z domieszka tekstyliów.



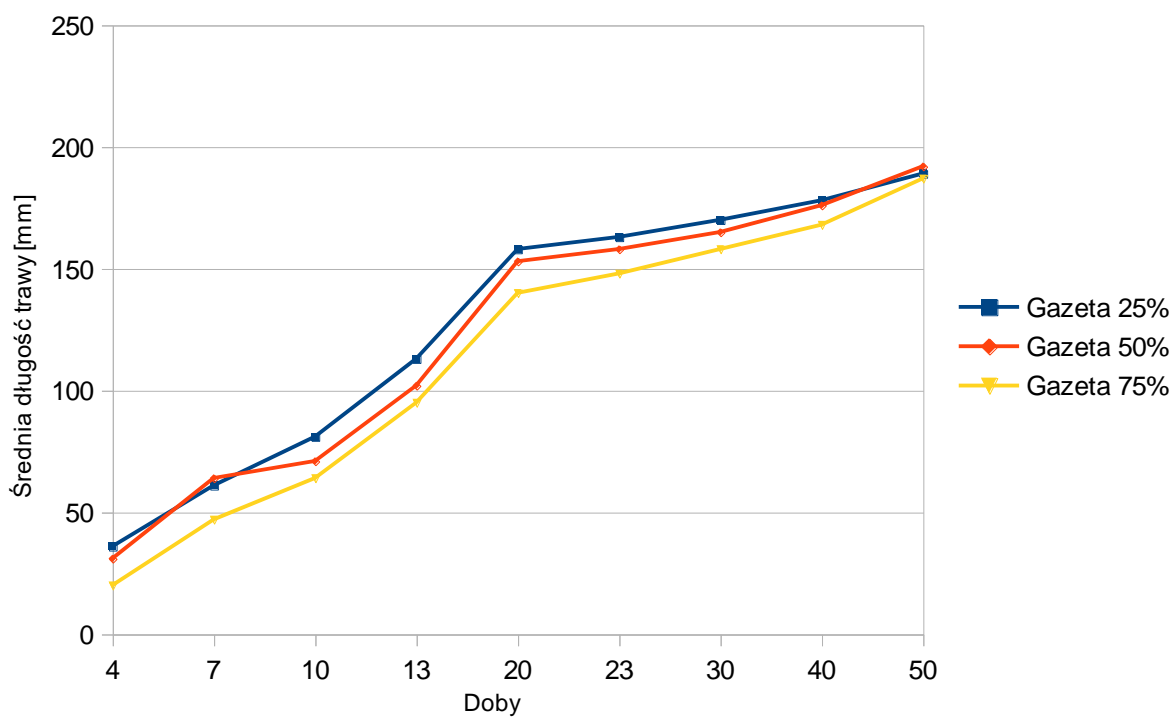
Rys. 3 Tempo kiełkowania nasion trawy w wazonach z domieszką tektury.



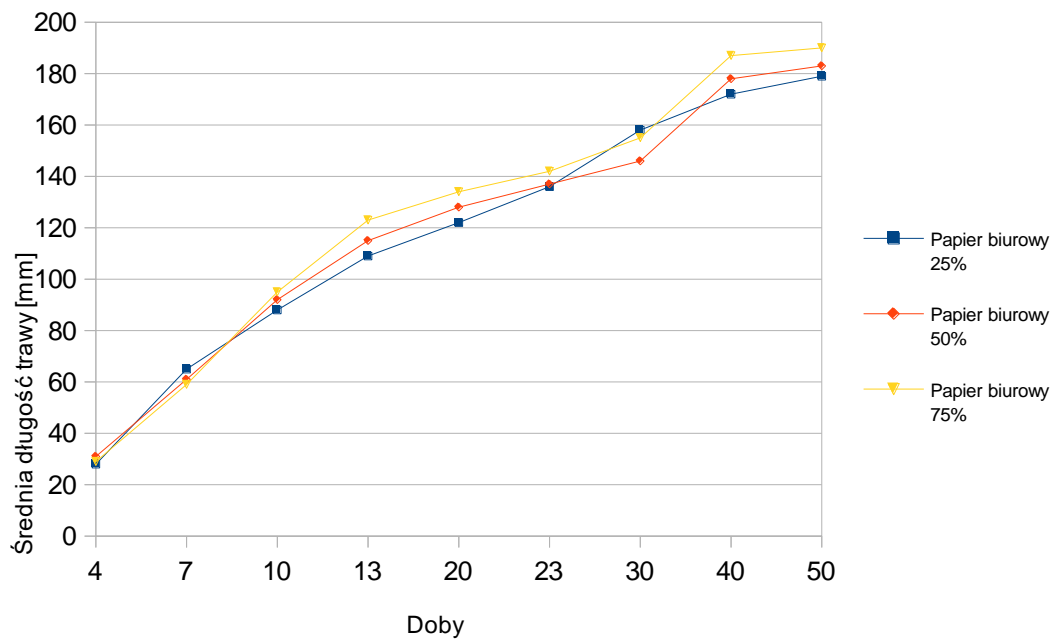
Rys. 4 Tempo wzrostu trawy w wazonach z domieszką tektury.



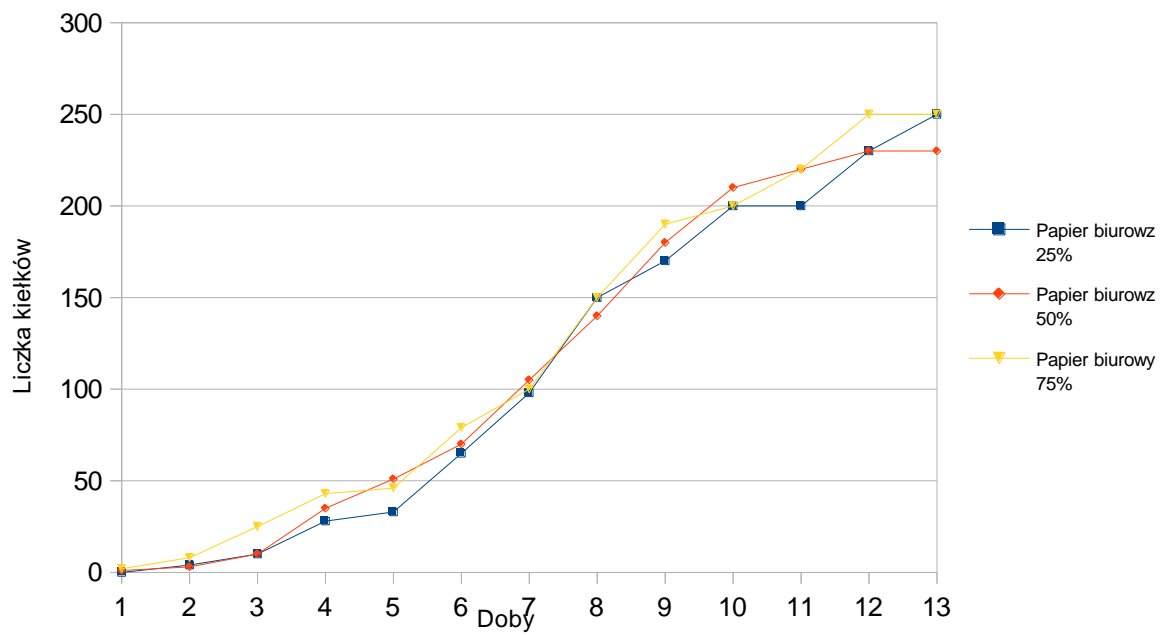
Rys. 5 Tempo kiełkowania nasion trawy w wazonach z domieszką gazety szarej.



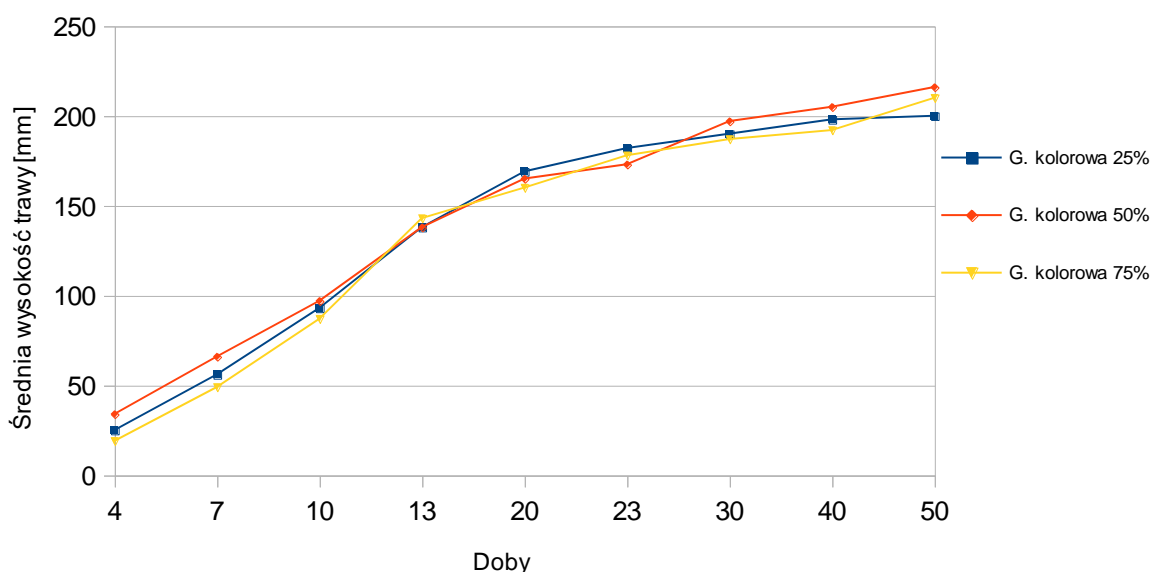
Rys. 6 Tempo wzrostu trawy w wazonach z domieszką gazety szarej.



Rys. 7 Tempo wzrostu trawy w wazonach z domieszka papieru biurowego



Rys. 8 Tempo kiełkowania nasion trawy w wazonach z domieszką papieru biurowego.



Rys. 9 Tempo wzrostu trawy w wazonach z domieszka gazety kolorowej.

4. Analiza wyników badań

4.1. Analiza badań fizykochemicznych odpadów

Barwa

Próbki badanych frakcji odpadów po rozdrobnieniu charakteryzują się różnymi barwami. Rozdrobniona tektura ma barwę brązową, papier gazetowy jest popielaty, papier biurowy jest popielato-biały, frakcja tekstyliów jest barwy różowej co jest spowodowane sporą ilością tkanin bawełnianych, wśród których dominował kolor różowy.

Wilgotność

Wilgotność całkowita badanych próbek jest niewielka i wynosi ona kolejno: 2,62% wilgoci w tekstyliach; 2,73% - papier biurowy; 2,94% - gazeta kolorowa; 3,75% tektura i 3,97% gazety czarno-białe.

Azot ogólny, węgiel organiczny, substancje organiczne oraz fosfor w poszczególnych frakcjach

Wyniki oznaczanego węgla organicznego i substancji organicznej można porównać do wyników badań kompostów, np. kompostu wytworzonego z wiejskich osadów ściekowych i odpadów roślinnych. Zawiera on przeciętnie ok. 20% węgla organicznego i 63% substancji organicznej. W badanych frakcjach substancje organiczne mieszczą się w przedziale 63 – 98,88%, natomiast węgiel organiczny występuje w przedziale 15,78-33,78% s. m. Zawartość substancji organicznej dla poszczególnych frakcji jest następująco:

- Tektura

Ogólna zawartość substancji organicznych wynosi 86,23% s. m. *RSO* wynosi 71,89% s. m. Węgiel organiczny 33,78% s. m, azot ogólny i fosfor wynosiły odpowiednio 0,4 % s. m. i 0,29 % P_2O_5 .

- Tekstyli

Zawartość ogólnej substancji organicznej jest bardzo wysoka i wynosi 98,88% s. m. *RSO* w tej frakcji 33,59% s. m. Próbkę zawiera węgiel organiczny w wysokości 15,78% s. m., azot ogólny i fosfor wynosiły odpowiednio 0,4 % s. m. i 0,04 % P_2O_5 .

- Papier biurowy

Ogólna zawartość substancji organicznych w papierze biurowym wynosiła ok. 79% s. m. a RSO wynosiła 47,7% s. m., węgiel organiczny to 22,41% s. m., azot ogólny i fosfor wynosiły odpowiednio 0,4 % s. m. i 0,31% P₂O₅.

- Gazeta kolorowa

W badanej próbce ogólna zawartość substancji organicznych – 85,87% s. m. RSO to 34,41% s. m. a węgiel organiczny występuje na poziomie 16,17% s. m., azot ogólny i fosfor wynosiły odpowiednio 0,4 % s. m. i 0,74 % P₂O₅.

- Gazeta szara

Ogólna zawartość substancji 62,94% s. m. RSO – 55,98% s. m., węgiel organiczny 26,31% s. m., azot ogólny i fosfor wynosiły odpowiednio 0,4 % s. m. i 0,29% P₂O₅.

Właściwości wyciągów wodnych

Barwa, zapach. Badane wyciągi mają dobrą przejrzystość, każdy z nich charakteryzuje specyficzny zapach: w wyciągu z papieru biurowego można wyczuć zapach kredy, wyciągi z gazet charakteryzują się zapachem „świeżej prasy”, wyciąg z tektury i tekstyliów jest mało specyficzny.

Badanie na zawartość chlorków. W próbkach stwierdza się zawartość jonów chloru – stężenie chlorków powyżej 250 mg/dm³ jest szkodliwe dla roślin, przewyższająca wartość chlorków występuje w wyciągu z papieru biurowego, gdzie wartość ta wynosi 575,9 mg/dm³, pozostałe wyciągi charakteryzują się stosunkowo niską zawartością Cl.

Przewodność elektrolityczna. Przewodność elektrolityczna jest najwyższa w wyciągu z papieru biurowego i wynosi 1562 uS/cm. Im większa zawartość soli, kwasów i zasad w roztworze tym większa przewodność, w tym przypadku jest to duża zawartość chlorków.

Twardość. Twardość kształtuje się na poziomie 0,12 – 4,13 co wskazuje na obecność 3,36 – 115,64 mg CaCO₃/dm³. W przypadku, gdy twardość ogólna jest mniejsza od zasadowości ogólnej to twardość ogólna składa się tylko z twardości węglanowej a wartość niewęglanową wynosi 0 - tak jest w przypadku badanych wyciągów, tekstyliów, gazet i tektury. Nadwyżka twardości ogólnej do zasadowości ogólnej jest twardością niewęglanową i tak jest w przypadku papieru biurowego.

Azot amonowy. Porównując otrzymane wartości azotu amonowego z dopuszczalną zawartością w można stwierdzić, że zawartość azotu amonowego w wyciągach wodnych jest w normie, nie przekracza ona dopuszczalnych norm lub znajduje się na granicy normy (10 mg NNH₄/dm³). W oparciu o inne badania dotyczące mobilności głównych składników zawartych w granulatach popiołowo – osadowych, gdzie przeprowadzono testy wymywalności - zawartość azotu amonowego, znacznie maleje w miarę krotności wymywania [1]. W glebach lekkich, o dobrych warunkach wilgotnościowych, powierzchniowych, termicznych i tlenowych azot amonowy jest stosunkowo szybko utleniany w procesie nityfikacji do formy azotanowej.

pH. Otrzymane wyciągi wodne charakteryzowały się odczynem zasadowym w zakresie 7,8 – 8,2. Oznacza to, że występuje równowaga między stężeniami węglanów i wodorowęglanów, które to właśnie powodują zasadowość.

Test fitotoksyczności. W badaniach wykorzystano rzeżuchę ogrodową *Lepidium sativum*. Przed przystąpieniem do testu toksyczności sprawdzona została zdolność nasion do kiełkowania (w ciemności) w temperaturze 21°C. Do analizy wybrano te partie nasion, których zdolność kiełkowania przekraczała 90%. Wszystkie próby analizowano na takim samym stadium rozwoju rośliny, analizie podda została długość korzenia. Największy wzrost korzenia w porównaniu z próbką kontrolną zaobserwowano na tekstyliach naturalnych (1,17 cm), w teście nie widać wyraźnych różnic pomiędzy próbą kontrolną (0,67 cm) a pozostałymi próbkami. Najmniejszy przyrost korzenia miał miejsce na frakcji papieru biurowego (0,76 cm), – który charakteryzował się dużą zawartością chlorków.

Test fitotoksyczności na wyciągach charakteryzowała się znacznie słabszymi wynikami, jednak nie można mówić o dużej toksyczności, gdyż wzrost korzenia został jedynie nieznacznie zahamowany. Średnia długość korzenia w

przypadku tekstyliów oraz gazety szarej – 0,4 cm, a na wyciągach z gazety kolorowej, tektury i papieru biurowego od 0,2 – 0,4 cm.

4.2. Analiza badań tempo wzrostu kielków w wybranych mieszankach.

Z wyników przedstawionych na rysunkach 1-9 jasno wynika, że:

- Dodatek odpadów do kompostu ma pozytywny wpływ na liczbę i tempo kiełkowania, nie ma znaczącego wpływu na jej przyrost [3]. Wyraźnie widoczne jest, że ilość kielków trawy jest bardzo do siebie zbliżona już po 14 dniach od wysiania.
- Różnice w tempie kiełkowania nasion trawy widać w pierwszych 7 dobach.
- Po około dwóch miesiącach w wazonach widoczna jest niewielka różnica, wysiana trawa jest podobnej wysokości.
- Po obserwacjach wszystkich mieszanek, możemy stwierdzić, że w wazonach z 50 % i 75 % objętością odpadu tempo kiełkowania jak i przyrost trawy jest szybszy niż w przypadku wazonów z 25 % udziałem odpadów. Możliwe że zasiana roślina odznacza się szybszym przyrostem w środowisku zanieczyszczonym, lub szybszy przyrost w tych wazonach spowodowany jest większą ilością właściwości nawozowych skumulowanych z kompostu i odpadów [2].
- Spośród wszystkich mieszanek, najkorzystniej klasyfikuje się mieszanka kompostu z tekstyliami w proporcjach 50 % odpadu i 50 % kompostu oraz 75 % odpadu i 25 % kompostu.

Zrezygnowano z papieru biurowego gdyż we wcześniejszych badaniach fizykochemicznych otrzymano wyniki dużej zawartości chlorków. Zawartość chlorków w papierze biurowym wynosi 575,9 mg/dm³, stężenie powyżej 250 mg/dm³ jest szkodliwe dla roślin.

5. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych prób optymalnej mieszanki z wybranych grup odpadów komunalnych do adaptacji roślin, pracę można zakończyć następującymi wnioskami:

- Duże różnice w przyrostach zaobserwowano w pierwszych 7 dobach. Natomiast z upływem czasu różnice w przyrostach maleje,
- Spośród wszystkich mieszanek, najkorzystniej okazała się mieszanka kompostu z tekstyliami w proporcjach 50 % odpadu i 50 % kompostu oraz 75 % odpadu i 25 % kompostu.
- Przeprowadzone badania nad doбором optymalną mieszankę z wybranych grup odpadów komunalnych takich jak tektury, tekstyliów i gazet, z jednej strony dają nowe możliwości ich zagospodarowania co przyczynia się do minimalizacji ilości odpadów kierowanych na składowiska zaś z drugiej strony mieszanki te mogą być wykorzystywane do adaptacji roślin w rejonach ubogich w glebę.
- Mieszanka odpadów z kompostem może mieć wiele zastosowań począwszy od wykorzystania w rolnictwie, skończywszy na zabiegach rekultywacyjnych. Przeprowadzone badania fizyko-chemiczne oraz nawozowe wybranych frakcji biodegradowalnych, wykazały że spełniają one kryteria zawarte w Ustawie o nawozach i nawożeniu co pozwala na stwierdzenie, że badane odpady można wykorzystać jako komponent do przygotowania optymalnej mieszanki do adaptacji roślin. Zaletą wykorzystania tych grup

odpadów w rolnictwie, jest wykorzystanie odpadów ulegających biodegradacji oraz minimalny koszt ich pozyskiwania z selektywnej zbiórki [3].

- Podłoże mogłoby się również sprawdzić na terenach skażonych metalami ciężkimi, gdzie można by było zastosować fitoekstrakcję.

Literatura

- [1] Czyżyk F., Strzelczyk M., Pawęska K., Pulikowski K. Wymywanie mineralnych form azotu z gleby lekkiej nawożonej corocznie kompostem z osadów ściekowych i nawozami mineralnymi. *Woda-Środowisko- Obszary Wiejskie* t.11, z.4: 2011 rok.
- [2] Klasik M., Alwaeli M. Characterization and utilization potentials of cardboard and textiles of natural origin. *SGEM* 2015.
- [3] Klasik M., Alwaeli M., Hryb W. Analysis of physicochemical and fertilizing properties of selected group of municipal solid waste and compost for utilization as a base for desert land. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*. 2015.
- [4] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 czerwca 2008r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu.
- [5] Żurek G., Majtkowski W. Rośliny alternatywne w fitoekstrakcji metali ciężkich z obszarów skażonych. *Problemy Inżynierii Rolniczej* nr 3/2009.

XIX Otrzymywanie spienionych materiałów poliuretanowych z wykorzystaniem biomasy celulozowej

Paulina Kosmela¹, Paweł Kazimierski², Węsierska Kamila¹, Aleksander Hejna¹, Piszczyk Łukasz¹

¹ Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Polimerów, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, e-mail: paukosme@student.pg.gda.pl, kamwesie@student.pg.gda.pl, alehejna@student.pg.gda.pl, lukpizzc@student.pg.gda.pl,

² Zakład Energii Odnawialnych, Instytut Maszyn Przepływowych im. Roberta Szewalskiego Polskiej Akademii Nauk, ul. Fiszerza 14, 80-231 Gdańsk, e-mail: pkazimierski@imp.gda.pl

Streszczenie

W niniejszej pracy przedstawiono sposób otrzymywania oraz charakterystykę sztywnych pianek poliuretanowych (SPUR) otrzymanych z biopoliolu uzyskanego w wyniku upłynniania biomasy celulozowej frakcją glicerynową. Opisano również sposób otrzymywania biopoliolu (EP1) jego charakterystykę oraz podstawowe właściwości fizyko-chemiczne. EP1 otrzymano przez upłynnienie biomasy celulozowej w surowej glicerynie wykorzystując H_2SO_4 jako katalizator. Stosunek biomasa/rozpuszczalnik wynosił 1/10. SPUR otrzymano metodą jednoetapową z układu dwukomponentowego przy stosunku grup NCO do OH wynoszącym 2:1. Udział biopoliolu w stosunku do zawartości komercyjnego polioliu wynosił odpowiednio 50 oraz 100% mas. Otrzymane układy scharakteryzowano pod kątem właściwości fizyko-mechanicznych, termicznych oraz mikrostruktury. Na podstawie otrzymanych wyników określono wpływ biopoliolu na właściwości użytkowe sztywnych pianek poliuretanowych

Słowa kluczowe: biopoliole, surowce odnawialne, upłynnianie biomasy, sztywne pianki poliuretanowe.

1. Wstęp

W dzisiejszych czasach zauważyć można duże zainteresowanie tematyką wykorzystania biomasy w przemyśle chemicznym. Spowodowane jest to coraz większym znaczeniem proekologicznych rozwiązań mających na celu zminimalizowanie wykorzystania zapasów ropy naftowej oraz zagospodarowaniem różnego rodzaju produktów ubocznych. Głównym składnikiem biomasy jest lignoceluloza będąca kompleksem polimerów naturalnych – celulozy, hemicelulozy i ligniny, które zawierają co najmniej dwie grupy hydroksylowe przypadające na jedną cząsteczkę. Chemiczne sposoby upłynniania tych składników, z wykorzystaniem określonych rozpuszczalników i warunków reakcji, mogą prowadzić do otrzymania wysoko reaktywnych związków o mniejszej masie cząsteczkowej takich jak: pochodne fenoli będące substratem do produkcji żywic fenolowych [1,2] oraz poliole będące jednym z głównych składników poliuretanów [3,4,5,6].

Najpopularniejsze metody chemicznego upłynniania biomasy opierają się na zastosowaniu organicznych rozpuszczalników oraz katalizatorów kwasowych i zasadowych [7]. Konwersję biomasy, najczęściej w postaci drewna, w użyteczne przemysłowo związki chemiczne można również prowadzić przy użyciu etanolu i metanolu w stanie nadkrytycznym [8,9], wody w stanie podkrytycznym [10] oraz cieczy jonowych [11].

W technologii syntezy biopolioli najczęściej wybieranymi rozpuszczalnikami do przeprowadzenia procesu upłynniania biomasy są: glikol polietylenowy, glikol etylenowy i gliceryna. W literaturze opisano m.in. metodę upłynniania wyłoków z trzciny cukrowej w obecności glikolu etylenowego i kwasu siarkowego [12] oraz konwersję skorupy z wiązek pędów bambusa w polirole przy użyciu mieszaniny glikolu etylenowego, glikolu polietylenowego oraz kwasu siarkowego jako katalizatora [13]. Główną zaletą użycia gliceryny jako rozpuszczalnika, w procesie konwersji biomasy, jest obecność w strukturze związku trzech grup hydroksylowych. Polirole otrzymane przy użyciu wyżej wymienionych rozpuszczalników uzyskano m.in. z: kory drzewnej [14], pozostałości z kwasowej hydrolizy kolb kukurydzianych (acid hydrolysis residue of corncob) [15], makuchów

rzepakowych [16], słomy pszenicznej [17], wyłoków z trzciny cukrowej oraz łądyg bawełny [7]. Rozpuszczalnikiem w procesie upłynniania biomasy może być również frakcja glicerynowa – produkt uboczny powstający, w dużych ilościach, podczas produkcji biodiesla. W literaturze opisano przebieg procesu upłynniania słomy kukurydzianej [18] oraz słomy sojowej [19] przy użyciu fazy glicerynowej jako rozpuszczalnika.

Polirole otrzymywane są również z pojedynczych składników biomasy – celulozy i ligniny. Lignina stanowi ok. 20% składników drewna i pozyskiwana jest głównie jako produkt uboczny podczas produkcji papieru. Konwersję ligniny w polirole można prowadzić na wiele sposobów m.in. poprzez proces hydrolizy w obecności zasadowych katalizatorów [20], użycie rozpuszczalników organicznych [21], a także metanolu i etanolu w stanie nadkrytycznym [22]. Metody upłynniania celulozy oparte są na reakcji hydrolizy przy użyciu m.in. kwasów, enzymów, cieczy jonowych i gorącej sprężonej wody [23] oraz reakcji hydrogenolizy. Hydrogenolizę celulozy prowadzi się w obecności metali szlachetnych, np. Ru/CNT i Ru/C oraz metali przejściowych np. Ni/W/SiO₂ – Al₂O₃ jako katalizatorów [24]. Zhang i in. [25] w celu lepszego zrozumienia procesu upłynniania drewna opisali metodę upłynniania trzech jego głównych składników: celulozy, hemicelulozy oraz ligniny przy użyciu mieszaniny glikolu polietylenowego i gliceryny jako rozpuszczalników oraz kwasu siarkowego jako katalizatora. Stwierdzono, że w celu uzyskania najlepszej wydajności procesu upłynniania celulozy, reakcję należy prowadzić w temperaturze ok 160°C.

Prezentowane w pracy badania miały na celu określenie możliwości zastosowania procesu upłynniania biomasy celulozowej w celu otrzymania pochodnych hydroksylowych oraz wpływu dodatku biopoliolu na właściwości sztywnych pianek poliuretanowych.

2. Część doświadczalna

2.1. Surowce

Biopolirole otrzymano wykorzystując rozpuszczalnik organiczny – surową glicerynę (Bio – Chem Sp. z o.o.), watę celulozową (VITA Rzeszów) oraz katalizator 95% wodny roztwór H₂SO₄ (POCH S.A. Gliwice). Sztywne pianki poliuretanowe otrzymano z biopoliolu, komercyjnie dostępnego polioliu Rokopol RF551 (PCC Rokita), izocyjanianu pMDI (ZACHEM Bydgoszcz) oraz środków pomocniczych (katalizatory: K₁₂ - 33% roztwór octanu potasu w glikolu etylenowym (POCH S.A. Gliwice), K_{33LV} - Dabco 33LV(Sigma Aldrich), K_{Sn} – oktanian cyny (Sigma Aldrich); porofory: n-pentan (POCH S.A. Gliwice) oraz woda; środek powierzchniowo czynny – SR-393(Alfapur)).

2.2. Synteza biopoliolu

W reaktorze umieszczono surową glicerynę będącą pozostałością po produkcji biodiesla, celulozę oraz katalizator w ilości 3% mas.. Stosunek biomasa/gliceryna wynosił 1/10. Całość mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego i grzano do temperatury około 50°C, po czym dodano katalizator. Przeprowadzono 3 syntezy kolejno dla 120°C, 135°C oraz 150°C. Syntezę prowadzono przez 6 godzin a czas liczono od momentu uzyskania odpowiedniej temperatury. Podczas syntezy pobrano materiał do badań po każdej godzinie reakcji oraz próbkę „0” w momencie osiągnięcia zadanej temperatury. Otrzymany produkt zubożytniono 67% wodnym roztworem wodorotlenku sodu.

2.3. Synteza sztywnych pianek poliuretanowych

Sztywne pianki poliuretanowe otrzymano metodą jednoetapową z układu dwuskładnikowego przy stosunku grup NCO/OH wynoszącym 2:1. Składnik A otrzymano poprzez zmieszanie odpowiednich ilości Rokopolu RF511 lub/i biopoliolu EP1, katalizatorów, środka powierzchniowo czynnego oraz poroforów. Składnik B stanowił izocyjanian

pMDI. Następnie składniki A i B mieszano (szybkość obrotów mieszadła 1800 obr/min.) w odpowiednim stosunku masowym w kubku polipropylenowym. W Tab. 1 przedstawiono udział poszczególnych składników wchodzących w skład SPUR. Skrót PR oznacza piankę poliuretanową referencyjną, uzyskaną przy 100% udziale Rokopolu RF 551. Skrót P'50 oznacza piankę poliuretanową otrzymaną przy 50% udziale biopoliolu uzyskanego wg 2.2.

Tab. 1 Udział poszczególnych składników sztywnych pianek poliuretanowych

Składnik		Ilość [g]		
		PR	P'50	P'100
Składnik A	Rokopol RF551	15,43	6,47	-
	Biopoliol EP1	-	6,47	11,12
	K _{33LV}	0,15	0,13	0,11
	K _{Sn}	0,15	0,13	0,11
	K ₁₂	0,15	0,13	0,11
	Alfapur SR-393	0,15	0,13	0,11
	Woda	0,15	0,13	0,11
	n-pentan	0,15	0,13	0,11
Składnik B	pMDI	33,64	36,29	36,21

3. Metodyka badawcza

Oznaczenie liczby hydroksylowej wykonano zgodnie z normą PN-93/C-89052/03. Próbkę o masie 0,5 g rozpuszczono w mieszaninie acetylującej, podgrzewano na łaźni wodnej, dodano pirydynę oraz wodę i miareczkowano 0,5 M KOH wobec fenoloftaleiny.

Konwersję biomasy wyznaczono na podstawie suchej pozostałości. W tym celu próbkę biopoliolu o masie 1 g rozcieńczono dwudziestokrotnie w etanolu i mieszano mieszadłem magnetycznym przez 4 godziny. Po upływie tego czasu osad odfiltrowano pod próżnią i przemyto etanolem. Próbkę suszono w temperaturze 105°C do uzyskania stałej wagi. Stopień konwersji obliczono wg wzoru 1.:

$$B\% = 100 \cdot \frac{\left(\frac{w_1 - w_2}{w_3}\right) \cdot w_4 \cdot 100}{w_5} \quad (1)$$

gdzie:

B% - stopień konwersji biomasy [%],

w₁ – masa sączka z biomasą [g],

w₂ - masa sączka [g],

w₃ - masa próbki użytej do badania [g],

w₄ - masa całego uzyskanego biopoliolu [g],

w₅ - masa biomasy użytej do upłynnienia [g].

Gęstość pozorną pianek poliuretanowych wyznaczono wg PN-EN ISO 845:2000. W tym celu wycięto sześciennie kostki o objętości 8 cm³, które zmierzono za pomocą suwmiarki z dokładnością do 0,1 mm, oraz zważono na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001 g.

Chłonność wody oznaczono zgodnie z normą PN-EN ISO 62:2008. Z pianki wycięto sześciennie kostki o objętości 8 cm³, umieszczono w naczyniu z wodą destylowaną o temperaturze pokojowej, oraz obciążono. Po upływie 24 godzin próbki wyjęto z naczynia i zważono z dokładnością 0,0001 g.

Wytrzymałość pianek poliuretanowych na ściskanie badano zgodnie z normą PN-EN ISO 604:2006 w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu. Pomiaru dokonano dla próbek o wymiarach 20x20x20 mm³, które poddano ścisaniu w maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020 ze stałą prędkością 10 mm/min do 40% odkształcenia.

Analizę termogravimetryczną (TGA) przeprowadzono przy użyciu aparatu NETZSCH TG 209. Próbkę o wadze 5 mg umieszczono w urządzeniu i badano w zakresie temperatur 40-600°C w atmosferze azotu, przy szybkości ogrzewania 20°C/min.

Powierzchnie sztywnych pianek poliuretanowych zbadano przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego Opta Tech MP-350, przy powiększeniu 4x, w trybie przesświetleniowym. Analizę wielkości porów wykonano za pomocą programu graficznego ImageJ.

4. Wyniki i wnioski.

4.1. Otrzymywanie i właściwości biopolioli

W Tab.2 przedstawiono wyniki pomiarów liczby hydroksylowej oraz konwersji biomasy otrzymanych biopolioli EP1.

Tab. 2 Właściwości otrzymanych biopolioli

	Czas [h]						
	0	1	2	3	4	5	6
	Liczba hydroksylowa [mgKOH/g]						
EP1 120 ⁰ C	820	810	825	830	790	820	817
EP1 135 ⁰ C	819	815	800	760	740	676	685
EP1 150 ⁰ C	845	711	698	682	587	533	553
	Konwersja biomasy [%]						
EP1 120 ⁰ C	28	35	40	42	45	48	48
EP1 135 ⁰ C	38	50	60	68	75	79	81
EP1 150 ⁰ C	52	70	88	88	90	90	93

Zaprezentowane wyniki pokazują, że w temperaturze 120°C wartość liczby hydroksylowej praktycznie się nie zmienia. Liczba hydroksylowa biopoliolu otrzymanego w temperaturze 150°C spada wraz ze wzrostem czasu reakcji. Obniżenie oraz ustabilizowanie liczby hydroksylowej świadczy o zajściu reakcji upłynnienia biomasy celulozowej. Wraz ze wzrostem temperatury odnotować można znaczny wzrost stopnia konwersji biomasy, bliski 100% dla 150°C. Wysoki stopień konwersji dla tej temperatury prowadzenia procesu potwierdza fakt, że reakcja upłynnienia zaszła w znacznym stopniu. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że najkorzystniejszymi warunkami prowadzenia procesu są: temperatura 150°C oraz czas 6 godzin. Biopoliol otrzymany w w/w warunkach został wykorzystany do syntezy SPUR.

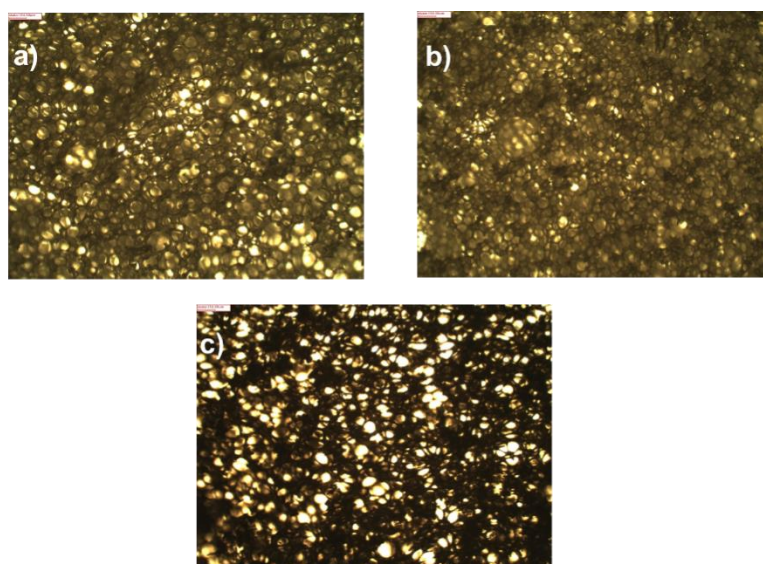
4.2. Sztywne pianki poliuretanowe

W Tab.3 przedstawiono wyniki gęstości pozornej, wytrzymałości na rozciąganie, średnicy porów sztywnych pianek poliuretanowych otrzymanych z udziałem biopolioli.

Tab. 3 Właściwości sztywnych pianek poliuretanowych

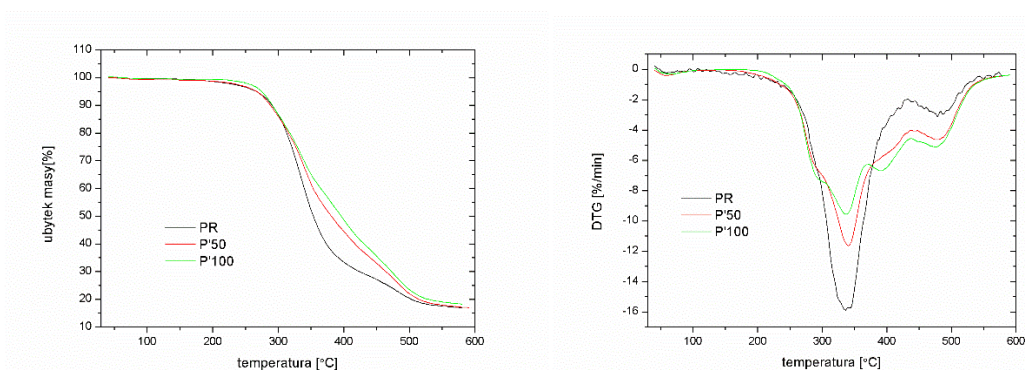
	Gęstość, kg/m ³	Wytrzymałość na ściskanie, kPa	Średnia wielkość porów, μm
PR	95±5	110±5	71
P'50	121±8	150±9	69
P'100	127±4	160±10	61

Wprowadzenie do układu biopoliolu EP1 spowodowało znaczny wzrost gęstości pozornej otrzymanych układów. Związane jest to prawdopodobnie ze wzrostem lepkości mieszaniny polioliowej, która zaburza proces spieniania układów piankowych. Pianki PUR, w których zastąpiono petrochemiczny polioliol biopoliolem EP1 w większych ilościach, charakteryzowały się wyższą wytrzymałością na ściskanie w porównaniu do materiału referencyjnego. Zaobserwowano również, że zastąpienie petrochemicznego polioliolu biopoliolem EP1 spowodowało nieznaczne zmiany średnicy porów. Pianki PUR, w których udział EP1 wynosił 50 i 100% charakteryzowały się średnicami mniejszymi o odpowiednio 2 i 10 μm w porównaniu do pianki referencyjnej. Zmiany w strukturze komórkowej, spowodowane dodatkiem biopoliolu EP1 przedstawiono na Rys.1.



Rys.1 Zdjęcia mikroskopowe sztywnych pianek poliuretanowych: a) PR, b) P'50, c) P'100

Na Rys.2 zaprezentowano przebiegi krzywych obrazujących stabilność termiczną otrzymanych układów piankowych. W tabeli 4 przedstawiono temperatury odpowiadające 2, 5, 10 i 50% ubytku masy oraz temperatury, w których następowała najszybsza degradacja pianek poliuretanowych.



Rys.2 Ubytek masy oraz zmiany szybkości rozkładu SPUR w funkcji temperatury.

Tab. 4 Zestawienie temperatur zeszklenia, temperatur odpowiadających 2, 5, 10, 50% ubytkom masy oraz temperatur najszybszego rozkładu SPUR.

	Temperatura zeszklenia [°C]	Ubytek masy [%]				T _{max} [°C]		
		2	5	10	50			
		Temperatura [°C]						
PR	175	220,7	266,5	290,4	353,3	338,6	482,2	
P'50	165	226,1	266,9	287,9	381,0	340,0	480,9	
P'100	211	250,6	274,8	291,1	395,8	337,2	376,8	390,6

Poliuretany ulegają degradacji po procesie dwuetapowym. Pierwszy etap rozkładu związany jest z degradacją segmentów twardych, które depolimeryzują do podstawowych monomerów w zakresie temperatur od 300 do 370°C. Drugi etap rozkładu spowodowany jest rozkładem segmentów miękkich i zachodzi w temperaturach od 380 do 490°C [26,27]. Na podstawie przebiegu krzywych DTG stwierdzono że spienione materiały poliuretanowe otrzymane z biopoliolu charakteryzują się kilkustopniowym procesem dekompozycji. Związane to może być z niejednorodnością w składnie chemicznym otrzymanego biopoliolu.

Zastąpienie petrochemicznego polioliu, biopoliolem spowodowało również zwiększenie stabilności termicznej otrzymanych układów. Temperatura odpowiadająca 2% ubytkowi masy dla materiałów, w których udział biopoliolu wynosił 50 i 100% mas. zwiększyła się odpowiednio o 5,5 i 49,9°C w porównaniu do materiału referencyjnego. dla pianki P'50 i P'100. Wzrost stabilności termicznej związany jest prawdopodobnie z wzrostem gęstości pozornej otrzymanych układów oraz powstaniem struktur chemicznych, o wyższej stabilności termicznej.

5. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że proces upłynniania biomasy może być wykorzystywany do otrzymania pochodnych hydroksylowych, które można stosować w syntezie spienionych materiałów poliuretanowych. Stwierdzono, że wprowadzenie biopoliolu EP1 w ilości większej niż 50% spowodowało znaczny wzrost gęstości pozornej oraz wytrzymałości na ściskanie, a struktura komórkowa pianek była zbliżona do struktury komórkowej pianki referencyjnej. Dodatek EP1 przyczynił się do zwiększenia stabilności termicznej otrzymanych spienionych materiałów poliuretanowych.

Literatura

- [1] Wang, M., Xu, C. C., Leitch, M., Liquefaction of cornstalk in hot-compressed water medium to phenolic feedstock for the synthesis of phenol-formaldehyde resin, *Bioresource Technology*, 100, 2305, 2009.
- [2] Roslan R., Zakaria S., Chia C. H., Boehm R., Laborie M. P., Physico-mechanical properties of resol phenolic adhesives derived from liquefaction of oil palm empty fruit bunch fibres, *Industrial Crops and Products*, 62, 119, 2014.
- [3] Kurimoto Y., Koizumi A., Doi S., Tamura Y., Ono H., Wood species effects in the characteristics of liquefied wood and properties of polyurethane films prepared from the liquefied wood, *Biomass and Bioenergy*, 21, 381, 2001.
- [4] Cinelli P., Anguillesi I., Lazzeri A., Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin, *European Polymer Journal*, 49, 1174, 2013.

- [5] Wang T., Zhang L., Li D., Yin J., Wu S., Mao Z., Mechanical properties of polyurethane foams prepared from liquefied corn stover with PAPI, *Bioresource Technology*, 99, 2265, 2008.
- [6] Hu S., Wan C., Li Y., Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw, *Bioresource Technology*, 103, 227, 2012.
- [7] Hassan E. M., Shukry N., Polyhydric alcohol liquefaction of some lignocellulosic agricultural residues, *Industrial Crops and Products*, 27, 33, 2008.
- [8] Poudel J., Oh S. C., Degradation Characteristics of Wood Using Supercritical Alcohols. *Energies*, 5, 5038, 2012.
- [9] Minami E., Saka S., A comparative study of decomposition behaviors between hardwood and softwood in supercritical methanol, *Journal of Wood Science*, 49, 73, 2003.
- [10] Matsunaga M., Matsui H., Otsuka Y., Yamamoto S., Chemical conversion of wood by treatment in a semi-batch reactor with subcritical water, *Journal of Supercritical Fluids* 44, 364, 2008.
- [11] Maki – Arvela P., Anugwom I., Virtanen P., Sjöholm R., Mikkola J.P., Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids – A review, *Industrial Crops and Products* 32, 175, 2010.
- [12] Zhang T., Zhou Y., Liu D., Petrus L., Qualitative analysis of products formed during the acid catalyzed liquefaction of bagasse in ethylene glycol, *Bioresource Technology*, 98, 1454, 2007.
- [13] Ye L., Zhang J., Zhao J., Tu S., Liquefaction of bamboo shoot shell for the production of polyols, *Bioresource Technology*, 153, 147, 2014.
- [14] Yona A. M. C., Budija F., Kricel B., Kutnar A., Pavlic, Tavzes C., Petric M., Production of biomaterials from cork: Liquefaction on polyhydric alcohols at moderate temperatures, *Industrial Crops and Products*, 54, 296, 2014.
- [15] Zhang H., Ding F., Luo C., Xiong L., Chen X., Liquefaction and characterization of acid hydrolysis residue of corncob in polyhydric alcohols, *Industrial Crops and Products*, 39, 47, 2012.
- [16] Briones R., Serrano L., Llano-Ponte R., Labidi J., Polyols obtained from solvolysis liquefaction of biodiesel production solid residues, *Chemical Engineering Journal*, 175, 169, 2011.
- [17] Wang H., Chen H. Z., A novel method of utilizing the biomass resource: Rapid liquefaction of wheat straw and preparation of biodegradable polyurethane foam (PUF), *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 38, 95 2007.
- [18] Hu S., Li Y., Two-step sequential liquefaction of lignocellulosic biomass by crude glycerol for the production of polyols and polyurethane foams, *Bioresource Technology*, 161, 410, 214.
- [19] Hu S., Wan C., Li Y., Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw, *Bioresource Technology*, 103, 227, 2012.
- [20] Mahmood N., Yuan Z., Schmidt J., Xu C., Production of polyols via direct hydrolysis of kraft lignin: Effect of process parameters, *Bioresource Technology*, 130, 13, 2013.
- [21] Jin Y., Ruan X., Cheng X., Lu Q., Liquefaction of lignin by polyethyleneglycol and glycerol, *Bioresource Technology*, 102, 3581, 2011.
- [22] Miller J. E., Evans L., Littlewolf A., Trudell D. E., Batch microreactor studies of lignin and lignin model compound depolymerization by bases in alcohol solvents, *Fuel*, 78, 1363, 1999.
- [23] Liu M., Wang H., Han J., Niu Y., Enhanced hydrogenolysis conversion of cellulose to C2-C3 polyols via alkaline pretreatment, *Carbohydrate Polymers*, 89, 607, 2012.
- [24] Baek I. G., You S. J., Park E. D., Direct conversion of cellulose into polyols over Ni/W/SiO₂ – Al₂O₃, *Bioresource Technology*, 114, 684, 2012.
- [25] Zhang H., Yang H., Guo H., Huang C., Xiong L., Chen X., Kinetic study on the liquefaction of wood and its three cell wall component in polyhydric alcohols, *Applied Energy*, 113, 1596, 2014.
- [26] D.K. Chattopadhyay D.K., Webster D.C., Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes, *Progress in Polymer Science*, 34(10), 1068, 2009.
- [27] Thirumal, M., Khastgir D., Nando G.B., Naik Y.P., Singha N.K., Halogen-free flame retardant PUF: effect of melamine compounds on mechanical, thermal and flame retardant properties. *Polymer Degradation and Stability*, 95(6), 1138, 2010.

XX Wpływ środowiska reakcji na efektywność fotokatalitycznego rozkładu leku psychotropowego - karbamazepiny

Edyta Kudlek¹, Jolanta Bohdziewicz¹, Mariusz Dudziak¹;

¹ Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, adres: ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel.: 32 237 24 78, e-mail: edyta.kudlek@polsl.pl, jolanta.bohdziewicz@polsl.pl, mariusz.dudziak@polsl.pl

Streszczenie

Leki psychotropowe w tym karbamazepina zaliczane są do trudnobiodegradowalnych związków aktywnych biologicznie mogących negatywnie oddziaływać na środowisko naturalne, w tym na zdrowie człowieka. Celem pracy było określenie efektywności degradacji karbamazepiny w środowisku wodnym, w procesie heterogenicznej fotokatalizy. Oceniono wpływ składu fizykochemicznego środowiska reakcji na kinetykę rozkładu związku farmaceutycznego. Możliwość generowania toksycznych ubocznych produktów rozkładu mikrozanieczyszczenia oceniono przy użyciu biotestu Microtox[®]. Obecność związków nieorganicznych wpływa na wzrost czasu połowicznego rozkładu leku oraz sprzyja generowaniu toksycznych produktów jego rozkładu.

Słowa kluczowe: karbamazepina, fotokataliza, pH roztworu, związki nieorganiczne.

1. Wstęp

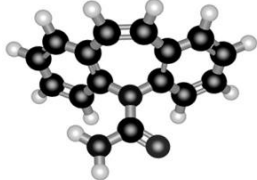
Tendencja wzrostowa obserwowana od kilkunastu lat w rozwoju rynku farmaceutycznego przyczynia się do identyfikacji w środowisku stale wzrastających stężeń związków farmaceutycznych z różnych grup terapeutycznych. Mikrozanieczyszczenia farmakologiczne niejednokrotnie klasyfikowane są jako związki trudnobiodegradowalne, stąd konwencjonalne procesy uzdatniania wody oraz oczyszczania ścieków będących głównym źródłem tego rodzaju zanieczyszczeń, nie gwarantują ich całkowitej eliminacji ze środowiska wodnego [1]. Na uwagę zasługuje nie tylko obecność w zbiornikach wodnych specyfików stanowiących składniki leków dostępnych bez recepty, ale również związków z grupy leków psychotropowych, w tym karbamazepiny [2,3]. Do metod pozwalających na uzyskanie zadowalających efektów degradacji mikrozanieczyszczeń odpornych na rozkład biologiczny zaliczane są zaawansowane procesy utleniania [4,5]. Metodą najpowszechniej opisywaną w literaturze jest heterogeniczna fotokataliza przebiegająca w obecności TiO₂ jako katalizatora procesu utleniania związków organicznych [6,7]. Mechanizm zachodzących reakcji utleniania i redukcji jest jednakże bardzo złożony i nie do końca poznany. Rozpoznanie roli jaką może odgrywać obecność związków nieorganicznych stanowiących naturalny składnik roztworów wodnych w trakcie generowania reaktywnych form tlenu stanowiących kluczowy element procesów fotochemicznego utleniania stanowi nadal aktualne zagadnienie w opracowywaniu skutecznych metod doczyszczania strumieni wodnych.

W pracy dokonano analizy wpływu odczynu oraz składu roztworu wodnego na efektywność fotooksydacji wybranego leku psychotropowego – karbamazepiny. Przebieg kinetyki procesu fotokatalizy prowadzonej w obecności dwutlenku tytanu jako katalizatora procesu oceniono w procesie prowadzonym bez i z dodatkiem związków nieorganicznych tj. NaCl, FeCl₃, AlCl₃, NaHCO₃, Na₂HPO₄, oraz Na₂SO₄. Efektywność procesu wyznaczono zarówno pod kątem rozkładu związku farmaceutycznego określonego na podstawie analizy chromatograficznej poprzedzonej ekstrakcją do fazy stałej SPE, jak i generowania ubocznych produktów rozkładu leku stosując metodę pośrednią opartą na pomiarze inhibicji bioluminescencji bakterii wskaźnikowych biotestu Microtox[®].

2. Materiały i metody

Procesowi fotochemicznego utleniania poddano roztwory wodne sporządzone na bazie wody zdejonizowanej z dodatkiem wzorca karbamazepiny (CBZ) firmy Sigma-Aldrich o czystości >99% (tabela 2.1). Stężenie farmaceutyku w roztworach modelowych ustalono na 1 mg/dm³.

Tab. 2.1. Właściwości fizyko-chemiczne karbamazepiny

	Synonim	5H-Dibenzo[b,f]azepino-5-karboksamid
	Wzór sumaryczny	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O
	Masa cząsteczkowa, g/mol	236,3
	Rozpuszczalność w H ₂ O, mg/dm ³	17,0
	pK _a	2,3
	log K _{ow}	2,45

W pierwszym etapie badań oceniono wpływ odczynu roztworu wodnego na efektywność degradacji leku. Odczyn wód korygowano do wartości pH w zakresie od 5 do 8 przy użyciu 0,1 mol/dm³ HCl lub 0,1 mol/dm³ NaOH. Następnie oceniono wpływ substancji nieorganicznych na przebieg reakcji utleniania karbamazepiny. W tym celu do roztworów wodnych wprowadzono NaCl, FeCl₃, AlCl₃, NaHCO₃, Na₂HPO₄, oraz Na₂SO₄ w ilości 1 mol/dm³. Proces fotokatalizy wody z dodatkiem każdej soli prowadzono oddzielnie.

Proces heterogenicznej fotokatalizy prowadzono w szklanym reaktorze porcjowym firmy Heraeus, wyposażonym w średniociśnieniową rtęciową lampę UV o mocy 150 W. Temperaturę procesu na poziomie 20±1°C utrzymywano poprzez umieszczenie lampy w płaszczu chłodzącym wykonanym ze szkła Duran 50 pozwalającego dodatkowo na odcięcie prążków widma promieniowania UV poniżej 300 nm i napromieniowanie roztworów wodnych promieniowaniem od długości fali λ_{exc} równej 313, 365, 405, 436, 546 oraz 578 nm. Naświetlanie prowadzono w sposób ciągły, a próbki odbierano w różnym czasie tj. 5, 10, 15, 30, 45 oraz 60 min. Do napowietrzania układu użyto pompkę napowietrzającą o wydajności 4 dm³ powietrza na minutę, co zapewniało dostarczenie odpowiedniej ilości tlenu wymaganej do generowania reaktywnych form tlenu zdolnych do utleniania mikrozanieczyszczeń. Jako katalizator zastosowano komercyjny dwutlenek tytanu (TiO₂) firmy Evonik Degussa GmbH oznaczony symbolem producenta P25 w dawce wynoszącej 50 mgTiO₂/dm³. W celu zapewnienia odpowiedniego stopnia zaadsorbowania się mikrozanieczyszczenia na powierzchni cząsteczek TiO₂, katalizator wprowadzano do roztworów wodnych na 15 minut przed rozpoczęciem naświetlania. Do separacji katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej wykorzystano zestaw filtracyjny z pompą próżniową firmy AGA Labor wyposażony w filtr (0,45 μm) firmy Millipore.

Efektywność procesu fotokatalizy oceniono poprzez oznaczenie stężenia farmaceutyku w badanych roztworach przed i po procesie naświetlania za pomocą analizy jakościowo-ilościowej techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC poprzedzonej ekstrakcją do fazy stałej SPE. W trakcie ekstrakcji SPE farmaceutyk wydzielano przy użyciu jednorazowych kolumniek Supelclean™ ENVI-8 o objętości 6 cm³ (1,0 g) zgodnie z procedurą przedstawioną w pracy [8]. Oznaczenia wykonywano za pomocą chromatografu HPLC firmy Varian (detektor UV, długość fali λ=220 nm), wyposażonego w kolumnę Hypersil GOLD firmy Thermo Scientific o długości 25 cm, średnicy 4,6 mm i uziarnieniu 5 μm. Jako fazę ruchomą zastosowano mieszaninę acetonitryl/woda w proporcjach 85:15 (v/v).

Kinetykę fotokatalicznego rozkładu leku psychotropowego wyznaczono w oparciu o równanie Langmuira – Hinshelwooda, jako funkcję stężenia leku w badanych roztworach wodnych od czasu prowadzenia procesu naświetlania promieniami UV (równanie 1):

$$r = \frac{dC}{dt} = k \left(\frac{KC}{1 + KC} \right) \quad (1)$$

Przy założeniu, że proces degradacji związku farmaceutycznego przyjmuje postać reakcji pseudo-pierwszorzędowej, stałą szybkość reakcji można wyznaczyć jako ujemne nachylenie regresji liniowej (równanie 2):

$$-\ln\left(\frac{C_o}{C_t}\right) = kt \quad (2)$$

gdzie:

k – szybkość reakcji degradacji związku farmaceutycznego, 1/min

K – stała równowagi adsorpcji leku na powierzchni katalizatora,

C_o/C_t – stężenie leku w roztworze wodnym przed rozpoczęciem procesu naświetlania ($t = 0$) i po czasie t .

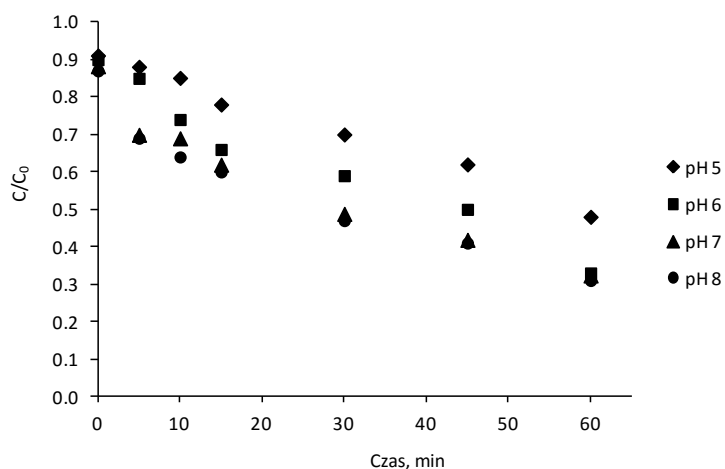
Znajomość stałej szybkości reakcji k pozwala na wyznaczenie czasu połowicznego rozpadu $t_{1/2}$ na podstawie równania 3:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (3)$$

Analizę toksykologiczną wykonano zgodnie z procedurą Screening Test systemu MicrotoxOmni w analizatorze Microtox Model 500 firmy Modern Water. Zastosowana procedura zakłada wykorzystanie bakterii *Aliivibrio fischeri* jako organizmów wskaźnikowych odznaczających się wysoką wrażliwością na szerokie spektrum organicznych i nieorganicznych toksykantów [9]. Procent zahamowania procesów metabolicznych bakterii wyrażony poprzez inhibicję bioluminescencji względem próby kontrolnej zmierzono po 5 minutowym czasie ekspozycji.

3. Wyniki

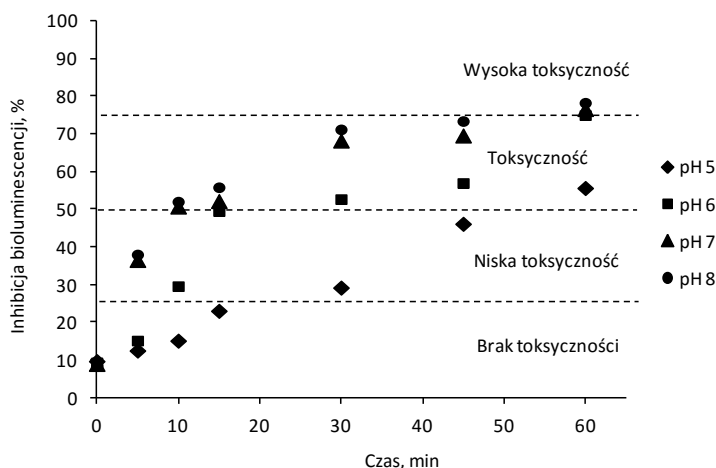
W pierwszym etapie badań określono wpływ pH roztworu wodnego na efektywność procesu fotokatalitycznego rozkładu karbamazepiny (rys. 3.1). Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem odczynu wzrasta stopień zaadsorbowania się leku na powierzchni katalizatora (czas 0), co skutkowało intensyfikacją reakcji utleniania i/lub redukcji zachodzących w trakcie naświetlania roztworów wodnych promieniami UV. W wyniku wzrostu pH spowodowanego dodatkami jonów OH^- , powyżej ładunku punktu zerowego dla dwutlenku tytanu $\text{zpc}(\text{TiO}_2)$ wynoszącego 6,25 [10] dochodzi do zmiany ładunku powierzchni półprzewodnika z obojętnego do ujemnego. Ułatwia to sorpcję karbamazepiny, która charakteryzuje się obojętnym ładunkiem elektrostatycznym w pH w zakresie od 2 do 8 [1], do ujemnie naładowanej powierzchni katalizatora.



Rys. 3.1 Wpływ odczynu środowiska reakcji na fotokatalityczny rozkład karbamazepiny

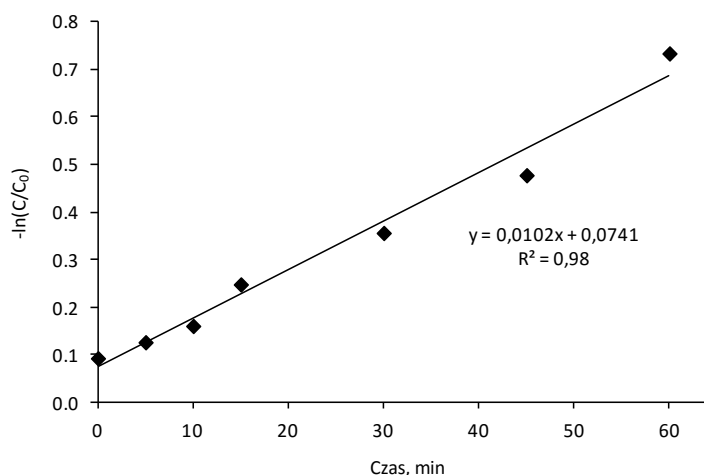
Wzrost koncentracji jonów wodorotlenowych powoduje intensyfikację generacji wysokoreaktywnych rodników hydroksylowych OH^\bullet w wyniku reakcji zachodzących pomiędzy jonami OH^- a dodatnio naładowanymi dziurami (h^+) pochodzącymi z par dziura-elektron wytwarzanych w trakcie fotochemicznego wzbudzenia elektronowego katalizatora. Generacja rodników OH^\bullet zdolnych do utleniania szerokiego spektrum mikrozanieczyszczeń organicznych skutkuje wzrostem stopnia usunięcia karbamazepiny wraz z czasem prowadzenia procesu fotokatalizy. Dla przykładu stopień usunięcia leku po 15 minutach naświetlania roztworu o pH 7 przekraczał 38%, po 30 minutach 51%, natomiast po 60 minutach przyjmował wartość na poziomie 68%. Zbliżone wyniki zaobserwowano w przypadku roztworu o pH równym 8. W przypadku roztworu o pH 5 stężenie karbamazepiny po 15 minutach naświetlania promieniami UV obniżyło się zaledwie o 22%, a po 60 minutach przyjmowało wartość poniżej 52%.

Efektywność procesu oceniona została również na podstawie analizy toksykologicznej poreakcyjnych roztworów wodnych (rys. 3.2). Wykazano, że wraz ze wzrostem czasu prowadzenia procesu i obniżeniem stężenia związku macierzystego wzrastała toksyczność naświetlanych roztworów. Świadczy to o generowaniu ubocznych produktów rozkładu karbamazepiny wykazujących znacznie wyższą aktywność biologiczną skutkującą zahamowaniem przebiegu procesów metabolicznych organizmów wskaźnikowych. Fotokatalityczna degradacja badanego mikrozanieczyszczenia nie gwarantuje zatem jego całkowitej mineralizacji do H_2O i CO_2 ; prowadzi do pogorszenia jakości ekotoksykologicznej oczyszczanych roztworów wodnych. Zgodnie z klasyfikacją toksyczności [13] roztwór o pH 5 po 30 minutach naświetlania charakteryzował się niską toksycznością, a po 60 minutach klasyfikowany był jako toksyczny. Dla roztworów w zakresie pH od 6 do 8 próbki wody już po 15 minutach naświetlania miały charakter toksyczny, a po 60 minutach odznaczały się wysoką toksycznością.



Rys. 3.2 Wzrost inhibicji bioluminescencji w trakcie procesu fotokatalizy karbamazepiny prowadzonej w zakresie pH od 5 do 8.

Analiza danych z badań kinetyki procesu fotokatalizy dla roztworów o różnej wartości pH wykazała brak zmian w wartości stałej szybkości reakcji w rozpatrywanym przedziale czasowym prowadzenia procesu naświetlania, co zostało graficznie zobrazowane na przykładzie wyników odnotowanych dla procesu prowadzonego przy pH równym 5 (rys. 3.3). Świadczy to o prawidłowym przebiegu procesu utleniania i/lub redukcji farmaceutyku i braku występowania zjawiska blokowania centr aktywnych na powierzchni katalizatora. Stała szybkości rozkładu karbamazepiny wzrastała równocześnie wraz ze wzrostem pH roztworu wodnego i generacją rodników OH^\bullet , co skutkuje skróceniem czasu połowicznego rozkładu leku $t_{1/2}$ z ponad 60 minut dla pH 5 do 29 minut dla roztworu o pH 8 (tabela 3.1).

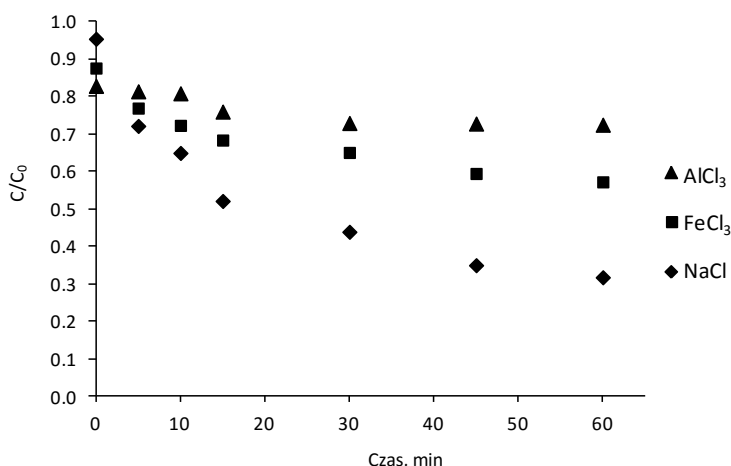
Rys. 3.3 Zależność przebiegu funkcji $-\ln(C/C_0)$ od czasu naświetlania dla pH 5

Tab. 3.1 Stała szybkości rozkładu oraz czas połowicznego rozkładu karbamazepiny w roztworach wodnych

pH roztworu	Stała szybkości reakcji k , min^{-1}	R^2	Czas połowicznego rozkładu t_{2} , min
5	0,0102	0,98	60,69
6	0,0152	0,96	38,08
7	0,0153	0,98	31,04
8	0,0153	0,97	29,04

Ze względu na zbliżone stopnie usunięcia karbamazepiny oraz takie same wartości stałej szybkości reakcji uzyskane w trakcie fotokatalizy roztworu o pH 7 i 8 dalsze badania dotyczące oceny wpływu substancji nieorganicznych na efektywność degradacji przedmiotowego związku farmaceutycznego prowadzono w roztworach, których odczyn korygowano do pH równego 7.

Na rysunku 3.4. udokumentowano obniżenie stężenia karbamazepiny w trakcie fotokatalizy roztworów wodnych z dodatkiem trzech soli kwasu solnego tj. AlCl_3 , FeCl_3 oraz NaCl . Odnotowano, że obecność AlCl_3 jak i FeCl_3 wpływa negatywnie na efektywności utleniania i/lub redukcji leku psychotropowego. Obserwowane obniżenie procesu degradacji mikrozanieczyszczenia może być wynikiem konkurencyjnego adsorbowania się kationów Al^{3+} i Fe^{3+} na ujemnie naładowanej powierzchni cząstek katalizatora i zablokowaniu centr aktywnych półprzewodnika odpowiedzialnych za katalizowanie przebiegu fotooksydacji karbamazepiny. Stężenie leku w roztworach zawierających jony Al^{3+} i Fe^{3+} obniżyło się kolejno o 28 i 43% po 60 minutach ekspozycji na promieniowanie UV. Powyżej opisanej zależności nie zaobserwowano w przypadku dodatku do roztworu wodnego chlorku sodu, którego obecność dodatkowo katalizowała rozkład karbamazepiny przyczyniając się do wzrostu stopnia usunięcia z 38% dla roztworu po 15 minutach naświetlania bez dodatku związku nieorganicznego do 48%. Ostatecznie usunięcie leku psychotropowego po 60 minutach prowadzenia procesu utleniania fotochemicznego przekraczało 68%.

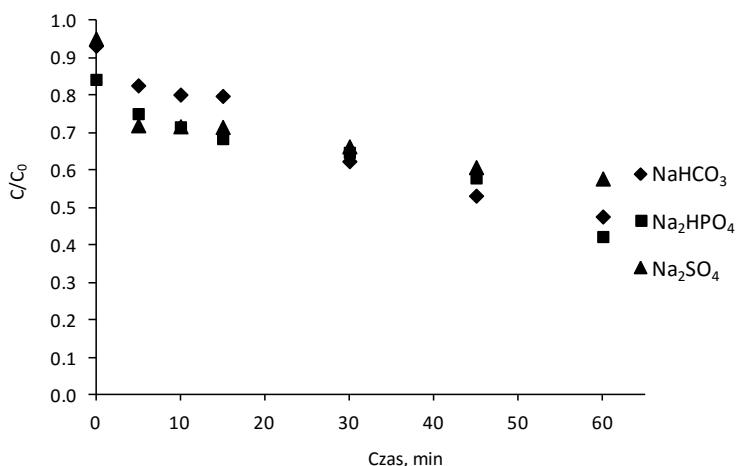


Rys. 3.4 Obniżenie stężenie karbamazepiny w roztworach wodnych zawierających $AlCl_3$, $FeCl_3$ i $NaCl$ w trakcie procesu fotokatalizy

W kolejnym etapie oceniono wpływ jonów HCO_3^- , HPO_4^{2-} oraz SO_4^{2-} na przebieg procesu fotokatalizy karbamazepiny. Podobnie jak w przypadku chlorku glinu(III) i chlorku żelaza(III) następowało obniżenie efektywności rozkładu mikrozanieczyszczenia farmaceutycznego. Aniony te posiadają zdolność do wychwytywania rodników OH^\bullet w wyniku reakcji od (4) do (6):



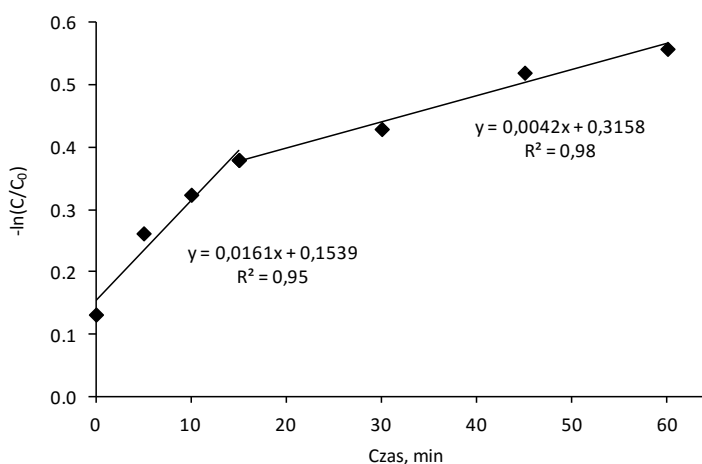
Powstałe rodniki posiadają potencjalną zdolność do rozkładu związków organicznych jednakże odnotowane obniżenie efektywność rozkładu karbamazepiny świadczy o przeważającym zjawisku adsorbowania się anionów w centrach aktywnych katalizatora nad generowaniem reaktywnych form zdolnych do wspomaganie reakcji utleniania i redukcji badanego leku.



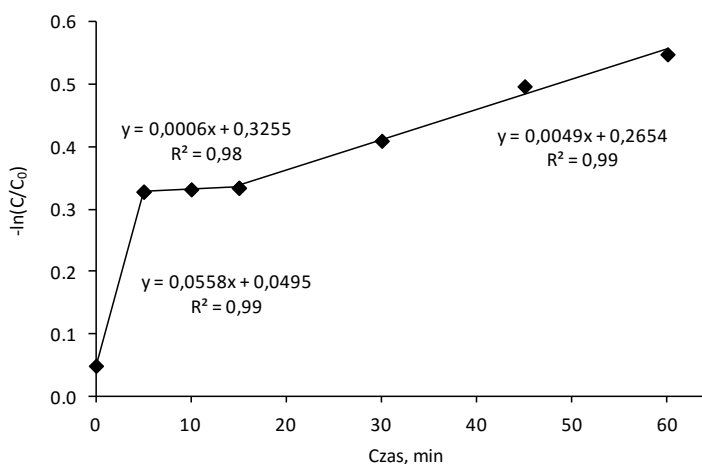
Rys. 3.5 Obniżenie stężenie karbamazepiny w roztworach wodnych zawierających $NaHCO_3$, Na_2HPO_4 , i Na_2SO_4 w trakcie procesu fotokatalizy

Analiza danych z badań kinetyki procesu fotokatalizy zachodzącego w obecności związków nieorganicznych wykazała wyraźną różnicę w szybkości degradacji mikrozanieczyszczenia obserwowanej w początkowym czasie

naświetlania (do 15 min) do szybkości przebiegu reakcji odnotowanej po upływie 15 minuty prowadzenia procesu (rys. 3.6) Związane jest to z konkurencyjnym sorbowaniem się różnych związków nieorganicznych oraz ubocznych produktów rozkładu karbamazepiny na powierzchni katalizatora i inhibicji procesu utleniania i/lub redukcji leku. W przypadku procesu prowadzonego w obecności Na_2SO_4 (rys. 3.7) mechanizm rozkładu mikrozanieczyszczenia farmaceutycznego przebiega w pierwszych 5 minutach naświetlania bardzo gwałtownie, a odnotowany czas połowicznego rozkładu karbamazepiny wynosi zaledwie 11,53 min, po czym ulega zahamowaniu (czas naświetlania od 5 do 15 min), a czas $t_{1/2}$ wydłuża się do ponad 612 min. Przyczyną tego zjawiska może być tzw. zmiatanie rodników hydroksylowych w trakcie generowanie rodników $\text{SO}_4^{\cdot-}$ lub blokowanie centr aktywnych półprzewodnika. Dalsze naświetlanie roztworu powoduje ponowne zainicjowanie procesu utleniania i/lub redukcji karbamazepiny jednakże mechanizm tego procesu jest bardzo złożony i nie do końca poznany. Nie można zatem jednoznacznie wskazać czy dalszy rozkład leku następuje w wyniku reakcji mikrozanieczyszczenia z rodnikami hydroksylowymi czy też rodnikami siarczanowymi.



Rys. 3.6 Zmiana funkcji $-\ln(C/C_0)$ w trakcie procesu fotokatalizy roztworu wodnego zawierającego FeCl_3



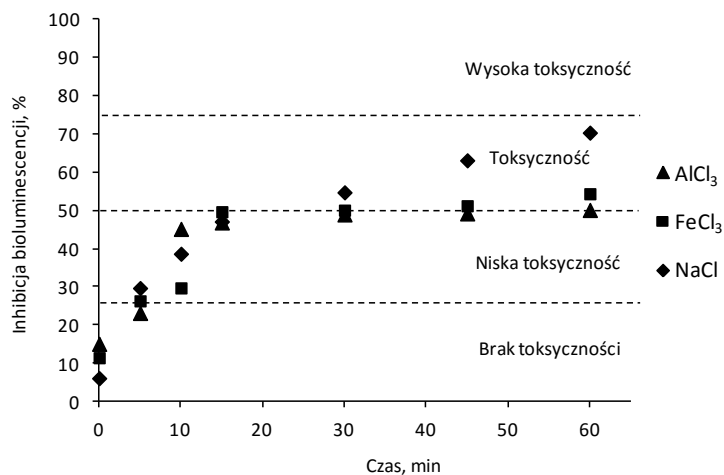
Rys. 3.7 Zmiana szybkości reakcji w trakcie procesu fotokatalizy roztworu wodnego zawierającego Na_2SO_4

W tabeli 3.2 przedstawiono stałe szybkości reakcji wyznaczone dla różnych przedziałów czasowych prowadzenia procesu naświetlania roztworów wodnych promieniami UV. Najkrótszym czasem połowicznego rozkładu leku charakteryzował się proces prowadzony w roztworze zawierającym NaCl i wynosił w pierwszych 15 minutach 16.07 min, a następnie parametr ten wydłużył się w trakcie dalszego naświetlania do 17,85 min. Najdłuższy czas $t_{1/2}$ odnotowano dla roztworu zawierającego jony Al^{3+} , który po 30 minutach procesu fotokatalizy przekraczał 1921 min.

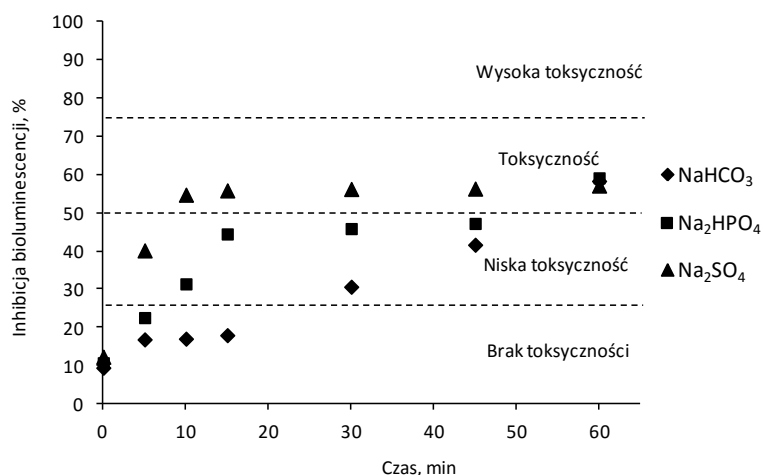
Tab. 3.2 Stała szybkości rozkładu oraz czas połowicznego rozkładu karbamazepiny w roztworach wodnych zawierających wybrane związki nieorganiczne

Związek nieorganiczny	Przedział czasu reakcji, min	Stała szybkości reakcji k , min^{-1}	R^2	Czas połowicznego rozkładu $t_{1/2}$, min
NaCl	0 - 15	0,0384	0,97	16,07
	15 - 60	0,0114	0,98	17,85
FeCl ₃	0 - 15	0,0161	0,95	33,49
	15 - 60	0,0042	0,98	89,85
AlCl ₃	0 - 30	0,0043	0,98	116,76
	30 - 60	0,0002	0,97	1921,25
NaHCO ₃	0 - 15	0,0099	0,78	59,70
	15 - 60	0,0114	0,97	52,90
Na ₂ HPO ₄	0 - 15	0,0134	0,94	37,40
	15 - 60	0,0104	0,87	50,70
Na ₂ SO ₄	0 - 5	0,0558	0,99	11,53
	5 - 15	0,0006	0,98	612,75
	15 - 60	0,0049	0,99	87,30

W ostatnim etapie badań wykonano analizę toksykologiczną roztworów podprocesowych zawierających związki nieorganiczne (rys. 3.8 i 3.9). W przypadku wszystkich roztworów zaobserwowano obniżenie odpowiedzi toksykologicznej analizowanych próbek. Należy podkreślić, że żadna próbka nie została zaklasyfikowana jako wysoko toksyczna. Uzyskane rezultaty wynikają z obniżenia efektywności rozkładu karbamazepiny wywołanej obecnością związków nieorganicznych, a więc i obniżeniem powstawania toksycznych produktów rozkładu mikrozanieczyszczenia pogarszających jakość wody. Można jednak zauważyć, że prowadzenie naświetlania w bardzo długim czasie nie jest korzystne z uwagi na wzrost toksyczności roztworów wodnych.



Rys. 3.8 Wpływ obecności AlCl₃, FeCl₃ oraz NaCl na zmianę toksyczności roztworów wodnych w trakcie procesu fotokatalizy



Rys. 3.9 Wpływ obecności NaHCO_3 , Na_2HPO_4 , oraz Na_2SO_4 na zmianę toksyczności roztworów wodnych w trakcie procesu fotokatalizy

4. Podsumowanie

Skład fizyko-chemiczny roztworów wodnych wpływa na fotochemiczny rozkład związków farmaceutycznych reprezentowanych przez karbamazepinę należącą do grupy leków psychotropowych jak i toksyczność roztworów poprocesowych. Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

- Wraz ze wzrostem odczynu środowiska reakcji wzrasta stopień usunięcia leku psychotropowego i skraca się czas jego połowicznego rozkładu. Dla przykładu t_2 wyznaczony przy pH równym 8 (29,04 min) jest ponad dwukrotnie krótszy do t_2 dla pH 5 (60,69 min).
- Obecność związków nieorganicznych powoduje obniżenie efektywności fotokatalitycznej degradacji karbamazepiny. Jedynie dodatek NaCl przyspiesza przebieg zachodzących reakcji utleniania leku, co było szczególnie wyraźne w pierwszych 15 minutach prowadzenia procesu.
- Degradacja badanego mikrozanieczyszczenia w obecności związków nieorganicznych zachodziła najintensywniej w pierwszych 15 minutach prowadzenia procesu fotokatalizy. Odwrotną zależność obserwowano w przypadku naświetlania roztworu zawierającego Na_2SO_4 .
- W trakcie reakcji utleniania i redukcji karbamazepiny generowane są uboczne produkty jej niecałkowitego rozkładu, które charakteryzują się znacznie wyższą odpowiedzią toksykologiczną w odniesieniu do związku macierzystego. Należy podkreślić, że produkty te mogą nadal wykazywać aktywność farmaceutyczną.

Literatura

- [1] Q. Yan, X. Gao, Y.P. Chen, X.Y. Peng, Y.X. Zhang, X.M. Gan, C.F. Zi, J.S. Guo, Occurrence, fate and ecotoxicological assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants in Chongqing, the Three Gorges Reservoir Area, *Science of the Total Environment*, 470–471 (2014) 618–630.
- [2] M.S. Fram, K. Belitz, Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California, *Science of the Total Environment* 409 (2011) 3409-3417.
- [3] Y.Zhang, S.-U. Geissen, C. Gal, Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies, *Chemosphere*, 73 (2008) 1151-1161.
- [4] M. Ziegmann, F.H. Frimmel, Photocatalytic degradation of clofibric acid, carbamazepine and iomeprol using conglomerated TiO_2 and activated carbon in aqueous suspension, *Water Science and Technology*, 61 (2010) 273–28.

- [5] K. Lekkerkerker-Teunissen, M.J. Benotti, S.A. Snyder, H.C. van Dijk, Transformation of atrazine, carbamazepine, diclofenac and sulfamethoxazole by low and medium pressure UV and UV/H₂O₂ treatment, *Separation and Purification Technology*, 96 (2012) 33–43.
- [6] L. Rizzo, S. Meric, M. Guida, D. Kassinos, V. Belgiorno, Heterogenous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals, *Water Research*, 43 (2009) 4070–4078.
- [7] J.K.Im, H.S. Son, Y.M. Kang, K.D. Zoh, Carbamazepine degradation by photolysis and titanium dioxide photocatalysis, *Water Environmental Research*, 84 (2012) 554-56.
- [8] E. Kudlek, J. Bohdziewicz, M. Dudziak, Photocatalytic oxidation of carbamazepine in the aquatic environment, *Proceedings of 42nd International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering. SSCHE 2015, Tatranske Matliare, 25-29.05.2015. Bratislava: Slovak Society of Chemical Engineering, (2015) 63-72.*
- [9] C.-Y. Hsieh, T.Meng-Hsiun, D.K.Ryan, O.C.Pancorbo, Toxicity of the 13 priority pollutant metals to *Vibrio fischeri* in the Microtox[®] chronic toxicity test, *Science of the Total Environment*, 320 (2004) 37-50.
- [10] X. Zhu, C. Yuan, Y. Bao, J. Yang, Y. Wu. Photocatalytic degradation of pesticide pyridaben on TiO₂ particles, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 229 (2005) 95–105.
- [11] D.Vogna, R. Marotta, R. Andreozzi, A. Napolitano, M. d'Ischia. Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine, *Chemosphere*, 54 (2004) 497–505.
- [12] S. Werle, M. Dudziak, 2013. Ocena toksyczności osadów ściekowych oraz produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania, *Przemysł Chemiczny*, 92 (2013) 1350-1353.

XXI Ocena toksykologiczna jakości wody krytego obiektu basenowego

Edyta Łaskawiec¹, Mariusz Dudziak, Joanna Wyczarska-Kokot

¹ Politechnika Śląska; Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, adres: Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel.: 32 237 10 47, e-mail: edyta.laskawiec@polsl.pl

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było określenie wielkości efektu toksycznego próbek wód basenowych pobranych z pływalni krytej. Próbkę wody uzyskiwano zarówno z części niecek basenowych, jak i obiegu uzdatniania wody basenowej. Ponadto podjęto próbę oceny testu Microtox[®] pod kątem użyteczności w analizie jakości wód basenowych. Procedura badawcza obejmowała również pomiar absorpcji w nadfiolecie, przewodności elektrycznej właściwej oraz pH wody basenowej, a jako próbę odniesienia w prowadzonych badaniach przyjęto próbkę wody wodociągowej stanowiącej źródło zasilania niecek basenowych. Większość z badanych próbek wykazywała wysoką toksyczność w teście z udziałem bakterii, pomimo braku przekroczenia norm parametrów fizykochemicznych. Najwyższe wartości inhibicji bioluminescencji w teście toksyczności Microtox[®] występowały dla prób pobranych bezpośrednio z niecek basenowych oraz wanien z hydromasażem, co wskazuje na duże prawdopodobieństwo wpływu prekursorów UPD na jakość badanej wody.

Słowa kluczowe: woda basenowa, biotesty, bioluminescencja, klasyfikacja toksyczności, uboczne produkty dezynfekcji.

1. Wstęp

Zgodnie z opracowaniem przedstawionym w kwietniu 2015 roku przez Departament Infrastruktury Sportowej Ministerstwa Sportu i Turystyki, w Polsce funkcjonuje 736 krytych pływalni. Szacuje się, że na 380 powiatów ponad 316 posiada przynajmniej jeden obiekt tego typu [1]. Rosnąca dostępność pływalni krytych sprawia, że Polacy coraz chętniej korzystają z nich w sposób systematyczny, zarówno w celach rekreacyjnych, jak i zdrowotnych. Aby czas spędzony na aktywności fizycznej przynosił pełnię korzyści, należy zwracać szczególną uwagę na jakość higieniczną i chemiczną wody w basenach. Odpowiedzialność za minimalizowanie ryzyka dla zdrowia ludzkiego leży nie tylko w kompetencjach projektantów na etapie tworzenia pływalni czy kierownictwa w trakcie jej działalności, ale również samych odwiedzających.

Środowisko wody basenowej stanowi specyficzny układ, w którym szereg czynników wpływa na ostateczny skład chemiczny wody. Obok skuteczności procesu filtracji oraz intensywności czy częstotliwości płukania filtrów celem odnowy wody, niezwykle istotną rolę odgrywa obecność prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji (UPD). Wraz z osobami kąpiącymi się do wody wprowadzane są produkty aktywności metabolicznej w postaci wydzielin, płynów ustrojowych, a także brudu, komórek naskórka, włosów oraz pozostałości kosmetyków [2, 3, 4]. Pochodzą z nich związki chemiczne, takie jak amoniak, mocznik, chlorek sodu, kwas glukonowy, kreatynina, kwas cytrynowy, aminokwasy i inne. Reagują one z pozostałościami chloru przyczyniając się do powstawania dużej grupy związków o charakterze drażniącym oraz toksycznym [2, 5].

Obecność ubocznych produktów dezynfekcji w obiektach basenowych stanowi coraz częściej badany problem [2, 3]. Dzięki postępowi analizy instrumentalnej oraz rosnącej trosce o zdrowie publiczne, w ciągu ostatnich dziesięcioleci dokonano identyfikacji licznych związków stanowiących UPD w wodach basenowych, wielu z nich przypisuje się działanie rakotwórcze oraz mutagenne [6]. Wykazanie obecności trihalogenometanów (THM), kwasów halogenoocetowych (HAA), halogenoacetonitryli (HAN), chloroamin (CAM) oraz innych grup związków

chemicznych uświadamia o zagrożeniu jakie niesie ze sobą długotrwały bądź systematyczny kontakt z ubocznymi produktami dezynfekcji [7, 8, 9]. W świetle tych doniesień niezbędnym wydaje się wyjście poza klasyczny monitoring jakości, obejmujący analizę fizykochemiczną i rozszerzenie badań wód basenowych o ocenę toksykologiczną z wykorzystaniem organizmów żywych na różnych poziomach organizacji.

Ważnym elementem bioanalitiky i biomonitoringu środowiskowego są obecnie biotesty stanowiące użyteczne narzędzie wykorzystywane do oceny jakości zarówno wód, osadów i gleb [10, 11]. Wskaźnikami w biotestach są zarówno rośliny, bakterie jak i inne organizmy żywe. Biotesty bakteryjne są najszybsze do wykonania. Wykorzystują one naturalną luminescencję np. morskich bakterii *Aliovibrio fisheri* wykazujących wysoką wrażliwość na szerokie spektrum toksycznych substancji organicznych i nieorganicznych [12]. W trakcie ekspozycji mikroorganizmów na działanie substancji toksycznych dochodzi do przemian metabolicznych lub zmniejszenia ich populacji, co w konsekwencji skutkuje zmianą natężenia światła emitowanego przez bakterie (inhibicja bioluminescencji) [13]. Na podstawie wielkości obserwowanego efektu dokonuje się klasyfikacji toksyczności badanych próbek [14]. Wśród najczęściej wykorzystywanych biotestów bakteryjnych dostępnych handlowo w Polsce wymienia się: ToxAlert[®]10 oraz ToxAlert[®]100 (firmy Merck), Microtox[®] (Azur Environmental) i LUMISTox[®] (Dr. Bruno Lange).

Celem niniejszej pracy było określenie wielkości efektu toksycznego próbek wód basenowych pobranych z pływalni krytej. Pobór obejmował zarówno niecki basenowej, jak i wody obiegu technologicznego uzdatniania. Ponadto autorzy podjęli próbę oceny testu Microtox[®] pod kątem użyteczności w analizie jakości wód basenowych.

2. Metodyka badań

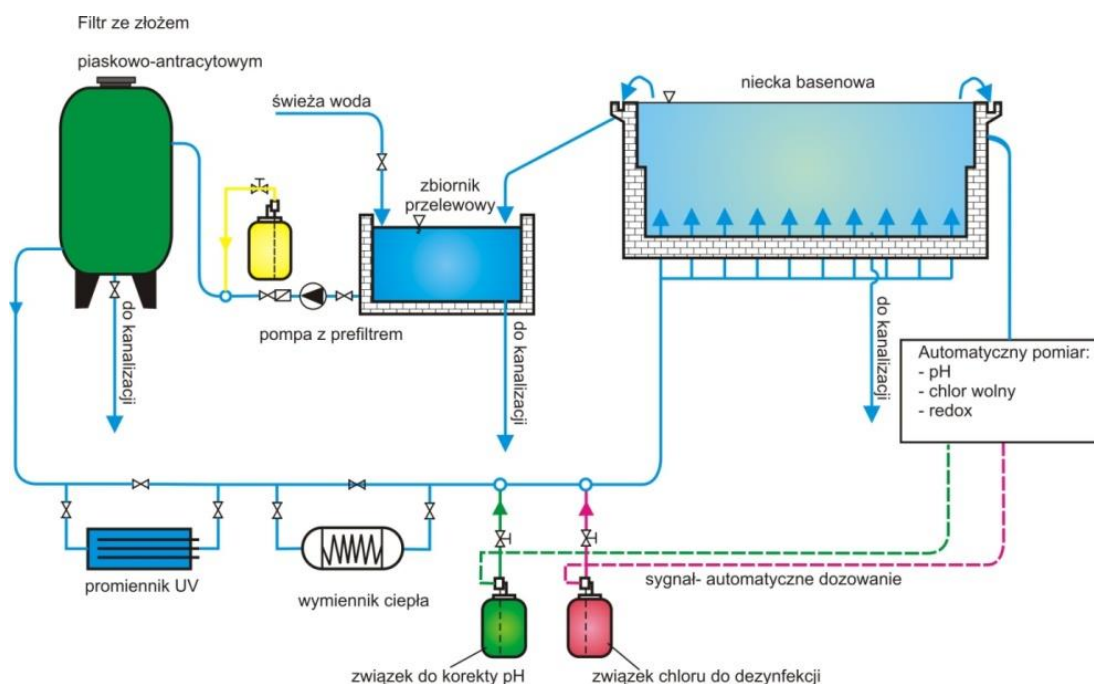
2.1. Charakterystyka badanego obiektu basenowego

Przedmiotem badań były próbki wód basenowych z krytej pływalni, zlokalizowanej w powiecie gliwickim. Ze względu na swoje centralne usytuowanie w Górnośląskim Okręgu Przemysłowym oraz sąsiedztwo drogi krajowej, pływalnia jest wykorzystywana nie tylko przez osoby chcące aktywnie spędzać czas wolny, ale również przez dzieci i młodzież z okolicznych szkół, które regularnie uczęszczają na zajęcia szkółek pływackich.

Na terenie obiektu znajduje się basen sportowy, basen rekreacyjny, tunel wodny, cztery wanny z hydromasażem, w tym dwie wypełnione słoną wodą [15]. W obiekcie znajduje się pięć obiegów technologicznych oczyszczania wody, przy czym w pracy analizowano jako pełny obieg, tylko basenu sportowego. Wszystkie obiegi stanowią obiegi zamknięte z czynnym przelewem.

Oczyszczona woda wprowadzana jest do niecek przez dysze zlokalizowane w dnie, dzięki czemu kolejne masy wody są wypierane z niecek i odprowadzane poprzez rynny przelewowe do zbiorników przelewowych [16]. Schemat układu oczyszczania wody na badanym obiekcie został przedstawiony na rys. 2. 1.

Uzdatnianie wody następuje w układzie obejmującym filtrację wstępną, koagulację powierzchniową, naświetlanie promieniami UV z lampy niskociśnieniowej, dezynfekcję podchlorynem sodu, a także korektę pH [15]. Standardowa procedura kontrolna mająca na celu zachowanie właściwego dozowania środków chemicznych i utrzymanie podstawowych parametrów jakości wody, prowadzona jest w sposób ciągły przez obsługę techniczną, obejmuje pomiar i regulację temperatury wody, pH, potencjału redox oraz stężenie chloru wolnego w wodzie. Obiekt zaopatrywany jest w wodę z gminnej sieci wodociągowej. Natomiast odprowadzanie ścieków bytowo gospodarczych oraz popłuczyn odbywa się do sieci kanalizacyjnej. Ponadto zarządzający obiektem basenowym, w ramach prowadzonej kontroli wód w nieckach powinny dokonywać oceny ich jakości zlecając badania laboratoriom Inspekcji Sanitarnej lub innym organom do tego upoważnionym [15,16].



Rys 2.1 Schemat układu oczyszczania wody w badanym obiekcie basenowym [16].

2.2. Pobór próbek wody basenowej

Pobór próbek przeprowadzono w godzinach porannych, co wiązało się z niskim obciążeniem obiektu. Wodę basenową pobierano zarówno do butelek z ciemnego szkła o pojemności 100 cm³ z nakrętkami aluminiowymi wyposażonymi w silikonową uszczelkę, jak i fiolek gwintowanych wykonanych z szkła przezroczystego o pojemności 12 cm³ z nakrętkami z tworzywa sztucznego. Pobrane próbki przechowywano w lodówce laboratoryjnej w temperaturze 4°C do momentu wykonania badań. Próbkę odniesienia dla dalszych badań stanowiła próbka wody wodociągowej pobrana z instalacji wodociągowej na obiekcie. W tabeli 1 przedstawiono zestawienie miejsc poboru badanych próbek wód oraz przedstawiono numerację stosowaną w dalszej części pracy.

Tab. 1 Zestawienie miejsc poboru próbek badanych wód basenowych

Oznaczenie próby	Miejsce poboru próby
1	woda wodociągowa
2	basen sportowy (woda z niecki)
3	zbiornik przelewowy (obieg basenu sportowego)
4	prefiltrat z koagulantem (obieg basenu sportowego)
5	filtrat (obieg basenu sportowego)
6	popłuczyny (ciecz nadosadowa)
7	popłuczyny
8	basen rekreacyjny (woda z niecki)
9	woda z wanny z hydromasażem (słona)
10	woda z wanny z hydromasażem

2.3. Procedura analityczna

Przeprowadzone pomiary fizykochemiczne obejmowały pomiar absorpcji w nadfiolecie, przewodności elektrycznej właściwej oraz pH próbek. Do pomiarów przewodności właściwej oraz pH próbek wody stosowano laboratoryjny miernik wieloparametrowy inoLab® 740 wyprodukowany przez WTW, Pomiarowy i Analityczny

Sprzęt Techniczny (Wrocław, Polska). Natomiast absorbancję mierzono przy długości fali 254 nm z użyciem UV VIS Cecil 1000 firmy Analytik Jena AG (Poznań, Polska), przy długości drogi optycznej kuwety $d = 1$ cm. Wartość absorbancji w nadfiolecie wyznaczono w oparciu o metodę pomiaru absorbancji w nadfiolecie UV_{254} , zgodnie ze standardami przyjętymi przez US EPA [17], przy czym jako ostateczny wynik analizy zestawiono jako UV^{1m}_{254} w $[m^{-1}]$.

Analizy toksyczności przeprowadzono z użyciem biotestu Microtox® zgodnie z procedurą *Screening Test* systemu MicrotoxOmni w analizatorze Microtox Model 500 firmy Tigret Sp. z o.o. (Warszawa, Polska) pełniącym funkcje zarówno inkubatora jak i fotometru. Procent inhibicji bioluminescencji względem próby kontrolnej (bakterie nie poddane działaniu potencjalnego toksykanta) zmierzono po 5 i 15 minutowym czasie ekspozycji.

Do klasyfikacji toksyczności zastosowano powszechny system, stosowany przez wielu badaczy [12, 14], oparty o wielkość obserwowanego efektu wywołwanego u wykorzystanego organizmu wskaźnikowego (tabela 2).

Tab. 2 System klasyfikacji toksyczności [12, 14]

Efekt, %	Klasa toksyczności
<25	nietoksyczna
25-50	niska toksyczność
50,1-75	toksyczna
75,1-100	wysoka toksyczność

3. Wyniki badań

Zgodnie z standardami określonymi w niemieckiej normie DIN 19643/97 granicę pH w wodzie basenowej określa się na poziomie 6,5 - 7,6 [18]. Wszystkie badane wody basenowe charakteryzowały się pH w granicach dopuszczalnych przez normę (tabela 3).

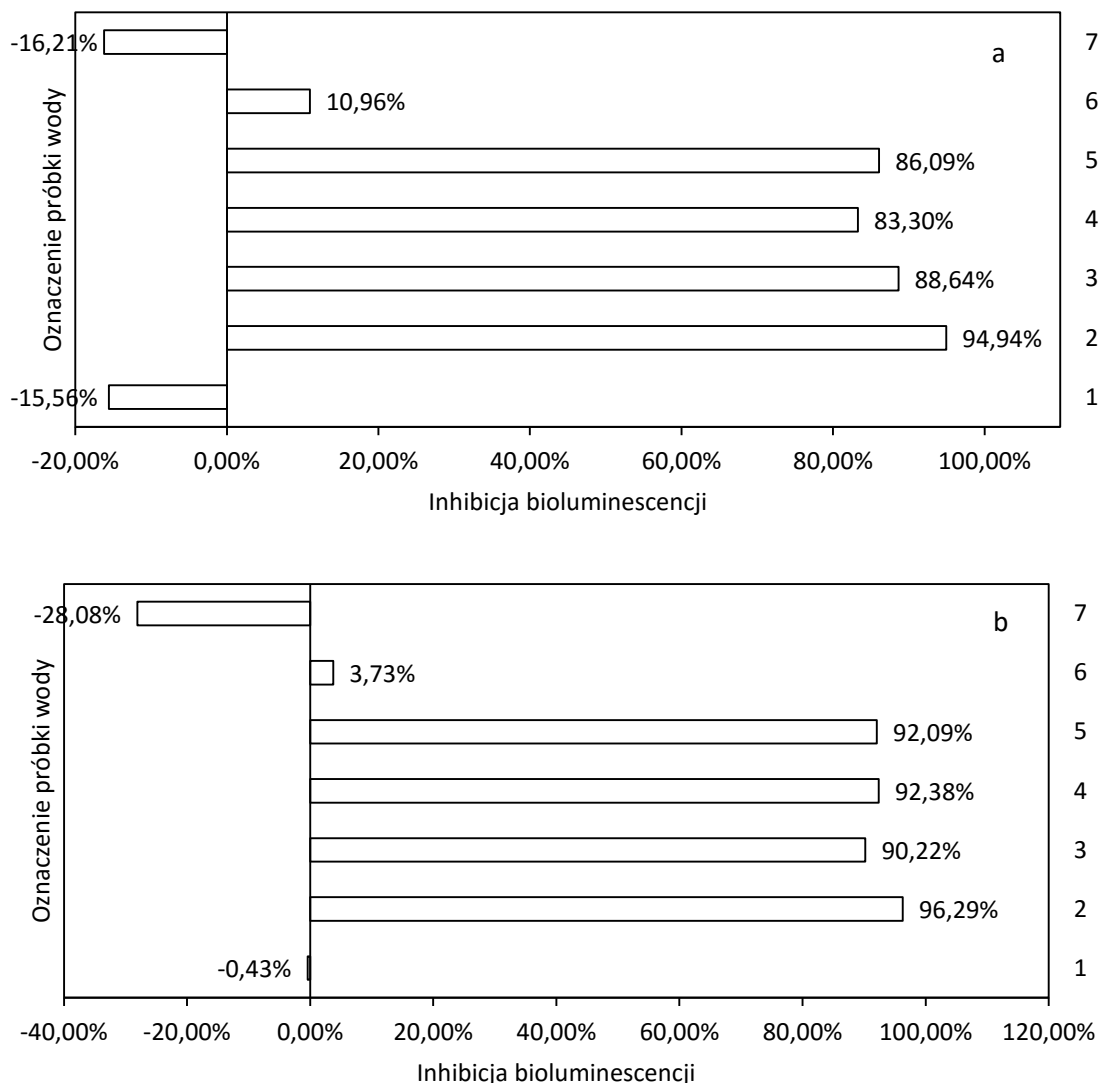
Przeprowadzony pomiar absorbancji pozwolił na określenie udziału związków organicznych absorbujących przy długości fali 254 nm, wśród nich związków posiadających w swoim składzie pierścienie aromatyczne [7]. Przedstawione w tabeli 3 wyniki pokazują, że w przypadku przyjęcia jako próby odniesienia pobranej wody wodociągowej, obecność niepożądanych substancji organicznych można stwierdzić w próbach 4, 5, 6, 7 oraz 8, przy czym najwyższą wartość absorbancji w nadfiolecie wykazywała próbka popłuczyn, dla których wartość tego składnika wynosiła $61,50 m^{-1}$. Obecność zanieczyszczeń w filtracie może być sygnałem o wyczerpywaniu złoża i konieczności jego płukania. Nie stwierdzono obecności zanieczyszczeń organicznych w wodzie przed filtracją w próbkach 2, 3, 8 oraz 9.

Przewodność elektryczna właściwa mająca na celu określenie udziału zanieczyszczeń o charakterze nieorganicznym w badanych próbkach wody basenowej, w części próbek wykazała wartości podwyższone, względem wartości oznaczonej w wodzie wodociągowej. Próbki te były oznaczone numerami 6, 7 oraz 9. W przypadku pierwszych próbek stanowiły one popłuczyny, natomiast próbka 9 pochodziła z wanny z hydromasażem, w której znajdowała się solanka, co przyczyniło się do wzrostu przewodności właściwej.

Tab. 3 Wyniki pomiarów fizykochemicznych dla badanych wód basenowych

Oznaczenie próby	Miejsce poboru próby	pH	UV ^{1m} ₂₅₄ [m ⁻¹]	Przewodność elektryczna właściwa σ [mS·cm ⁻¹]
1	woda wodociągowa	7,52	0,00	2,0570
2	basen sportowy (woda z niecki)	7,53	0,00	1,2727
3	zbiornik przelewowy (obieg basenu sportowego)	7,60	0,00	1,2620
4	prefiltrat z koagulantem (obieg basenu sportowego)	7,23	2,80	1,3450
5	filtrat (obieg basenu sportowego)	7,40	0,80	1,2603
6	popłuczyny (ciecz nadosadowa)	7,12	1,70	8,6030
7	popłuczyny	7,07	61,50	8,4330
8	basen rekreacyjny (woda z niecki)	7,27	0,00	2,6370
9	woda z wanny z hydromasażem (słona)	7,19	1,5	11,5790
10	woda z wanny z hydromasażem	7,15	0,00	2,3030

W dalszej części pracy przedstawiono wyniki analizy toksyczności próbek wody basenowej. Na rys. 3.1a i b przedstawiono zmiany inhibicji bioluminescencji dla obiegu basenu sportowego. Uzyskane wyniki testu Microtox[®] wskazują na wysoką toksyczność większości badanych próbek wody. Zgodnie z przyjętą klasyfikacją toksyczności za próbkę nietoksyczną uznano próbę oznaczoną numerem 6, stanowiącą ciecz nadosadową pobraną ze zbiornika popłuczyn. Wartość inhibicji bioluminescencji po czasie 5 minut ekspozycji wyniosła 10,96%, natomiast po czasie 15 minut obniżyła się do 3,73%. Również próbkę numer 7 zakwalifikowano jako nietoksyczną. Dodatkowo zaobserwowano stymulację bioluminescencji bakterii *Aliovibrio fischeri*. Brak efektu toksycznego popłuczyn pozwala na ocenę stosowanego harmonogramu płukania filtrów, jako działającego w sposób poprawny i pozwalający na wprowadzenie popłuczyn bezpośrednio do sieci kanalizacyjnej. Ponownie, jako próbę odniesienia dla testów toksyczności potraktowano próbkę wody wodociągowej, która w teście wykazywała stymulację procesu bioluminescencji bakterii. Po czasie ekspozycji wynoszącym 5 minut wartość ta wynosiła -15,56%, natomiast po 5 minutach obniżyła się do -0,43%. Należy zauważyć, że próbka popłuczyn (oznaczona numerem 7) pomimo braku toksyczności wykazywała wysoką wartość absorbancji w nadfiolecie (tabela 3). W celu ograniczenia wprowadzania do sieci kanalizacyjnej substancji organicznych, należałoby zastosować dodatkowy etap oczyszczania popłuczyn.

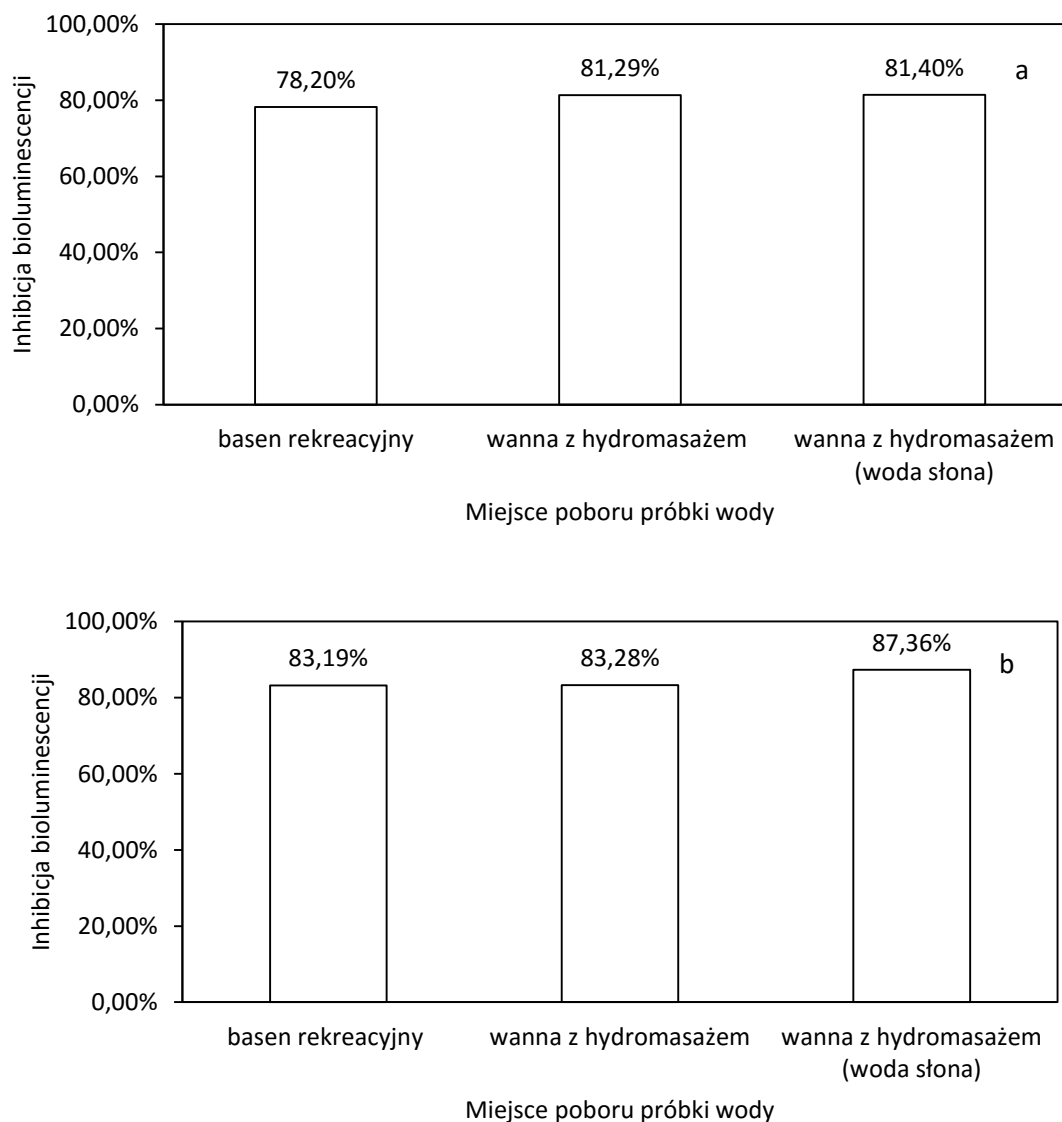


Rys. 3.1 Zmiany inhibicji bioluminescencji [%] po czasie 5 (a) oraz 15 minut (b) na kolejnych etapach obiegu wody basenu sportowego

Wysoko toksyczny efekt odnotowano dla próbki wody z niecki basenowej, a także dla próbek pobranych na kolejnych etapach cyklu uzdatniania wody. Zjawisko to, może związane być bezpośrednio z obecnością ubocznych produktów dezynfekcji. Próbka nr 2 pobrana bezpośrednio z niecki basenowej wykazywała inhibicję bioluminescencji na poziomie 94,94% po 5 minutach ekspozycji oraz 96,29% po 15 minutach. Zgodnie ze schematem ciągu technologicznego uzdatnianej wody (rys. 2. 1), przez przelewy basenowe woda z powierzchni niecki przepływa do zbiornika przelewowego (próbka 3), gdzie inhibicja po czasie 5 minut ekspozycji wyniosła 88,64%, a po 15 minutach 90,22%. Należy mieć na uwadze, że na tym etapie woda w zbiorniku jest rozcieńczana świeżą wodą wodociągową, co może mieć wpływ na obniżenie toksyczności badanej próbki. Następna próbka z obiegu stanowiła prefiltr (po dodaniu koagulantu) (próbka nr 4), po początkowym spadku wartości inhibicji bioluminescencji w stosunku do wody ze zbiornika, nastąpił wzrost inhibicji do 92,30%, po 15 minutach ekspozycji. Wysoki stopień inhibicji bioluminescencji stwierdzono również w próbce filtratu (próbka nr 5), po 5 minutach ekspozycji wartość ta wyniosła 86,09%, a po 15 minutach wzrosła do 92,09%. Tak, jak już wspomniano przy okazji omówienia wyników parametrów fizykochemicznych, toksyczność na tym etapie obiegu budzi zastrzeżenia, co do skuteczności procesu filtracji.

Porównując wartość inhibicji bioluminescencji w teście Microtox[®] uzyskane dla próbek wody z pozostałych niecek basenowych określono, że najniższą wartość wykazywała woda pobrana z basenu rekreacyjnego. Stopień inhibicji

po 5 minutach wynosił 78,20%, natomiast po 15 minutach 83,19%. Z kolei najwyższą toksycznością charakteryzowała się próbka wody pobrana z wanny z hydromasażem, wypełniona solanką.



Rys. 3.2 Porównanie inhibicji bioluminescencji [%] w teście Microtox[®] dla próbek wody pobranych z różnych niefek basenowych przy czasie ekspozycji 5 (a) oraz 15 minut (b)

4. Podsumowanie

Ocena toksyczności z wykorzystaniem testu Microtox[®] pozwoliła na rozszerzenie zakresu badań wód basenowych. Prawidłowe parametry fizykochemiczne oraz bakteriologiczne nie świadczą o braku toksyczności pobranych próbek wody. Dlatego niezbędne jest prowadzenie dalszych analiz w zakresie oceny toksykologicznej wód basenowych, przy wykorzystaniu większej grupy organizmów w celach porównawczych. W dalszych pracach prowadzonych z tego zakresu, należy rozpatrzyć wpływ czasu ekspozycji próbki na wartość inhibicji bioluminescencji. Wykazano, że w wyniku kontaktu z kąpiącymi się ludźmi woda basenowa ulega znacznemu zanieczyszczeniu. Poprawę tego stanu można osiągnąć przez zwiększenie dbałości o higienę kąpiących się. Niepokojące są również wysokie wartości

stopnia toksyczności na kolejnych etapach obiegu basenu sportowego, co może wiązać się z niską efektywnością działania złoza filtracyjnego.

Literatura

- [1] Opracowanie Departamentu Infrastruktury Sportowej Ministerstwo Sportu i Rekreacji, *Pływalnie kryte w Polsce. Inwentaryzacja bazy sportowej*. Warszawa, kwiecień 2015: http://plywalniebaseny.pl/wp-content/uploads/2015/06/2015_04_22_-_opracowanie_p%C5%82ywalnie_final.pdf [dostęp: 9.10.2015].
- [2] Kanan A., Karanfil T., *Formation of disinfection by-products in indoor swimming pool water: The contribution from filling water natural organic matter and swimmer body fluids*, *Water Research*, vol. 45, no. 12, 2010, p. 926-932.
- [3] Spiliotopoulou A., Hansen K. M. S., Andersen H. R., *Secondary formation of disinfection by-products by UV treatment of swimming pool water*, *Science of the Total Environment*, vol. 520, no. 1, 2015, p. 96-105.
- [4] Korkosz A., Janczarek M., Aranowski R., Rzechuła J., Hupka J., *Efficiency of deep bed filtration in treatment of swimming pool water*, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, vol. 44, 2010, p. 103-113.
- [5] Panyakapo M., Soontornchai S., Paopuree P., *Cancer risk assessment from exposure to trihalomethanes in tap water and swimming pool water*, *Journal of Environmental Sciences*, vol. 20, 2008, p. 372-378.
- [6] Cyril C., Simard S., Charest-Tardif G., Rodrigue M., Tardif R., *Occurrence and Spatial and Temporal Variations of Disinfection By-Products in the Water and Air of Two Indoor Swimming Pools*, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 9, no. 8, 2012, p. 2562-2586.
- [7] Boucherit A., Moulay S., Ghernaout D., Al-Ghonamy A. I., Ghernaout B, Naceur M. W., Messaoudene N. A., Aichouni M., Mahjoubi A. A., Elboughdiri N. A., *New Trends in Disinfection By-Products Formation upon Water Treatment*, *Journal of Research & Developments in Chemistry*, vol. 2015, 2015, p. 1-27.
- [8] Zwiener C., Richradson S. D., De Martin D. M., Grumut T., Glauner T., Frimmel F. H., *Drowning in Disinfection Byproducts? Assessing Swimming Pool Water. Critical Review*, *Environmental Science & Technology*, vol. 41, no. 2, 2007, p. 363-372.
- [9] Glauner T., Waldmann P., Frimmel F. H., Zwiener C., *Swimming pool water—fractionation and genotoxicological characterization of organic constituents*, *Water Research*, vol. 39, no. 18, 2005, p. 4494-4502.
- [10] Phyu Y.L., Warne M.St.J., Lim R.P., *Effect of river water, sediment and time on the toxicity and bioavailability of molinate to the marine bacterium *Vibrio fischeri* (Microtox)*. *Water Research*, vol. 39, no.12, 2005, p. 2738-2746.
- [11] Boluda R., Quintanilla F., Bobilla A., Saez E., Gamon M., *Application of the Microtox® test and pollution indices to the study of water toxicity in the Albufera Natural Park (Valencia, Spain)*. *Chemosphere*, vol.46, no.2, 2001, p. 355-369.
- [12] Hsieh Ch.Y., Meng-Hsiun T., Ryan K., Pancorbo O., *Toxicity of the 13 priority pollutant metals to *Vibrio fischeri* in the Microtox® chronic toxicity test*, *Science of the Total Environment*, vol.320, no.1, 2004; p. 37-50.
- [13] Cwalina B., Wiącek-Rosińska A., *Testy toksyczności ostrej wykorzystujące bioluminescencję bakterii w ocenie efektów skażenia i remediacji środowiska [Acute toxicity tests based on bacterial bioluminescence in evaluation of environment contamination and remediation effects]*, *Archiwum Ochrony Środowiska*, vol. 29, no.4, 2003, p. 107-114 (in Polish).
- [14] Werle S., Dudziak M., *Ocena toksyczności osadów ściekowych oraz produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania [Evaluation of toxicity of sewage sludge and gasification waste-products]*. *Przemysł Chemiczny*, vol. 92, no.7, 2013, p.1350-1353 (in Polish).
- [15] Wyczarska-Kokot J., *Analiza jakości wody basenowej na podstawie wewnętrznego i zewnętrznego monitoringu*, *Technologia Wody*, 2012, vol. 2 no. 16, s. 16-22 i 39.
- [16] Wyczarska-Kokot J., *Zapotrzebowanie na wodę uzupełniającą w zależności od funkcji basenu*. *Praca zbiorowa pod red. Kuś K., Piechurski F. Instalacje basenowe*. Politechnika Śląska, Gliwice 2013, s. 67-81.

- [17]Poter B.B., *Determination of total organic carbon and specific UV absorbance at 254 nm in source water and drinking water*, EPA Document, Method 415.3, 2009.
- [18]Sokołowski C., *Wymagania sanitarno-higieniczne dla krytych pływalni*, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Warszawa, 1998.

XXII Instalacje ponadregionalne – nowy element systemu gospodarki odpadami

Joanna Pasak¹, Krzysztof Pikoń²

¹Urząd Miejski w Pyskowicach, 44-120 Pyskowice ul. Strzelców Bytomskich 3, tel. (+48) 603-726-157, joanpas120@student.polsl.pl

²Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Politechnika Śląska, 44-100 Gliwice ul. Konarskiego 18, tel. (+48 32) 271 12 13, krzysztof.pikon@polsl.pl

Streszczenie

Implementacja prawa unijnego do prawodawstwa polskiego wymusiła modyfikację dotychczas funkcjonującego systemu gospodarki odpadami. Jednym z celów priorytetowych wprowadzonych zmian to przede wszystkim ograniczenie składowania odpadów, zwłaszcza odpadów biodegradowalnych. Polska została podzielona na Regiony gospodarki odpadami, w których wyznaczone zostają Regionalne Instalacje Przetwarzania Odpadów Komunalnych. Zadaniem tych instalacji jest przyjmowanie i przetwarzanie odpadów przy użyciu najlepszych dostępnych technik, z obszaru Regionu, na którym zostały wytworzone. Funkcjonujące RIPOK-i jako główną metodę zagospodarowania odpadów stosują mechaniczno-biologiczne przetwarzanie.

Analiza wprowadzonych zmian systemowych pokazuje, iż mechaniczno-biologiczne przetwarzanie odpadów nie rozwiąże problemu wybranych frakcji odpadów, co wymusza wprowadzenie kolejnych zmian w ustawodawstwie. Pojawia się pojęcie Instalacji ponadregionalnej, która zdaniem ustawodawcy pozwoli na uzdrowienie gospodarki odpadami rozwiązując problemy ich zagospodarowania, ograniczając ilość odpadów kierowanych do deponowania. Powstaje jednak nowy problem – usytuowanie instalacji, co rodzi pytanie czy zagospodarowanie odpadów w tych instalacjach będzie korzystne środowiskowo i ekonomicznie ?

W artykule dokonano oceny jednego z podsystemów gospodarki odpadami – transportu odpadów, z uwzględnieniem tras transportowych do Instalacji ponadregionalnych. Ocenie poddano zasady funkcjonujące w systemie gospodarki odpadami w Gminie Pyskowice, przy wykorzystaniu metody CML2001, określając wpływ transportu na środowisko naturalne wraz z uwzględnieniem aspektu ekonomicznego.

Słowa kluczowe: Instalacja ponadregionalna, gospodarka odpadami.

1. Wstęp

Wstępując do Unii Europejskiej przed Polską stanęły ogromne wyzwania związane z wymogami wynikającymi z unijnych dyrektyw dotyczących ochrony środowiska. Pod lupę trafia gospodarka odpadami, która wymaga gruntownych zmian przede wszystkim w sferze organizacji i zarządzania.

Z dniem 1 lipca 2011 roku znowelizowana została ustawa o utrzymaniu czystości i porządku w gminach z 13 września 1996 roku, która jest kluczowa dla systemu gospodarki odpadami, wprowadzając nowe mechanizmy systemowe umożliwiające zastosowanie „programu naprawczego gospodarki odpadami”.

Przedmiotowy program zakłada osiągnięcie celów takich jak [1]:

- pełną kontrolę nad strumieniem wygenerowanych odpadów umożliwiając uszczelnienie funkcjonującego systemu gospodarki odpadami i wyeliminowanie nielegalnych składowisk odpadów,

- prowadzenie selektywnego zbierania odpadów „u źródła”,
- zwiększenie liczby nowoczesnych instalacji do odzysku, w tym recyklingu oraz unieszkodliwiania odpadów w sposób inny niż składowanie,
- zmniejszenie dodatkowych zagrożeń dla środowiska naturalnego wynikających z transportu odpadów z miejsc ich powstania do miejsc odzysku i unieszkodliwiania, przez podział województw na regiony gospodarki odpadami, w ramach których prowadzone będą wszelkie czynności związane z gospodarowaniem odpadami.

Sumarycznie działania te mają umożliwić uzyskanie wymaganych przez Unię Europejską poziomów odzysku i recyklingu niektórych frakcji odpadów oraz ograniczenie składowania, zwłaszcza bioodpadów przy zastosowaniu technologii bezpiecznej dla środowiska naturalnego.

Nowy model gospodarowania odpadami zakłada podział kraju na 123 regiony gospodarki odpadami, w ramach których powstają nowoczesne Regionalne Instalacje Przetwarzania Odpadów Komunalnych tzw. RIPOK-i, których budowa umożliwi rozwój efektywnego systemu gospodarowania odpadami [2].

Zgodnie z zasadą regionalizacji wybraną grupę odpadów należy przekazać do Regionalnych Instalacji Odpadów Komunalnych położonych w regionie, w którym odpady te wytworzono, w celu zapewnienia stałego dopływu strumienia odpadów, postępując zgodnie z jedną z podstawowych zasad dotyczących gospodarowania odpadami tzw. „zasadą bliskości”. Oznacza to, iż zgodnie z hierarchią postępowania z odpadami w pierwszej kolejności wytworzone odpady poddaje się przetworzeniu w miejscu ich powstania. W przypadku gdy jest to niemożliwe przekazuje się je do najbliższych położonych miejsc, w których mogą być przetworzone, pamiętając jednak, iż wywożenie ich poza region wytworzenia jest zabronione.

Jako preferowana metoda zagospodarowania odpadów komunalnych zmieszanych, dla regionów powyżej 300 tys. mieszkańców, założono termiczne przekształcanie. Natomiast w regionach o mniejszej liczebności mieszkańców jako główną metodę zagospodarowania przyjęto mechaniczno-biologiczne przetwarzanie [3]. Jednak ze względu na znikomą ilość instalacji przeznaczonych do termicznego przekształcania odpadów w naszym kraju, dominującą metodą to mechaniczno-biologiczne przekształcanie.

Analiza dotychczas funkcjonujących rozwiązań pokazuje jednak, iż proces mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów nie rozwiązuje problemu odpadów zmieszanych i redukcji odpadów biodegradowalnych przekazywanych do składowania i aby spełnić wymogi unijne potrzebujemy także instalacji termicznego przekształcania odpadów komunalnych tzw. ITPOK-ów [4].

Wnioski te skłaniają ustawodawcę do wprowadzenia nowych regulacji prawnych definiując pojęcie Instalacji ponadregionalnej do przetwarzania odpadów komunalnych jako spalarni odpadów komunalnych, która może obsługiwać regiony gospodarki odpadami komunalnymi z innych województw, zgodnie z zapisami Wojewódzkiego Planu Gospodarki Odpadami województwa, na obszarze którego jest położona spalarnia oraz Wojewódzkiego Planu Gospodarki Odpadami województwa, z którego odpady będą przekazywane [5]. Do takiej instalacji nie będą miały zastosowania przepisy ustawy o odpadach odnoszące się do „zasady bliskości”.

2. Instalacje ponadregionalne w Polsce

Ostatnie lata w naszym kraju odznaczają się licznymi zmianami systemu gospodarowania odpadami. Są one przede wszystkim efektem implementacji prawa europejskiego do prawodawstwa polskiego, a ich wizytówką miała być budowa spalarni odpadów komunalnych.

Obecnie w Polsce funkcjonuje jedna spalarnia, która zlokalizowana jest w Warszawie. Należy zauważyć, iż już w 2008 roku przymierzano się do budowy spalarni w: Warszawie, Krakowie, Łodzi, Poznaniu, Katowicach, Szczecinie, Koszalinie, Białymstoku i Olsztynie. Dziś jednak wiemy już, że część tych planów legła w gruzach. W

ciągu najbliższego roku szanse mają powstać spalarnie odpadów komunalnych, które będą zlokalizowane w Szczecinie, Poznaniu, Krakowie, Białymstoku i Koninie tworząc nowy element systemu gospodarki odpadami o łącznej wydajności ok. 1 mln Mg/rok [6].

Analizując potrzeby naszego kraju, w aspekcie zaspokojenia potrzeb wynikających z obowiązków nałożonych na Polskę przez Unię należy zbudować jeszcze około 10 – 15 zakładów termicznego przekształcania odpadów (ZTPO) [6].

Według Krajowego Planu Gospodarki Odpadami, Wojewódzkich Planów Gospodarki Odpadami oraz wstępnych zgłoszeń dokonanych przez marszałków wojewódzkich zamierza się zrealizować 13 nowych ZTPO. Plany obejmują takie miasta jak Łódź, Tarnów, Chrzanów, Warszawa, Radom, Płock, Rzeszów, Mielec, Stalowa Wola, Gdańsk, Chorzów, Koszalin i Lublin [7].

Efektom funkcjonowania zakładu termicznego przekształcania odpadów jest wytwarzanie energii, tak bardzo niezbędnej do codziennego funkcjonowania. Może to być ciepło lub energia elektryczna czy też obie te formy jednocześnie [8]. Ponadto zaletą termicznego przekształcania jest zmniejszenie objętości odpadu przeznaczonego do ostatecznego unieszkodliwienia oraz emisji związanych z ich unieszkodliwieniem.

Zatem wybór tego rodzaju zagospodarowania wiąże się z licznymi zaletami. Czy jednak w związku z lokalizacją przedmiotowych instalacji nie powstanie nowy problem, który negatywnie wpłynie na środowisko? Odległości dzielące miejsce powstania odpadu do miejsca ich termicznego przekształcenia niejednokrotnie będą znaczne, co oznacza większą ilość zużycia paliw płynnych i emisję temu towarzyszącą. Jak ten aspekt wpłynie na środowisko naturalne? A koszty związane z transportem odpadów? Czy korzystanie z nowych rozwiązań systemowych będzie opłacalne?

2.1. Sprawność środowiskowa i ekonomiczna systemu z uwzględnieniem Instalacji ponadregionalnej

Analizie poddano system gospodarki odpadami funkcjonujący w Gminie Pyskowice, w roku 2014, a więc po wprowadzeniu nowych regulacji prawnych i organizacyjnych. Gmina Pyskowice liczyła wówczas 17 316 mieszkańców, a całkowity strumień wygenerowanych odpadów wyniósł 6005,9 Mg/rok [9]. Na terenie gminy zlokalizowany był Zakład Zagospodarowania Odpadów, na terenie którego usytuowano sortownię odpadów, kompostownię oraz składowisko odpadów.

Ocenie poddano podsystem transportu i zagospodarowania odpadów, jego wpływ na środowisko naturalne, na przykładzie trzech wariantów od 0 do 2. Jako Wariant 0 oznaczono system funkcjonujący w 2014 roku, z uwzględnieniem zastosowanych wówczas rozwiązań. Wariant 1 i 2 zakłada zbiórkę odpadów tożsamą z Wariantem 0, z uwzględnieniem transportu odpadów komunalnych zmieszanych do Instalacji ponadregionalnych. Badane warianty zostały opisane w tabeli 2.1.1.

Tab. 2.1.1 Opis badanych wariantów systemu gospodarki odpadami na przykładzie Gminy Pyskowice

nazwa wariantu	opis
Wariant 0	recykling odpadów selektywnie zebranych – 535,40 Mg/rok, kompostowanie odpadów zielonych i kuchennych – 529,20 Mg/rok, mechaniczne procesy – 4843,9 Mg/rok odpadów komunalnych zmieszanych, z czego 1161,1 Mg/rok skierowano do deponowania, a pozostała ilość poddana została różnym procesom przetwarzania.
Wariant 1	recykling odpadów selektywnie zebranych – 535,40 Mg/rok, kompostowanie odpadów zielonych i kuchennych – 529,20 Mg/rok, termiczne przekształcanie – 4843,9 Mg/rok – w wariantcie uwzględniono lokalizację zakładu termicznego przekształcania poza Regionem II, w skład którego wchodzi Gmina Pyskowice.
Wariant 2	recykling odpadów selektywnie zebranych – 535,40 Mg/rok, kompostowanie odpadów zielonych i kuchennych – 529,20 Mg/rok, termiczne przekształcanie – 4843,9 Mg/rok – w wariantcie uwzględniono lokalizację zakładu termicznego przekształcania w Regionie II, w skład którego wchodzi Gmina Pyskowice.

Wariant 0

Całkowity strumień wygenerowanych odpadów wyniósł 6005,9 Mg/rok, z czego do różnego rodzaju recyklingu skierowano 535,40 Mg/rok, kompostowaniu poddano 529,20 Mg/rok, mechanicznym procesom poddano 4843,9 Mg/rok, z czego do deponowania skierowano 1166,1 Mg/rok, a pozostała ilość odpadów poddana została różnym procesom przetwarzania [9].

Do Zakładu Zagospodarowania Odpadów zlokalizowanego na terenie gminy trafiała jedynie część odpadów, która poddawana była sortowaniu i kierowana do właściwych miejsc odzysku lub unieszkodliwiania, pozostały strumień kierowany był do Zakładu Zagospodarowania Odpadów zlokalizowanego poza granicami Gminy. Pozostałości z sortowania odpadów zmieszanych, które poddane zostały mechanicznej obróbce w Zakładzie poza granicami gminy z powrotem trafiały do Zakładu zlokalizowanego na terenie Gminy Pyskowice gdzie zostały zdeponowane na składowisku.

Zakład Zagospodarowania Odpadów zlokalizowany na terenie Gminy Pyskowice, dzięki pozyskiwaniu i energetycznemu wykorzystaniu biogazu na poziomie 1,34E+06 kWh/rok wpływa na generowanie ulgi środowiskowej.

W zbiorce odpadów uczestniczyły 4 pojazdy. Całkowita długość tras pokonanych przez samochody, w analizowanym systemie, wyniosła 38 540 km/rok przy zużyciu paliwa 16 076,42 dm³/rok. W ten sposób uzyskano całkowitą energochłonność związaną z wykorzystaniem paliw płynnych, która posłużyła do wyznaczenia całkowitej emisji związanej z pełnym cyklem życia paliwa.

Uwagę należy zwrócić na Zakład Zagospodarowania Odpadów zlokalizowany na terenie Gminy Pyskowice, który od momentu nowelizacji systemu prawnego w sferze gospodarki odpadami, modernizuje się uzyskując status Instalacji zastępczej. ZZO pozyskiwał i energetycznie wykorzystywał biogaz, co przyczyniło się do pozyskania ulgi środowiskowej tzn. pozytywnego efektu odpowiadającego tzw. unikniętym oddziaływaniom na środowisko naturalne, w wyniku zastąpienia tradycyjnych procesów wytwarzania energii z surowców pierwotnych.

Wskaźniki uciążliwości środowiskowej związanych z podsystemem transportu i funkcjonowania Zakładu Zagospodarowania Odpadów wraz z kosztami transportu, w analizowanym systemie przedstawiono w tabeli 2.1.2.

Tab. 2.1.2 Wskaźniki uciążliwości środowiskowej dla Wariantu 0 wraz z kosztami transportu

Kategoria wpływu	Transport odpadów	ZZO	Jednostka
AD-wyczerpanie surowców mineralnych	3,10E+02	-1,10E+04	[kg Sb _{eq} /rok]
CC-zmiana klimatu	5,60E+04	-1,50E+04	[kg CO _{2eq} /rok]
HT-toksyczność dla ludzi	4,50E+03	-5,62E+05	[kg DCB _{eq} /rok]
AC-zakwaszenie	3,62E+02	-1,27E+04	[kg SO _{2eq} /rok]
EU-eutrofizacja	7,80E+01	-3,23E+02	[kg PO ₄ ⁻ _{eq} /rok]
POF-tworzenie fotoutleniaczy	1,60E+01	-4,90E+02	[kg C ₂ H _{4eq} /rok]
Koszty transportu	1,23E+05	----	[PLN/rok]

Wariant 1

Całkowity strumień wygenerowanych odpadów to 6005,9 Mg/rok, z czego do różnego rodzaju recyklingu skierowano 535,40 Mg/rok, kompostowaniu poddano 529,20 Mg/rok, a 4843,9 Mg/rok skierowano do termicznego przekształcania.

Zakład Zagospodarowania Odpadów zlokalizowany na terenie Gminy Pyskowice przyjmuje część odpadów selektywnie zebranych, kierując je do właściwych miejsc odzysku lub unieszkodliwiania, pozostały strumień kierowany jest do Zakładu Zagospodarowania Odpadów zlokalizowanego poza granicami Gminy. Cały strumień odpadów komunalnych zmieszanych trafia do Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych zlokalizowanego w Krakowie, poza Regionem do którego zaliczana jest Gmina Pyskowice. Lokalizacja ITPOK-u została wybrana ze względu na najbliższą odległość od ZZO zlokalizowanego w Gminie Pyskowice do Instalacji poza Regionem.

Instalacja termicznego przekształcania odpadów, dzięki wytworzonej energii elektrycznej na poziomie 6,85E+06 kWh/rok oraz ciepła na poziomie 1,64E+07 MJ/rok wpływa na generowanie ulgi środowiskowej.

W zbiorce odpadów uczestniczyły 4 pojazdy. Całkowita długość tras pokonanych przez samochody w analizowanym systemie wyniosła 28 382 km/rok przy zużyciu paliwa 10 809,9 dm³/rok, z czego 5250 km/rok przy zużyciu paliwa 2415 dm³/rok, to długość tras transportowych pokonanych przez samochody, w celu dostarczenia odpadów do Instalacji ponadregionalnej. W ten sposób uzyskano całkowitą energochłonność związaną z wykorzystaniem paliw płynnych, która posłużyła do wyznaczenia całkowitej emisji związanej z pełnym cyklem życia paliwa.

Wskaźniki uciążliwości środowiskowej związanych z podsystemem transportu i funkcjonowania Instalacji termicznego przekształcania odpadów wraz z kosztami transportu, w analizowanym systemie przedstawiono w tabeli 2.1.3.

Tab. 2.1.3 Wskaźniki uciążliwości środowiskowej dla Wariantu 1 wraz z kosztami transportu

Kategoria wpływu	Transport odpadów	ITPO	Jednostka
AD-wyczerpanie surowców mineralnych	2,07E+02	-5,15E+04	[kg Sb _{eq} /rok]
CC-zmiana klimatu	3,76E+04	-7,75E+06	[kg CO _{2eq} /rok]
HT-toksyczność dla ludzi	3,02E+03	-2,95E+06	[kg DCB _{eq} /rok]
AC-zakwaszenie	2,43E+02	-6,60E+04	[kg SO _{2eq} /rok]
EU-eutrofizacja	5,20E+01	-1,54E+03	[kg PO ₄ ⁻ _{eq} /rok]
POF-tworzenie fotoutleniaczy	1,10E+01	-2,53E+03	[kg C ₂ H _{4eq} /rok]
Koszty transportu	9,10E+04	---	[PLN/rok]

Wariant 2

Całkowity strumień wygenerowanych odpadów to 6005,9 Mg/rok, z czego do różnego rodzaju recyklingu skierowano 535,40 Mg/rok, kompostowaniu poddano 529,20 Mg/rok, a 4843,9 Mg/rok skierowano do termicznego przekształcania.

Zakład Zagospodarowania Odpadów zlokalizowany na terenie Gminy Pyskowice przyjmuje część odpadów selektywnie zebranych, kierując je do właściwych miejsc odzysku lub unieszkodliwiania, pozostały strumień kierowany jest do Zakładu Zagospodarowania Odpadów zlokalizowanego poza granicami Gminy. Cały strumień odpadów komunalnych zmieszanych trafia do Instalacji Termicznego Przekształcania Odpadów Komunalnych zlokalizowanego w Chorzowie, w Regionie do którego zaliczana jest Gmina Pyskowice. Lokalizacja ITPOK-u została wybrana ze względu na najbliższą odległość od ZZO zlokalizowanego w Gminie Pyskowice do Instalacji w Regionie.

Parametry funkcjonowania Instalacji termicznego przekształcania odpadów są tożsame jak w Wariantcie 1, co oznacza generowanie energii elektrycznej na poziomie 6,85E+06 kWh/rok oraz ciepła na poziomie 1,64E+07 MJ/rok, co przyczynia się do powstania ulgi środowiskowej.

W zbiorce odpadów uczestniczyły 4 pojazdy. Całkowita długość tras pokonanych przez samochody, w analizowanym systemie wyniosła 24 602 km/rok przy zużyciu paliwa 9071,1 dm³/rok, z czego 1470 km/rok przy zużyciu paliwa 676,2 dm³/rok, to długość tras transportowych pokonanych przez samochody, w celu dostarczenia odpadów do Instalacji ponadregionalnej. W ten sposób uzyskano całkowitą energochłonność związaną z wykorzystaniem paliw płynnych, która posłużyła do wyznaczenia całkowitej emisji związanej z pełnym cyklem życia paliwa.

Wskaźniki uciążliwości środowiskowej związanych z podsystemem transportu i funkcjonowania Instalacji termicznego przekształcania odpadów wraz z kosztami transportu, w analizowanym systemie przedstawiono w tabeli 2.1.4.

Tab. 2.1.4 Wskaźniki uciążliwości środowiskowej dla Wariantu 2 wraz z kosztami transportu

Kategoria wpływu	Transport odpadów	ITPO	Jednostka
AD-wyczerpanie surowców mineralnych	1,73E+02	-5,15E+04	[kg Sb _{eq} /rok]
CC-zmiana klimatu	3,15E+04	-7,75E+06	[kg CO _{2eq} /rok]
HT-toksyczność dla ludzi	2,54E+03	-2,95E+06	[kg DCB _{eq} /rok]
AC-zakwaszenie	2,04E+02	-6,60E+04	[kg SO _{2eq} /rok]
EU-eutrofizacja	4,40E+01	-1,54E+03	[kg PO _{4⁻eq} /rok]
POF-tworzenie fotoutleniaczy	9,00E+00	-2,53E+03	[kg C ₂ H _{4eq} /rok]
Koszty transportu	7,87E+04	---	[PLN/rok]

Ostateczne porównanie rozwiązań dla poszczególnych systemów pod względem ich wpływu na środowisko oraz kosztami związanymi z transportem odpadów zostało zestawione w tabeli 2.1.5.

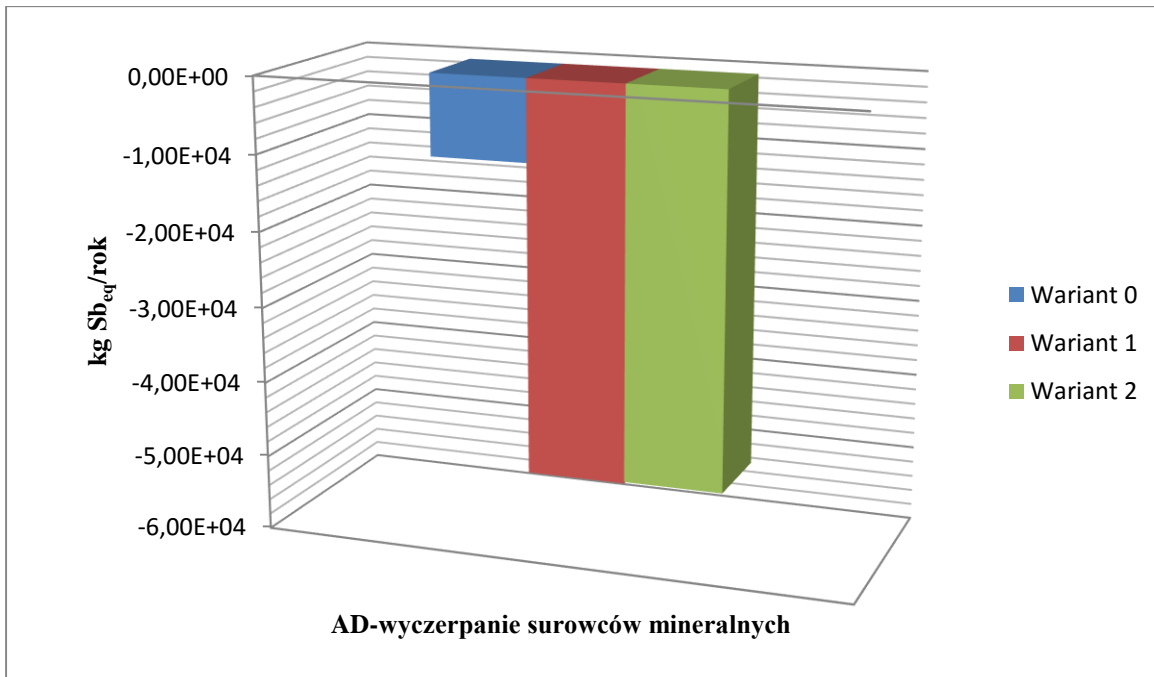
Tab. 2.1.5 Wskaźniki charakteryzujące wpływ poszczególnych wariantów na środowisko naturalne wraz z kosztami transportu

	Wariant 0	Wariant 1	Wariant 2	Jednostki
AD	-1,07E+04	-5,15E+04	-5,13E+04	[kg Sb _{eq} /rok]
CC	4,10E+04	-7,71E+06	-7,72E+06	[kg CO _{2eq} /rok]
HT	-5,60E+05	-2,94E+06	-2,95E+06	[kg DCB _{eq} /rok]
AC	-1,23E+04	-6,57E+04	-6,58E+04	[kg SO _{2eq} /rok]
EU	-2,45E+02	-1,49E+03	-1,50E+03	[kg PO ₄ ⁻ _{eq} /rok]
POF	-4,74E+02	-2,52E+03	-2,52E+03	[kg C ₂ H _{4eq} /rok]
Koszty transportu	1,23E+05	9,10E+04	7,82E+04	[PLN/rok]

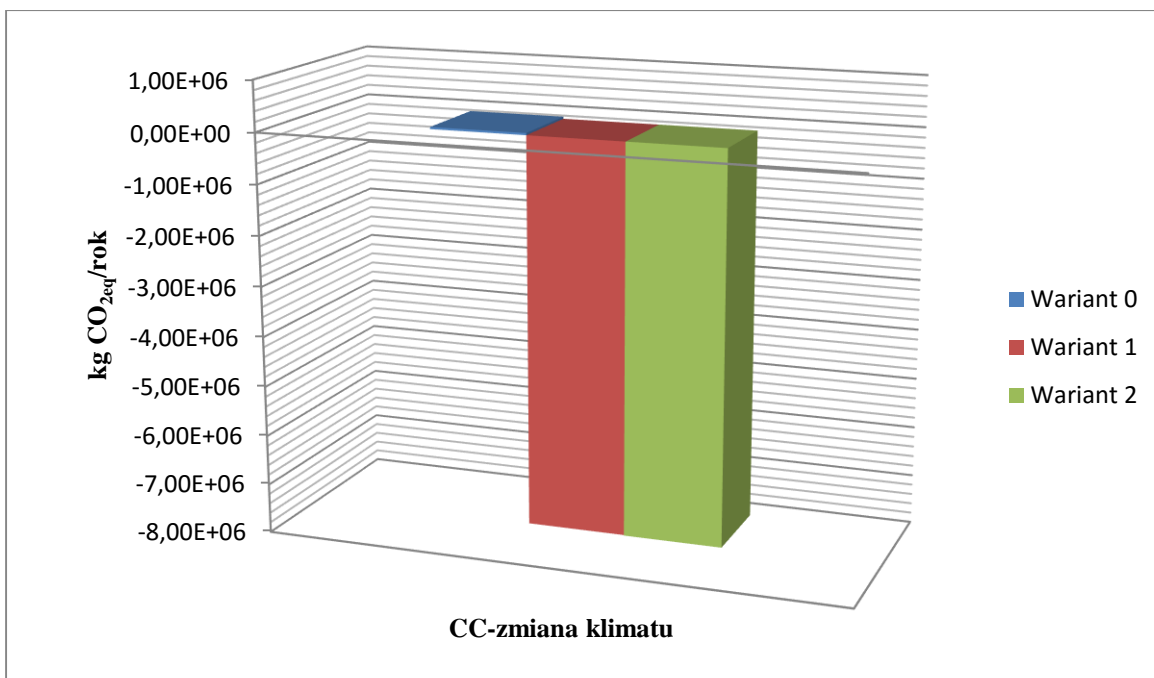
Analizując dane przedstawione w tabeli 2.1.5 wyraźnie zauważyć można, iż rozwiązanie stosowane w 2014 roku (Wariant 0) jest niekorzystne, w porównaniu do rozwiązań uwzględniających funkcjonowanie Instalacji termicznego przekształcania zlokalizowanych w znacznej odległości od Gminy Pyskowice. Pomimo, iż w systemie, który funkcjonował w 2014 roku, Zakład Zagospodarowania Odpadów zlokalizowany był na terenie Gminy, przyjmował jedynie część odpadów komunalnych zmieszanych zebranych od mieszkańców Gminy Pyskowice, pozostały strumień trafiał do Zakładu poza terenem gminy. Odpady, które przekazano do Zakładu poza granicami gminy poddawane były mechanicznej obróbce, a następnie pozostałości powstałe po sortowaniu odpadów komunalnych zmieszanych przeznaczone do składowania transportowano do Zakładu na terenie gminy, w celu zdeponowania na składowisku. Stąd wydłużona trasa transportowa odpadów. W ramach funkcjonowania Wariantu 0 zastosowano systemy pozyskiwania oraz energetycznego wykorzystywania biogazu co wpłynęło na pojawienie się ulgi środowiskowej, mimo tego wielkości dla poszczególnych kategorii wpływu są największe spośród rozpatrywanych wariantów.

Najkorzystniej wypadł Wariant 2 zakładający zagospodarowanie znacznego strumienia odpadów w spalarni zlokalizowanej na terenie Regionu II, w skład którego wchodzi Gmina Pyskowice. Jednak na dzień dzisiejszy budowa spalarni w tej lokalizacji pozostaje jedynie w sferze planów. Natomiast w przypadku Wariantu 1, który zakłada wywóz znacznego strumienia odpadów do spalarni zlokalizowanej poza Regionem II jest równie korzystna i mniej szkodliwa w poszczególnych kategoriach wpływu aniżeli w przypadku Wariantu 0. Uwagę należy zwrócić również na koszty związane z transportem odpadów. Są niższe w Wariantcie 1. W przypadku Wariantu 1 i 2 głównym źródłem ulgi środowiskowej jest odzysk energii, który zastępuje wytwarzanie energii elektrycznej

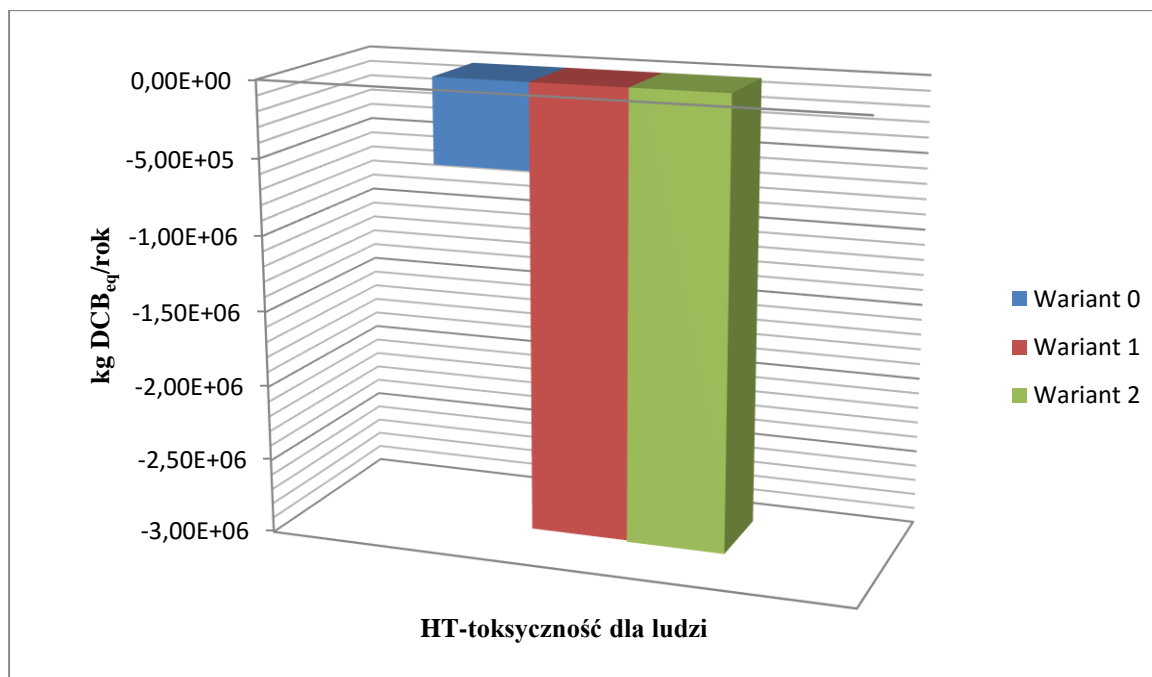
Graficzna ilustracja uciążliwości środowiskowej w poszczególnych klasach dla badanych wariantów zaprezentowana została na rysunku od 2.1.1 do 2.1.6.



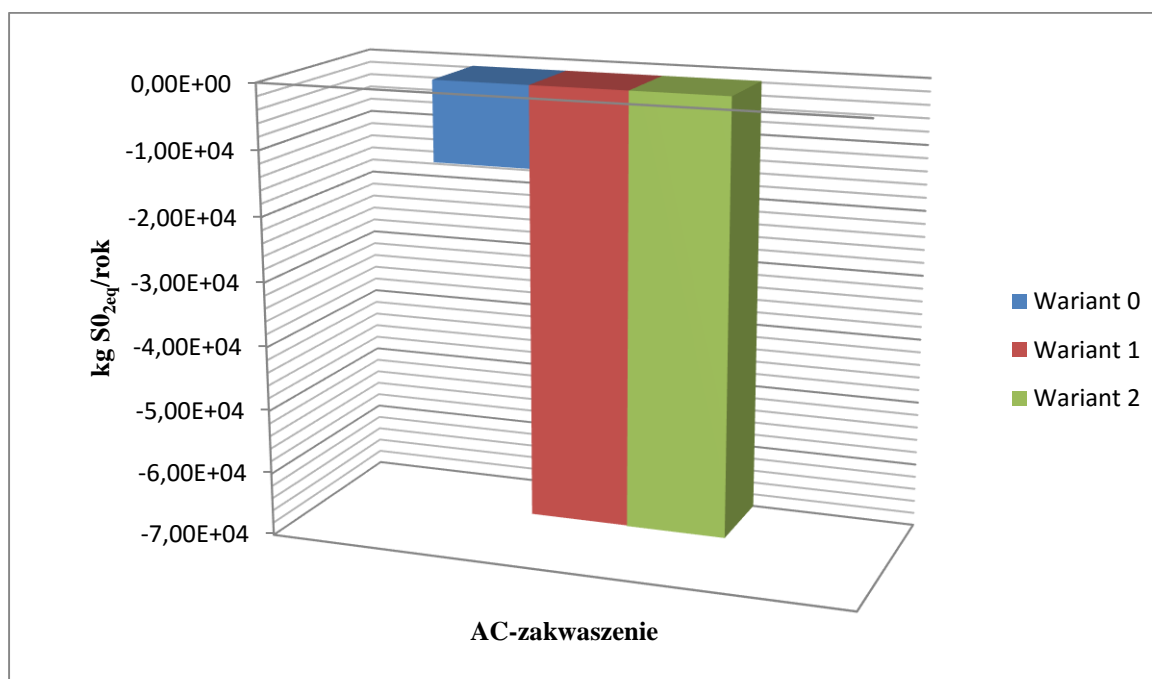
Rys. 2.1.1 Graficzna ilustracja uciążliwości ekologicznej związanej z funkcjonowaniem poszczególnych wariantów w kategorii AD-wyczerpanie surowców mineralnych wyrażone w kg Sb_{eq}/rok



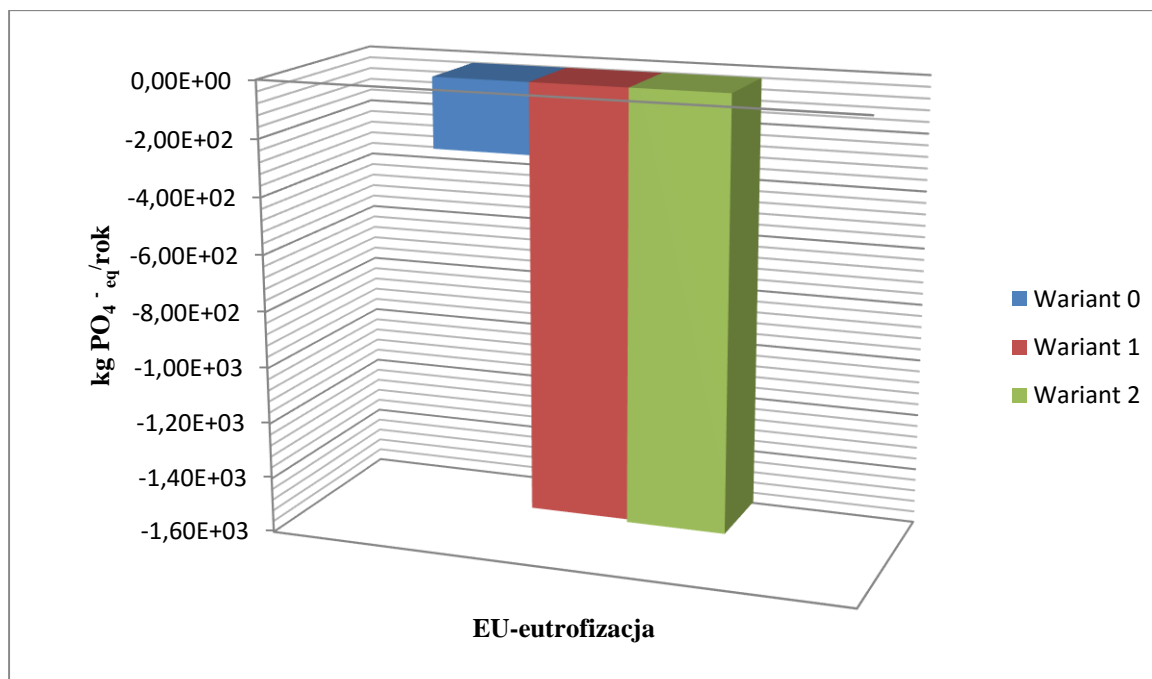
Rys. 2.1.2 Graficzna ilustracja uciążliwości ekologicznej związanej z funkcjonowaniem poszczególnych wariantów w kategorii CC-zmiana klimatu wyrażone w kg CO_{2eq}/rok



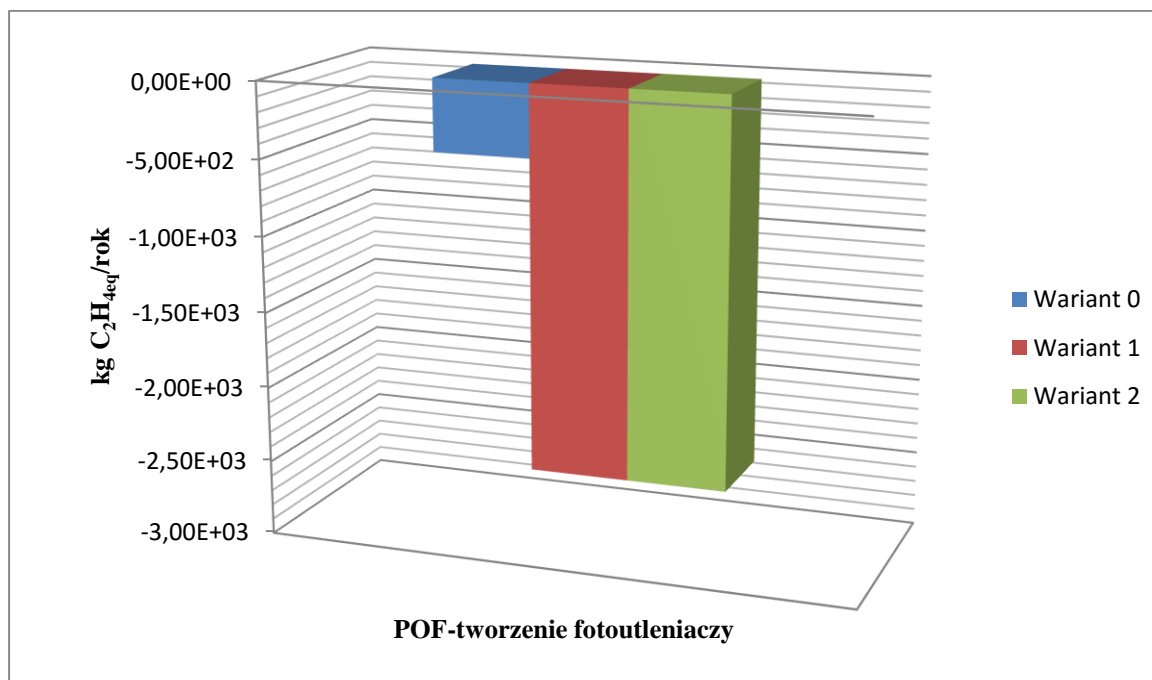
Rys. 2.1.3 Graficzna ilustracja uciążliwości ekologicznej związanej z funkcjonowaniem poszczególnych wariantów w kategorii HT-toksyczność dla ludzi wyrażone w kg DCB_{eq}/rok



Rys. 2.1.4 Graficzna ilustracja uciążliwości ekologicznej związanej z funkcjonowaniem poszczególnych wariantów w kategorii AC-zakwaszenie wyrażone w kg SO_{2eq}/rok



Rys. 2.1.5 Graficzna ilustracja uciążliwości ekologicznej związanej z funkcjonowaniem poszczególnych wariantów w kategorii EU-eutrofizacja wyrażone w $kg PO_4^{3-} eq/rok$



Rys. 2.1.6 Graficzna ilustracja uciążliwości ekologicznej związanej z funkcjonowaniem poszczególnych wariantów w kategorii POF-tworzenie fotoutleniaczy wyrażone w $kg C_2H_4 eq/rok$

Jak widać na rys. 2.1.1 do 2.1.6 spośród wszystkich kategorii wpływu dla poszczególnych wariantów źródłem największej ulgi środowiskowej jest Wariant 1 i 2. Najmniej korzystnie wypadł Wariant 0, w szczególności dokonując porównania w kategorii CC-zmiana klimatu. Przyczyną takiego stanu jest wydłużona trasa samochodów przeznaczonych do transportu odpadów powodując znaczne emisje gazów cieplarnianych.

3. Podsumowanie

Gospodarka odpadami przeszła w ostatnim czasie wiele zmian. Zmianie uległy przede wszystkim aspekty prawne, które stały się narzędziem do ich wprowadzenia. Znowelizowana zostaje ustawa z dnia 13 września 1996 roku o utrzymaniu czystości i porządku w gminach, która stała się kluczowa dla systemu gospodarki odpadami, regulując zasady jego funkcjonowania. Utworzone zostają Regiony gospodarki odpadami, na terenie których powstają Regionalne Instalacje Przetwarzania Odpadów Komunalnych o mocy przerobowej zdolnej do przyjmowania i przetwarzania odpadów z obszaru zamieszkanego co najmniej przez 120 tys. mieszkańców [10].

Ponad dwu letni okres funkcjonowania systemu zgodnie z nowymi zasadami pokazuje, iż w celu osiągnięcia wymogów jakie postawiła przed naszym krajem Unia Europejska potrzebujemy instalacji bardziej wydajnych. Wprowadzona zostaje kolejna nowelizacja ustawy o utrzymaniu czystości i porządku w gminach, która wchodzi w życie w lutym bieżącego roku, wprowadzając nowe definicje i nowe możliwości. Zdefiniowane zostaje pojęcie Instalacji ponadregionalnej o mocy przerobowej wystarczającej do przyjmowania i przetwarzania zmieszanych odpadów komunalnych zebranych z obszaru zamieszkanego co najmniej przez 500 tys. mieszkańców [10]. Ponadto wprowadzone zmiany umożliwiają transport odpadów do Instalacji ponadregionalnych zlokalizowanych poza Regionem ich wytworzenia. Dzięki tym zmianom ustawowym nowo powstałe instalacje termicznego przetwarzania odpadów na terenie Polski będą mogły przyjmować odpady z całego obszaru kraju oraz przetworzą znacznie większy strumień odpadów, niż te, które funkcjonują obecnie.

W artykule dokonano analizy systemu gospodarki odpadami funkcjonującego w 2014 roku, na przykładzie Gminy Pyskowice, w którym wygenerowany strumień odpadów komunalnych zmieszanych poddawany był mechanicznemu przetwarzaniu, następnie pozostałości powstałe w procesie sortowania deponowane były na składowisku. Proces ten odbywał się w Zakładzie Zagospodarowania Odpadów zlokalizowanym w Regionie II, w skład którego wchodzi Gmina Pyskowice. Ocenie poddano także rozwiązania wariantowe zakładające przetwarzanie wygenerowanego strumienia odpadów komunalnych zmieszanych w instalacji termicznego przekształcania odpadów wraz z oceną wpływu podsystemu transportu na środowisko naturalne oraz kosztami transportu.

Z przeprowadzonej analizy wynika, iż rozwiązanie stosowane w 2014 roku było niekorzystne, w porównaniu do proponowanych rozwiązań wariantowych. Stosowane wówczas rozwiązania przyczyniły się do wydłużenia tras transportowych odpadów powodując zwiększone emisje gazów cieplarnianych oraz generując większe koszty związane z transportem odpadów. Ponadto faktem jest, iż pozostałości z sortowania stanowiące 24% masy zebranych odpadów komunalnych zmieszanych zdeponowane zostały na składowisku, co nadal powoduje negatywny wpływ na środowisko. Pozytywnym efektem było pozyskiwanie i energetyczne wykorzystanie biogazu na poziomie $1,34E+06$ kWh/rok.

Należy zauważyć, iż proponowane rozwiązania wariantowe są bardziej korzystne i mniej szkodliwe dla środowiska naturalnego, a i koszty związane z transportem odpadów niższe. Ponadto głównym źródłem korzyści, w przypadku rozwiązań wariantowych jest odzysk energii elektrycznej na poziomie $6,85E+06$ kWh/rok oraz ciepła na poziomie $1,64E+07$ MJ/rok.

Uwzględniając zatem przeprowadzoną analizę oraz badania wpływu na środowisko instalacji termicznego przekształcania odpadów jakie przeprowadzone zostały w Polsce skłaniają do postawienia jednego wniosku, z którego wynika, iż funkcjonowanie małych instalacji znacznie obciąża środowisko naturalne niż duże [8]. Podobnie sytuacja ma się w kwestii ekonomicznej. Duża instalacja, która przetwarza duże ilości odpadów jest źródłem ciepła i energii elektrycznej, która zaspokoi potrzeby samej instalacji a nawet może je znacznie przewyższyć.

Na podstawie powyższych wniosków można skonstruować, że plany modernizacji polskiego systemu gospodarki odpadami zmierzają w dobrym kierunku i mogą przynieść zmniejszenie jego całkowitej uciążliwości środowiskowej.

Literatura

- [1] „Cykl seminariów w zakresie sposobów wdrażania nowego modelu gospodarki odpadami komunalnymi”, Polska Izba Ekologii, Materiały konferencyjne, Katowice 2013r.
- [2] Radomski Zakład Utylizacji Odpadów Komunalnych P.P.U.H. RADKOM Sp. z o.o.: „Nowa rzeczywistość odpadowa”, Dodatek specjalny nr 2/2013 do kwietniowego Przeglądu Komunalnego nr 4/2013, ABRYS Sp. z o.o.
- [3] Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2014 przyjęty uchwałą nr 217 Rady Ministrów z dnia 24 grudnia 2010 roku w sprawie „Krajowego planu gospodarki odpadami 2014”, (M.P. Nr 101, poz. 1183).
- [4] Sosnowska K.: „Zmiana przepisów dotyczących mechaniczno-biologicznego przetwarzania zmieszanych odpadów komunalnych”, Komunalny plus, Dodatek specjalny do Przeglądu Komunalnego nr 5/2015, ABRYS Sp. z o.o.
- [5] Bukowski Z.: „WPGO po zmianie ustawy o odpadach”, Recykling nr 6(174)/2015, ABRYS Sp. z o.o.
- [6] Wielgościński G.: „Co nas czeka z instalacjami MBP?”, Przegląd Komunalny nr 5(284)/2015, ABRYS Sp. z o.o., maj 2015.
- [7] <http://www.teraz-srodowisko.pl/aktualnosci/Polski-system-gospodarki-odpadami-coraz-blizszy-europejskiemu-123.html> materiały z dnia 22.09.2015r.
- [8] Pikoń K.: „Model wielokryterialnej analizy środowiskowej złożonych układów technologicznych”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2011.
- [9] Informacje z Urzędu Miejskiego w Pyskowicach.
- [10] Ustawa z dnia 15 stycznia 2015 roku o zmianie ustawy o odpadach oraz niektórych innych ustaw (Dz.U.2015.poz.122).

XXIII Zawartość pierwiastków śladowych (Zn, Cd, Pb) w glebach i częściach nadziemnych trzęślicy modrej (*Molinia caerulea* L.) na terenie leśnym przyległym do osadnika po flotacji rud cynku i ołowiu

Marcin Pietrzykowski¹, Justyna Likus-Cieślak¹, Wojciech Krzaklewski¹, Agnieszka Woźniak-Majewska¹

¹ Zakład Ekologii Lasu i Rekultywacji, Instytut Ekologii i Hodowli Lasu, Wydział Leśny, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie; al.29-listopada 46, 31-425 Kraków, tel.: 12 662 50 83 e-mail: j.likus@ur.krakow.pl¹

Streszczenie

Przedstawiono koncentrację i wzajemne relacje pierwiastków śladowych w glebach i częściach nadziemnych trzęślicy modrej na terenie leśnym przyległym do osadnika odpadów po flotacji rud cynku i ołowiu ZGH Bolesław w Bukownie. Badania wykonano w sieci 20 stałych punktów monitoringowych, w których pobrano próbki gleb z głębokości 0-20 cm. Przeprowadzono inwentaryzację występowania trzęślicy modrej, jako gatunku pojawiającego się przypuszczalnie w miejscach o podwyższonej koncentracji metali śladowych związanych z występowaniem namulanych oraz nawiewanych osadów poflotacyjnych i pobrano próbki z części nadziemnych roślin. Potwierdzono, że trzęślica pojawiała się w miejscach o podwyższonej koncentracji polutantów, jednak w strefach najsilniej skażonych nie stwierdzono korelacji pomiędzy koncentracją metali śladowych w glebach i tkankach roślinnych. Wskazywać to może na istnienie mechanizmów ograniczających resorpcję biologiczną metali śladowych przez ten gatunek, a w związku z tym potrzebę dalszych badań w kontekście jego przydatności do obudowy biologicznej tego rodzaju osadników i zabezpieczenia fitosanitarnego terenów przyległych.

Słowa kluczowe: osadnik poflotacyjny, trzęślica modra, pierwiastki śladowe, cynk, ołów, kadm.

1. Wstęp

Jednym z największych emiterów zanieczyszczeń środowiska w postaci metali śladowych (głównie Zn, Cd i Pb) są kopalnie i zakłady przeróbki rud cynku i ołowiu. W Polsce rudy cynkowo-ołowiowe występują w rejonach bytomsko-tarnogórskim, olkusko-siewierskim oraz chrzanowsko-trzebińskim i związane są z kruszonośnymi pokładami dolomitów triasowych [1]. W procesie wzbogacania rud cynku i ołowiu powstają odpady poflotacyjne składowane metodą hydrotransportu na nadpoziomowych osadnikach. W wyniku erozji dochodzi od przenoszenia tych osadów w postaci pyłów oraz namulów do bezpośredniego otoczenia obiektów przemysłowych, co staje się powodem skażenia środowiska [2]. Negatywne oddziaływanie zanieczyszczeń metalami śladowymi w pierwszej kolejności dotyczy gleb, powodując obniżenie ich aktywności biologicznej oraz ograniczenie rozkładu substancji organicznej, co w konsekwencji prowadzi do spowolnienia obiegu pierwiastków biogennych [3, 4]. Nadmierna kumulacja pierwiastków śladowych w glebach prowadzi do spadku tempa lub zahamowania wzrostu pędów roślin naczyniowych, nekrotycznych zmian na liściach, zmniejszenia ich ilości, spadku tempa wzrostu oraz zmniejszenia biomasy korzeni [4, 5, 6]. W badaniach stanu skażenia środowiska wykorzystuje się od dość dawna bioindykatory, czyli gatunki roślin o wąskim zakresie tolerancji na czynnik ograniczający [4]. Drugą interesującą grupę roślin, związaną z obszarami występowania rud cynkowo-ołowiowych oraz oddziaływania górnictwa tych metali, stanowią tzw. gatunki galmanowe (od galmanu, czyli rudy cynkowej). Gatunki te charakteryzują się podwyższoną tolerancją na stężenie pierwiastków śladowych w glebach, a wręcz preferują w warunkach naturalnych lub zmienionych antropogenicznie podwyższone stężenia tych pierwiastków [7]. Rozpoznanie tej grupy gatunków ma oczywiście również znaczenie praktyczne, w kontekście możliwości ich wykorzystania dla celów stabilizacji biologicznej osadników poflotacyjnych oraz ochrony fitosanitarnej terenów przyległych, na których występuje ryzyko skażenia. Pierwsze doniesienia o występowaniu trzęślicy modrej (*Molinia caerulea* L.) na terenie leśnym przyległym do osadnika ZGH, w miejscach wyraźnie zalewanych i zamulanych przez odpady poflotacyjne wzdłuż kanałów

odprowadzających odcieki z osadnika, podawali Krzaklewski i Pietrzykowski [8, 9, 10]. Cytowani autorzy zwracali uwagę, że gatunek ten prawdopodobnie posiada umiejętność przystosowania się do rozwoju w warunkach znajdujących się pod wpływem oddziaływania osadów poflotacyjnych, w których stwierdzono wysoki poziom zanieczyszczenia gleb pierwiastkami śladowymi [2]. Trzęślica w warunkach naturalnych występuje na niżu Polski na siedliskach borów wilgotnych oraz na podmokłych łąkach [11]. Gatunek ten doskonale radzi sobie w trudnych warunkach związanych m.in. z jałowymi, ubogimi w związki mineralne glebami i wykazuje dużą tolerancję w stosunku do wahań wilgotności (dobrze znosi zarówno nadmiar wody, jak i susze) oraz odczynu gleb (występuje na podłożu zasadowym i kwaśnym).

Celem badań było określenie koncentracji oraz wzajemnych relacji pierwiastków śladowych (Zn, Pb, Cd) w glebach i częściach nadziemnych trzęślicy modrej (*Molinia caerulea* L.) na terenie leśnym przyległym bezpośrednio do osadnika odpadów poflotacyjnych rud cynku i ołowiu Zakładów Górniczo-Hutniczych „Bolesław” w Bukownie. Podjęte pionierskie badania mogą mieć znaczenie dla oceny przydatności trzęślicy, jako gatunku do obudowy biologicznej tego rodzaju osadników i zabezpieczenia fitosanitarnego terenów przyległych.

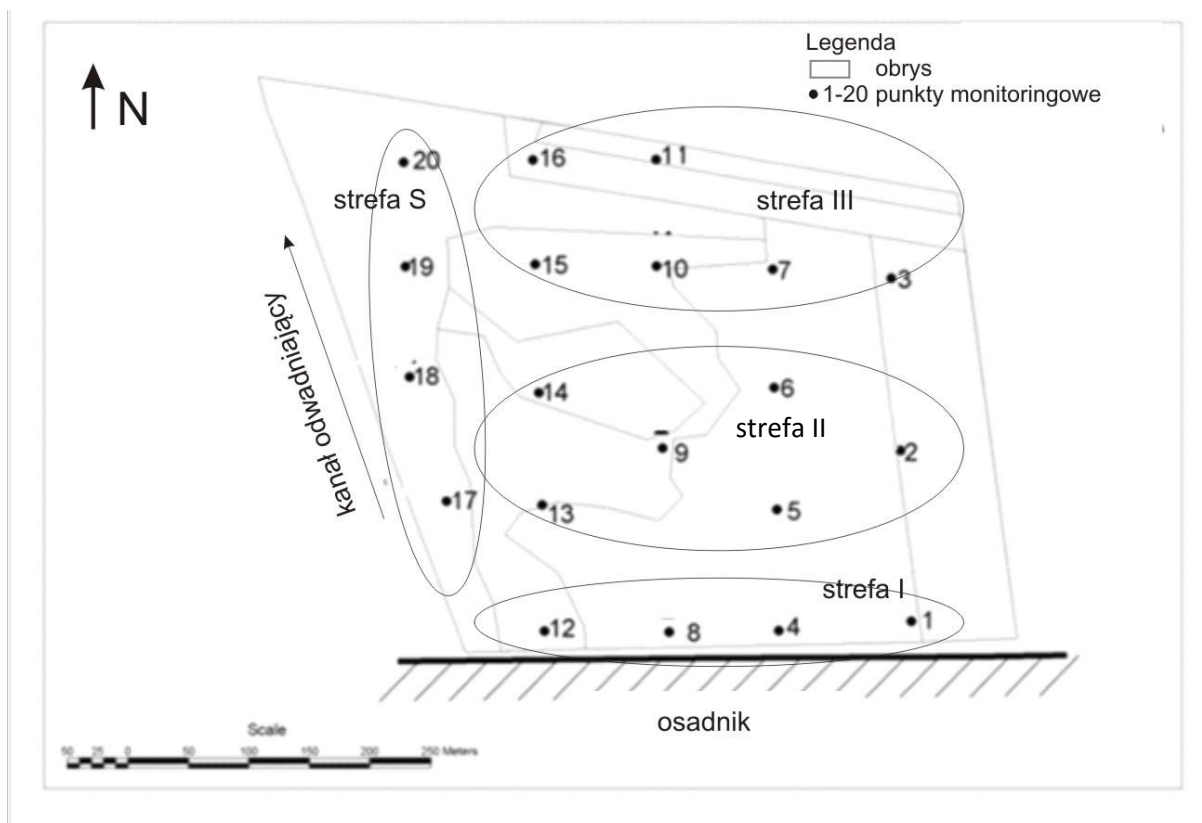
2. Teren badań i metodyka

Badania przeprowadzono na terenie leśnym administrowanym przez Nadleśnictwo Olkusz (RDLP w Katowicach), przyległym bezpośrednio od strony północno-wschodniej do osadnika odpadów poflotacyjnych rud cynku i ołowiu Zakładów Górniczo-Hutniczych „Bolesław” w Bukownie (Polska południowa). Na badanym obszarze w ramach szczegółowych badań w roku 2004 [2] wyróżniono gleby biellicowe właściwe przekształcone, biellicowe właściwe silnie antropogenicznie przekształcone, gleby antropogeniczne o niewykształconym profilu glebowym oraz kopalną (zamuloną) glebę biellicową właściwą zniekształconą pokrytą osadami poflotacyjnymi. Według klasyfikacji WRB FAO [12], gleby zaliczono do Haplic Pedzols oraz Urbic Anthrosols. Osadnik poflotacyjny to obiekt o wysokości 25 m wysokości, kształtem przypominający ścięty stożek, z wyraźnym systemem kwater osadowych i obwałowań na wierzchołku. Osadniki poflotacyjne podlegają silnej erozji wodnej i eolicznej powodującej wywiewanie pyłów z dużą zawartością Zn, Pb i Cd. Ponadto na badanym obszarze znajduje się kanał odwadniający, odprowadzający nadmiar wód technologicznych zawierających znaczne ilości osadów poflotacyjnych.

Na terenie monitorowanego obszaru leśnego w 2004 roku zlokalizowano sieć stałych 20 punktów poboru prób, które rozmieszczono w 4 strefach (rys.1) [2]:

- I – strefa odległa maksymalnie do 30 m od osadnika (punkty nr 1, 4, 8, 12);
- II – strefa odległa od 100 do 200 m od osadnika (punkty nr 2, 5, 6, 9, 13, 14);
- III – strefa odległa od 300 do 400 m od osadnika (punkty nr 3, 7, 10, 11, 15, 16);
- S – strefa przy kanale odwadniającym osadnik (punkty nr 17, 18, 19, 20).

W każdym punkcie dokonano poboru próbek glebowych z wierzchnich poziomów (0-20 cm), w których określono odczyn gleb (pH) potencjometrycznie w stosunku gleba : roztwór 1:2,5 oraz zmineralizowano próbki w mieszaninie kwasu azotowego i nadchlorowego w stosunku 3:1, w celu oznaczenia zawartości ogólnej (zbliżonej do całkowitej) pierwiastków śladowych (Zn, Cd i Pb) metodą ASA [13]. Następnie dokonano oceny stopni skażenia gleb metalami ciężkimi wg skali zaproponowanej przez Instytut Upraw Nawożenia i Gleboznawstwa (IUNG) w Puławach [14]. W celu pełnej charakterystyki gleb, w tym uziarnienia i zawartości pierwiastków śladowych w pełnych profilach glebowych, wykorzystano wyniki badań z roku 2004 [2].



Rys. 1 Schemat przedstawiający rozmieszczenie punktów poboru próbek na monitorowanym obszarze przyległym do osadnika odpadów poflotacyjnych [2].

W punktach monitoringowych zinwentaryzowano występowanie trzęślice modrej. W punktach, w których występowała trzęślica (tj. w jedenastu spośród dwudziestu punktów), pobrano próbki części nadziemnych roślin z rozdzieleniem na kłosa i liście, celem określenia zawartości pierwiastków śladowych. Próbkę roślinną w laboratorium suszono w temp. 65°C, następnie mielono i przygotowano do analiz. Oznaczenia zawartości pierwiastków Zn, Cd i Pb wykonano metodą ASA po trawieniu w mieszaninie kwasów HNO₃ i HClO₄ (w stosunku 3:1) [13].

3. Wyniki badań

Analiza składu granulometrycznego próbek gleb wykazała dominację frakcji piaszczystych. Według klasyfikacji uziarnienia [15] dominowały: piasek luźny, piasek słabogliniasty i piasek gliniasty lekki. W jednym tylko punkcie (nr 20, ryc. 1) przeważała frakcja pylasta.

Odczyn wierzchniej warstwy gleb kształtował się od kwaśnego (pH w KCl 5,4 w pkt. 15) do zasadowego (pH w KCl 7,8 w pkt. 1). Najwyższe wartości pH w KCl odnotowano w strefie S, tj. od 7,2 (pkt. 17) do 7,8 (pkt. 20). Również wysokie wartości pH odnotowano w strefie I, gdzie pH w KCl wynosiło od 6,0 (pkt. 12) do 7,8 (pkt. 1). W strefie II pH w KCl wynosiło od 5,8 do 6,9, a w III od 5,4 do 7,3. Jak stwierdzano w cytowanych badaniach pełnych profili glebowych [2], wartości pH poziomów wierzchnich były wyższe od pH poziomów skały macierzystej C (tj. od 6,0 do 8,3 H₂O oraz od 5,5 do 8,0 w KCl w wierzchnich poziomach oraz od 5,5 do 7,5 w H₂O i od 5,2 do 7,2 w KCl i w poziomach głębszych).

Stwierdzono silne zanieczyszczenie cynkiem, kadmem i ołowiem wierzchnich poziomów (warstwa 0-20 cm) (tab. 1). Największe stężenia Zn stwierdzano w strefie zamulonej osadem (S), które wyniosły od 410,2 mg·kg⁻¹ (III stopień według klasyfikacji IUNG, czyli gleby średnio zanieczyszczone) do 10638,0 mg·kg⁻¹ (V stopień wg. IUNG, tj. gleby bardzo silnie zanieczyszczone). W strefie S przeważał ogólnie jednak V stopień zanieczyszczenia (tj. gleby

bardzo silne zanieczyszczenie, przy danych parametrach gleby – gleby lekkie o małej zawartości frakcji spławianej do 10%, z koncentracją Zn powyżej 3000 mg·kg⁻¹). Silne zanieczyszczenie Zn zaobserwowano również w strefie II, gdzie w czterech na sześć punktów przynależących do tej strefy odnotowano IV (tj. powyżej 700 mg·kg⁻¹) stopień zanieczyszczenia (tab. 1). Ołów również najwyższe stężenie osiągnął w strefie S, tj. od 173,4 (III stopień zanieczyszczenia IUNG, tj. gleby silnie zanieczyszczone) do 2696,3 mg·kg⁻¹ (V stopień zanieczyszczenia, gleby bardzo silnie zanieczyszczone). Strefa I wykazywała również silne zanieczyszczenie ołowiem, osiągające stopień IV (podawany dla gleb o danych parametrach przy stężeniu Pb powyżej 500 mg·kg⁻¹). Także kadm najwyższe stężenia osiągnął w strefie S, tj. od 3,5 mg·kg⁻¹ (IV stopień, gleby silnie zanieczyszczone) do 55,1 mg·kg⁻¹ (V stopień, gleby bardzo silnie zanieczyszczone). Wysokie koncentracje Cd wystąpiły także w strefie I (od 0,9 mg·kg⁻¹, I stopień tj. zawartość podwyższona) do nawet 35,2 mg·kg⁻¹, (V stopień, bardzo silne zanieczyszczenie). Dodać jednak należy, że w każdej z wyróżnionych stref odnotowano występowanie punktów z bardzo silnym zanieczyszczeniem Cd (V stopień, powyżej 10 mg·kg⁻¹) (tab. 1).

Badając korelacje (przy poziomie istotności p=0,05) między wartością pH w wierzchnich warstwach gleb, a stężeniem danego pierwiastka w roślinie w poszczególnych punktach, nie stwierdzono istotnych zależności między badanymi cechami. Natomiast badając związek pomiędzy wartością pH (średnio dla strefy), a koncentracją polutantów stwierdzono dodatnią korelację między średnią wartością pH, a średnim stężeniem Pb (r = 0,99) i Cd (r = 0,95).

Tab. 2 Zawartość pierwiastków śladowych i ocena stopnia zanieczyszczenia gleb według skali IUNG w sąsiedztwie osadnika w wierzchnich warstwach gleb (0-20 cm).

Strefa	Pkt. ¹	Zn		Pb		Cd	
		[mg·kg ⁻¹]	stopień ²	[mg·kg ⁻¹]	stopień	[mg·kg ⁻¹]	stopień
I	1	217,2	II	72,4	II	0,9	I
	4	4731,5	V	1682,7	IV	35,2	V
	8	236,9	II	644,6	IV	26,1	V
	12	1379,2	IV	805,7	IV	18,2	V
II	2	156,8	II	69,5	I	1,1	II
	5	1547,7	IV	347,7	III	17,1	V
	6	1032,7	IV	360,7	III	12,9	V
	9	49,5	0	79,5	II	4,6	IV
	13	1328,2	IV	473,4	III	17,3	V
	14	2603,7	IV	981,3	IV	32,7	V
III	3	150,1	II	72,1	II	0,6	I
	7	282,4	II	55,9	I	2,3	III
	10	1335,6	IV	305,9	III	11,9	V
	11	381,3	III	100,9	II	2,9	III
	15	825,2	IV	380,1	III	9,3	V
	16	1889,2	IV	712,8	III	13,9	V
S	17	2237,7	IV	589,8	IV	13,4	V
	18	10638,0	V	1825,4	IV	55,1	V
	19	410,2	III	173,4	III	3,5	IV
	20	7716,2	V	2696,3	V	54,8	V

¹numery punktów monitoringowych według rozmieszczenia na schemacie rys. 1.;

²stopień zanieczyszczenia [wg klasyfikacji IUNG 1993]: 0 – zawartość naturalna; I – zawartość podwyższona; II – słabe zanieczyszczenie; III – średnie zanieczyszczenie; IV – silne zanieczyszczenie; V – bardzo silne zanieczyszczenie.

Najwyższe stężenie cynku w liściach i kłosach trzęślicy modrej, tj. odpowiednio 286,9 mg·kg⁻¹, 205,6 mg·kg⁻¹ wystąpiło w punkcie nr 12 w strefie I (tab. 2). Również wysoką zawartość Zn w liściach i kłosach odnotowano w punkcie nr 11 w strefie III, które wynosiło odpowiednio 263,11 mg·kg⁻¹ i 193,7 mg·kg⁻¹ oraz w punkcie nr 4 w strefie I, które wynosiło odpowiednio 244,3 mg·kg⁻¹ i 179,44 mg·kg⁻¹. Ze względu na wysoką zawartość Zn w częściach nadziemnych trzęślicy modrej za najbardziej zanieczyszczony obszar uznano strefę I, której punkty znajdowały się najbliżej osadnika odpadów poflotacyjnych. W strefie II i III trzęślica występowała nielicznie, choć również wykazywała wysokie zawartości Zn w liściach i kłosach (tab. 2).

Najwyższa zawartość ołowiu w liściach i kłosach trzęślicy modrej wystąpiła w punkcie nr 4 w strefie I, wynosząc odpowiednio 16,65 mg·kg⁻¹ i 20,93 mg·kg⁻¹. Równie wysokie koncentracje Pb w liściach i kłosach odnotowano w punkcie nr 12 w strefie I, tj. odpowiednio 11,9 mg·kg⁻¹ i 16,4 mg·kg⁻¹ i w punkcie nr 2 w strefie II, odpowiednio 16,4 mg·kg⁻¹ i 19,1 mg·kg⁻¹ (tab.2).

Koncentracje kadmu w częściach nadziemnych trzęślicy osiągnęły najwyższe wartości w strefie I w punkcie nr 8, wynosząc odpowiednio 2,9 mg·kg⁻¹ w liściach i 6,0 mg·kg⁻¹ w kłosach. Wysokie zawartości w organach trzęślicy odnotowano także w punkcie nr 12 (strefa I) – 1,4 mg·kg⁻¹ (liście) i 2,8 mg·kg⁻¹ (kłosy) oraz punkcie nr 11 (strefa III) – 1,2 mg·kg⁻¹ (liście) i 2,5 mg·kg⁻¹ (kłosy) (tab.2).

Nie stwierdzono istotnych korelacji między koncentracją poszczególnych pierwiastków w glebie, a zawartością w kłosach i liściach trzęślicy, natomiast stwierdzono zależność między samym występowaniem trzęślicy, a podwyższoną koncentracją pierwiastków w glebie. Potwierdza to obserwację, że trzęślica występowała w miejscach o wyraźnie podwyższonej koncentracji pierwiastków śladowych w glebach w strefie S i strefie I. W strefach gdzie koncentracja metali w glebie była ogólnie niższa, nie stwierdzano występowania trzęślicy (całkowity brak w strefie II) lub występowanie nieliczne, punktowe (strefa III, punkty nr 7 i 11).

Tab. 3 Zawartość cynku, ołowiu i kadmu w częściach nadziemnych trzęślicy modrej (*Molinia caerulea* L.) rosnącej na terenie przyległym do osadnika poflotacyjnego ZGH „Bolesław”.

Strefa	Pkt. ¹	Zn		Pb		Cd	
		liście	kłosy	liście	kłosy	liście	kłosy
[mg·kg ⁻¹]							
I	1	31,9	89,1	3	7,2	0,4	1,5
	4	244,3	179,4	16,7	20,9	1,0	1,8
	8	134,8	103,3	8,5	7,3	2,9	6,0
	12	286,9	205,6	11,9	16,4	1,4	2,8
II	2	209,3	172,5	10,2	19,1	1,2	2,0
	5	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	6	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	9	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	13	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
III	14	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	3	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	7	32,77	97,2	4,9	6,7	0,51	1,11
	10	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	11	263,1	193,7	5,7	13,3	1,2	2,5
	15	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
S	16	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	17	95,7	123,8	6,2	12,2	0,8	1,3
	18	86,4	130,2	4,8	11,9	0,7	1,3
	19	116,2	137,9	6,1	12,9	0,6	0,9
	20	110,1	105,2	6,9	6,1	0,5	0,9

¹numery punktów monitoringowych według rozmieszczenia na schemacie rys. 1., n.w. - nie stwierdzono występowania trzęślicy

4. Dyskusja

Odczyn wierzchnich warstw gleby (0-20 cm) na badanym obszarze był kwaśny do zasadowego, a pH wahało się między 5,8 a 8,3 w H₂O oraz 5,4 a 7,8 w KCl. Odczyn gleb na badanym obszarze był znacznie podwyższony w porównaniu do naturalnych gleb leśnych bielcowych nieprzekształconych, występujących na siedliskach borowych, charakteryzujących się zwykle silnym zakwaszeniem górnych poziomów i pH w H₂O w zakresie nawet 3,0 do 4,5 [16]. Gleby w wierzchnich poziomach w odległości do 30 metrów od osadnika (strefa I) wykazywały najwyższe pH (od 6,0 do 7,8 w KCl) natomiast najmniejszy stopień alkalizacji występował w odległości 300 m od osadnika (strefa III). Wysokie pH (od 7,2 do 7,8 w KCl), występowało także w punktach zlokalizowanych w strefie S, tj. w strefie zalewania osadami poflotacyjnymi pochodzącymi z kanału odwadniającego osadnik (rys. 1, tab.1). Alkalizujący wpływ osadów, związany jest z charakterem skał rudnych (wapienie, dolomity) poddawanych przeróbce w procesie flotacji i w przypadku odpadów składowanych na osadnikach w rejonie olkuskim pH waha się między 7,8 a 7,9 [17]. Wpływ alkalizujący odpadów z osadnika na badanym obszarze wyraźnie zmniejszał się wraz z odległością od obiektu przemysłowego. Odczyn gleb jest czynnikiem decydującym o mobilności pierwiastków śladowych, przy czym dostępność metali dla roślin zwiększa się przy niższym pH [5, 7, 18]. Zatem można uznać, że w badanych przypadkach, przy wysokich stężeniach pierwiastków śladowych w glebach ich odczyn alkaliczny był czynnikiem obniżającym resorpcję biologiczną dla roślin.

Przeprowadzone badania wykazały, że zawartość pierwiastków śladowych w wierzchnich warstwach glebowych, wyraźnie przekraczała dopuszczalne normy w porównaniu do gleb nieskażonych, dla których tło geochemiczne wynosi odpowiednio: Zn: 6 – 200 mg·kg⁻¹, Pb: 5 – 50 mg·kg⁻¹, Cd: 1 mg·kg⁻¹ [19]. Według kryteriów podanych przez IUNG [14] w przypadku badanych gleb stwierdzono wysokie przekroczenia wartości krytycznych cynku, kadmu i ołowiu w strefie S przy kanale odwadniającym osadnik. Taki stan spowodowany był zamulaniem obszarów tej strefy odpadami poflotacyjnymi migrującymi wraz z wodą. Jak stwierdzano w pełnoprofilowych badaniach gleb tego rejonu [2] miąższość namulonych osadów w tej strefie dochodziła od kilkunastu do kilkudziesięciu centymetrów. Wysokie stężenie pierwiastków śladowych utrzymywało się również w strefie I, w odległości od 100 do 200 m od obiektu. W strefie III, tj. najbardziej odległej od osadnika (powyżej 300 m), odnotowano najmniejsze stężenia ołowiu, cynku i kadmu, co wskazuje na osłabienie wpływu zapylenia. Cynk najwyższe wartości osiągnął w strefie S, w punkcie nr 18 (10638,0 mg·kg⁻¹). Tak wysokie koncentracje nie są niczym niezwykłym w przypadku obszarów zlokalizowanych w sąsiedztwie obiektów związanych z wydobywaniem rud pierwiastków nieżelaznych, również z innych miejsc na świecie, jak na przykład z rejonu West Chiverton (wydobywanie rud miedzi, cynku i ołowiu) [20]. Nieco niższe koncentracje pierwiastków śladowych – Zn, Pb, Cd, tj. III stopień (średnie zanieczyszczenie) stwierdzali Pająk i Jasik [21] w wierzchnich warstwach gleby na terenie sąsiadującym z Hutą Cynku i Ołowiu Miasteczko Śląskie. Koncentracje ołowiu na badanym terenie leśnym osiągały maksimum w punkcie nr 20, tj. również w strefie S i wynosiły 2696,3 mg·kg⁻¹. Wartości te znacznie przekraczały koncentracje podawane dla gleb zanieczyszczonych w rejonie huty miedzi Głogów (tj. około 1900 mg·kg⁻¹) [19]. Największe koncentracje kadmu (55,1 mg·kg⁻¹) odnotowano w punkcie nr 18, tj. w strefie S. W tym przypadku przekroczona została koncentracja Cd na poziomie 50 mg·kg⁻¹, jaką Zwoliński [22] podaje za krytyczną dla gleb leśnych siedlisk borowych Polski południowej. Cabała [23] dla rejonu olkuskiego (Bukowno, Sławków, Strzemieszce) stwierdzał koncentracje Zn w powierzchniowych warstwach gleb sięgające nawet 25000 mg·kg⁻¹, Pb 5000 mg·kg⁻¹ a Cd 129 mg·kg⁻¹.

W badaniach gleb tego obszaru Krzaklewski i inni [2] stwierdzali występowanie wyższych wartości koncentracji pierwiastków śladowych w poziomach organicznych niż głębszych poziomach skały macierzystej. Jest to zgodne z ogólnym zjawiskiem gromadzenia pierwiastków śladowych w warstwach organicznych na drodze trwałych, helatowych wiązań organiczno-metalicznych [4]. W cytowanych badaniach [2] stwierdzano jednak, że nawet w głębszych poziomach mineralnych gleb na tym obszarze zawartość metali śladowych przekraczała kilka do kilkunastokrotnie zawartości średnie spotykane w glebach naturalnych Polski. Zatem wyraźnie w glebach tych, metale śladowe migrują w głąb profili glebowych. Średnia zawartość cynku dla niezanieczyszczonych gleb Polski wynosi 40 mg·kg⁻¹, przy czym najmniejsze koncentracje Zn stwierdza się w lekkich glebach bielcowych i płowych, a największe w glebach cięższych, tj. brunatnych i madach [4]. Dla gleb użytkowanych rolniczo przyjmuje się

dopuszczalne zawartości Zn w przedziale od 250 do 300 mg·kg⁻¹. Przy stężeniach przekraczających 1000 mg·kg⁻¹ następuje znaczne ograniczenie przebiegu procesów mikrobiologicznych [4]. Regionalnie, szczególnie w rejonach południowych Polski gleby posiadają podwyższoną naturalną zawartość cynku, jednak w porównaniu z tymi danymi zawartości metali śladowych w badanych glebach były znacznie wyższe [22, 4].

Na podstawie wieloletnich badań nad toksycznym wpływem metali śladowych na środowisko leśne, Zwoliński [22] zaproponował progowe zawartości pierwiastków śladowych w glebach siedlisk leśnych dla południowego regionu Polski. Cytowany autor uznał za krytyczną koncentrację cynku na poziomie 500 mg·kg⁻¹, ołowiu 1500 mg·kg⁻¹, a kadmu 50 mg·kg⁻¹. Jako krytyczne całkowite stężenie metali śladowych (Zn, Pb i Cu) przyjęto w cytowanym opracowaniu wielkość 500 mg·kg⁻¹ (normy dla Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego, Zwoliński [22]). Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki, można stwierdzić, że wielkości podane przez Zwolińskiego [22] dla Zn zostały przekroczone w jedenastu na dwadzieścia punktów rozmieszczonych w każdej z wyróżnionych stref, dla Pb w 3 punktach w strefie I i strefie S, a Cd w 2 punktach w strefie S. Przyjmowane przez Zwolińskiego [22] krytyczne dla gleb siedlisk borowych sumaryczne stężenie Zn+Pb+Cd w glebach badanego obszaru w sąsiedztwie osadników ZGH Bolesław zostało przekroczone w większości punktów kontrolnych (w czternastu na dwadzieścia punktów monitoringowych). Podwyższone wartości koncentracji metali ciężkich świadczą jednoznacznie o ich antropogenicznym pochodzeniu, tj.: wpływie osadnika (opad pyłów) oraz zalania gleb osadem. Standardy Ministerstwa Rolnictwa i Rozwoju Wsi w Polsce [24] dopuszczają dla gleb lekkich stężenie Zn do 100 mg·kg⁻¹, Pb do 50 mg·kg⁻¹ a Cd 0,75 mg·kg⁻¹. Na podstawie powyższych norm w badanych przypadkach stwierdzić można więc nawet ponad 100-krotne przekroczenia dopuszczalnych koncentracji dla Zn, 50-krotne dla Pb i 70-krotne dla Cd.

Występujące zanieczyszczenie gleb kilkoma metalami jednocześnie jest bardzo charakterystyczne dla obszarów będących pod wpływem oddziaływania emisji przemysłowych, dlatego też najmniejsza zawartość jednego z metali, przekraczająca dopuszczalną zawartość, jest podstawą do zakwalifikowania gleby jako skażone. Na analizowanym obszarze pierwiastkiem warunkującym zaliczenie do odpowiednich stopni zanieczyszczeń jest przede wszystkim kadm. W większości punktów (tj. w trzynastu na dwadzieścia) w wierzchniej warstwie gleb (0-20 cm) stwierdzono najwyższy V stopień zanieczyszczenia, tj. bardzo silne zanieczyszczenie.

Pomimo znacznej kumulacji polutantów w badanym środowisku, stwierdzone stężenia metali śladowych w częściach nadziemnych trzęślicy nie przekraczały wielkości krytycznych dla roślin, podawanych przez Kabat-Pendias i Pendias [4] i wynoszących odpowiednio dla Pb w przedziale 300 – 400 mg·kg⁻¹ w suchej masie oraz dla Cd 5 – 30 mg·kg⁻¹ s.m. Największe stężenia Zn, Cd i Pb w organach trzęślicy modrej występowały w strefie I, czyli zlokalizowanej najbliżej osadnika. Potwierdził się fakt, o którym w literaturze wspominają m.in. Kabat-Pendias i Pendias [4], Kozlov [25] oraz Martley i in. [26], że koncentracja metali śladowych w glebie i pobieranie przez rośliny w dużym stopniu zależy od odległości od emitera. Na podstawie uzyskanych wyników można także stwierdzić, że więcej Cd i Pb akumulują kłosa trzęślicy niż liście. W przypadku Zn więcej pierwiastka zakumulowały liście niż kłosa, oprócz strefy S, gdzie akumulacja była wyższa w kłosach niż w liściach. Przy czym podkreślić należy, że najmniejszą kumulację metali śladowych w organach trzęślicy odnotowano w strefie S, gdzie występowały najwyższe stężenia polutantów w glebie. Wynika z tego więc, że badany gatunek wskazuje prawdopodobnie przystosowanie do nadmiernych stężeń pierwiastków fitotoksycznych w środowisku, o czym sygnalizowano we wstępnych badaniach z tego obszaru prowadzonych przez Krzaklewskiego i Pietrzykowskiego [8]. Może to być związane z mechanizmami ograniczenia pobierania tych metali ze środowiska glebowego przez trzęślicę, jednak zjawisko to powinno być poddane dalszym badaniom. Na terenach poprzemysłowych często pojawiają się metalofity, tj. ekotypy gatunków roślin wykazujące podwyższoną tolerancję na wysokie zanieczyszczenie gleb metalami śladowymi [7]. W przypadku takich roślin następować może blokowanie mechanizmu pobierania pierwiastków z gleby lub pobieranie i neutralizowanie w komórkach [11]. Być może więc trzęślica modra, w toku dalszych badań będzie mogła być zaliczona do tej grupy roślin.

5. Podsumowanie i wnioski

1. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że trzynaście spośród dwudziestu (około 65%) punktów monitoringowych na badanej powierzchni obszaru leśnego przyległego do osadnika poflotacyjnego objęte jest najwyższym stopniem skażenia gleby pierwiastkami śladowymi Zn, Cd, Pb (tj. stopniem V według klasyfikacji Instytutu Uprawy i Nawożenia Gleb), przy czym głównym czynnikiem degradującym była nadmierna koncentracja kadmu, a w dalszej kolejności cynku i ołowiu. Jedynie dwa punkty (10%) przedmiotowego oddziały znajduje się (wg klasyfikacji IUNG) w I stopniu (tj. zawartość podwyższona) pod względem zanieczyszczenia kadmem (tj. terenów słabo zanieczyszczonych).
2. Największe zanieczyszczenie gleb obszaru leśnego przyległego do osadników poflotacyjnych ZGH Bolesław obejmowało strefę zlokalizowaną wzdłuż kanału odprowadzającego odcieki przemysłowe, na której doszło do zamulenia powierzchni osadami poflotacyjnymi. Osady poflotacyjne, jako produkt odpadowy procesów przeróbki dolomitowych rud kruszczonośnych charakteryzują się odczynem zasadowym i dlatego oprócz silnego zatrucia gleb cynkiem, kadmem i ołowiem, powodują niekorzystną dla gleb leśnych siedlisk borowych alkalizację. Z drugiej jednak strony odczyn zasadowy obniża mobilność metali śladowych w środowisku glebowym, co z kolei ma prawdopodobnie wpływ na obniżenie resorpcji biologicznej przez rośliny.
3. Trzęślica modra występowała w miejscach o silnym skażeniu gleb pierwiastkami śladowymi, stanowiąc często w takich przypadkach jedyny gatunek spośród roślin naczyniowych, co wskazywało na jej podwyższoną odporność na badany czynnik degradujący. Przy czym nie wystąpiły istotne korelacje pomiędzy zawartością pierwiastków śladowych w glebach najsilniej skażonych (w strefie zamulenia osadem poflotacyjnym), a zawartością w częściach nadziemnych trzęślicy, co wskazywać może na istnienie mechanizmu obniżającego resorpcję biologiczną, jednak zjawisko to powinno podlegać dalszym badaniom.

Literatura

- [1] Adamek R., Ptak J., *Górnictwo rud, t. I*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1986.
- [2] Krzaklewski W., Barszcz S., Małek K., Koziół M., Pietrzykowski M., *Contamination of forest soils in the vicinity of the sedimentation pond after zinc and lead ore flotation (in the region of Olkusz, Southern Poland)*, *Water Air and Soil Pollution*, 159 (1), 2004, str. 151-164.
- [3] Castro I. V., Ferreira E. M., McGrath S. P., *Effectiveness and genetic diversity of *Rhizobium leguminosarum* by. trifolii isolates in Portuguese soil polluted by industrial effluents*, *Soil Biology and Biochemistry*, 29(8), 1997, str. 1209-1213.
- [4] Kabata-Pendias A., Pendias H., *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Wydawnictwo PWN, Warszawa, 1999.
- [5] Siwek M., *Rośliny w skażonym metalami ciężkimi środowisku przemysłowym. Cz. I. Pobieranie, Transport i toksyczność metali ciężkich (śladowych)*, *Wiadomości Botaniczne* 52(1/2), 2008, str. 7-22.
- [6] Ociepa-Kubicka A. Ociepa E., *Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi. Inżynieria i Ochrona Środowiska*, t. 15, 2, 2012, str. 169-180.
- [7] Siwek M. *Rośliny w skażonym metalami ciężkimi środowisku przemysłowym. Cz. II. Mechanizmy detoksyfikacji i strategie przystosowania roślin do wysokich stężeń metali ciężkich*, *Wiadomości Botaniczne*. 52(3/4), 2008, str. 7-23.
- [8] Krzaklewski W., Pietrzykowski M., *Problemy oraz możliwości biologicznej stabilizacji osadników odpadów po flotacji rud cynku i ołowiu. Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie, miesięcznik WUG (Wyższy Urząd Górniczy)*, 3(79), 2001, str. 10-17.
- [9] Krzaklewski W., Pietrzykowski M., Małek S., Barszcz J., *Ocena stopnia skażenia gleb w oddziale 228, obręb leśny Rabsztyn w Nadleśnictwie Olkusz, przyległym do stawu osadowego ZGH „Bolesław”*, Katedra Ekologii Lasu UR w Krakowie, maszynopis Kraków, 2001.
- [10] Krzaklewski W., Pietrzykowski M., *Selected physico-chemical properties of zinc and lead ore tailings and their biological stabilization*, *Water Air and Soil Pollution*, 141, 2002, str. 125-142.
- [11] Sobkowiak M., Szwedler I., *Spotkania z przyrodą. Rośliny*, Multico Oficyna Wydawnicza, Warszawa, 1998.

- [12] *World Reference Base for soil resources*, FAO, Rome 2014.
- [13] Ostrowska A., Gawliński S., Szczubiałka Z., *Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin. Katalog*, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa, 1991.
- [14] Kabata-Pendias A., Motowicka-Terelak, Piotrowska M., Terelak H., Witek T., *Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. Ramowe wytyczne dla rolnictwa*, IUNG, Puławy 1993.
- [15] *Klasyfikacja uziarnienia gleb i utworów mineralnych*, Polskie Towarzystwo Gleboznawcze, Warszawa, 2008.
- [16] Brożek S., Zwydak M., 2010, *Atlas gleb leśnych Polski*, Wydanie II, CILP, Warszawa, 2010.
- [17] Trafas M., Eckes T., *Glebotwórcze aspekty oceny utworów sztucznych na przykładzie odpadów po flotacji rud cynku i ołowiu*, *Geomatic and Environmental Engineering*, v.1, 2, 2007, str. 97-110.
- [18] Kutrowska A., *Roślinne transportery błonowe metali śladowych*, *Kosmos, problemy nauk biologicznych*, t. 62, 1(298), 2013, str. 105-113.
- [19] Lis J., Sylwestrzak H., *Mineraty Dolnego Śląska*, Inst. Geol, Warszawa, 1986.
- [20] Merrington G., Alloway B.J., *The transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from two historic metalliferous mine sites in the U.K.* *Applied Geochemistry*, 6, 1994. str. 677-687.
- [21] Pająk M., Jasik M., *Poziom kumulacji cynku, kadmu i ołowiu w wierzchniej warstwie gleb leśnych w sąsiedztwie huty cynku „Miasteczko Śląskie”*, *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego*, nr 17(137), 2010, str. 112-122.
- [22] Zwoliński J., *Wpływ emisji zakładów przemysłowych metali nieżelaznych na środowisko leśne – rola metali ciężkich w degradacji lasów*, *Prace Instytutu Badawczego Leśnictwa*, Seria A, 809, 1995, str. 1-86.
- [23] Cabała J., *Metale ciężkie w środowisku glebowym olkuskiego rejonu eksploatacji*, Wyd. UŚ, Katowice, 2009.
- [24] Rozporządzenia z dnia 21 marca 2002 r., Dz.U. Nr 37, poz. 344.
- [25] Kozlov M. V., *Pollution resistance of mountain birch, Betula pubescens subsp. czerepanovii, near the coppernickel smelter: natural selection or phenotypic acclimation?* *Chemosphere* 59, 2005, str. 189-197.
- [26] Martley E., Gulson B.L., Pfeifer H.R., *Metal concentrations in soils around the copper smelter and surrounding industrial complex of Port Kembla*, *Science of the Total Environment*, 325, 2004, str. 113-127.

XXIV The importance of carbon sequestration in the phytoremediation process of degraded soils

Agnieszka Placek^{1*}, Dariusz Włóka¹, Małgorzata Kacprzak¹

¹ Department of Environmental Engineering and Biotechnology, Czestochowa University of Technology, Czestochowa, POLAND

*Corresponding author email: agnieszka.placek@is.pcz.pl

Abstract

There is a strict correlation between the content of soil organic matter (amount of organic carbon in the ground), and the magnitude of greenhouse gas emissions (especially CO₂) and the intensity of the greenhouse effect occurring in the area. The loss prevention of soil organic matter requires the urgent and consistent implementation of existing and the elaborate of new instruments. One of the innovative instruments is the phytoremediation process which is designed and carried in such a way that allows to remove or stabilize pollution and soil carbon sequestration. This research article focuses on the correlation the phytoremediation process of degraded soils and the carbon sequestration in the soil. These processes contribute to the simultaneous protection of the environment and its reclamation.

Keywords: carbon sequestration, phytoremediation of degraded soils, CO₂ emission, global warming, soil organic matter

1. Introduction

Soil is one of the most valuable property, which is at the disposal of human, because constitutes the environment of biological production. Jointly with the climate, soil decides about the functioning of terrestrial ecosystems as well as the hydrological cycle and air quality, fulfilling important ecological functions [1 – 2]. However, despite the fact that the soil is a host plant and, indirectly, human and animal feeder, and moreover is a hardly renewable resource, soil is often utilized unreasonably, being degraded [3 – 4]. An important aspect of the devastation and degradation of the earth's surface, beyond the introduction of increased quantities of organic and inorganic pollutants, is reduce the concentration of nutrients and humic substances in the soil [5 – 6]. Loss a large amounts of soil organic matter may in fact contribute to increasing the intensity of the release of carbon dioxide into the atmosphere and the intensification of the greenhouse effect [7 – 9]. At present, attempts are made to reduce the release of greenhouse gases (eg. CO₂) emissions by rational management, protection of the earth's surface and land reclamation [10 – 13]. The main aim of the thesis was to provide a method for simultaneously soil conservation and protection of the atmosphere. This method is involved in combining the process of phytoremediation of contaminated soils and soil carbon sequestration, which is a promising solution aimed at improving the quality of the soil and attractiveness of the landscape and also at reducing greenhouse gas emissions.

2. Land degradation - scale of the problem

Soil degradation and devastation is currently one of the main and still valid environmental problems occurring in Poland. The environmental status of the soil in many places around the world is similar to that, which is observed in our country and throughout Europe. Devastated land is defined as soil which completely lost its potential utility, therefore, require immediate remediation and land development appropriately tailored to the destination of the area. In turn, degraded soils are classified as lands which the utility values (eg. agricultural or forestry values) decreased

as a result of natural changes in the environment and deterioration of environmental conditions or as a result of anthropogenic activities (industrial activity or improperly conducted the agricultural economy) [14 – 16].

The area occupied by devastated and degraded soil includes approximately 2% of total land of Poland and systematically increasing. At present this type of soil occupies an area of 64343 hectares, of which 4819 hectares is located within the region of Silesia. Remediation process was covered only the area of 288 hectares, and were developed only 76 hectares of land (Central Statistical Office of Poland). Degradation of land located in the Silesia province is mainly associated with mining and quarrying of raw materials (4361 ha) and production of metals (148 ha) [16 – 17].

Considering the above mentioned facts, can be stated that the necessity of remediation and reclamation of this area should be one of the priorities in the Polish environmental protection programme. Soil degradation caused by human activity is also linked to another important aspect of environmental protection, because contributes to climate change, accounting for around 20% of CO₂ emitted into the atmosphere [18]. This problem is not limited only to the Polish region. According to statistic data, in 2009 because of the land transformation and degradation in Europe were emitted approx. 0.45 tonnes of CO₂ per hectare. The solution to the described problem may be a special solicitude about the earth's surface protection, as well as the appropriate management of the remediation and reclamation of degraded and devastated lands [19 – 21].

3. The loss of soil organic matter as a source of atmospheric CO₂

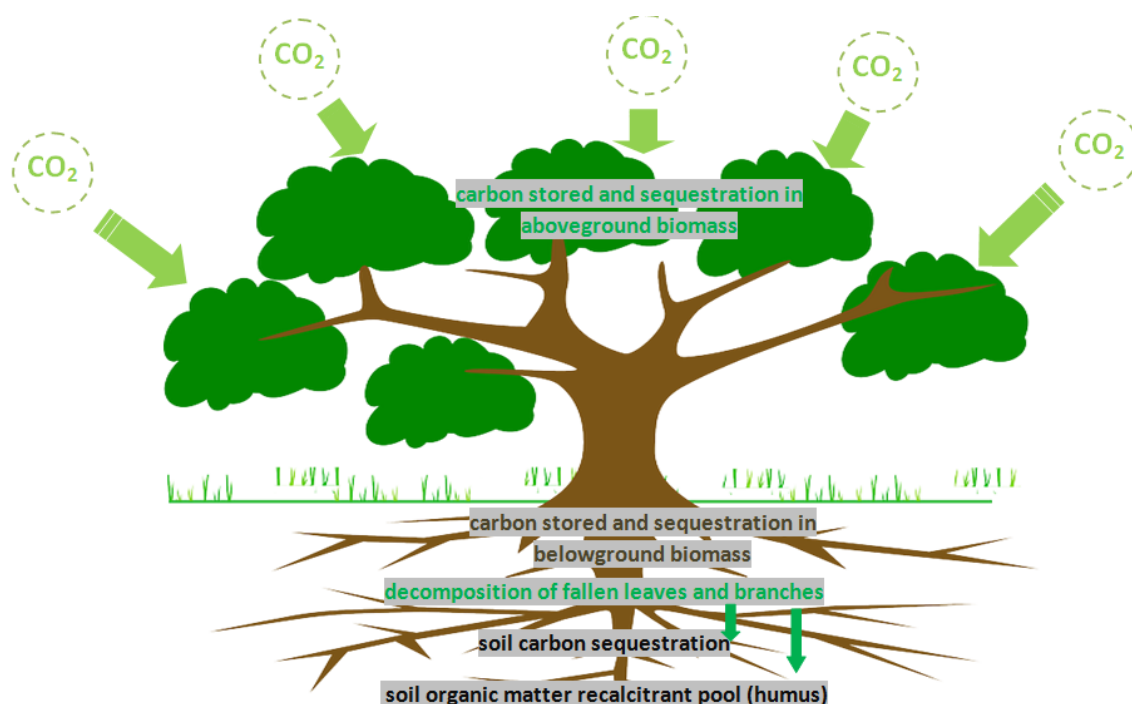
A condition of the Earth's surface has a large impact on air quality and consequently on the state of climate occurring within a defined area [22 – 24]. Estimated that the each year as a result of soil retrogression and degradation is observed loss up to 50 000 km² earth surface and the decline of about 24 billion tons of soil humus level. This phenomenon proceeds mainly due to the soil erosion, or adverse effects of some elements of natural environment on the other. However, contemporary can also be observed the soil quality deterioration, and even the destruction of the earth's surface due to human activities, consequence of which are adverse effects of climate change [25 – 26]. Be deemed to that the deterioration of the soil structure due to accumulation of polluting substances and the loss of significant amounts of organic matter became a visible reason at that time climate change and emissions about 20% of carbon dioxide discharged into the atmosphere over several years. To emission of greenhouse gases in significant quantities, especially large amounts of carbon dioxide, can also occur as a result of conversion, drainage and over-exploitation of global peatlands, which contribute to emissions amounted to even 0.8 billion tonnes of carbon dioxide per year [27]. However, such a phenomena can be effectively countered. One way to reduce the excessive carbon dioxide emissions and be fulfilled of occupational exposure limits of selected gases in the atmospheric air is to protect the earth's surface, the rational management of soil environment, properly planned and properly carried out the reclamation and revitalization of contaminated sites [8 – 9, 28].

There is a close relationship between the content of soil organic matter, and consequently the amount of organic carbon in the soil, and the volume of soil-related greenhouse gas emissions (especially CO₂) and the intense greenhouse effect occurring in the area [29 – 30]. Estimated that the soil located within the European Union contain about 70 billion tonnes of organic carbon and are able to emit, in the form of carbon dioxide, an amount almost 50 times larger from Poland's greenhouse gas emission per year. The source of most carbon dioxide emissions could become agricultural land, and especially the conversion of peatlands to farmland [31]. Too intense and an improperly conducted agriculture and tillage contribute to soil degradation, mainly through soil exhaustion and excessive loss of organic matter [32 – 33]. Agricultural areas in Europe, in 2009, were emitted about 0.45 tons of carbon dioxide per hectare as a result of the land conversion and degradation. While the total emissions of the main air pollutants noted in Poland, including the carbon dioxide considered the main greenhouse gas, is among to one of the highest gas emissions in European Union countries. The annual carbon dioxide emission, calculated for 2011 (per capita), amounted 8,6 tonnes for Poland and 7,5 tonnes for the entire European Union. On the other hand, the total carbon

dioxide emission in Poland increased in the last years by 4% and amounts to approx. 330 309 thousand. tonnes of CO₂ [9 – 10, 12, 34].

4. Phytoremediation of degraded and contaminated soils as method of soil carbon sequestration and phytosequestration

In connection with the existing environmental problem associated with the land degradation, the excessive loss of soil organic matter and the increases in atmospheric greenhouse gas concentrations, actions are being pursued to soil environment protection and at the same time the protection of the Earth's atmosphere [35 – 37]. This is accomplished inter alia, through the property management of the earth's surface leading to maintaining, storage and even increase the amount of organic matter in the soil and consequently to reducing carbon dioxide emissions and enhancing sinks from land use (Ryc.1) [38 – 39]. For treatments, use for the protection of the soil environment, may include the reasonable management of agricultural and forest lands and permanent pasture management [19, 40 – 42]. These activities indirectly are also aimed at the fulfill current and future obligations of Poland and European Union regarding to reducing greenhouse gas emissions [20, 43 – 45].



Rys. 1 Carbon phytosequestration as strategies for soil conservation and protection of the atmosphere

Protection of soil organic matter requires an urgent and consistent implementation of existing, as well as the elaborate of new instruments [46]. One of the innovative instruments is phytoremediation process, which is designed and carried out in a manner that simultaneously allows to remove or stabilize pollution in soil and also contributes to soil carbon sequestration [41]. Increasing the soil carbon content is often possible in conditions of ecosystems in the newly developed than in natural environments [47 – 48]. For this reason, it appears appropriate to connection the process of carbon sequestration and phytoremediation of degraded soils, especially with the use of trees and energy crops [49 – 51]. Nowadays is not known completely satisfying method of purifying contaminated soil from persistent pollutants. This mainly applies to large areas contaminated with heavy metals [52]. Each of generally available methods is burdened with a number of financial and technical constraints or is unacceptable by society. Often, well as during the purification process is observed the disturbance of soil biological function because of soil structure destruction and disturbances of root zone bacteria system [15, 53]. For this reason, the biological methods are becoming increasingly important, especially the method of phytoremediation. This technique of soil remediation uses the natural ability of plants for uptake, accumulation of pollutants and their biodegradability. To the advantages

of this method can be included the low-cost process (comparatively cheap method) and the positive effect on the environment. Phytoremediation soil generates a smaller amount of undesired side effects than other methods of soil remediation, because it does not require transport and movement of soil material. An additional advantage of phytoremediation is the possibility of using waste (eg. sewage sludge, compost) as soil additives to support this process [54]. A very good approach appears to also be used, in the above described processes, of forest species and energy crops, which are characterized by high demand for CO₂, and the ability to reduce economic losses through the use of these plants as alternative fuels or to produce biochar [42, 55 – 57].

5. Summary

Degradation and devastation of the earth's surface is a fundamental and persistent problems occurring in Poland, which important aspect, except the introduction of enhanced concentration of pollutants, is reduce the amount of nutrients and humic substances in the soil. In turn, the loss of large amounts of soil organic matter can contribute to increase the intensity of carbon dioxide emissions into the atmosphere and the intensity of the Earth's greenhouse effect. At present, attempts are made to reduce greenhouse gas emissions by rational management and protection of the earth's surface and land reclamation. With the introduction of innovative solutions can preserve and even increase the amount of organic matter in the soil and thus reduce the CO₂ emissions from the ground. The idea of combining the process of phytoremediation of contaminated soils and soil carbon sequestration is a promising solution aimed at significantly improving the quality of the soil environment and the attractiveness of the landscape. To direct advantage of the proposed concepts can be included: reduction of CO₂ emissions, restoration of degraded lands, improve the quality and attractiveness of the landscape, reducing the financial penalties for emissions exceed the allowable limits of air pollutants, the development of alternative energy sources, biochar production, economic benefits associated with the sale of biomass from energy crops.

The phytoremediation process is focused primarily on the repair activity of destroyed, transformed or damaged areas by industrial activity and human living. Its objective is the restoration the natural value of soil and the utility values of devastated or degraded areas by improving their physicochemical properties, carrying of regulating waterways, restoration of humus levels in soils and the restoration of vegetation cover. On the other hand, the biological methods of carbon sequestration consists in increasing the degree of humification of organic matter and the carbon storage in soil or an increase the intensity of plant assimilate of greenhouse gas (CO₂). Therefore, these activities are also aimed at fulfillment of current and future the Polish and European Union obligations regarding to the reduce the greenhouse gas emissions. The losses of carbon from the soil environment are mainly taking place as a result of intensified mineralization of organic matter, by the leaching and by the gases emission which cause the intensification of greenhouse effect. The proposed technique of carbon sequestration can contribute to the reduction of CO₂ in the atmosphere due to active assimilation of this gas by plants, storage of carbon in their organism and decomposition of plants and humification of organic matter in the soil. The correlation of processes, ie. phytoremediation of degraded soils and carbon sequestration in the soil, contributes to environmental protection as well as land reclamation. Furthermore, it creates the possibility of using the good quality waste, for example. compost, sewage sludge from the food industry, as soil additives to improve the efficiency of these processes and consequently is a good way of waste management. The proposed technology allows also on the use, in the above processes, the forest plants and forest energy crops characterized by a high demand for CO₂, which would thus contribute to the strengthened economic potential of described solutions by the possibility to obtain a commercial product in the form of alternative fuels.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank the Polish- Norwegian Research Programme Core 2012 for their financial support [decision No DZP/POL-NOR/1885/2013].

References

- [1] Wiatr I., Marczak H., Sawa J. *Ekoinżynieria. Podstawy działań naprawczych w środowisku*. Wydawnictwo Naukowe Gabriel Borowski, Lublin, 2003.
- [2] Zaujec A. *Soil organic matter as indicator of soil quality and human influences on agroecosystem and natural forest ecosystem*. W: *Soil Anthropization VI Proceedings*, Ed. J. Sobocka. Bratislava: International Workshop Bratislava, Slovakia, 2001, 165 – 174.
- [3] Kowalik P. *Ochrona środowiska glebowego*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2001
- [4] Zawadzi S. *Gleboznawstwo*, Praca zbiorowa pod red. Zawadzkiego S., Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa, 1999.
- [5] McLaughlan K.K., Hobbie S.E. *Comparison of labile soil organic matter fractionation techniques*. *Soil Science Society of America Journal*, 68, 2004, 1616 – 1625.
- [6] Zsolnay A. *The prediction of the environmental function of the dissolved organic matter (DOC) in ecosystem*. Beilgries: ESF Exploratory Workshop, Germany. Scientific Report, 2001, 1 – 18.
- [7] Lal R. *Węgiel glebowy i nasilenie efektu cieplarnianego*. *Rolnictwo polskie i ochrona jakości wody. Zeszyty Edukacyjne*, 6, 2000, 22 – 36.
- [8] Robert M. *Soil carbon sequestration for improved land Management*. Rome: World Soil Resources Report 96 FAO, 2001, 57.
- [9] *Sprawozdanie komisji dla Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu ekonomiczno – społecznego i Komitetu regionów*. Realizacja strategii tematycznej w dziedzinie ochrony gleby i prowadzone działania Bruksela: Komisja Europejska. COM(2012) 46 final, 2012, 10 – 11.
- [10] Pałosz T. *Rolnicze i środowiskowe znaczenie próchnicy glebowej i metodyka jej bilansu*. *Rocznik Ochrony Środowiska*, 11(1), 2009, 330 – 338.
- [11] Parr J.F., Sullivan L.A. *Deposition of plant silica: a long-live soil fraction containing easily quantifiable carbon*. International Symposium on Organic Matter Dynamics in Agro-Ecosystems 16th-19th July, Poitiers France (INRA), 2007.
- [12] Schlesinger W.H. *Evidence from chronosequence studies for a low carbon storage potential of soils*. *Nature*, 348, 1990, 232 – 234.
- [13] Thornley J.H.M., Cannell M.G.R. *Managing forests for wood yield and carbon storage: a theoretical study*. *Tree Phys.*, 20, 2000, 477 – 484.
- [14] *European Soil Data Centre --- European Topsoil Organic Carbon content (OCTOP)*, Joint Research Centre, ESDAC – European Soil Data Centre, 2003. http://esdac-catalog.jrc.ec.europa.eu/esdac_iso_detail.jsp?Id=1acd4abb-17e0-48db-b607-f47167a7d855, 26.02.2014.
- [15] Fijałkowski K., Kacprzak M., Grobelak A., Placek A. *The influence of selected soil parameters on the mobility of heavy metals in soils*. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 15(1), 2012, 81 – 92.
- [16] *Mały Rocznik Statystyczny Polski* pod red H. DMochowska, Warszawa: Główny Urząd Statystyczny, 2013.
- [17] *Ochrona Środowiska*. Informacje i opracowania statystyczne, pod red. Dariusz Bochenek, Warszawa: Główny Urząd Statystyczny, 2013.
- [18] *The Utilisation of CO₂. Working party on fossil fuels(2003)*. International Energy Agency. www.iea.org.
- [19] *Manicore, 2007*. http://www.manicore.com/anglais/documentation_a/greenhouse/sinks.html, 26.02.2014.
- [20] Placek A., Kacprzak M., Napor A. *Sekwestracja węgla w glebie*, *Dokonania młodych naukowców*. *CreativeTime*, 2(3), 2014, 200 – 205.
- [21] *Polityka Klimatyczna Polski. Strategie redukcji emisji gazów cieplarnianych w Polsce do roku 2020*. Warszawa: Ministerstwo Środowiska, 2003.
- [22] Corre W.J., Sapek B., Sapek A. *Effect of liming and nitrogen fertilizer application on soil acidity and gaseous nitrogen oxide emission in grassland system*. Edit.O., Oenema i A. Sapek, Falenty: IMUZ Publisher, 2000, 38 – 44.
- [23] Golka W. *Techniki uprawy gleby ograniczające emisję gazów cieplarnianych*. *Problemy Inżynierii Rolniczej*, 2011, 4, 2011, 51 – 60.
- [24] Mądrowski J., Ziemblińska K., Juszczyk R., Zawal D., Olejnik J. *Tradycyjne i alternatywne metody oceny intensywności procesu sekwestracji ditlenku węgla przez kruszywo betonowe z recyklingu*. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 15, 2013, 2526–2545.
- [25] Gonet S.S. *Ochrona zasobów materii organicznej. W: Rola materii organicznej w środowisku*. Pod red.

- Gonet S.S., Markiewicz M. Wrocław: PTSH, Wrocław, 2007, 7 – 29.
- [26] Vanguelova E, Pitman R. *Impacts of Short Rotation Forestry on soil sustainability*. W: McKay H. (ed.) *Short Rotation Forestry: review of growth and environmental impacts*. Forest Research Monograph, Surrey: Forest Research, 2, 2011, 212.
- [27] Nadany P, Sapek A. *Zróżnicowanie stężenia węgla organicznego w wodzie gruntowej w różnie użytkowanych glebach torfowych*. Woda – Środowisko – Obszary Wiejskie, 4(12), 2004, 281 – 289.
- [28] Kalbitz K., Solinger S., Park J. H., Michalzik B., Matzner E. *Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review*. Soil Sci., 165(4), 1999, 277-304.
- [29] Józefowska A. *Materia organiczna gleby i metody jej frakcjonowania*. Monografia Wielokierunkowość badań w rolnictwie i leśnictwie, 2(10), 2009, 517 – 523.
- [30] Olesen J. E., Rubek G. H., Heidmann T., Hansen S., Borgensen C. D. *Effect of climate change on greenhouse gas emissions from arable crop rotations*. Nutr. Cycl. Agroecosyst., 70, 2004, 147 – 160.
- [31] Weil R.R., Magdoff F. *Significance of soil organic matter to soil quality and health*, W: *Soil organic matter in sustainable agriculture*. Ed. F. Magdoff, Weil R.R., CRC Press London, 2004.
- [32] Burzyńska I. *Zawartość rozpuszczalnego węgla organicznego w mineralnej glebie i w płytkich wodach gruntowych na tle sposobu użytkowania łąki*. Polish Journal of Agronomy, 8, 2012, 3 – 8.
- [33] Stuczyński T., Kozyra J. *Przyrodnicze uwarunkowania produkcji rolniczej w Polsce*. W: *Współczesne uwarunkowania organizacji produkcji w gospodarstwach rolniczych*. Puławy: Studia i Raporty IUNG-PIB, 7: 2007, 77-115.
- [34] Mokrzycki E., Uliasz-Bocheńczyk A. *Gospodarka pierwotnymi nośnikami energii w Polsce a ochrona środowiska przyrodniczego*. Rocznik Ochrona Środowiska, 11, 2009, 104 – 131.
- [35] Herzog H., Golomb D. *Carbon capture and storage from fossil fuel use*. Encyclopedia of Energy. 2004, <http://sequestration.mit.edu>, 26.02.2014.
- [36] Kondras M., Czepińska – Kamińska D., Sienicka P., Otręba A., Torzewski K., Oktaba L. *Zapasy węgla organicznego w glebach leśnych zespołu kontynentalnego boru mieszanego Świerzego w Kampinowskim Parku Narodowym*. Roczniki Gleboznawcze, 63(4), 2012, 26 – 33.
- [37] Suchodolska K. *Bezpieczeństwo geologicznej sekwestracji CO₂ – zagrożenia i prewencja*. Górnictwo i Geologia, 7(2), 2012, 249 – 257.
- [38] Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E. *Przegląd możliwości utylizacji ditlenku węgla*. Wiertnictwo Nafta Gaz., 22(1), 2005, 373 – 378.
- [39] Van-Camp L., Bujarrabal B., Gentile A-R., Jones R.J.A., Montanarella L., Olazabal C., Selvaradjou S-K. *Reports of the Technical Working Groups Established under the Thematic Strategy for Soil Protection*. EUR 21319 EN/3. 872. Luxembourg Office for Official Publications of the European Communities, 2004.
- [40] Bieńkowski J., Jankowiak J. *Zawartość węgla organicznego w glebie i jego zmiany pod wpływem różnych systemów produkcji*. Fragn. Agron., 2, 2006, 216 – 225.
- [41] Krasowicz S., Oleszek W., Horabik J., Dębicki R., Jankowiak J., Stuczyński T., Jadczyński J. *Racjonalne gospodarowanie środowiskiem glebowym Polski*. Polish Journal of Agronomy, 7, 2011, 43 – 58.
- [42] Placek A., Grobelak A., Kacprzak M., Napora A. *Fitosekwestracja węgla w glebie*, W: *Nauka i Przemysł. Lubelskie spotkania studentów*, UMSC, pod red. D. Kołodyńskiej, Lublin: UMSC, 2014, 41 – 44.
- [43] Barchański B. *A jednak węgiel to terazniejszość i przyszłość energetyki*. Polityka Energetyczna, 13 (2), 2010, 11 – 28.
- [44] Gumuła S., Piaskowska M. *Emisja dwutlenku węgla a zagrożenie efektem cieplarnianym*. Polityka Energetyczna, 12 (2), 2009, 185 – 192.
- [45] *Ocena potencjału redukcji emisji gazów cieplarnianych w Polsce do roku 2030*. Projekt McKinsey. Warszawa: McKinsey & Company Poland, 2009.
- [46] Jaskulska I., Gałęzowski L. *Aktualna rola międzyplonów w produkcji roślinnej i środowisku*. FRAGM. AGRON., 26(3), 2009, 48 – 57.
- [47] Sapek B. *Zapobieganie stratom i sekwestracja węgla organicznego w glebach łąkowych*. Inżynieria Ekologiczna, 21, 2009, 48 – 61.
- [48] Sapek B., Burzyńska I. *Węgiel organiczny w glebie łąkowej na tle jej użytkowania, nawożenia i uwilgotnienia*, Woda – Środowisko – Obszary wiejskie, 9(25), 2009, 111 – 127.
- [49] Blombäck K., Eckersten H., Lewan E., Aronsson H. *Simulations of soil carbon and nitrogen dynamics during seven years in a catch crop experiment*. Agric. Syst., 76, 2003, 95–114.

- [50] Sapek A, Sapek B. *Znaczenie biopaliwa w pozyskiwaniu energii odnawialnej. Woda – Środowisko – Obszary Wiejskie*, 12(37), 2012, 139 – 151.
- [51] Zah R., Böni H., Gauch M., Hischer R., Lehmann M., Wäger P. *Life cycle assessment of energy products: environmental assessment of biofuels. Executive summary, EMPA – Materials Science & Technology*. Bern: Federal Office for Energy (BFE) Bern, 2007, 161.
- [52] Gworek B., Barański A., Czarnowski K., Sienkiewicz J., Porębska G. *Procedura oceny ryzyka w zarządzaniu gruntami zanieczyszczonymi metalami ciężkimi*. Warszawa: Dział Wydawnictw Instytutu Ochrony Środowiska, 2000.
- [53] Ignatowicz K. *Badania rozpoznawcze możliwości zastosowania fitoremediacji do ochrony terenów wokół mogiłników pestycydowych. Rocznik Ochrona Środowiska*, 11, 2009, 1007 – 1016.
- [54] Kęsik T., Błażewicz-Woźniak M., Wach D. *Influence of conservation tillage in onion production on the soil organic matter content and soil aggregate formation. International Agrophysics.*, 24(3), 2010, 267 – 273.
- [55] Crutzen P.J., Mosier A.R., Smith K.A., Winiwarten W. *N₂O release from agrobiofuel production negates global warming reduction by replacing fossil fuels. Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2008, 389 – 395.
- [56] Huijgen W.J.J., Comans R.N.J. *Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation*. ECN-Publications, 2003, www.ecn.nl., 26.02.2014.
- [57] Woolf D., Amonette J.E., Street-Perrott F.A., Lehmann J., Joseph S. *Sustainable biochar to mitigate global climate change. Nature Comm.*, 1, 2010, 53.

XXV Analiza pola temperatury gruntu przy wykorzystaniu różnych modeli pogodowych

Inga Polepszyc¹, Michał Dudek¹, Marek Jaszczur¹;

¹ Katedra Podstawowych Problemów Energetyki, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, tel.: 126172657, e-mail: ingaw@agh.edu.pl

Streszczenie

Temperatura gruntu ma istotne znaczenie zarówno w budownictwie jak i w tak odległych dziedzinach jak rolnictwo czy ochrona środowiska (biodegradacja odpadów), ma ona również kluczowe znaczenie w energetyce przy projektowaniu gruntowych wymienników ciepła oraz podziemnych magazynów ciepła i chłodu. W niniejszej pracy zaprezentowano wielowariantowy model matematyczny transportu ciepła w gruncie rozbudowany o kilka wariantów model interakcji powierzchni zewnętrznej gruntu z otoczeniem (model pogodowy). Opracowany model komputerowy pozwala na wyznaczenie temperatury gruntu na różnych głębokościach. Wyniki analiz pozwoliły na określenie, który z zaproponowanych wariantów modeli odwzorowuje pole temperatury z największą precyzją ponadto. Stwierdzono, że o ile dla określenia temperatury gruntu na głębokościach do kilku metrów proste modele spisują się dobrze o tyle chcąc określić temperaturę na większych głębokościach niezbędne jest zastosowanie bardziej złożonych i czasochłonnych obliczeniowo modeli.

Słowa kluczowe: transport ciepła w górotworze, pole temperatury gruntu, gruntowe wymienniki ciepła, gruntowe pompy ciepła

1. Wstęp

W celu prawidłowego zaprojektowania szeregu różnego rodzaju podziemnych konstrukcji inżynierskich takich jak rurociągi, podziemne zbiorniki, gruntowe wymienniki ciepła, a nawet składowiska odpadów niezbędna jest znajomość naturalnego pola temperatury gruntu zarówno na różnych głębokościach jak i w różnych porach roku. Na temperaturę gruntu wpływa wiele czynników takich jak oddziaływanie klimatyczne, oddziaływanie pogodowe, struktura i właściwości termofizyczne górotworu a nawet rodzaj powierzchni zewnętrznej [3]. W ostatnich latach obserwuje się gwałtowny wzrost wykorzystania gruntu dla celów energetyki odnawialnej [21,23] gruntu definiowanego jako odnawialne źródło energii [9,10,12]. Zainteresowanie to w naszej strefie klimatycznej jest niejednokrotnie uzasadnione ekonomicznie [9]. Na szczególną uwagę zasługują nieustannie rozwijane i udoskonalane systemy z pompami ciepła, w których grunt stanowi dolne źródło ciepła [7,8,11] oraz gruntowe magazyny ciepła i chłodu [15].

Prawidłowe zaprojektowanie i wykonanie magazynu ciepła lub systemu, który pobiera i/lub oddaje ciepło do gruntu jest zadaniem niezwykle złożonym. Wymaga ono wiedzy interdyscyplinarnej z takich obszarów jak geologia, geofizyka, wiertnictwo, transport ciepła, a nawet ochrona środowiska. Jednak niezależnie od rodzaju konstrukcji naturalna temperatura gruntu i jego parametry termofizyczne są niejednokrotnie kluczowe dla jakościowego określenia przydatności gruntu jako źródła energii lub magazynu ciepła i wpływają wprost na efektywność pracy takiego systemu [26]. Początkowy profil temperatury gruntu może w sposób bezpośredni decydować o energetycznej i ekonomicznej celowości wykorzystania tego typu konstrukcji. W celu wyznaczenia pola temperatury gruntu nieocenionym narzędziem są symulacje komputerowe. Symulacje tego typu pozwalają na bardzo precyzyjną analizę zjawisk zachodzących zarówno w samym górotworze jak i na jego powierzchni, co niejednokrotnie pozwala na przeanalizowanie pracy podziemnego systemu i prawidłowe dobranie jego elementów. Zaprojektowanie podziemnego magazynu czy wymiennika dla dolnego źródła ciepła i to bez zbędnego przewymiarowania konstrukcji czy izolacji prowadzi do znacznego ograniczenia kosztów inwestycyjnych, jednak

niedoszacowanie wymiarów może doprowadzić do nieprawidłowej pracy systemu, głębokiego przemrożenia i w konsekwencji poważnego uszkodzenia.

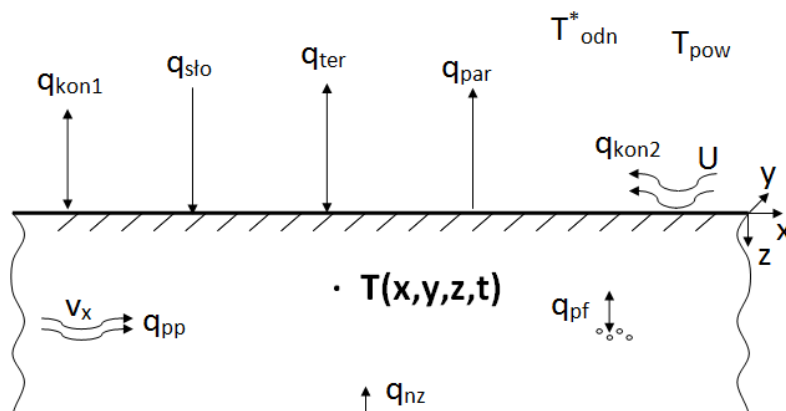
W celu dokładnego oszacowania potencjału termicznego gruntu oraz wykonania analizy komputerowej niezbędna jest informacja na temat budowy geologicznej gruntu jak również warunków atmosferycznych panujących na powierzchni gruntu. Bez znajomości tych parametrów symulacja komputerowa rozbudowana o najbardziej złożone modele transportu ciepła [5] nie będzie w stanie dostarczyć wymaganych informacji. Tematyka związana z wyznaczaniem pól temperatury w gruncie w polskich warunkach klimatycznych jest bardzo rzadko poruszana w literaturze [3,20]. Większość modeli komputerowych jak i badań eksperymentalnych dotyczy innych stref klimatycznych [6,26], a wnioski z takich badań nie mogą być w prosty sposób zaadaptowane na potrzeby naszego kraju. Jedynie obszar rozciągający się do strefy przemarzania [17] został zbadany w wystarczającym zakresie z powodu roli jaką odgrywa w budownictwie i rolnictwie [3]. Jeden z pierwszych modeli matematycznych na wyznaczenie średniej temperatury gruntu w strefach płytkich został zaproponowany m.in. przez Labs[13] i Baggs [1]. Na bazie tych modeli powstał pół-empiryczny model, który został dostosowany do warunków polskich przez Popiel i in.[19,20]. Pierwsze długoterminowe badania temperatury gruntu na większych głębokościach zostały przeprowadzone przez Popiel i in.[19,20]. Na podstawie 10-letniego monitorowania rozkładów naturalnej temperatury opracowano również pół-empiryczne równanie opisujące naturalne pole temperatury gruntu w rejonie miasta Poznania [20]. Niemal identyczne badania dla rejonu Białegostoku zostały przeprowadzone przez Biernacka [3]. Jednak problematyka modelowania komputerowego gruntu nie została szeroko podjęta i nie wiadomo jakie zjawiska zachodzące w gruncie oraz interakcje gruntu z otoczeniem powinny być uwzględniane w modelu.

W niniejszej pracy opracowano model komputerowy transportu ciepła w górotworze rozbudowany o wielowariantowy model interakcji pomiędzy powierzchnią zewnętrzną gruntu a otoczeniem. W zaprezentowanym modelu rozpatrywano zarówno pojedyncze elementarne interakcje stanowiące uproszczone modele jak i rozbudowane modele nieliniowe uwzględniające wszystkie kluczowe zjawiska zachodzące na powierzchni zewnętrznej (promieniowanie słoneczne i termiczne Ziemi, konwekcję naturalną i wymuszoną). Analiza kolejnych pod-modeli pozwoliła na określenie jakie zjawiska i jakie interakcje powinny zostać uwzględnione, aby prawidłowo określić pole temperatury gruntu [14,24,25] dla celów energetyki odnawialnej, podziemnych konstrukcji inżynierskich czy ochrony środowiska. Wyznaczenie profilu temperatury [5,26] oraz średniej sezonowej temperatury gruntu pozwala oszacować potencjał cieplny górotworu oraz wyznaczyć teoretyczne wartości COP dla systemów z pompami ciepła [4].

2. Model matematyczny analizowanych zjawisk

W celu numerycznego wyznaczenia rozkładu temperatury w uwarstwionym gruncie niezbędny jest model matematyczny zjawisk transportu we wnętrzu ciągłego ośrodka jak i model oddziaływania z wszystkimi powierzchniami obszaru obliczeniowego, w szczególności model dotyczący interakcji powierzchni zewnętrznej z otoczeniem [16]. W przypadku niewielkich głębokości (zależnie od gruntu - od 10 do ok. 30m) kluczowa dla określenia temperatury gruntu jest wymiana ciepła z otoczeniem.

Na rysunku 2.1 przedstawiono schemat analizowanego zagadnienia wraz oznaczeniami dla zjawisk atmosferycznych wpływających bezpośrednio na rozkład temperatury w górotworze, gdzie: q_{kon1} – strumień ciepła związany z konwekcją swobodną, W/m^2 , q_{kon2} – strumień ciepła związany z konwekcją wymuszoną, W/m^2 , q_{slo} – strumień ciepła związany z promieniowaniem słonecznym (bezpośrednim i pośrednim), W/m^2 , q_{ter} – strumień ciepła związany z promieniowaniem termicznym ziemi i zwrotnym atmosfery, $W/m^2, W/m^2$, q_{par} – strumień ciepła związany z odparowaniem wody z powierzchni gruntu, ponadto: q_{pp} – strumień ciepła przenoszony przez przepływ podziemny wód, W/m^2 oraz q_{pf} jako strumień ciepła związany z przemianami fazowymi, głównie wody zawartej w gruncie, W/m^2 . Naturalny strumień ziemski został oznaczony jako q_{nz} , W/m^2 .



Rys. 2.1 Schemat transportu ciepła wewnątrz gruntu i na górnej powierzchni.

Najczęściej górotwór składa się z kilku warstw litologicznych o grubościach L_i , które charakteryzują się często znaczną zmiennością parametrów termofizycznych. Zaproponowany model matematyczny umożliwia uwzględnienie takiej zmienności. Wprowadzenie uwarstwienia przy równoczesnym rozpatrywaniu różnych typów gruntów prowadzi do niejednoznaczności w analizach wyników obliczeń, dlatego w niniejszej pracy przedstawiono jedynie wyniki, w których parametry gruntu zostały opisane parametrami termofizycznymi wyznaczonymi na podstawie średniej wagowej z poszczególnych warstw. Informacja na temat parametrów analizowanych gruntów znajduje się w tabeli 2, szczegółowa oryginalna informacja na temat uwarstwienia opracowana na podstawie rzeczywistego gruntu z terenu AGH znajduje się w pracy [18]. Zakładając niestacjonarność zjawisk, przepływ wód gruntowych oraz zmiany fazowe w gruncie równanie transportu ciepła w układzie kartezjańskim można zapisać:

$$\rho_z c_{pz} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_w c_w (v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial T}{\partial z}) = k_z \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + s \quad (2.1)$$

gdzie ρ_z, ρ_w są to gęstości odpowiednio górotworu i wody, kg/m^3 , c_{pz}, c_w – ciepła właściwe odpowiednio dla górotworu i wody, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, k_z – przewodność cieplna górotworu, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, t – czas, s, v_x – prędkość Darcy'ego dla przepływu podziemnego w kierunku x , m/s, v_y i v_z – odpowiednio w kierunku y i z , s – człon źródłowy związany z przemianami fazowymi wody zawartej w górotworze (q_{pf}), W/m^2 .

Równanie opisujące bilans energii dla górnej powierzchni gruntu ($z=0$) uzależnione jest od rozpatrywanego pod-modelu i może zostać zapisane dla modelu 1 w ogólnej formie:

$$T(x, y, z, t) = f(t) \quad (2.2)$$

natomiast dla pozostałych modeli w następującej postaci :

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(k_z \frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial z} \right) = f[q_{całk}(t)] \quad (2.3)$$

Zmienny w czasie strumień ciepła $q_{całk}$ stanowi różnicę pomiędzy natężeniem strumienia ciepła dostarczanego q_{dost} do powierzchni gruntu i odprowadzonego do otoczenia q_{odp} :

$$q_{całk} = q_{dost} - q_{odp} \quad (2.4)$$

W pracy opracowano kilka pod-modeli które uwzględniały wybrane lub wszystkie znaczące z punktu widzenia transportu ciepła zjawiska atmosferyczne przedstawione na rysunku 2.1. Bilans strumieni ciepła dla powierzchni gruntu można zapisać jako:

$$q_{całk} = \max(q_{kon1}, q_{kon2}) + q_{sło} + q_{ter} + q_{par} \quad (2.5)$$

Pierwszymi dwoma składowymi bilansu (2.5) jest konwekcja naturalna (swobodna) oraz wymuszona. W przypadku występowania dodatniego gradientu temperatury na powierzchni gruntu spełnione są warunki dla istnienia konwekcji swobodnej q_{kon1} . W przypadku występowania niezerowej prędkości ruchu powietrza (wiatr) zachodzą warunki dla istnienia konwekcji wymuszonej q_{kon2} . W przypadku jednoczesnego występowania konwekcji wymuszonej i naturalnej w bilansie uwzględniano jedynie wymianę ciepła o większym udziale bezwzględny. Pomimo złożoności zjawisk konwekcyjnych szczególnie dla procesów atmosferycznych, dla których charakter ruchu powietrza jest turbulentny i wymaga stosowania złożonych modeli turbulencji można przyjąć, że ziemia w skali lokalnej jest niemal płaską płytą. Wówczas strumień ciepła transportowany wskutek konwekcji można wyznaczyć z zależności:

$$q_{kon1} = \alpha_{kon1} \cdot (T_{pow} - T_{pgr}) \quad \text{oraz} \quad q_{kon2} = \alpha_{kon2} \cdot (T_{pow} - T_{pgr}) \quad (2.6)$$

gdzie: α_{kon1} , α_{kon2} oznaczają współczynniki wnikania ciepła odpowiednio dla konwekcji swobodnej i wymuszonej, $W/(m^2 \cdot K)$, T_{pow} oraz T_{pgr} oznaczają odpowiednio temperaturę powietrza i temperaturę powierzchni gruntu, °C. Współczynniki α_{kon1} i α_{kon2} zależą od wielu czynników m. in. parametrów termofizycznych powietrza, lokalnej różnicy temperatur powietrze - powierzchnia gruntu oraz prędkości powietrza. Ze względu na konieczność rozwiązania skomplikowanych równań modelowych najczęściej korzysta się z rozwiązań pół-empirycznych wykorzystujących liczby kryterialne:

$$Nu = \frac{\alpha L}{k}, \quad Re = \frac{UL}{\nu}, \quad Pr = \frac{c_p \nu}{k}, \quad Ra = \frac{g\beta(T_{pgr} - T_{ot})L^3}{\nu a} \quad (2.7)$$

gdzie U oznacza chwilową wartość prędkości wiatru, m/s, L wymiar charakterystyczny zdefiniowany jako długość rozpatrywanego obszaru, m. Parametry β i a oznaczają odpowiednio współczynnik rozszerzalności termicznej dla powietrza oraz współczynnik wyrównywania temperatury. Dla konwekcji wymuszonej i naturalnej wartość liczby Nusselta została wyznaczona z zależności dla opływu poziomej płyty w zależności od charakteru ruchu płynu [2, 18].

Kolejnym elementem bilansu ciepła na powierzchni gruntu jest promieniowanie słoneczne $q_{s\ddot{a}o}$ docierające do powierzchni gruntu:

$$q_{s\ddot{a}o} = (1 - A) \cdot I_T \quad (2.8)$$

gdzie I_T oznacza całkowite promieniowanie słoneczne docierające do gruntu (wyznaczane na podstawie pomiarów meteorologicznych – składowa pośrednia + bezpośrednia promieniowania), A - albedo Ziemi. W pracy założono, że powierzchnia gruntu jest pokryta trawą i na podstawie literatury przyjęto stałą wartość albedo wynoszącą $A = 0.2$.

Ostatni uwzględniany w analizach składnik bilansu (2.5) stanowi promieniowanie cieplne (własne) Ziemi q_{ter} . Promieniowanie to jest też nazywane długofalowym promieniowaniem termicznym i powoduje ciągłe obniżanie temperatury naszego globu. Ilość wypromieniowanej z powierzchni Ziemi energii w jednostce czasu zależy od temperatury i rodzaju zewnętrznej warstwy. Emisyjności typowych naturalnych pokryć Ziemi (trawnik, skały, piasek) są rzędu 0.95-0.98. W pracy przyjęto, że powierzchnię Ziemi można potraktować jako przybliżenie ciała doskonale szarego o emisyjności 0.97. Ze względu na występujące różnice pomiędzy temperaturą tła a temperaturą gruntu, wielkość strumienia ciepła promieniowania termicznego można wyznaczyć z zależności:

$$q_{ter} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_{pgr}^4 - T_{odn}^4) \quad (2.9)$$

gdzie: ε – emisyjność, T_{odn} – temperatura odniesienia (tła) $T_{odn} = 0.0552 \cdot T_{pow}^{1.5}$, K [14, 22].

Śnieg przykrywający powierzchnię gruntu lub deszcz mogą wpłynąć zarówno na albedo jak i emisyjność, ponadto opady mogą spowodować dodatkową wymianę ciepła poprzez parowanie wody lub topnienie śniegu. Zjawiska te ze względu na brak bezpośrednich danych pomiarowych oraz znaczne rozbieżności przy próbach ich zamodelowania na podstawie innych mierzonych parametrów (np. wilgotności powietrza, ciśnienie), nie zostały uwzględnione w przedstawionych analizach.

2.1. Warianty rozpatrywanych modeli

W oparciu o bilans ciepła dla powierzchni górnej gruntu opracowano kilka wariantów modeli wymiany ciepła z otoczeniem odzwierciedlając różnego rodzaju interakcje powierzchnia - otoczenie. Poszczególne modele uwzględniają wybrane lub wszystkie mechanizmy transportu ciepła z równania bilansowego i zostały zestawione w tabeli 1.

Tab. 1 Zestawienie analizowanych wariantów modeli wymiany ciepła na powierzchni gruntu

Założone warunki na powierzchni gruntu (dla $z=0$)		
Model 1	zadana temperatura w funkcji czasu, określana na podstawie rzeczywistej zmierzonej chwilowej temperatury powietrza	$T(x, y, z) = f(t)$
Model 2	uwzględniana jest konwekcja naturalna oraz wymuszona (oparta o rzeczywisty chwilowy pomiar temperatury powietrza i prędkości wiatru)	$\frac{dT(x, y, z)}{dz} = f[q_{kon}(t)]$
Model 3	uwzględniane jest promieniowanie słoneczne oraz termiczne Ziemi (na podstawie rzeczywistych chwilowych pomiarów promieniowania słonecznego i temperatury powietrza)	$\frac{dT(x, y, z)}{dz} = f[q_{slo}(t) + q_{ter}(t)]$
Model 4	uwzględniane są wszystkie składniki równania bilansowego (w oparciu o rzeczywiste pomiary temperatury powietrza, prędkości wiatru i promieniowania słonecznego)	$\frac{dT(x, y, z)}{dz} = f[q_{con}(t) + q_{sol}(t) + q_{ter}(t)]$

3. Model numeryczny

W celu rozwiązania równań stanowiących model matematyczny transportu ciepła w gruncie wraz z modelem wymiany ciepła powierzchnia gruntu - otoczenie opracowano algorytm numeryczny w języku Fortran 90 bazujący na metodzie objętości kontrolnej. Dla dyskretyzacji członów niestacjonarnych zastosowano metodę wykorzystującą 3 poziomy czasowe (three-level method), dla dyskretyzacji członów konwekcyjnych zastosowano ilorazy centralne. Zaimplementowane sposoby dyskretyzacji oraz aproksymacji warunków brzegowych charakteryzowały się dokładnością rzędu drugiego co pozwoliło na minimalizację błędów numerycznych. W wyniku dyskretyzacji równań oraz obszaru obliczeniowego otrzymano układ równań algebraicznych liniowy, który rozwiązano zmodyfikowaną metodą gradientów sprzężonych.

W pracy analizowano obszar o fizycznych rozmiarach 30x30x100m odpowiednio w kierunkach X, Y i Z, który został dyskretyzowany na 30x30x118 objętości kontrolnych. Zastosowana siatka była nieregularna, znacznie zagęszczona przy powierzchni, gdzie zmiany temperatury były największe. W obliczeniach zastosowano stały krok czasowy wynoszący 2 godziny. W celu uzyskania niezależności rozwiązania od parametrów numerycznych dobór kroku czasowego i przestrzennego oszacowano na podstawie obliczeń wstępnych. Jako warunek początkowy i brzegowy (na powierzchniach bocznych obszaru obliczeniowego) dla wszystkich symulacji przyjęto wartość lokalnej średniorocznej temperatury powietrza wynoszącej $T_{pocz}=9.66^{\circ}\text{C}$. W przyjętym modelu uwzględniono występowanie naturalnego strumienia ziemskiego wynoszącego $q_{nz}=0.07 \text{ W/m}^2$, który stanowił warunek brzegowy na dolnej powierzchni rozpatrywanego obszaru. W analizach zostały uwzględnione przemiany fazowe wody zawartej w gruncie (q_{pf}), ponadto w gruncie 4 na głębokościach 4-6m występował przepływ wód gruntowych o prędkości Darcy'ego $v_x=100\text{m/rok}$.

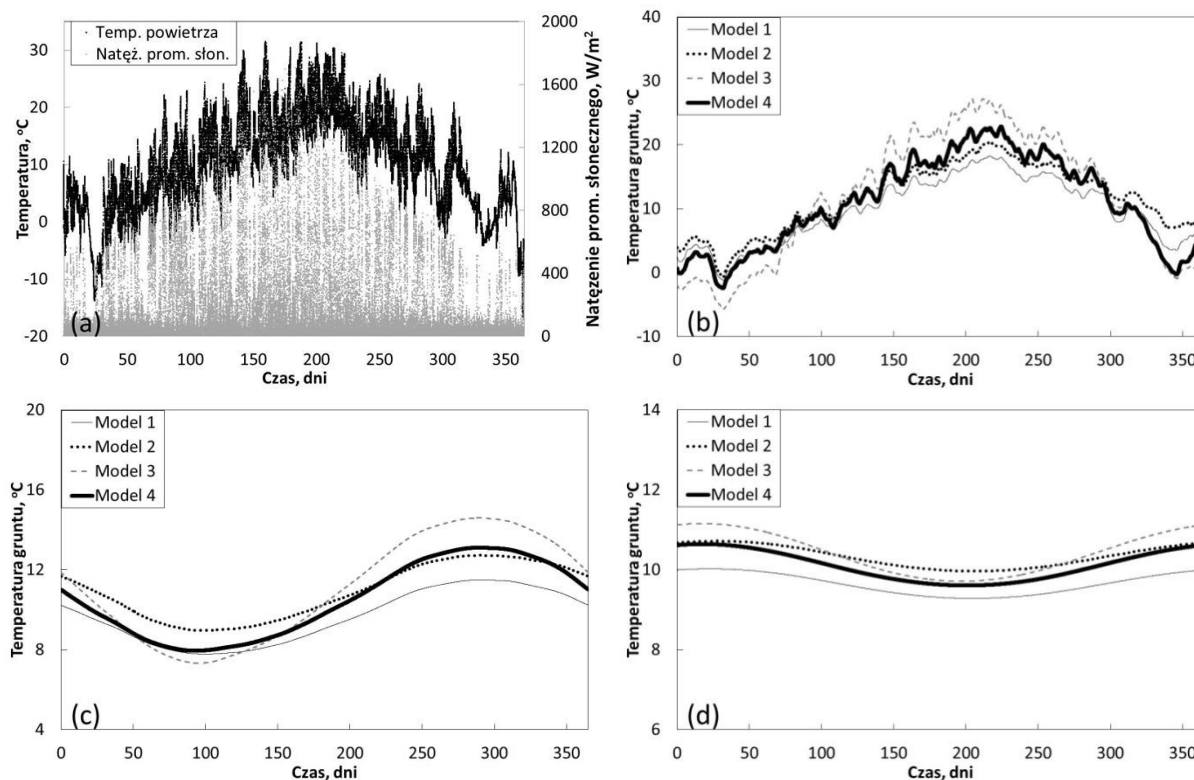
Chwilowa wartość temperatury powietrza, prędkości wiatru oraz całkowitego promieniowania słonecznego padającego na powierzchnię poziomą wprowadzona do modelu pochodziła z pomiarów meteorologicznych dla Krakowa wykonywanych w roku 2014 z próbkowaniem ok. 6 minut. Całkowity czas przeprowadzanych symulacji komputerowych wynosił 10 lat. W celu uproszczenia analiz pomiary meteorologiczne dla każdego roku obliczeniowego były identyczne i powtarzano je dla każdego kolejnego cyklu obliczeń. Symulacje komputerowe przeprowadzono w oparciu o potencjalnie występujące struktury skalne, (tabela 2). W przedstawionych symulacjach korzystano ze średnich wartości współczynnika przewodzenia ciepła i pojemności cieplnej reprezentujących poszczególne typy gruntu. Dokładne informacje na temat litologii rozpatrywanych gruntów można znaleźć w [18].

Tab. 2 Parametry gruntu

Typ	Współczynnik przewodzenia ciepła k_z , W/(m·K)	Pojemność cieplna MJ/(m ³ ·K)	Prędkość wód gruntowych m/rok
Grunt 1	0.895	2.291	0
Grunt 2	2.006	2.293	0
Grunt 3	3.130	2.573	0
Grunt 4	2.006	2.293	100.0

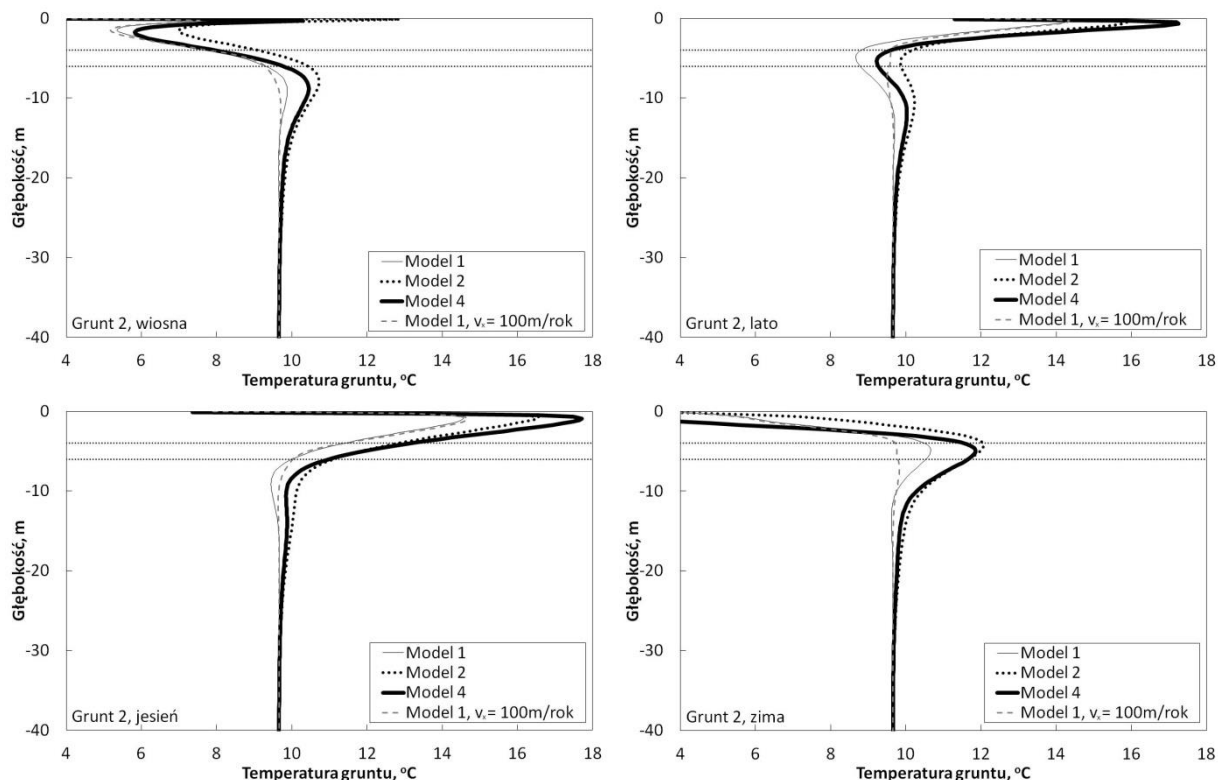
4. Wyniki symulacji

Na rysunku 4.1(a) przedstawiono temperaturę powietrza oraz natężenie promieniowania słonecznego dla jednego roku obliczeniowego które stanowiły dane wejściowe do modelu. W zależności od zastosowanego modelu (model1-model4) w wyniku symulacji uzyskano różne przebiegi wartości temperatury w czasie. Temperatura gruntu 2 w czasie na różnych głębokościach z przedstawiono na wykresach 4.1(b)-4.1(d). W miarę zwiększania głębokości amplituda wahań temperatury maleje. Przyjmując jako model referencyjny model 4, który uwzględnia wszystkie składniki bilansu energii można zauważyć, że pozostałe modele uzyskują podobne wyniki i oscylują wokół zbliżonych wartości, a na głębokości $z = 10\text{m}$ oscylują wokół wartości odpowiadającej temperaturze średniorocznej. Zależnie od zastosowanego modelu zmienia się również amplituda oscylacji temperatury oraz faza tych zmian co oznacza, że różna interakcja grunt-otoczenie może oddziaływać w sposób bardzo złożony na temperaturę gruntu.



Rys. 4.1 Temperatura powietrza wraz z natężeniem promieniowania słonecznego dla jednego roku (a) oraz obliczona temperatura gruntu 2 w czasie na głębokości $z = 1.0$ m (b), 5m (c) i 10m (d).

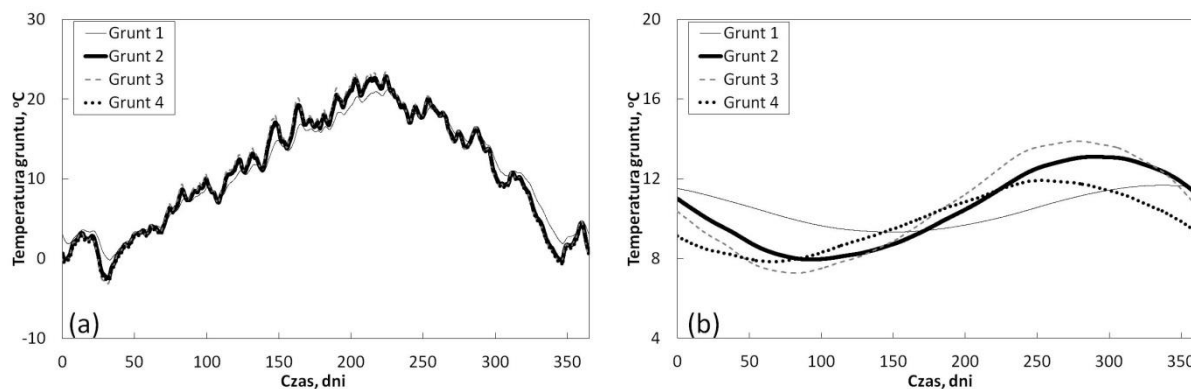
Na rysunku 4.2 przedstawiono profil temperaturowy gruntu 2 w różnych porach roku. Zakres znaczących zmian temperatury dotyczy głównie obszaru do głębokości ok. 20m. Zależnie od zastosowanego modelu otrzymano różne rozkłady temperatury. W przypadku występowania przepływu wód gruntowych w interwale 4-6m (poziome linie na rysunku) o prędkości $v_x = 100$ m/rok widoczny jest silny efekt stabilizujący profil temperatury już od głębokości 6m. W oparciu o szczegółowe analizy można stwierdzić, że profil temperatury wyznaczony z wykorzystaniem referencyjnego modelu 4 może być z pewnym przybliżeniem odwzorowany na niewielkich głębokościach (do ok. 3) przez model 1 oraz na większych głębokościach przez model 2. Jednak żaden z tych modeli nie umożliwił wyznaczenia profilu temperatury zbieżnego z modelem referencyjnym na wszystkich głębokościach co oznacza, że uproszczenia w modelu zjawisk pogodowych wpływają niekorzystnie na uzyskiwane wyniki. Na poniższych profilach widoczne jest również, że na płytkich głębokościach jest silne oddziaływanie aktualnych warunków pogodowych, a wraz z głębokością rośnie udział historycznych warunków pogodowych – dla z ok. 8m widoczne jest charakterystyczne przesunięcie profilu w kierunku odwrotnym do aktualnych warunków pogodowych.



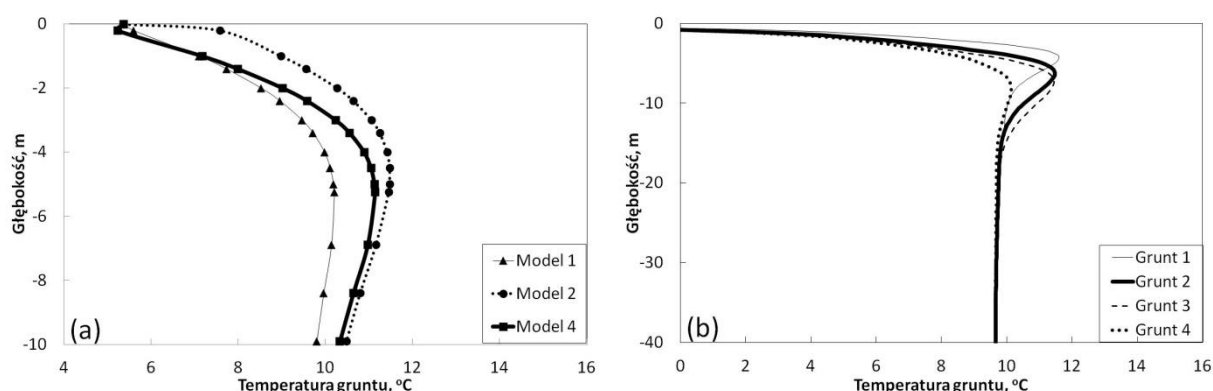
Rys. 4.2 Profil temperatury dla gruntu 2 wyznaczone z różnych rozpatrywanych modeli. Wykresy dla wybranych okresów w roku kalendarzowym.

Na rysunku 4.3 przedstawiono zmiany temperatury w czasie dla wszystkich rodzajów gruntu analizowanych w pracy uzyskane w oparciu o obliczenia z wykorzystaniem modelu 4 i dla głębokości $z=1.0$ oraz 5m . W zależności od typu gruntu uzyskane zostały różne wartości temperatury, ponadto faza tych zmian jest nieco przesunięta. Różnice te są lepiej widoczne na większej głębokości, na której ze względu na niewielkie zmiany wartości temperatury skala temperatury została bardzo zawężona. Przesunięcie fazy na tej głębokości wynikające z różnych parametrów termofizycznych gruntu sięga około jednego miesiąca co jest wartością znaczącą. Grunt o mniejszym współczynniku przewodzenia ciepła (grunt 1) charakteryzuje się znacznie mniejszą amplitudą wahań temperatury niż grunt 3, dla którego wartość współczynnika przewodzenia ciepła jest około trzykrotnie większa. Na wykresach 4.3 można również zauważyć, że stosunkowo niewielki przepływ wód gruntowych ($v=100\text{m/rok}$) występujący na bardzo ograniczonym obszarze ($z=4\text{--}6\text{m}$) ma stosunkowo duży wpływ na amplitudę wahań jak i na przesunięcie fazowe wartości temperatury w czasie.

Rysunek 4.4 przedstawia profil wartości średnio-sezonowych temperatury dla gruntu 2 wyznaczonych na podstawie trzech różnych modeli analizowanych w pracy (model1, model2 i model4). Uśrednianie czasowe przeprowadzono dla sezonu grzewczego tj. okresu trwającego od 01.09 do 31.03. Wykres ten stanowi swoiste graficzne podsumowanie wyników z wykorzystaniem różnych wariantów modeli. Przedstawia on średnie profile gruntu za sezon grzewczy czyli są wartościami które mają bezpośrednie przełożenie na potencjał cieplny górotworu. Średnie temperatury uzyskane w oparciu o model 1 pokrywają się z modelem referencyjnym 4 jedynie na niewielkich głębokościach, z kolei model 2 zbliża się z wartościami do modelu 4 na większych głębokościach. Docelowo wszystkie modele uzyskują na znacznych głębokościach (powyżej 20m) bardzo zbliżone wartości. Porównanie to po raz kolejny potwierdza tezę, że żaden z modeli nie umożliwił uzyskania wyników zbliżonych do modelu referencyjnego.



Rys. 4.3 Temperatura różnych rodzajów gruntu w czasie na głębokości $z=1.0$ m (a) oraz $z=5$ m (b) wyznaczona na podstawie modelu 4.



Rys. 4.4 Profil temperatury dla wartości średnio-sezonalnych uśrednionych dla gruntu 2 w okresie (01.09-31.03) w zależności od modelu analizowanego w pracy.

W tabeli 3 zostały zaprezentowane średnie temperatury wyznaczone dla standardowego sezonu grzewczego (1 września – 31 marzec) na różnych głębokościach gruntu. Temperatury te zostały wyznaczone w oparciu o różne modele, a następnie porównane między sobą. Zakładając, że model 4 jest modelem najlepiej odzwierciedlającym rzeczywistość (zawiera w sobie wszystkie kluczowe zjawiska pogodowe), dokonano porównania innych modeli względem tego modelu. Na podstawie przeprowadzonych analiz można stwierdzić, że do niewielkich głębokości (do ok. 3m) najbliższym modelem do modelu 4 jest model 1, który zakłada wprost przyjętą temperaturę powietrza jako temperaturę na powierzchni górotworu. Model 1 zaniżył jednak w każdym przypadku uzyskane temperatury w stosunku do modelu 4. Przy głębokościach poniżej 3m należy uwzględnić człon konwekcyjny (wymuszony i naturalny) czyli model 2. W tym przypadku uzyskane wartości temperatur są minimalnie przeszacowane. W przypadku analiz, które muszą być dokładnie przeprowadzone i wiążą się z aspektami ekonomicznymi, nie warto więc upraszczać modelu w celu przyspieszenia czasu symulacji.

Tab. 3 Temperatura średnia w sezonie grzewczym na różnych głębokościach

Średnia Temperatura sezonu grzewczego (01.09-31.03) rok 10		Warianty			
		Model 1	Model 2	Model 3	Model 4
		Przewodzenie	Przewodzenie+ konwekcja	Przewodzenie+ promieniowanie (słoneczne+ziemi)	Przewodzenie+ konwekcja+ promieniowanie (słoneczne+ziemi)
Głębokość	-0.2	5.60	7.59	3.61	5.24
	-1	7.10	8.99	6.28	7.18
	-1.4	7.73	9.57	7.43	8.00
	-2	8.53	10.28	8.90	9.03
	-2.4	8.96	10.65	9.69	9.59
	-3	9.46	11.06	10.63	10.24
	-3.4	9.72	11.25	11.09	10.56
	-4	9.98	11.42	11.57	10.89
	-4.5	10.11	11.48	11.79	11.05
	-5	10.19	11.48	11.91	11.13
	-5.25	10.21	11.46	11.94	11.15
	-6.9	10.14	11.16	11.69	10.97
	-8.4	9.96	10.80	11.21	10.65
	-10.0	9.80	10.49	10.75	10.34

5. Podsumowanie

Temperatura gruntu jest wyznacznikiem zasobów geotermalnych zawartych w gruncie. Znajomość wartości temperatury jak i jej amplitudy czy przesunięcia fazowego jest ona ważna w analizie szeregu różnego rodzaju podziemnych konstrukcji inżynierskich, podziemnych zbiorników, gruntowych wymienników ciepła, a nawet dla analiz składowisk odpadów gdzie temperatura ma wpływ na biodegradowalność. W pracy przeanalizowano różne modele wymiany ciepła pomiędzy powierzchnią zewnętrzną gruntu a otoczeniem, głównie pod kątem ich przydatności dla modelowania systemów energetycznych opartych o gruntowe pompy ciepła. Jednak zakres zastosowania zaproponowanego modelu wykracza daleko poza tę dziedzinę. Z analizy wynika, że bardzo złożony, czasochłonny i nieliniowy model 4 najbardziej odpowiadający warunkom rzeczywistym można z niewielkim błędem przybliżyć za pomocą prostego modelu 1, jednak jedynie dla niewielkich głębokości daje on wyniki zbliżone do modelu referencyjnego. Z kolei model 4 ogólnie lepiej modeluje pole temperatury na większych głębokościach.

Nie da się na podstawie powyższych wyników wybrać jednego prostego modelu, który dobrze odwzorowywałby pełen model pogodowy (model 4). Należy mieć to na względzie, szczególnie przy wyznaczaniu temperatury gruntu dla doboru dolnego źródła ciepła współpracującego z pompą ciepła. W przypadku przeszacowania temperatury zostanie dobrany zbyt mały teren i w krótkim czasie od rozpoczęcia eksploatacji może dojść do przemrożenia górotworu i zniszczenia źródła ciepła. Jeśli oszacowana z modelu temperatura będzie za niska, wtedy zostanie zaprojektowanych więcej odwiertów lub większa powierzchnia, co wiąże się ze znacznym zwiększeniem kosztów inwestycyjnych. Z tego powodu dla dokładnego modelowania temperatury gruntu na różnych głębokościach stosowanie rozbudowanego modelu wydaje się być niezbędne.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę Grant AGH nr 11.11.210.312.

Literatura

- [1] S. Baggs, Australian Earth-Covered Building, New South Wales University Press, Appendices, 1991. str. 154–173.
- [2] T.L. Bergman, A.S. Lavine, F. P. Incropera, D. P. Dewitt, Fundamentals of Heat and Mass Transfer, John Wiley & Sons, 2011.
- [3] B. Biernacka, Półempiryczne równanie opisujące naturalne pole temperatury gruntu w rejonie Białegostoku. Civil and Environmental Engineering, 1,2010, 2081-3279.
- [4] K. Brodowicz, T. Dyakowski, Heat pumps, PWN, Warszawa, 1990.
- [5] A.D. Chiasson, Advances in modeling of ground-source heat pump systems, Oklahoma State University, 1999.
- [6] T.T. Chow, H. Long, H.Y. Mok, K.W. Li, Estimation of soil temperature profile in Hong Kong from climatic variables, Energy and Buildings, 43, 2011, str. 3568–3575.
- [7] H. Esen, M. Inalli, M. Esen, K. Pihtili, Energy and exergy analysis of a ground coupled heat pump system with two horizontal ground heat exchangers, Build. Environ. 42 10, 2007 str. 3606-3615.
- [8] G. Florides, S. Kalogirou, Ground heat exchangers-A review of systems, models and applications, Renew. Energy 32 2007 str. 2461-2478.
- [9] A. Gonet, T. Śliwa S. Stryczek, A. Sapińska-Śliwa, M. Jaszczur, L. Pająk, A. Złotkowski, Methodology for the identification of potential heat of the rock mass along with technology implementation and operation of the borehole heat exchangers, ed. A. Gonet, Kraków, Wydawnictwa AGH, 2011.
- [10] R.J. Hanks, D.D. Austin, W.T. Ondrechen, Soil Temperature Estimation by a Numerical Method. Soil Science Society of America Proceedings, Vol.35 No. 5, 1971, str. 665-667.
- [11] M. Jaszczur, T. Śliwa, Numerical analysis of the underground water flow on the borehole heat exchangers performance, XX fluid mechanics conference, Gliwice 2012.
- [12] J. Kossowski: Wpływ warunków meteorologicznych na strumień ciepła w glebie. Przegląd Naukowy Inżynieria i Kształtowanie Środowiska, Zeszyt 1, Warszawa, 2003.
- [13] K. Labs, The underground advantage: climate of soils, Proc. 4th Nat. Passive Solar Conf., American Section, ISES, Oct. 1979.
- [14] G. Mihalakakou, M. Santamouris, J. O. Lewis, D. N. Asimakopoulos, On the application of the energy balance equation to predict ground temperature profiles, Solar Energy, 60 Nos. 3/4, 1997, str. 181-190.
- [15] M.J. O'Sullivan, K. Pruess, M. Lippmann, State of the art of geothermal reservoir simulation, Geothermics, 30, 2001, str. 395–429.
- [16] M. Ouzzane, P. Eslami-Nejad, Z. Aidoun, L. Lamarche, Analysis of the convective heat exchange effect on the undisturbed ground temperature, Sol. Energy 108, 2014 str. 340-347.
- [17] L. Pająk, The numerical model of freezing zone development in the ground during ground heat exchanger exploitation, PAN, Kraków, 2001.
- [18] I. Polepszyc, M. Jaszczur, A. Sapińska –Śliwa, Numerical analysis of the boundary conditions model impact on the estimation of heat resources in the ground, II International Conference Energy and Environment, Kraków, 2015.
- [19] C.O. Popiel, J. Wojtkowiak, B. Biernacka, Measurements of temperature distributions in ground, Experimental Thermal and Fluid Science, 25, 2001, str. 301–309.
- [20] C. O. Popiel, J. Wojtkowiak, Temperature distributions of ground in the urban region of Poznan City, Experimental Thermal and Fluid Science, 51, 2013, str. 135-148.
- [21] J. Składzień, M. Hanuszkiewicz-Drapała, A. Fic.: Thermal analysis of vertical ground heat exchanger of heat pumps, Heat Transfer Engineering - Int. Journal, Vol. 27 (2), 2006, str. 2-13.
- [22] W. C. Swinbank, Long-wave radiation from clear skies, Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 89, 1963, str. 339–348.
- [23] T. Śliwa, M.A. Rosen, Z. Jezuit, Use of oil boreholes in the Carpathian in geoenergetic systems: historical and conceptual review, Research Journal of Environmental Sciences, 8 (5), 2014, str. 231-242.
- [24] G. Tsilingiridis, K. Papakostas, Investigating the relationship between air and ground temperature variations in shallow depths in northern Greece, Energy, 73, 2014, str. 1007-1016.

- [25] A. Wójcicki, A. Sowizdzał, W. Bujakowski, Evaluation of the potential heat balance and prospective geological structures for the closed geothermal systems Hot Dry Rocks in Poland, PIG-PIB, Warszawa 2013.
- [26] S. M. van Manen, E. Wallin, Ground temperature profiles and thermal rock properties at Wairakei, *Renewable Energy*, 43, New Zealand 2012, str. 313-321.

XXVI Metody konserwacji pasz dla bydła

Kamil Porowski

Studenckie Koło Naukowe Hodowców Zwierząt, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach,
e-mail: kamil889900@wp.pl

Streszczenie

Jak istotna jest dobra jakość pasz gospodarskich wie każdy hodowca wysokowydajnego bydła mlecznego czy mięsnego. Fundamentem wysokich wydajności nie są wyszukane dodatki czy pasze treściwe, a pasze objętościowe najwyższej jakości. Jednak fakt posiadania wystarczającej ilości pasz objętościowych nie zawsze oznacza ich wysokiej jakości. Punktem krytycznym, nadal często pomijanym w produkcji pasz objętościowych, jest niezbyt stratna konserwacja zebranego materiału. Każdy hodowca wie ile czynności i kosztów pochłania uprawa roślin paszowych i w jakim stopniu czynniki pogodowe mają wpływ na efekt końcowy. Jednak najważniejsza jest wiedza i umiejętności samego rolnika. Warunki pogodowe, cena mleka czy pasz, pozostaje poza zasięgiem wpływu hodowcy. Jednak poziom żywienia czy jakość surowca paszowego to elementy, na które hodowca może mieć bardzo duży wpływ.

Słowa kluczowe: konserwacja pasz, żywienie krów, kiszenie, suszenie.

1. Wstęp

Produkcja bydła w kraju dostarcza surowca mlecznego i mięsnego dla przemysłu przetwórstwa spożywczego. Przeważa chów bydła mlecznego a tym samym produkcja mleka. Stanowi ona około 18% rolniczej produkcji towarowej. W Polsce produkcja globalna mleka to prawie 12 mld litrów, w przeliczeniu na 1 ha użytków rolnych około 730 l, a na jednego mieszkańca ponad 300 litrów rocznie. Produkcja mięsa wołowego pochodzi od bydła typu mlecznego cielęta, wybrakowane krowy i opasy oraz bydła ras mięsnych. Łącznie na jednego mieszkańca produkcja mięsa i tłuszczu wynosi około 10 kg, a w przeliczeniu na 1 ha użytków rolnych około 25 kg żywej masy bydła.

Konserwacja pasz, to jedno z ważniejszych ogniw w produkcji zwierzęcej. Połowa produkcja pasz jest w głównej mierze zależna od przebiegu warunków pogodowych, które to w głównym stopniu decydują o jakości produkowanych pasz. Natomiast sam rolnik decyduje o technologii konserwacji pasz co jest szczególnie istotne. Znajomość konserwacji roślin z użytków zielonych w naszym kraju ma priorytetowe znaczenie, gdyż żywienie paszami konserwowanymi w wielu przypadkach trwa przez cały rok. Za istotnością tego problemu przemawia również wysoka wartość odżywcza pasz z użytków zielonych w porównaniu z przemysłowymi, gdyż są one najbardziej dostosowane do fizjologii przewodu pokarmowego przeżuwaczy. W ogólnych nakładach produkcji mleka i mięsa koszty pasz stanowią około 45-75%, dlatego zwiększenia opłacalności produkcji przeżuwaczy należy szukać w obniżce nakładów związanych głównie z produkcją konserwowanych pasz. Istotne znaczenie w rozwiązaniu tego problemu mają dwa czynniki : duże nakłady związane z konserwacją paszy i znaczny ubytek składników pokarmowych w masie roślinnej w czasie konserwacji. Na pierwszy czynnik rolnik nie ma większego wpływu, natomiast może znacząco wpłynąć na ograniczenie strat w zawartości składników pokarmowych. Ponosząc duże nakłady na zbiór i konserwację, producent powinien zapewnić paszę najlepszej jakości.

2. Materiał i metody

Praca powstała w oparciu o dostępną literaturę popularno-naukową, oraz badania ankietowe przeprowadzone z hodowcami bydła w regionie północno-wschodniej Polski. Zasady konserwacji pasz są bardzo dobrze znane producentom rolnym, i wiedzą jak to ważny okres gdyż od tego zależy jakie pasze zgromadzą na zimowy okres. Produkcja bydła jest ściśle związana z gospodarstwem rolnym, które zabezpiecza pasze dla zwierząt. Bydło ze względu na budowę i funkcje przewodu pokarmowego jest naturalnym ogniwem wykorzystania pasz gospodarskich. Żywnienie bydła, w porównaniu do innych gatunków zwierząt gospodarskich, wyróżnia się tym, że pobiera bardzo różnorodne i w dużych ilościach pasze gospodarskie. Wymaga to posiadania obiektów towarzyszących na przechowywanie pasz, takich jak silosy na kiszonkę, stodoły lub wiaty na pasze objętościowe suche oraz zbiorniki na pasze treściwe.

3. Wyniki

W tradycyjnym systemie produkcji wyróżniano okres żywienia zimowego i letniego. Oprócz zalet posiada on także szereg wad, stąd też w ostatnich latach, coraz powszechniej, wprowadzane jest żywienie takim samym zestawem pasz w ciągu całego roku. Również w tradycyjnym systemie żywienia poszczególne pasze zadawano kolejno i oddzielnie. Natomiast aktualnie zaleca się wszystkie komponenty dawki pokarmowej mieszać przed zadaniem do koryta. Jest to szczególnie ważne przy wysokiej wydajności mlecznej. Wraz ze wzrostem wydajności dobowej mleka krowy otrzymują coraz więcej paszy treściwej. Każde podanie większej ilości paszy treściwej powoduje duży spadek pH żwacza co prowadzi do zaburzenia trawienia. Natomiast podawanie mieszanki pełnodawkowej (TMR) gwarantuje stałe pH żwacza a równocześnie zapewnia wszystkim zwierzętom pobranie dostatecznej ilości paszy.

Aby uzyskiwać wysoką produkcję i zachować zdrowie bydła niezbędne jest zapewnienie pasz o wysokiej jakości chemicznej i higienicznej oraz właściwej ich strukturze fizycznej. Problematyka żywieniowa bydła obejmuje zbiór pasz, konserwację i przechowywanie, wybieranie, przygotowanie do zadawania, samo zadawanie oraz usuwanie niedojadów. Postępowanie jest różne w zależności od rodzaju pasz. Siano i słomę paszową przechowuje się w stanie suchym, a ich jakość zależy od pogody w czasie zbioru i warunków przechowywania. Słoma jest niezbędna dla zapewnienia właściwej struktury fizycznej dawki pokarmowej. Z reguły w gospodarstwach występuje niedobór siana, które jako paszę dietetyczną stosuje się w żywieniu cieląt. Podstawą żywienia bydła są pasze konserwowane poprzez zakiszenie. Zasadą jest kiszenie materiału o podwyższonej zawartości suchej masy, powyżej 30% do 40%. Uzyskuje się to poprzez podsuszanie materiału wyjściowego. Kisi się trawę – sianokiszonka, całe rośliny, zbożowe (GPS – Ganze pflanzen silage), kukurydzę całe rośliny lub ziarno (CCM – Corn Cobs Mix) oraz wytloki buraczane. Dla uzyskania wysokiej jakości kiszonki znaczenie posiada szybkie i dokładne ugniecenie materiału, szczelne okrycie, a często także użycie dodatków do zakiszania. Zaleca się kiszenie materiału roślinnego o podwyższonej zawartości suchej masy (SM) w porównaniu do świeżego surowca. Poprzez przewiednięcie wzrasta zawartość suchej masy oraz koncentracja składników pokarmowych, w tym cukrów w zakiszonym materiale. Materiał roślinny o większej suchej masie łatwiej się kisi, a wymagana dla uzyskania dobrej kiszonki wartość pH jest większa.

Aby otrzymać dobre pasze konserwowane to oprócz technologii konserwacji, bardzo istotny wpływ ma faza rozwojowa roślin w czasie ich zbioru. Za optymalny termin koszenia roślin przeznaczonych na konserwację zarówno na siano jak i na kiszonkę, zaleca się fazę kłoszenia dominujących gatunków traw w pierwszym odroście. W następnych zbiorach czas wzrostu to 6-8 tygodni. Gdy opóźnimy termin zbioru zalecany jako optymalny, to należy spodziewać się pogorszenia jakości pokarmowej roślin, ponieważ nastąpi spadek zawartości cukrów prostych, białka ogólnego, a wzrośnie zawartość włókna surowego. Na każdy dzień spóźnionego zbioru roślin z łąki już po wykłoszeniu, spada zawartość białka o 0,2% w suchej masie.

W większości z krajowych łąk produkuje się siano. Przy tej metodzie występują duże straty w składnikach pokarmowych, które zależą przede wszystkim od warunków atmosferycznych (aby była dobra słoneczna pogoda) i rolnika jakim dysponuje sprzętem do zbioru. W ostatnich latach zaleca się łączenie kilku czynności w jeden zabieg technologiczny, np. koszenie ze zgniataniem świeżej zielonki na polu, szczególnie roślin grubo łodygowych i wysokich. Taki zabieg skraca całkowity czas suszenia o 30-50%. W małych gospodarstwach zbiór odbywa się tradycyjnie, tzn. koszenie, przetrząsanie, zbiór w kopy w postaci luźnej i transport do gospodarstwa. Natomiast w większych gospodarstwach zbiór jest zmechanizowany i odbywa się przy pomocy pras kostkujących (małe kostki) lub pras zwijających (rolki), które z uwagi na dużą masę muszą być ładowane odpowiednim ładowaczem na przyczepy rolnicze. Siano przechowuje się w stodołach, szopach lub innych pomieszczeniach zadaszonych, ostatnio bardzo rzadko w stogach lub brogach. Siano jest nieodzowną paszą szczególnie dla cieląt. W ostatnich latach w praktyce rolniczej odchodzono od produkcji siana. Jednak z powrotem powraca się do tej metody, szczególnie w produkcji bydła mlecznego o wysokiej wydajności. Z uwagi na braki w wysoko wydajnej mieszance paszowej włókniaka, dodaje się dodatkowo siano lub słomę.

Istnieje wiele technologii zakiszania roślin ale w ostatnich latach najpopularniejszą stało się kiszenie przewędniętych lub podsuszonych roślin, gdzie zawartość wody waha się od 40-60%. Zakiszanie roślin przewędniętych w stosunku do roślin świeżych ma tę przewagę, że ogranicza straty w składnikach pokarmowych o 50%, natomiast nakłady eksploatacyjne zbioru maleją o 14-23%. W roślinach przewędniętych zwiększa się zawartość suchej masy oraz cukrów prostych, które polepszają zasadniczo lepsze zakiszanie roślin. Obecnie aby obniżyć zawartość wody w roślinach, to się je lekko podsusza, stosując razem z koszeniem zgniatanie świeżej zielonki na polu. Stosując zgniatanie czas schnięcia skraca się o 30 do 50%. Podsuszanie przebiega szybciej, gdy większa powierzchnia roślin wystawiona jest bezpośrednio na działanie słońca, wiatru a warstwa rozłożonej zielonki jest cienka. Na szybkość podsuszania ma wpływ przede wszystkim wielkość plonu (grubsza warstwa – dłuższe suszenie). Przy zastosowaniu ciągnikowych przetrząsaczy (różnych typów) można uzyskać podsuszanie do wilgotności 35-45% już po 6-7 godzinach. W kraju zakiszanie roślin pastewnych jest jeszcze mało stosowane u rolników indywidualnych z uwagi na niewystarczający park maszynowy gospodarstw rolnych i duże ich rozdrobnienie. Ale w ostatnich latach widać duże zainteresowanie w tych gospodarstwach zakiszaniem traw podsuszonych (pryzmy okryte folią). Sporządzanie kiszzonek o podwyższonej zawartości suchej masy, polega na zbiorze podsuszonych zielonek o zawartości suchej masy powyżej 30%, a następnie ich zakiszaniu w silosach, przyzmach, w rękawach foliowych lub dużych cylindrycznych belach owiniętych folią. W rejonach górskich i podgórskich, gdzie występują duże ilości opadów atmosferycznych, warunki do produkcji siana są praktycznie niesprzyjające. W ostatnim czasie rolnicy (małe gospodarstwa) przestawiają się na sporządzanie kiszzonek z traw podsuszonych tzn. sianokiszzonek. Taki sposób konserwacji uniezależnia znacznie rolnika od warunków pogodowych, gdyż przy dobrej pogodzie już po 1-2 dniach od skoszenia można rośliny zakiszać.

4. Podsumowanie i wnioski

Rozwiązanie sposobu przechowywania surowca paszowego, wybierania z miejsca przechowywania, przygotowania do zadawania oraz samego zadawania zależy od rodzaju paszy, sposobu żywienia oraz od wielkości stada. Jak zaznaczono wcześniej żywienie pastwiskowe stosowane jest w coraz mniejszym zakresie oraz nie jako wyłączone źródło dawki pokarmowej lecz z uzupełnieniem w inne pasze. Natomiast coraz powszechniej stosuje się jednakową lub prawie jednakową dawkę pokarmową w ciągu całego roku w postaci mieszanki pełnodawkowej. Taki sposób żywienia wpływa na konieczność zwiększenia magazynów (zbiorników) do przechowywania pasz oraz na rodzaj maszyn i urządzeń stosowanych przy żywieniu bydła.

Literatura

- [1] Micek P.: 2009, Kiszonki z traw dobrej jakości, Bydło 5:11-19.
- [2] Michalski T.: 2009: Dobrze zebrać kukurydzę na kiszonkę, Bydło, 8-9,30-33.
- [3] Podkówka Z.: 2008: Żywnienie krów mlecznych w systemie T.M.R., płyta – PFHB i PML.
- [4] Praca zbiorowa: 1993: Nowe rozwiązania w technikach zbioru i przetwarzania pasz objętościowych, Wyd. IBMER Warszawa.
- [5] Staszak E.: 2009: Dodatki do zakiszania, Bydło 5.
- [6] Staszak E.: 2009: Kiszonki z całych roślin zbożowych, Bydło 3.

XXVII Ekotoksykologiczna ocena wybranych farmaceutyków przed i po procesie sonikacji dla skorupiaka *Thamnocephalus platyurus*

Marta Próba¹, Elżbieta Włodarczyk¹, Lidia Wolny¹;

¹ Instytut Inżynierii Środowiska Politechniki Częstochowskiej, adres: ul. Brzeźnicka 60a 42-200 Częstochowa, tel.: 34 3250917, e-mail: marta.proba@tlen.pl

Streszczenie

W pracy omówiono problematykę zagrożenia zanieczyszczenia wód niesteroidowymi lekami przeciwzapalnymi (NLPZ), oraz ich wpływ na organizmy wodne. Celem badań było określenie stopnia zmniejszenia efektu toksycznego ketoprofenu i diklofenaku dla skorupiaków *Thamnocephalus platyurus* w roztworach poddanych działaniu ultradźwięków; oraz poznanie skutecznego stężenia śmiertelnego (LC₅₀) farmaceutyków w odniesieniu do wybranych skorupiaków. Sonikacja okazała się stosunkowo skuteczną metodą redukcji toksyczności wybranych farmaceutyków. We wszystkich próbkach poddanych działaniu pola ultradźwiękowego zaobserwowano wzrost wartości LC₅₀ o około 30% co świadczy o proporcjonalnym spadku toksyczności ostrej badanych leków. Wartość średnia LC₅₀ dla ketoprofenu wyniosła 25mg/l, podczas gdy LC₅₀ diklofenaku wyniosło 42mg/l.

Słowa kluczowe: diklofenak, ketoprofen, testy toksyczności, *Thamnocephalus platyurus*

1. Wstęp

Obecność toksycznych zanieczyszczeń występujących w środowisku, nawet na niskim poziomie, może stanowić potencjalne zagrożenie dla prawidłowego funkcjonowania środowiska naturalnego i zdrowia ludzi. Zwłaszcza, gdy pod uwagę zostanie wzięty fakt, iż narażenie związane jest z oddziaływaniem na organizm ludzki czy ekosystem mieszaniny substancji toksycznych, nie zaś pojedynczych związków [1]. Szczególnym przykładem jest tutaj środowisko wodne, do którego dostaje się bardzo wiele substancji toksycznych. W środowisku wodnym spotka się pozostałości ścieków komunalnych, przemysłowych, zanieczyszczenia pochodzenia antropogenicznego, spływy z pól i hodowli bydła, spływy z cmentarzy czy składowisk odpadów, substancje toksyczne wylewane bezpośrednio do wód powierzchniowych, czy też opady atmosferyczne jak i stałe cząstki zanieczyszczające atmosferę [2]. W środowisku wodnym znaczna część tych substancji bardzo łatwo miesza się ze sobą, a zdecydowana większość z nich jest aktywna chemicznie czy biologicznie wskutek czego mogą powstawać bardzo toksyczne mieszaniny o bliżej nieokreślonym składzie [3]. W takich mieszaninach zwanych potocznie koktajlami chemicznymi zachodzi efekt synergistyczny, to jest efekt potęgujący siłę działania danej substancji. Efekt synergistyczny zachodzi wtedy kiedy suma np. toksyczności dwóch lub więcej substancji jest większa niż suma ich pojedynczych stopni toksyczności [4]. Przez ostatnie lata analizy bioindykacyjne prowadzone w dziedzinie toksykologii środowiska wodno-ściekowego skupiały się na potwierdzeniu i określeniu toksycznego efektu pojedynczych substancji toksycznych. W rzeczywistości takie wyjątki praktycznie nie występują, w prawie wszystkich przypadkach środowisko wodne jest zanieczyszczane mieszaniną od kilku do kilkuset substancji aktywnych, których interakcje mogą mieć charakter synergistyczny lub antagonistyczny [3]. Więcej informacji o takich zjawiskach można uzyskać stosując analizę bioindykacyjną.

Analiza bioindykacyjna powstała na początku dwudziestego wieku, od lat 60-tych próbowano określić wpływ większości szkodliwych substancji na organizmy żywe opracowując podstawową metodykę badań, opartą na wyznaczaniu EC₅₀ i LC₅₀ [5]. W latach 70-tych stworzono standardowe procedury, ujednolicono metodologie poszczególnych testów bioindykacyjnych a wytyczne dotyczące analiz bioindykacyjnych objęto międzynarodowym prawodawstwem jak i wieloma standardami krajowymi. Od lat 80-tych do dzisiaj powstają prace badawcze i

przeglądowe, których autorzy starają się scharakteryzować zjawisko toksyczności, dzięki którym stale powiększa się baza informacji o wpływie substancji aktywnych na środowisko naturalne [6].

Potencjalnie niebezpiecznym rodzajem zanieczyszczeń przenikających do środowiska wodno-ściekowego są farmaceutyki, w szczególności niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ) [7]. Są to leki sprzedawane głównie bez recepty, co może powodować nadmierne ich spożycie przez konsumentów. Literatura polska i zagraniczna wskazuje jednoznacznie, iż problem ich obecności w ściekach jest zauważalny na całym świecie, co więcej podkreśla się również fakt iż oczyszczalnie ścieków oparte na metodach klasycznych nie radzą sobie z rosnącym lawinowo stężeniem i różnorodnością leków w ściekach komunalnych co skutkuje przenikaniem pozostałości farmaceutycznych do ścieków [8,9]. Ponieważ oczyszczalnie ścieków komunalnych przestają być wystarczająco skuteczne naukowcy pracują nad modyfikacjami metod oczyszczania. Najczęściej brane są pod uwagę metody zaawansowanego doczyszczania ścieków i wód powierzchniowych wykorzystujące procesy membranowe, katalizę, fotolizę, procesy adsorpcyjne, węgle aktywne czy ultradźwięki [10,11].

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu pola ultradźwiękowego na toksyczność farmaceutyków oraz wyznaczenie skutecznego stężenia śmiertelnego (LC_{50}) substancji w odniesieniu do skorupiaków *Thamnocephalus platyurus*. Dodatkowo zbadano efekt współdziałania między wybranymi NLPZ (diklofenak i ketoprofen) i określono czy jest on istotny.

2. Materiały i metody

2.1. Badane związki

Do badań wybrano niesteroidowe leki przeciwzapalne. W wyborze kierowano się dostępnością do sprzedaży leków bez recepty stanowi ponad jedną trzecią całego rynku farmaceutycznego, co może prowadzić do przenikania ich pozostałości i metabolitów do środowiska naturalnego. Spośród całej grupy NLPZ do badań wybrano 2 farmaceutyki: ketoprofen (CAS 22071-15-4) i diklofenak (CAS 15307-79-6). Na podstawie literatury przedmiotu leki dobrano na zasadzie kontrastu: lek dobrze i źle usuwany [12, 13]. Diklofenak i ketoprofen należą do grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych najczęściej występujących w ściekach komunalnych, co może świadczyć o nadmiernym niekontrolowanym spożyciu tych leków. Brakuje badań o długoterminowych skutkach przyjmowania małych dawek tych leków na człowieka, biorąc jednak pod uwagę, iż woda jest substancją którą każdy człowiek spożywa codziennie przez całe życie, można spodziewać się negatywnych skutków zdrowotnych. Dotychczasowe badania potwierdziły, iż diklofenak wpływa na kilkanaście szlaków metabolicznych w ludzkim organizmie. Obie substancje wykazują efekt toksyczny na organizmy wodne oraz środowisko [14]. Stopień usuwania diklofenaku w procesie oczyszczania ścieków waha się znacząco pomiędzy konkretnymi oczyszczalniami ścieków, w zależności od stosowanej metody oczyszczania oraz warunków takich jak pora roku i temperatura [15]. Duże różnice prezentują również wyniki prowadzonych badań dotyczących metod jego usuwania. Tauxe - Wuersch *et al.* wykazali brak jakiegokolwiek zmiany w stężeniu diklofenaku pomiędzy ściekami surowymi a oczyszczonymi odpływającymi z 3 szwajcarskich oczyszczalni [9]. Heberer *et al.* określili stopień eliminacji diklofenaku na 17%, natomiast Thomas A. Terens wskazał, iż diklofenak można usunąć nawet z 75% wydajnością [16, 17]. Ketoprofen jest lekiem który ma opinię „dość łatwo” usuwanego ze ścieków, podatnego na fotodegradację, mimo to liczne badania wskazują, iż stopień jego usunięcia ulega również dużym wahaniom. Thomas i Foster określili stopień eliminacji ketoprofenu na 98%, Tauxe - Wuersch *et al.* otrzymał eliminację w przedziale od 8 do 53% [18, 9]. Jedynie Lindqvist *et al.* przedstawił wyniki potwierdzające 100% usunięcie ketoprofenu w procesie oczyszczania ścieków (51-100%) [19]. Duże rozbieżności w dotychczasowych wynikach uzasadniają prowadzenie badań z wykorzystaniem pola ultradźwiękowego, jako czynnika gwarantującego umiarkowany ale stały i powtarzalny spadek stężenia wybranych leków w ściekach komunalnych. Natomiast analiza bioindykacyjna i przedstawione testy toksyczności ostrej pozwalają na szybkie, niedrogie, choć pośrednie, określenie pozytywnego wpływu pola ultradźwiękowego na degradację NLPZ oraz stanowią bezpośrednie narzędzie określające redukcję efektu toksycznego.

2.2. Metodyka

W celu przygotowania próbek sonikowanych, roztwory o stężeniu farmaceutyków w przedziale 0-200 mg/l zostały nadźwiękawiane polem ultradźwiękowym o parametrach: 750 W (moc wyjściowa) i 20 kHz (częstotliwość). Czas nadźwiękawiania wynosił 4 minuty i został wybrany na podstawie wcześniejszych badań, określających wpływ pola ultradźwiękowego na usuwanie farmaceutyków ze ścieków [20, 21].

Przeprowadzono 5 serii badawczych, każda składała się z 6 rodzajów próbek: 1 - roztwór diklofenaku, 2 - roztwór diklofenaku sonikowanego, 3 - roztwór ketoprofenu, 4 - roztwór ketoprofenu sonikowanego, 5 - mieszanina diklofenaku i ketoprofenu (1:1), 6 - mieszanina diklofenaku i ketoprofenu (1:1) sonikowana. Do testów wybrano gotowy zestaw bioindykacyjny THAMNOTOXKIT FTM i postępowano zgodnie z dołączoną do niego instrukcją [22]. Dla każdego rodzaju farmaceutyku przygotowano tacę testową i umieszczono na niej około 50 skorupiaków w dołkach testowych zawierających 10 organizmów każdy, objętość każdego dołka wynosiła 10 ml. W celu uniknięcia stopniowego rozcieńczenia testowanych roztworów leków, umieszczanie larw skorupiaków w dołkach testowych przeprowadzono w 2 etapach. W pierwszym etapie larwy umieszczono na tacce w dołkach przejściowych od D1 do D6, a następnie stopniowo przeniesiono je przy użyciu mikropipety do wszystkich dołków w rzędach A,B,C. Tak przygotowane płytki testowe szczelnie przykryto parafilmem i umieszczono na 24 i 48 godzin w ciemności, w temperaturze 25°C.

Po określonym czasie policzono liczbę nieżyjących lub unieruchomionych osobników. W celu określenia poprawności otrzymanych rezultatów, jak i kondycji populacji przeprowadzono test sprawdzający z użyciem dwuchromianu potasu. W celu sporządzenia roztworu testowego odważono 100mg $K_2Cr_2O_7$ i rozpuszczono w 100ml kolbie miarowej wypełnionej wodą dejonizowaną. Następnie przygotowano serię rozcieńczeń (w 10ml probówkach) w następujących stężeniach: 0,32 mg/l, 0,18mg/l, 2x0,10mg/l, 0,056mg/l, 0,032mg/l. Aby populacja testowa została uznana za zdrową i odpowiednią do testów, liczba zgonów w teście kontrolnym nie może przekroczyć 10%. Otrzymane wyniki przeliczono na wartość LC₅₀[22].

3. Wyniki

Spośród kilku metod redukcji obecności i toksyczności farmaceutyków w ściekach do badań wybrano kondycjonowanie w polu ultradźwiękowym. Skuteczność procesu sonikacji może być bardzo różna w zależności od mocy generatora i czasu nadźwiękawiania próbek, jak i stosowanych dodatków [23]. Wysoki stopień redukcji otrzymano dla długich czasów nadźwiękawiania np. 30 lub 90 minut (do 100%), jak również w przypadku stosowania dodatku 30% H₂O₂ (stopień redukcji 40-60%) [24,25]. Skuteczność procesu sonikacji może być mniejsza niż w przypadku procesów absorpcji, technik membranowych czy procesów utleniania/redukcji, stwarza jednak większe możliwości podczas przeniesienia zjawiska na skalę przemysłową, szczególnie w przypadku starszych oczyszczalni ścieków (łatwość implementacji w już istniejącym ciągu technologicznym) [26].

Autorzy dotychczasowych publikacji przedstawiają głównie jako wynik swoich badań spadek stężenia danych substancji, czyli bezpośredni skutek działań fizyczno-chemicznych pola ultradźwiękowego, rzadziej skupiają się nad idącym wraz ze spadkiem stężenia zmniejszeniem efektu toksycznego.

Najczęściej stosowanymi metodami detekcji redukcji ilości farmaceutyków są różne odmiany chromatografii (cieczowa, gazowa) połączone ze spektrometrią masową, są to badania stosunkowo kosztowne, wymagające odpowiedniego przygotowania próbki [24]. Publikacje podkreślające zależność między stężeniem a toksycznością wskazują iż, testy toksyczne mogą być dobrą alternatywą lub uzupełnieniem dla wyżej wspomnianych metod.

Analizy toksykologiczne przeprowadzone zostały z uwzględnieniem podziału na 2 grupy farmaceutyków: roztwory leków nie poddane kondycjonowaniu oraz leki traktowane polem ultradźwiękowym. Badano roztwory czystych substancji oddzielnie np. diklofenak i ketoprofen, jak również mieszanie tychże leków. W tabeli 3.1. przedstawiono wyniki dla niesonikowanych farmaceutyków. Wykazano zróżnicowaną toksyczność w odniesieniu do czystych substancji. Większą toksycznością charakteryzuje się ketoprofen, którego wartość średnia LC_{50} wynosi 25mg/l, podczas gdy LC_{50} diklofenaku wynosi 42mg/l.

Tab. 3.1 Wartość stężenia LC_{50} dla roztworów wybranych farmaceutyków

Toksyczność Seria badawcza	Farmaceutyki		
	Ketoprofen LC_{50} [mg/l]	Diclofenak LC_{50} [mg/l]	Ketoprofen + Diclofenak 1:1 LC_{50} [mg/l]
1	25	40	19
2	24	41	20
3	25	44	21
4	26	42	19
5	25	43	16
Wartość średnia	25	42	19
Odchylenie standardowe	0,63	1,41	1,67

W tabeli 3.2. zebrano wyniki próbek poddanych sonikacji czyli 4 minutowemu nadźwiękawianiu w polu ultradźwiękowym. Tak jak w przypadku próbek niesonikowanych substancją bardziej toksyczną okazał się ketoprofen dla którego wartość LC_{50} wyniosła 35mg/l. Dla diklofenaku wartość efektu toksycznego LC_{50} wyniosła 54mg/l. Przedstawione wyniki wskazują na zmniejszenie się toksyczności w próbkach sonikowanych.

Tab. 3.2 Wartość stężenia LC_{50} dla roztworów wybranych farmaceutyków po procesie sonikacji

Toksyczność Seria badawcza	Farmaceutyk + ultradźwięki		
	Ketoprofen LC_{50} [mg/l]	Diclofenak LC_{50} [mg/l]	Ketoprofen + Diclofenak 1:1 LC_{50} [mg/l]
1	36	55	27
2	34	53	28
3	35	54	28
4	36	56	30
5	34	52	27
Wartość średnia	35	54	28
Odchylenie standardowe	0,89	1,18	1,09

W obu przypadkach, zarówno w próbkach poddanych działaniu pola ultradźwiękowego, jak i niesonikowanych największą toksyczność wykazywała mieszanina obu leków. W serii badawczej nie poddanej nadźwiękawianiu średnia wartość stężenia śmiertelnego mieszaniny obu leków wyniosła ok. 19mg/l. Próbki mieszaniny obu leków poddane sonikacji charakteryzowały się niższą toksycznością o średniej wartości LC_{50} ok. 28mg/l.

4. Podsumowanie

Zgodnie z celem pracy określono pozytywny wpływ pola ultradźwiękowego na zmniejszenie toksyczności wybranych farmaceutyków oraz poznano skuteczne stężenie śmiertelne (LC_{50}) badanych substancji w odniesieniu do skorupiaków *Thamnocephalus platyurus*. Stwierdzono również, że między wybranymi NLPZ (diklofenak i ketoprofen) zachodzi efekt współdziałania.

Różnica wyznaczonej wartości LC_{50} w roztworach wynikała z rozcieńczenia czystych leków, jak i mieszaniny farmaceutyków oraz wpływu pola ultradźwiękowego.

Otrzymane wyniki wskazują, iż kondycjonowanie ścieków polem ultradźwiękowym może przyspieszyć i ułatwić usuwanie farmaceutyków ze ścieków. Zwiększenie efektywności usuwania ww. substancji i ograniczenie ich występowania w ściekach oczyszczonych, może zmniejszyć przenikanie szkodliwych farmaceutyków do wód powierzchniowych. Podwyższona toksyczność mieszaniny obu leków może świadczyć o występowaniu współdziałania (synergii) między poszczególnymi lekami obecnymi nawet w niewielkich stężeniach. Zjawisko to wskazuje jak niebezpiecznym i złożonym problemem jest obecność leków i różnych substancji toksycznych w środowisku wodno-ściekowym.

Zaletą testu THAMNOTOXKIT FTM jest krótki czas trwania samego testu, który bez inkubacji wynosi 1 godzinę, jak również ominiecie długotrwałej i kłopotliwej hodowli organizmów. Dołączony do zestawu test kontrolny kondycji populacji pomaga potwierdzić zgodność otrzymanych wyników i zapobiec otrzymaniu odbiegających od prawdy rezultatów spowodowanych słabą jakością badanej populacji.

Przedstawione wyniki wskazują na potrzebę kontynuowania badań, uwzględniając zwiększenie grupy badanych leków oraz dobór odpowiednich parametrów pola ultradźwiękowego w celu pełnej oceny procesu. Warto dokonać również oceny przydatności zaobserwowanych zjawisk w procesie oczyszczania ścieków i wód powierzchniowych.

5. Wnioski

Przedstawiona w pracy zależność między stopniem toksyczności a polem ultradźwiękowym może wskazywać na następujące wnioski:

- procesy zachodzące w badanych roztworach umieszczonych w polu ultradźwiękowym wpływają na redukcję toksyczności wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych,
- sonikacja okazała się stosunkowo skuteczną metodą redukcji toksyczności wybranych farmaceutyków; we wszystkich próbkach poddanych działaniu pola ultradźwiękowego zaobserwowano wzrost wartości LC_{50} o około 30%, co świadczy o proporcjonalnym spadku toksyczności ostrej badanych leków,
- proces kawitacji zachodzący podczas kondycjonowania ścieków w polu ultradźwiękowym może być skutecznym narzędziem do usuwania leków.

PODZIĘKOWANIA

Praca została zrealizowana w Instytucie Inżynierii Środowiska Politechniki Częstochowskiej i została sfinansowana ze środków BS/MN-401-306/14, BS-PB-401/303/12.

Literatura

- [1] Cleuvers, M., Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects., [w:] Toxicology Letters 142 (3), 2003, 185–194.
- [2] Rzepa J., Oznaczanie leków i pestycydów w wodach powierzchniowych, [w:] Postępy Chromatografii, Wydawnictwo Akademii Podlaskiej, Siedlce 2009, 67-77.
- [3] Cleuvers, M., Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid., [w:] Ecotoxicol. Environ. Safe. 59 (3), 2004, 309–315.
- [4] Sosnowiec K., Czernych R., Wolska L., Jak badać i oceniać efekty współdziałania substancji na organizmy żywe?, [w:] Kosmos, 61(3), 2012, 425-431.
- [5] Rand G.M., Wells P.G., McCarty L.S., Introduction to aquatic toxicology, [w:] Fundamentals of aquatic toxicology, 2nd Ed. Taylor & Francis, Washington, 1995, 3-70.
- [6] Nałecz - Jawecki G., Badanie środowiska wodnego metoda bioindykacji, [w:] Biul. Wydz. Farm. AMW, 2, 2003, 11-17.

- [7] Ziylan A, Ince N.H., The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes, [w:] *J Hazardous Materials*, 187, 2011, 24-36.
- [8] Bound J.P., Voulvoulis N., Predicted and measured concentrations for selected pharmaceuticals in UK rivers: Implications for risk assessment, [w:] *Water Research*, 40, 2006, 885–2892.
- [9] Tauxe-Wuersch A., De Alencastro L.F., Grandjean D., Tarradellas J., Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment, [w:] *Water Research*, 39, 2005, 1761–1772.
- [10] Mielczarek E., Pozostałości farmaceutyczne, analiza i aspekty środowiskowe, Praca dyplomowa magisterska, Politechnika Częstochowska, Częstochowa 2015.
- [11] Szymonik A., Lach J., Zagrożenie środowiska wodnego obecnością środków farmaceutycznych, [w:] *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 3, 2012, 249-263.
- [12] Ferrari B., Paxéus N., Giudice R.L., Pollio A., Garric J., Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac, [w:] *Ecotoxicology and Environ. Safety*, 55, 2003, 359–370.
- [13] Zhang Y., Geißen SU, Gal C., Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies, [w:] *Chemosphere*, 73, 2008, 1151-1161.
- [14] Mehinto A. C., Impacts of the human pharmaceutical diclofenac in the aquatic environment, PhD Thesis, 2009, University of Exeter.
- [15] Andreozzi, R., Raffaele, M., Nicklas, P., Pharmaceuticals in STP effluents and their photodegradation in aquatic environment, [w:] *Chemosphere* 50, 2003, 1319 – 1330.
- [16] Heberer T., Reddersen K., Melchinski A., From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas, [w:] *Water Sci. Technol.*, 46 (3), 2002, 81-88.
- [17] Ternes T. A., Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, [w:] *Water Res.*, 32, 1998, 3245 – 3260.
- [18] Thomas, P.M., Foster, G.D., Determination of nonsteroidal anti-inflammatory drugs, caffeine, and triclosan in wastewater by gas chromatography–mass spectrometry, [w:] *J. Environ. Sci. Health A*, 39 (8), 2004, 1969–1978.
- [19] Lindqvist, N., Tuhkanen, T., Kronberg, L., Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters, [w:] *Water Res.* 39, 2005, 2219–2228.
- [20] Próba M., Wolny L., Zawieja I., Ultrasonic aiding of selected pharmaceuticals removal from wastewater, [w:] *Desalination and Water Treatment*, 52 (19-21), 2014, 3832-3836.
- [21] Próba M., Ultradźwiękowe wspomaganie degradacji wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych w ściekach, [w:] *Technologia wody*, 7-8, 2013, 24-42.
- [22] THAMNOTOXKIT F™, Crustacean Toxicity Screening Test for Freshwater instrukcja użytkowania testu, MicroBioTests Inc.
- [23] Stępnia L., Kępa U., Stańczyk - Mazanek E. , The influence of high intensity ultrasonic field on the removal of organic compounds from water, [w:] *Desal. and Wat. Treat.* 5, 2009, 29-33.
- [24] Ziylan A., Dogan S., Agopcan S., Kidak R., Aviyente V., Ince N. H., Sonochemical degradation of diclofenac: byproduct assessment, reaction mechanisms and environmental considerations, [w:] *Environ Sci Pollut Res*, 21(9), 2014, 5929-39.
- [25] Petkovšek M., Zupanc M., Dular M., Kosjek T., Heath E., Kompare B., Širok B., Rotation Generator of Hydrodynamic Cavitation for Water Treatment, [w:] *Separation and Purification Technology*, 10, 2013, 415-423.
- [26] Yu H., Nie E., Xu J., Yan S., Cooper W.J., Song W., Degradation of Diclofenac by Advanced Oxidation and Reduction Processes: Kinetic Studies, Degradation Pathways and Toxicity Assessments, [w:] *Water Research*, 47(5), 2013, 1909-1918.

XXVIII Migracja leków przeciwhistaminowych w środowisku wodnym

Piotr REZKA¹, Wojciech BALCERZAK²;

¹ Politechnika Krakowska, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, email: rezkapiotr@gmail.com

² Politechnika Krakowska, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, email:wb@vistula.pk.edu.pl

Streszczenie

Artykuł jest częścią serii publikacji obejmujących zagadnienia występowania farmaceutyków w środowisku wodnym. W pracy przedstawiono najczęściej stosowane leki przeciwhistaminowe oraz ich podstawowe parametry. Dokonano przeglądu literatury dotyczącej obecności tych związków w ściekach i wodach naturalnych. Ze względu na zastosowanie farmaceutyków antyhistaminowych, głównym źródłem ich obecności w ściekach surowych są ścieki z gospodarstw domowych. W przypadku niektórych leków przeciwhistaminowych, jedynie niewielka część dawki jest metabolizowana w organizmie, podczas gdy pozostała część jest usuwana w formie niezmienionej (np. feksofenadyna, której 95% dawki wydalane jest w formie macierzystej). Zauważalny wzrost populacji alergików w krajach uprzemysłowionych i w dużych aglomeracjach oznacza, że należy się spodziewać systematycznego wzrostu zawartości leków przeciwalergicznych w ściekach.

Słowa kluczowe: leki przeciwhistaminowe, ścieki, woda, osady

1. Wstęp

Zagadnienia dotyczące emisji farmaceutyków do środowiska naturalnego i ich migracji do innych wód powierzchniowych czy podziemnych są jednymi z najbardziej wiodących obecnie na świecie. Leki stosowane głównie w czasie hospitalizacji chorego mogą być poddawane wraz ze ściekami szpitalnymi wstępnemu oczyszczaniu przed ich odprowadzeniem do sieci kanalizacyjnej. Jednakże większość farmaceutyków może być i jest stosowana w warunkach domowych lub w trybie ambulatoryjnym tj. lek podawany jest choremu na terenie przychodni specjalistycznej lub szpitala, a następnie pacjent wraca do domu – skutkiem czego jest emisja farmaceutyków prosto do sieci kanalizacyjnej, ponieważ nie ma możliwości założenia instalacji wstępnie oczyszczającej ścieki z farmaceutyków w każdym gospodarstwie domowym. Potwierdzeniem, że dochodzi do takich emisji mogą być doniesienia o obecności popularnych i powszechnie dostępnych leków przeciwzapalnych w ściekach i wodach naturalnych [19], ale także leków cytostatycznych, stosowanych w między innymi w leczeniu nowotworów głównie w trybie ambulatoryjnym i w czasie hospitalizacji [2].

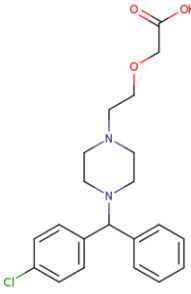
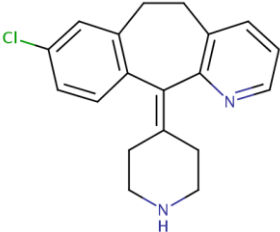
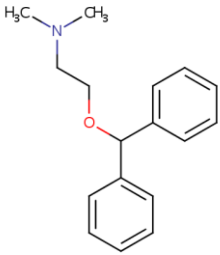
Leki przeciwhistaminowe są przedstawicielami grup leków stosowanych głównie w warunkach domowych. W zależności od mechanizmu działania, stosuje się je w leczeniu stanów alergicznych i w celu ograniczenia produkcji soku żołądkowego. W przypadku grupy leków przeciwhistaminowych stosowanych przy problemach żołądkowych nie należy spodziewać się skokowego wzrostu lub spadku zużycia. Natomiast zużycie leków przeciwalergicznych w dużej mierze zależy od pogody i pór roku. Najbardziej dokuczliwe dla alergików są miesiące wiosenne i letnie z powodu pylenia roślin. W tym okresie można spodziewać się zwiększonej emisji tych substancji do ścieków i środowiska. Według Węgrzyna i innych [19] leki przeciwhistaminowe znajdują się w 3% próbek środowiskowych badanych na obecność farmaceutyków. Obecność tych farmaceutyków w wodach ujmowanych przez zakłady uzdatniania wody stwarza ryzyko narażenia odbiorców wody przeznaczonej do spożycia na działanie tych substancji. Spożycie praktycznie każdego leku wiąże się z ryzykiem wystąpienia niepożądanych efektów ubocznych, dlatego farmaceutyki nie powinny być obecne w wodzie do picia.

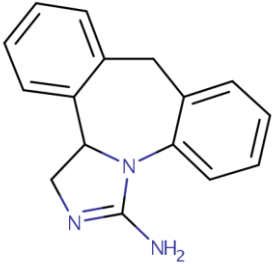
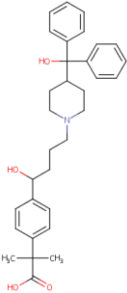
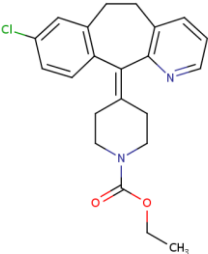
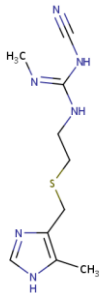
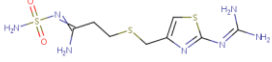
2. Charakterystyka leków przeciwhistaminowych

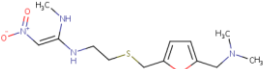
Leki przeciwhistaminowe dzielimy ze względu na ich działanie na poszczególne receptory, których neuroprzekaźnikiem jest histamina. Wyróżnia się tutaj głównie leki blokujące receptory H₁ (potocznie leki przeciwalergiczne) oraz H₂ (leki przeciwkwasowe). Leki przeciwalergiczne dzielimy na leki klasyczne I generacji oraz nowe II generacji. I generacja cechuje się niezbyt dużą selektywnością oddziaływania na receptory, co stwarza ryzyko występowania niepożądanych interakcji i efektów ubocznych. Obecnie przepisywane leki II generacji są zdecydowanie bardziej selektywne, co przekłada się na znacząco mniejsze ryzyko działań ubocznych.

Farmaceutyki blokujące receptory H₂ wpływają hamująco na wydzielane soku żołądkowego, jednocześnie zmniejszając ilość kwasu solnego (stąd określenie przeciwkwasowe). Stosuje się je przy leczeniu chorób wrzodowych, refluksu i niestrawności. Podstawowe informacje dotyczące wybranych leków przeciwhistaminowych takie jak wzory sumaryczne i strukturalne przedstawione zostały w Tabeli 1 [20,21].

Tab. 1 Charakterystyka wybranych leków przeciwhistaminowych [20,21]

Nazwa	Wzór sumaryczny	Struktura	Numer CAS	Okres półtrwania
Leki blokujące receptory H ₁				
Cetyryzyna	C ₂₁ H ₂₅ ClN ₂ O ₃		83881-51-0	8h
Desloratadyna	C ₁₉ H ₁₉ ClN ₂		100643-71-8	50h
Difenhydramina	C ₁₇ H ₂₁ NO		58-73-1	1-4h

Epinastyna	$C_{16}H_{15}N_3$		80012-43-7	12h
Feksofenadyna	$C_{32}H_{39}NO_4$		83799-24-0	14h
Loratadyna	$C_{22}H_{23}ClN_2O_2$		79794-75-5	8h
Leki blokujące receptory H₂				
Cymetydyna	$C_{10}H_{16}N_6S$		51481-61-9	2h
Famotydyna	$C_8H_{15}N_7O_2S_3$		76824-35-6	3h

Ranitydyna	$C_{13}H_{22}N_4O_3S$		66357-35-5	3h
------------	-----------------------	---	------------	----

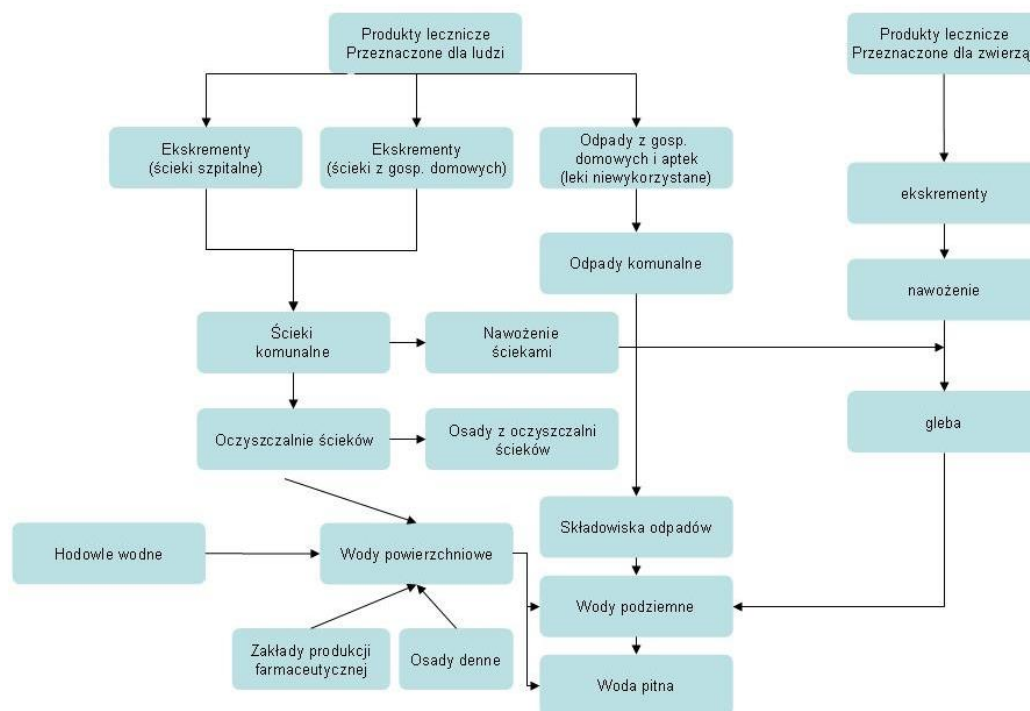
3. Występowanie w środowisku wodnym

Potencjalne źródła emisji farmaceutyków oraz możliwych kierunków migracji w środowisku przedstawiono na Rysunku 1 [14]. Biorąc pod uwagę charakter leków przeciwhistaminowych i choroby przy których są one stosowane można sądzić, że głównym źródłem emisji tych związków do ścieków są ścieki powstałe w gospodarstwach domowych. Nie można oczywiście oczekiwać zainstalowania w każdym mieszkaniu lub budynku mieszkalnym aparatury wstępnie oczyszczającej ścieki, jak to jest spotykane w szpitalach. Z tego względu niezwykle istotnym punktem emisji i początku migracji leków przeciwhistaminowych jest oczyszczalnia ścieków. Efektywne oczyszczenie ścieków z zanieczyszczeń organicznych, w tym farmaceutyków, jest warunkiem koniecznym dla prewencji dalszego zanieczyszczenia środowiska naturalnego.

Jednakże farmaceutyki nie są zanieczyszczeniami priorytetowymi dla oczyszczalni ścieków, na co dowodem są listy parametrów jakie musi spełniać ściek oczyszczony przed odprowadzeniem do rzeki lub innego zbiornika będącego odbiornikiem tych ścieków. Poszerzenie listy parametrów analizowanych w laboratoriach o kolejne farmaceutyki generuje dodatkowe koszty dla oczyszczalni, dlatego nie należy się spodziewać powszechnego monitoringu ścieków pod kątem farmaceutyków, za wyjątkiem tych wymienionych na liście substancji priorytetowych w załączniku X Ramowej Dyrektywy Wodnej, na której umieszczone zostały substancje szczególnie niebezpieczne dla środowiska wodnego.

Jednym z potencjalnych źródeł leków przeciwhistaminowych w wodach naturalnych jest także część logistyczna produkcji i sprzedaży leków, czyli składowanie preparatów, które nie zostały wykorzystane. Niedostateczne zabezpieczenie takich preparatów może skutkować ich przedostaniem się do środowiska wraz z odciekami ze składowisk. Zwiększone opady atmosferyczne mogą działać jako czynnik wymywający te farmaceutyki ze składowanych materiałów, czego skutkiem byłoby zanieczyszczenie wód i gleb.

Badania przeprowadzone na ściekach z dwóch szpitalnych oczyszczalni i jednej miejskiej oczyszczalni ścieków w północnych Włoszech wykazały obecność leków przeciwhistaminowych [17]. Próbkę ścieków szpitalnych pobierane były po procesie oczyszczania, natomiast z miejskiej oczyszczalni autorzy pobierali próbki ścieków surowych i oczyszczonych. Analizy ścieków szpitalnych wykazały obecność: loratadyny (3-26 ng/l) oraz cymetydyny (19-260 ng/l), famotydyny (35-290 ng/l) i ranitydyny (240-4100 ng/l). Stężenia w/w leków w surowych i oczyszczonych ściekach miejskich wynosiły odpowiednio: loratadyna (13 ng/l i 3 ng/l), cymetydyna (29-61 ng/l i 12-49 ng/l), famotydyna (10-22 ng/l i do 4 ng/l) oraz ranitydyna (93-130 ng/l i 40-100 ng/l). Powyższe wyniki są dowodem na niewystarczające oczyszczanie ścieków przed ich odprowadzeniem do wód naturalnych. W tabeli 2 umieszczone zostały stężenia leków przeciwhistaminowych wykrytych w ściekach i wodach naturalnych.



Rys. 3.1 Źródła emisji farmaceutyków do środowiska wodnego [14]

Tab. 2. Stężenia w ng/l (min-max lub średnia) leków przeciwhistaminowych wykrytych w ściekach i wodzie.

Nazwa	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone	Wody powierzchniowe
Cetyryzyna	-	-	15-28000 ^[3]
Difenhydramina	-	-	2-26 ^[11] 0,1-23 ^[13]
Epinastyna	-	-	2-18 ^[3]
Loratadyna	30 ^[18]	-	0,5-1,8 ^[6] 1-24 ^[16]
Cymetydyna	12-5060 ^[7] 4100 ^[18]	9-425 ^[7]	3-73 ^[7] 10-580 ^[10]
Famotydyna	80 ^[18]	-	5-349 ^[16]
Ranitydyna	72-11150 ^[11]	176 ^[4]	1-3 ^[3]
	1165 ^[4]	462-2605 ^[7]	0,5-220 ^[7]
	2219-3452 ^[7]	135 ^[8]	5-39 ^[10]
	188 ^[8] 2700 ^[18]		675-13167 ^[16]

4. Leki przeciwhistaminowe w osadach i wodzie uzdatnionej

Popularnym obecnie tematem jest wykorzystanie osadów powstałych w procesach oczyszczania ścieków do celów rolniczych. Wysoka zawartość minerałów i pierwiastków w takich osadach przy niekiedy problematycznym zagospodarowaniu powstających osadów w oczyszczalniach czyni tą opcję atrakcyjną z ekonomicznego punktu widzenia. Problemem w wykorzystaniu takich osadów jest zazwyczaj wysoka zawartość metali ciężkich. Niektóre farmaceutyki wykazują odporność na degradację przez bakterie i w stanie niezmiennym mogą być obecne w ostatecznym osadzie. Badania nad trwałością i akumulowaniem się difenhydraminy wykazały, że związek ten jest

wyjątkowo trwały w glebach rolnych i ma tendencje do akumulowania się w nich [15]. Z punktu widzenia gospodarowania odpadami z oczyszczalni ścieków jest to istotna wada, ponieważ zastosowanie takich osadów do nawożenia użytków rolnych może doprowadzić do skażenia gleby i plonów, a ostatecznie także konsumentów tychże plonów.

W sytuacji, gdy w wodzie ujmowanej przez zakłady uzdatniania wody produkujące wodę zdatną do spożycia obecne będą leki przeciwhistaminowe możliwe jest narażenie odbiorców takiej wody na działanie w/w związków. Zaawansowane metody utleniania i filtracji stosowane w uzdatnianiu wody pozwalają na zdecydowanie bardziej skuteczne zatrzymanie lub degradację zanieczyszczeń farmaceutycznych w stosunku do technologii oczyszczania ścieków, do czego przyczyniają się między innymi względy ekonomiczne. Z tego względu należy tym bardziej krytycznie podchodzić do obecności farmaceutyków, w tym leków przeciwhistaminowych w wodzie do picia.

Znane są przypadki wykrycia leków przeciwhistaminowych w wodach uzdatnionych. Stackelberg i in. [12] oznaczyli difenhydraminę w wodzie uzdatnionej poniżej granicy oznaczalności wynoszącej 15 ng/l, Gros i in. [5] wykryli ranitydynę w wodzie do picia w śladowej ilości (0,6 ng/l). Natomiast najnowsze badania przeprowadzone w Japonii wykazały obecność epinastyny w wodzie uzdatnionej w ilości 7 ng/l (wartość średnia) [11].

Również badania przeprowadzone w Hiszpanii wykazały nieznaczne ilości leków przeciwhistaminowych w osadach pobranych z Morza Śródziemnego i laguny Mar Menor [6]. W osadach z laguny Mar Menor wykryto famotydynę w ilości 0,33 ng/g suchej masy (s.m.). Natomiast w osadach z Morza Śródziemnego wykryto desloratadynę w stężeniach powyżej granicy detekcji (0,08 ng/g s.m.), lecz poniżej granicy oznaczalności (0,26 ng/g s.m.) i z tego powodu autorzy nie mogli podać dokładnego stężenia. Należy zwrócić uwagę, że próbki te były pobierane w akwenach morskich, a nie w rzekach do których mogły być odprowadzane ścieki z oczyszczalni.

5. Podsumowanie

Na dzień dzisiejszy można uznać, że farmaceutyki powszechnie występują w ściekach, wodach powierzchniowych i podziemnych. Brak jest jednoznacznych wyników badań dotyczących efektów długotrwałego narażenia organizmu człowieka na nawet niskie stężenia leków przeciwhistaminowych, dlatego należy dążyć do całkowitego wyeliminowania tych związków z wody pitnej. Biorąc pod uwagę znacznie rosnący odsetek alergików w społeczeństwie, szczególnie w krajach uprzemysłowionych i w dużych aglomeracjach można spodziewać się systematycznego wzrostu stężeń leków przeciwhistaminowych, w szczególności przeciwalergicznym w ściekach i w środowisku wodnym. Mimo stosunkowo niedużych stężeń, w jakich występują te związki w środowisku naturalnym w stosunku do innych farmaceutyków, należy już teraz zwrócić uwagę na problem ich emisji i migracji w środowisku. Ryzyko emisji tych związków podczas zagospodarowania osadów z oczyszczalni ścieków wymaga uwagi ze względu na udowodnioną tendencję difenhydraminy do trwałości i akumulowania się w glebie. Badania nad trwałością innych leków przeciwhistaminowych w osadach i glebach nie były przeprowadzane, dlatego należy podchodzić z ostrożnością do ewentualnego wykorzystania osadów z oczyszczalni ścieków do nawożenia.

Literatura

- [1] Al Aukidy, M., Verlicchi, P., Voulvoulis, N., A framework for the assessment of the environmental risk posed by pharmaceuticals originating from hospital effluents, *Science of the Total Environment*, Nr. 493, 2014, 54–64.
- [2] Balcerzak, W., Rezka, P., Occurrence of anti-cancer drugs in the aquatic environment and efficiency of their removal – the selected issues, *Technical Transactions Environment Engineering*, Nr. 1-Ś, 2014, 11-18.
- [3] Benner, J., Helbling, D.E., Kohler, H.-P.E., Wittebol, J., Kaiser, E., Prassem C., Ternes, T.A., Albers, C.N., Aamand, J., Horemans, B., Springael, D., Walravens, E., Boon, N., Is biological treatment a viable alternative for micropollutant removal in drinking water treatment processes ?, *Water Research*, Nr. 47, 2013, 5955-5976.

- [4] Collado, N., Rodriguez-Mozaz, S., Gros, M., Rubirola, A., Barcelo, D., Comas, J., Rodriguez-Roda, I., Buttiglieri, G., Pharmaceuticals occurrence in a WWTP with significant industrial contribution and its input into the river system, *Environmental Pollution*, Nr. 185, 2014, 202-212.
- [5] Gros, M., Rodriguez-Mozaz, S., Barcelo, D., Fast and comprehensive multi-residue analysis of a broad range of human and veterinary pharmaceuticals and some of their metabolites in surface and treated waters by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, Nr. 1248, 2012, 104-121.
- [6] Moreno-Gonzalez, R., Rodriguez-Mozaz, S., Gros, M., Barcelo, D., Leon, V.M., Seasonal distribution of pharmaceuticals in marine water and sediments from mediterranean coastal lagoon (SE Spain), *Environmental Research*, Nr. 138, 2015, 326-344.
- [7] Petrie, B., Barden, R., Kasprzyk-Hodern, B., A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring, *Water Research*, Nr. 72, 2015, 3-27.
- [8] Petrović, M., Hernando, M.D., Diaz-Cruz, M.S., Barcelo, D., Liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review, *Journal of Chromatography A*, Nr. 1067, 2005, 1-14.
- [9] Rezka, P., Balcerzak, W., The occurrence of non-steroidal anti-inflammatory drugs in wastewater and water environment and methods of their removal – selected issues, *Archives of Waste Management and Environmental Protection*, Nr. 17(1), 2015, 33-38.
- [10] Schwab, B.W., Hayes, E.P., Fiori, J.M., Mastrocco, F.J., Roden, N.M., Cragin, D., Meyerhoff, R.D., D'Aco, V.J., Anderson, P.D., Human pharmaceuticals in US surface waters: A human health risk assessment, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, Nr. 42, 2005, 296-312.
- [11] Simazaki, D., Kubota, R., Suzuki, T., Akiba, M., Nishimura, T., Kunikane, S. Occurrence of selected pharmaceuticals at drinking water purification plants in Japan and implications for human health, *Water Research*, Nr. 76, 2015, 187-200.
- [12] Stackelberg, P.E., Gibs, J., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Lippincott, R.L., Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds, *Science of the Total Environment*, Nr. 377, 2007, 255-272.
- [13] Sun, J., Luo, Q., Wang, D., Wang, Z., Occurrences of pharmaceuticals in drinking water sources of major river watersheds, China, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Nr. 117, 2015, 132-140
- [14] Świetlik, J., Nawrocki, J. (2006) Farmaceutyki w środowisku wodnym – występowanie, znaczenie i usuwanie, *Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód*, Zakopane 2006.
- [15] Topp, E., Sumarah, M.W., Sabourin, L., The antihistamine diphenhydramine is extremely persistent in agricultural soil, *Science of the Total Environment*, Nr. 439, 2012, 136-140.
- [16] Valcarcel, Y., Gonzalez, A., Rodriguez-Gil, J.L., Gil, A., Catala, M., Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk, *Chemosphere*, Nr. 84, 2011, 1336-1348.
- [17] Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Galletti, A., Petrovic, M., Barcelo, D., Hospital effluent - Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment, *Science of the Total Environment*, Nr. 430, 2012, 109-118.
- [18] Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Zambello, E., Occurrence of pharmaceutical compounds in Urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment -- a review, *Science of the Total Environment*, Nr. 429, 2012, 123-155.
- [19] Węgrzyn, A., Machura, M., Żabczyński, S., Możliwości usuwania środków cieniujących ze ścieków, *Ochrona Środowiska*, Nr. 37(1), 2015, 55-63.
- [20] Zejc, A., Gorczyca, M., *Chemia leków*, PZWL, Warszawa, 2004.
- [21] Zejc, A., Gorczyca, M., *Chemia leków*, PZWL, Warszawa, 2009.

XXIX Fermentacja metanowa jako sposób utylizacji odchodów bydła mlecznego oraz substratów ubocznych powstających podczas przetwórstwa mlecznego

Anna Smurzyńska¹, Marta Cieślik², Andrzej Lewicki¹, Kamil Kozłowski¹

¹ Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Instytut Inżynierii Biosystemów, ul. Wojska Polskiego 50, 60-637 Poznań,

² Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu; Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności., ul. Wojska Polskiego 48, 60-637 Poznań

Streszczenie

Chów bydła mlecznego oraz przetwórstwo mleczne odgrywa znaczną rolę w Polskim rolnictwie. Należy jednak zwrócić uwagę na zagrożenia dla środowiska naturalnego, które ze sobą niosą. Niewłaściwa gospodarka odchodami zwierzęcymi powoduje degradację ekosystemów. Przyczynia się ona do skażenia gleb i wód podczas nieodpowiedniego nawożenia pól oraz powoduje emisję gazów odorowych i cieplarnianych. W przypadku przetwórstwa mleka produktem ubocznym jest permeat serwatkowy oraz osady mleczarskie. Wymagają one dodatkowej obróbki przed utylizacją w oczyszczalni ścieków, co generuje wysokie koszty eksploatacyjne takiej przetwórni. Ze względu na aspekt ochrony środowiska oraz korzystnego ekonomicznie zagospodarowania uciążliwych odpadów proponuje się możliwość utylizacji odchodów bydłowych, permeatu serwatkowego oraz osadów mleczarskich na drodze fermentacji metanowej. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące wydajności biogazowej wymienionych odpadów oraz możliwe do uzyskania moce biogazowni pracujących na tego rodzaju biomase.

Słowa kluczowe: gnojowica, obornik, permeat serwatkowy, osady mleczarskie, biogaz

1. Wstęp

W Polsce hodowla bydła mlecznego oraz przetwórstwo mleczarskie stanowi jeden z najważniejszych działów rolnictwa [1]. Wynika to z ukształtowania geograficznego, gdzie przeważają obszary nizinne, dogodne dla chowu bydła oraz prowadzenia upraw roślin pastewnych [2]. Zauważa się również, iż przetwórstwo mleczarskie jest sposobem na utrzymanie rolniczego charakteru wielu regionów. Po akcesji Polski do UE obserwuje się silny rozwój polskiego mleczarstwa, które odgrywa znaczną rolę na rynku międzynarodowym [3]. Produkcja mleka najsilniej rozwinięta jest w środkowej i północno-wschodniej części Polski, w szczególności w województwie podlaskim, wielkopolskim, mazowieckim i łódzkim [4].

Podczas chowu bydła mlecznego powstają bardzo duże ilości odchodów zwierzęcych w postaci gnojowicy oraz obornika, które wykorzystuje się jako nawóz naturalny [5]. Zarówno obornik jak i gnojowica są bogatym źródłem substancji odżywczych dla roślin, jednak nieracjonalne ich wykorzystanie powoduje skażenie środowiska [6,7,8,9,10]. Dodatkowo podczas nieodpowiedniego składowania dochodzi do emisji gazów odorowych, uciążliwych dla lokalnego społeczeństwa, oraz emisji gazowych, które powodują pogłębianie efektu cieplarnianego [11]. Gazy te szkodliwie wpływają na dobrostan zwierząt obniżając poziom produkcji oraz osób pracujących w budynkach inwentarskich, będąc poważnym zagrożeniem dla życia. Wobec powyższego gnojowicę należy przechowywać w komorach zamkniętych, z kolei obornik należy składować w odpowiednich miejscach w postaci pryzm, które uniemożliwiają emisję gazów oraz pozwalają na magazynowanie w okresach zabraniających jego wykorzystanie w postaci nawozu [12, 13].

Odnotowuje się stały wzrost wydajności mlecznej krów, co wpływa bezpośrednio na opłacalność przemysłu mleczarskiego. W 1990 r. średnia wydajność mleczna krów wynosiła około 3 tys. litrów od krowy rocznie, natomiast w 2011 roku wydajność mleczna krów wzrosła blisko 4,6 tys. litrów [14]. Na chwilę obecną w coraz większej liczbie gospodarstw wydajność mleczna krów przekracza 9,0 tys. litrów w ciągu roku [15].

Wzrost wydajności przyczynił się również do rozwoju handlu zagranicznego Polski w sektorze przemysłu mleczarskiego [16]. Jednym z substratów ubocznych powstających w procesie przetwórstwa mlecznego jest serwatka. Wymaga ona właściwego zagospodarowania, ze względu na niebezpieczeństwo zagrożenia skażenia środowiska naturalnego oraz ze względu na znaczną ilość w jakiej powstaje. Serwatka stanowi od 65-80% w stosunku do objętości mleka [17]. Wyróżniamy serwatkę słodką (zwaną podpuszkową) o pH od 5,2-6,7, która powstaje w wyniku ścięcia mleka enzymem – podpuszką. Z kolei serwatkę kwaśną o pH od 3,8-4,6 uzyskuje się poprzez koagulację mleka. W polskim przetwórstwie mlecznym serwatka ma charakter przede wszystkim kwaśny, ze względu na dużą produkcję serów twarogowych i termizowanych. Jest ona substratem trudniejszym, jeśli chodzi o sposób jej utylizacji, ze względu na niskie pH oraz wysoką zawartość soli [18, 19]. Serwatki różnią się między sobą również składem chemicznym i właściwościami fizykochemicznymi. Serwatka kwaśna charakteryzuje się wyższą zawartością kwasu mlekowego (do 0,7%) oraz popiołu surowego w porównaniu z serwatką słodką. Wykazuje również niższą zawartość białek [20]. Dodatkowo jest też substratem o wysokim wskaźniku BZT₅ (2 000 mg/l) oraz ChZT (60 000 mg O₂/l), skąd wynika jej niekorzystny wpływ na środowisko [21].

Serwatkę, ze względu na obecność laktozy, poddaje się dodatkowej obróbce, w wyniku której może zostać wykorzystana do produkcji pasz dla zwierząt, biomasy mikrobiologicznej i innych fermentowanych produktów jadalnych, drożdży piekarskich, kwasów organicznych, aminokwasów, enzymów oraz aromatów [22]. Odzysk wartościowych substratów z serwatki przed utylizacją następuje poprzez membranowe oczyszczanie, w wyniku którego powstaje permeat oraz retentat. Permeat charakteryzuje się niskim pH, wysokimi wartościami wskaźników ChZT i BZT₅, ponadto zawiera znaczne ilości substancji biogenych. Z tego względu on również stanowi zagrożenie dla naturalnych ekosystemów, co sprawia problem w prawidłowej eksploatacji biologicznych oczyszczalni ścieków. W zależności od zastosowanego filtra podczas filtracji membranowej wyróżnić można następujące procesy: odwróconą osmozę (RO), nanofiltrację (NF), ultrafiltrację (UF) oraz mikrofiltrację (MF). Membrana RO zatrzymuje wszystkie rozpuszczone składniki serwatki. Membrany NF zatrzymują substancje rozpuszczone w serwatce poza jednowartościowymi jonami. W procesach UF następuje frakcjonowanie tłuszczu i białek serwatkowych z azotu niebiałkowego, laktozy i minerałów o niższej masie cząsteczkowej. W procesie MF zatrzymywane są stałe cząstki serwatki, w tym tłuszcz, wielkocząsteczkowe białka i składniki mineralne oraz laktoza [23].

Wobec powyższego istnieje potrzeba właściwego zagospodarowania uciążliwych odpadów powstających zarówno podczas chowu bydła mlecznego jak i przetwórstwa mleczarskiego. Konieczne jest wdrożenie technologii uzasadnionych ekonomicznie, które przyniosą również oczekiwany rezultat utylizacji kłopotliwych substratów. Jednym z proponowanych rozwiązań jest tlenowe oczyszczanie ścieków, ale istnieje również możliwość wdrożenia procesów beztlenowych, które charakteryzują się uzyskiwanymi pozytywnymi efektami technologicznymi i ekonomicznymi. Odnotowuje się bowiem niską energochłonność tych technologii oraz dodatkową redukcję gazów odorowych [24]. Proces beztlenowej utylizacji odpadów uzasadniony jest również w przypadku obróbki odchodów zwierzęcych, ponieważ pozwala na utylizację substratu zagrażającego środowisku oraz na uniknięcie problemu z emisją gazów cieplarnianych i odorowych, skutecznie zasilając proces fermentacji w materię organiczną.

Celem pracy było zatem określenie wydajności biogazowej i metanowej uciążliwych substratów powstających na skutek chowu bydła mlecznego oraz przemysłu mleczarskiego. Przeprowadzono również szacunkowe określenie stanu pogłowia krów mlecznych pozwalających uzyskać proces fermentacji metanowej na poziomie mikro-, małej i dużej biogazowni.

2. Materiał i metody

Badania zostały przeprowadzone w Pracowni Ekotechnologii Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu – największym laboratorium biogazowym w Polsce. Analiza emisji gazów z gnojowicy bazowała na zmodyfikowanej niemieckiej normie DIN 38 414/S8 oraz znormalizowanym poradniku biogazowym Stowarzyszenia Inżynierów Niemieckich w Dreźnie VDI 4630. Analizy chemiczne zostały wykonane zgodnie z Polskim Systemem Normalizacyjnym. Metodyka badań w zakresie bioodpadów została opracowana podczas grantów realizowanych w trakcie 6-go Projektu Ramowego UE oraz Polskiego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2006-2012.

2.1. Substraty i zaszczepka

Materiałem badawczym były odchody bydła mlecznego oraz substraty uboczne powstające na skutek przetwórstwa mleczarskiego. Wobec powyższego w doświadczeniu wykorzystano gnojowicę i obornik bydlęcy, a także serwatkę, permeat po procesie odwróconej osmozy (RO) oraz po ultrafiltracji (UF). W doświadczeniu wykorzystano również osady mleczarskie uwodnione oraz odwodnione. Z kolei użytą zaszczepkę uzyskano z dseparowanej frakcji ciekłej pulpy pofermentacyjnej z pracującej biogazowni rolniczej.

2.2. Produkcja metanu

Badania wydajności biogazowej substratów zostały przeprowadzone w wielokomorowym stanowisku fermentacyjnym (rys. 2.1.) zaprojektowanym i wykonanym w Instytucie Inżynierii Biosystemów UP w Poznaniu.

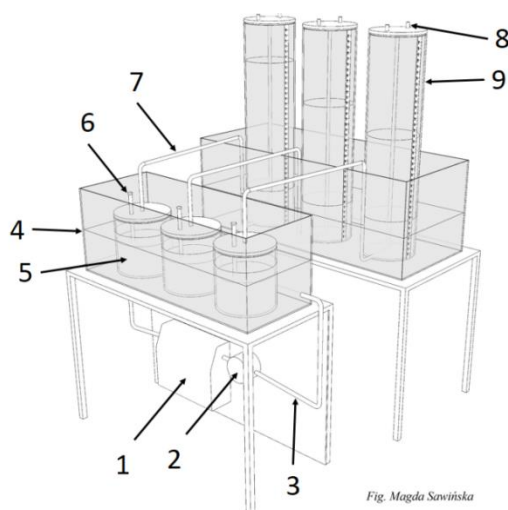


Fig. Magda Sawińska

Rys. 2.2.1 Schemat reaktora fermentacyjnego (sekcja 3-reaktorowa): 1 – podgrzewacz wody z regulatorem temperatury, 2 – pompa wodna, 3 – przewody ciecchy ogrzewającej, 4 – płaszcz wodny, 5 – biofermentor o pojemności 2 dm³, 6 – próbnik frakcji ciekłej, 7 – przewód odprowadzający biogaz, 8 – próbnik gazów, 9 – wyskalowany zbiornik na biogaz

Fermentacja metanowa była prowadzona w szklanych reaktorach o pojemności 2 dm³. Badane substraty były umieszczane w reaktorach, a następnie zalewane odpowiednią ilością zaszczepki fermentacyjnej. Po przedmuchiowaniu reaktorów azotem (stworzenie warunków beztlenowych) zostały one umieszczone w łaźni wodnej o temperaturze 39°C ±1 w celu zapewnienia optymalnych warunków do prowadzenia procesu fermentacji metanowej. Biogaz produkowany w każdym z reaktorów był transportowany za pomocą teflonowych wężyków do zbiorników

gazowych skonstruowanych na zasadzie odwróconego cylindra zanurzonego w wodzie i podciągniętym słupie cieczy. Na granicy faz woda – gaz znajdowała się ciecz zaporowa zapobiegająca rozpuszczaniu się CO₂ w wodzie. Wszystkie próby badane były w 3 powtórzeniach.

2.3. Analizy fizykochemiczne

W celu dobrania odpowiednich proporcji pomiędzy badanym substratem a zaszczepką przebadano następujące parametry: suchą masę (PN-75 C-04616/01), suchą masę organiczną (PN-Z-15011-3), pH (PN-90 C-04540/01) oraz konduktywność (PN-EN 27888:1999). Parametry te były także niezbędne do dokonania kalkulacji wydajności biogazowej substratów na jednostki m³/Mg św.m.; m³/Mg s.m.; m³/Mg s.m.o.

2.4. Próby gazowe

Pomiaru dobowej produkcji biogazu dokonywano co 24 h z dokładnością do 0,01 dm³. Skład jakościowy i ilościowy gazów fermentacyjnych oznaczano za pomocą analizatora gazowego GA5000 firmy Geotech każdorazowo, kiedy objętość gazu w tubie przekroczyła 450 ml (wynikało to z zapotrzebowania analizatora na dokonanie pomiaru). Analizator gazowy GA5000 posiadał następujące certyfikaty jakości: ATEX II 2G Ex ib IIA T1 Gb (T_a = -10°C do +50°C), IECEx, CSA oraz certyfikat kalibracji UKAS ISO 17025. Pozwalał on na dokonywanie pomiarów gazów w zakresach: O₂ 0-25%; CO₂ 0-100%; CH₄ 0-100%; NH₃ 0-1000 ppm oraz H₂S 0-10 000 ppm. Kalibracji analizatora dokonywano co tydzień przy użyciu gazów kalibracyjnych dostarczanych przez firmę Air Product w następujących stężeniach: 65% CH₄, 35% CO₂ (w jednej mieszaninie); 500 ppm H₂S oraz 100 ppm NH₃. Kalibracji czujnika tlenowego dokonywano w powietrzu syntetycznym.

Zgodnie z niemiecką normą DIN 38 414-S8 kryterium do ukończenia badań wydajności był moment, w którym dobowa produkcja biogazu stanowiła mniej niż 1% całej uzyskanej produkcji.

2.5. Metodyka obliczeń mocy biogazowni

Objętość wytworzonego biogazu obliczono ze wzoru:

$$V_b = W_b \cdot M \quad (2.1)$$

gdzie: V_b – objętość wytworzonego biogazu [m³], W_b – wydajność biogazowa substratu [m³Mg⁻¹], M – masa substratu [Mg].

Objętość wytworzonego metanu obliczono na podstawie wzoru:

$$V_{CH_4} = M \cdot V_b \cdot S_{CH_4} \quad (2.2)$$

gdzie: V_{CH₄} – objętość wyprodukowanego metanu [dm³], M – masa substratu potrzebnego na zasilanie biogazowni przez okres 1 roku [Mg], V_b – objętość wyprodukowanego biogazu [m³], S_{CH₄} – stężenie metanu w wytworzonym biogazie [%].

Ilość energii elektrycznej obliczono zgodnie z poniższym wzorem:

$$E_e = V_{CH_4} \cdot W_{eCH_4} \cdot \eta_e \quad (2.3)$$

gdzie: E_e – ilość energii wytworzonej w ciągu roku [MWh], V_{CH_4} – objętość wytworzonego metanu [dm^3], We_{CH_4} – współczynnik wydajności energetycznej metanu [$0,00917 \text{ MWh}/m^3$], η_e – sprawność energetyczna agregatu kogeneracyjnego (przyjęto 43%)

Moc biogazowni obliczono na podstawie ilorazu wytworzonej energii i czasu pracy agregatu kogeneracyjnego:

$$P_e = \frac{E_e}{t_a} \quad (2.4)$$

gdzie: P_e – moc biogazowni [MW], E_e – ilość energii wytworzonej w ciągu roku [MWh], t_a – czas pracy agregatu kogeneracyjnego (przyjęto 8300 h).

3. Wyniki

3.1. Parametry startowe substratów

Na początku doświadczenia oznaczono parametry fizykochemiczne gnojowicy i obornika oraz substratów powstających podczas produkcji mleczarskiej (serwatki, permeatu po RO, permeatu po UF oraz osadów mleczarskich po uwodnieniu i odwodnieniu) (tabela 3.1).

Tab. 3.1 Parametry fizykochemiczne substratów

Substrat	pH [–]	Konduktywność [mS/cm]	Sucha masa [% św. m.]	Sucha masa organiczna [% s.m.]
Gnojowica	6,79	26,9	5,17	59,03
Obornik	7,58	2,24	19,12	65,35
Serwatka	4,51	8,46	5,36	85,92
Permeat po UF	5,33	4,95	4,04	90,89
Permeat po RO	5	7,72	7,27	91,22
Osady mleczarskie uwodnione	7,01	3,14	1,31	72,91
Osady mleczarskie odwodnione	6,41	1,06	12,42	82,86

Wyznaczenie tych parametrów było niezbędne do ustalenia proporcji mieszanek fermentacyjnych oraz do późniejszych przeliczeń wydajności biogazowych

3.2. Wydajność biogazowa

W tabeli 3.2 zebrano wydajności biogazowe i metanowe oraz procentowe stężenie metanu w biogazie dla analizowanych substratów.

Tab. 3.2. Wydajność biogazowa substratów

Substrat	Zawartość metanu [%]	Świeża masa [m ³ /Mg św.m.]		Sucha masa [m ³ /Mg s.m.]		Sucha masa organiczna [m ³ /Mg s.m.o.]	
		Metan skumulowany	Biogaz skumulowany	Metan skumulowany	Biogaz skumulowany	Metan skumulowany	Biogaz skumulowany
Gnojowica	65,88	10,66	16,18	206,41	313,30	349,68	530,77
Obornik	55,64	39,20	70,44	205,02	368,45	313,75	563,85
Serwatka	53,71	18,88	35,14	352,13	655,55	409,82	762,95
Permeat po UF	51,06	12,47	24,43	308,98	605,28	339,96	665,78
Permeat po RO	48,86	24,39	49,92	335,33	686,35	367,61	752,41
Osady mleczarskie uwodnione	67,55	2,05	3,04	156,99	232,86	215,32	318,73
Osady mleczarskie odwodnione	57,43	28,16	49,04	226,81	394,92	273,73	476,61

Spośród zbadanych substratów najwyższy uzysk metanu oraz biogazu z Mg świeżej masy uzyskano z obornika, z kolei najmniej wydajnym substratem okazał się osad mleczarski uwodniony, w przypadku którego produkcja metanu i biogazu była niższa odpowiednio o 94,77% i 95,68% w stosunku do substratu najbardziej wydajnego. Wynika to z niskiej zawartości suchej masy w osadach mleczarskich, co powoduje niewielki uzysk biogazu i metanu. Dlatego wykorzystanie tego substratu w biogazowni wymaga właściwego doboru innych kosubstratów mieszanki fermentacyjnej, co pozwoli na uzyskanie wydajnego procesu fermentacji metanowej. W przypadku substratów powstających podczas przetwórstwa mlecznego najwyższą wydajność metanową uzyskały osady mleczarskie odwodnione. Z kolei najwyższą wydajność biogazową okazały również osady mleczarskie odwodnione oraz permeat. Spowodowane jest to zawartością suchej masy tych substratów w porównaniu z pozostałymi oraz w przypadku permeatu również z obecności cukrów prostych oraz kwasów organicznych [25].

3.3. Obliczenia energetyczne

Obliczenia energetyczne przeprowadzono dla trzech wybranych substratów, które charakteryzowały się największą uciążliwością zagospodarowania oraz niskimi kosztami pozyskania dla biogazowni. W związku z tym poszczególne moce biogazowni uzyskano dla następujących substratów:

- gnojowicy bydłowej,
- permeatu po UF,
- osadów mleczarskich.

Wybór gnojowicy bydłowej podyktowany był rozpowszechnionym systemem bezściółkowego utrzymania zwierząt, który generuje odchody w postaci gnojowicy. Jest to łatwa i szybka metoda utrzymania czystości budynku inwentarskiego, ale wytwarzająca odchody zwierzęce w większej objętości. Z kolei spośród produktów ubocznych powstających podczas produkcji mleczarskiej wybrano permeat po UF. Wynika to z faktu, że obecnie znanych jest wiele technologii pozwalających na zagospodarowanie serwatki, między innymi polegających na odzyskiwaniu białek serwatkowych w procesie ultrafiltracji, co wiąże się z wysoką ceną tego substratu. Z kolei zakup instalacji do odwróconej osmozy jest zbyt kosztowny, jak na realia finansowe wielu polskich mleczarni, stąd decyzja o uwzględnieniu w obliczeniach jedynie permeatu po UF.

Przedstawione obliczenia pokazują szacunkowy stan pogłowia krów mlecznych potrzebnych dla uzyskania mocy mikro-, małej i dużej biogazowni. Ilość powstającej gnojowicy, uzyskanego permeatu oraz osadów mleczarskich obliczono na podstawie danych literaturowych (tab 3.3) [26, 27, 28, 29]. Wydajność mleczną krów przyjęto na poziomie 7,2 Mg ECM/rok [30].

Tab. 3.3 Ilości powstających substratów podczas chowu bydła mlecznego i produkcji mleczarskiej przy danym stanie pogłowia krów mlecznych

	Jednostka	Mikrobiogazownia	Mała biogazownia	Duża biogazownia
Stan pogłowia krów mlecznych	szt.	100	500	1500
Gnojowica bydłęca	Mg	2300	1150	34500
Permeat	Mg	480	2400	7197
Osady mleczarskie odwodnione	Mg	456	2278	6835
Osady mleczarskie uwodnione	Mg	3864	19322	57965

W tabeli 3.4 zamieszczono wyniki obliczeń energetycznych.

Tab. 3.4 Wyniki obliczeń energetycznych podczas chowu bydła mlecznego i produkcji mleczarskiej

	Jednostka	Mikrobiogazownia	Mała biogazownia	Duża biogazownia
Stan pogłowia krów mlecznych	szt.	100	500	1500
Ilość energii elektrycznej wytworzonej w kogeneracji	MW _{ee}	202	1011	3033
Moc biogazowni	MW _{ee}	0,024	0,122	0,365

Powyżej przedstawione dane (tab. 3.4) pokazują, że przy pogłowiu 100 szt. krów mlecznych uzyskać można substraty w postaci gnojowicy oraz substratów ubocznych w przetwórstwie mlecznym wystarczającym na funkcjonowanie mikrobiogazowni. Zastosowane obliczenia pozwoliły wykazać, że chów 500 szt. krów mlecznych umożliwi stworzyć małą biogazownię o mocy 0,122 MW_{ee}, z kolei 1500 szt. krów mlecznych potrzebne jest dla wygenerowania mocy 0,365 MW_{ee}, co zalicza ją do dużej biogazowni. W Polsce obserwuje się duże rozdrobnienie stada, więc powstanie takich biogazowni uzasadnione jest na terenie przetwórstwa mleczarskiego. Takie rozwiązanie pozwoli na skupienie w najbliższej okolicy nie tylko mleka ale również substratów w postaci gnojowicy oraz obornika, w celu zasilenia procesu fermentacji metanowej oraz utrzymania jej właściwych parametrów.

4. Wnioski

- Istnieje możliwość utylizacji odchodów bydła mlecznego w postaci gnojowicy i obornika jako substratów w biogazowni.
- Obornik wykazał najwyższą wydajność biogazową i metanową, co wynika z zawartości suchej masy.
- Doświadczenie wykazało, iż produkty uboczne przemysłu mleczarskiego mogą zostać zutilizowane w procesie fermentacji metanowej
- Spośród substratów z przemysłu mleczarskiego najwyższą wydajność metanową wykazały odpady mleczarskie odwodnione, z kolei najwyższą wydajność biogazową wykazały osady mleczarskie oraz permeat. Wynika to z zawartości suchej masy w przypadku osadów mleczarskich odwodnionych oraz obecności cukrów prostych i kwasów organicznych w przypadku permeatu.
- Fermentacja metanowa pozwala na bezpieczne zagospodarowanie powstających odpadów przy jednoczesnym wygenerowaniu dodatkowych przychodów w postaci energii elektrycznej oraz ciepła.

- W celu utylizacji gnojowicy, permeatu oraz osadów mleczarskich dla uzyskania mocy mikrobiogazowni wymaga się pogłowia krów mlecznych w liczbie 100 szt., dla małej biogazowni 500 szt., a w przypadku dużej biogazowni 1500 szt.

Literatura

- [1] Litwińczuk Z., Grodzki H., Stan hodowli i chowy bydła w Polsce oraz czynniki warunkujące rozwój tego sektora, *Przegląd hodowlany*, 6, 2014, str. 1-5.
- [2] Falkowski J., *Geografia rolnictwa świata*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2001, str. 32.
- [3] Szajner P., Sytuacja w Polskim mleczarstwie, *Przemysł Spożywczy*, t. 69, nr 3, 2015, str. 8-11.
- [4] *Rocznik Statystyczny Rolnictwa*, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa, 2014.
- [5] Zbytek Z., Talarczyk W., Gnojowica a ochrona środowiska naturalnego, *Technika Rolnicza Ogrodnicza Leśna*, 4, 2008.
- [6] Kwaśny J., Kowalski Z., Banach M., Właściwości nawozowe gnojowicy w kontekście zawartości wybranych makro i mikroelementów, *Czasopismo Techniczne. Chemia*, R. 108, z. 2-Ch, 2011, str. 107-120.
- [7] Delgado Ch. L., Policy, technical and environmental determinants and implications of the scaling – up of livestock production in four fast-growing developing countries: A synthesis. FAO, Washington, 2004.
- [8] Gołaś Z., Kozera M., Ekologiczne konsekwencje koncentracji produkcji trzody chlewnej, *Journal of Agribusiness and Rural Development*, 1(7), 2008, str. 29-42.
- [9] Hart J., Gangwer M., Graham M., E. S. Marks, Dairy manure as a fertilizer source, *Nutrient Management for Dairy Production*, 1997.
- [10] Marszałek M., Banach M., Kowalski Z., Wpływ gnojowicy na środowisko naturalne – potencjalne zagrożenia, *JEcolHealth*, vol. 15, nr 2, 2011, str. 66-70.
- [11] Nardone A., Ronchi B., Lacetera N., Ranieri M.S., Bernabucci U., Effects of climate changes on animal production and sustainability of livestock systems, *Livestock Science*, 130, 2010, str. 57-69.
- [12] Luo J., Kulasegarampillai M., Bolan N., Donnison A., Control of gaseous emissions of ammonia and hydrogen sulphide from cow manure by use of natural materials, *N.Z. J. Agric. Res.*, 47(4), 2004, str. 545-556.
- [13] Van Caenegem L., Dux. D, Steiner B., Abdeckungen für Güllensilos. Technische und finanzielle Hinweise. *FAT-Berichte*, 631, 2005, str. 1-16.
- [14] Rynek mleka – stan i perspektywy, IERiGŻ-PIB, nr 42, Warszawa, 2012.
- [15] Ziętara W., Ekonomiczne i organizacyjne problemy produkcji mleka przy wysokiej wydajności mlecznej krów, *Rocznik Nauk Rolniczych, seria G*, t. 93, z. 2, 2007, str. 27-36.
- [16] Guba W., Dąbrowski J., Deregulacja rynku mleka w unii europejskiej – skutki i zalecenia dla Polski, *Roczniki Nauk Rolniczych, Seria G*, T. 99, z. 1, 2012, str. 32-41.
- [17] Zieliński M., Dembowski M., Krzemieniewski M.: Możliwość beztlenowej biodegradacji zanieczyszczeń zawartych w permeacie po nanofiltracji serwatki kwaśnej. *Rocznik Ochrona Środowiska*, Tom 9, 2007, str. 199-210.
- [18] Gibowski P., Zastosowanie białek serwatkowych w przemyśle spożywczym, *Prz. Mleczarski*, 9, 2004, str. 10-13.
- [19] Jędrzejewska-Cicińska M., Kozak K., Przetwarzanie permeatów powstających podczas filtracji membranowej serwatki do paliw gazowych, *Prz. Mlecz.*, 1, 2007, str. 16-18.
- [20] Bednarski W., Zagospodarowanie produktów ubocznych, W: S. Ziarka (red.), *Mleczarstwo – zagadnienia wybrane*, ART, Olsztyn, 1997, str. 319-344.
- [21] Jędrzejewska M., Krzemieniewski M., Janczukowicz W., Pesta J., Zastosowanie separacji membranowej oraz beztlenowych procesów rozkładu w technologii zagospodarowania serwatki kwaśnej, *Ekotechnika*, 1, 2003, str. 12-14.
- [22] Wesołowska-Trojanowska M., Targoński Z., Wykorzystanie serwatki w procesach biotechnologicznych, *Nauki Inżynierskie i Technologie*, 1(12), 2014, str. 102-119.
- [23] Szczurek W., Produkty przetwarzania serwatki i ich zastosowanie w paszy dla kurcząt brojlerów – aspekt żywieniowy i fizjologiczny, *Wiadomości Zootechniczne*, 4, 2008, str. 41-52.

-
- [24] Popko R., Popko H., Hys L., Kierunki przemysłowego przetwórstwa serwatki, *Przegląd Mleczarski*, 10, 1992, str. 230-236.
- [25] Królczak P., Jankowski T., Procesy membranowe w przemyśle spożywczym, *Materiały dydaktyczne Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu*, Poznań, 2008.
- [26] Wilczyński A., Wielkość stada krów a koszty i dochodowość produkcji mleka, *Roczniki Nauk Rolniczych, Seria G*, T. 99, z. 1, 2012, str. 70-80.
- [27] Bartkiewicz B., *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, PWN, Warszawa, 2006.
- [28] Gude lis-Matys K., Problem użytkowania instalacji flotacyjnych- zagospodarowanie osadów poflotacyjnych, *Magazyn Przemysłu Rybnego*, 3, (57), 2007, str. 27-29.
- [29] Praca zbiorowa, *Meczarstwo Technika i Technologie, Mleczarstwo technika i Technologie*, TETRA PAK, Warszawa, 2013.
- [30] Analiza efektywności produkcji mleka i żywca wołowego, Raport 2012, Wydawnictwo SGGW.

XXX Ocena zawartości sztucznego radionuklidu ^{137}Cs oraz naturalnego ^{40}K na obszarze Beskidu Wyspowego

Grzegorz Szaciłowski, Katarzyna Szarłowicz, Barbara Kubica

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie; Wydział Energetyki i Paliw,
adres: Al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, tel.12 617-52-15, e-mail: szacil@agh.edu.pl,

Streszczenie

Celem prac było określenie radioaktywności sztucznego ^{137}Cs oraz dla porównania naturalnego ^{40}K w próbkach gleb pobieranych na obszarze Beskidu Wyspowego. Podstawowe wyniki pilotażowych badań analizowano pod kątem zależności z gęstością nasypową próbek i zawartością materii organicznej. Wyniki mogą posłużyć do wyznaczenia tzw. „poziomu zero” skażenia sztucznym ^{137}Cs tego regionu.

Słowa kluczowe: radionuklidy, zanieczyszczenie środowiska, spektrometria gamma, ^{137}Cs

1. Wstęp

W roku 1896 roku francuski chemik i fizyk Henri Becquerel badając właściwości soli uranu przypadkowo odkrył zjawisko radioaktywności. Nowo poznane właściwości tego pierwiastka skupiły uwagę naukowców z całego świata, w efekcie prowadzonych badań nad nowym odkryciem różne produkty związane z promieniotwórczością naturalną szybko stały się elementem życia codziennego ludzi. Wyodrębniony przez Marię i Piotra Curie pierwiastek – rad w pierwszych latach po jego wykryciu znalazł swoje zastosowanie w przemyśle kosmetycznym czy farmaceutycznym. W niespełna 30 lat od odkrycia naturalnej promieniotwórczości, córka Marii Skłodowskiej-Curie – Irena, odkryła wraz z mężem zjawisko promieniotwórczości sztucznej. W roku 1938 Hahn i Strassmann przeprowadzili pierwszy eksperyment związany z rozszczepieniem jądra atomowego ^{235}U na dwa jądra o zbliżonych masach. W trakcie tego procesu obserwowano uwolnienie znacznych ilości energii. Fakt ten został wykorzystany zarówno w celach energetycznych jak i militarnych. W 1942 w Chicago włoski fizyk Enrico Fermi uruchomił pierwszy na świecie reaktor jądrowy. Jest to początek obecności na ziemi nowej grupy pierwiastków – nuklidów antropogenicznych.

1.1. Charakterystyka ^{137}Cs

W wyniku reakcji rozszczepienia jądra ^{235}U stosowanego w reaktorach jądrowych oraz broni masowego rażenia powstają dwie grupy różnych, lżejszych izotopów, między innymi ^{137}Cs . Jądro ^{137}Cs jest niestabilne, rozpada się do wzbudzonego jądra $^{137\text{m}}\text{Ba}$ poprzez emisję elektronu (przemiana β^-) z okresem połowicznego zaniku 30,7 lat. W wyniku rozpadu ^{137}Cs emitowany jest strumień rozpędzonych elektronów oraz kwantów promieniowania gamma o energii 661,7 keV [1]. Radionuklid ten jest wprowadzany do środowiska od roku 1944 (pierwszy próbny wybuch jądrowy). Za główne źródła ^{137}Cs w środowisku Europy Środkowej uważa się dzisiaj próbne testy z bronią jądrową (największe nasilenie testów miało miejsce w latach 1950-1963) oraz awarię i pożar reaktora w Czarnobylu (1986). Ponadto w historii notowano wiele innych zdarzeń w wyniku których wprowadzono izotopy cezu do środowiska (np. Three Mile Island 1979, Fukushima Daiichi 2011), które w mniejszym stopniu dotarły na terytorium Polski. Radionuklid ^{137}Cs jest drugim, najliczniej uwalnianym nuklidem w przypadku awarii jądrowych (pomijając gazy szlachetne). Ze względu na stosunkowo dużą lotność długi okres połowicznego zaniku może on przemieszczać się na względnie duże odległości od miejsca uwolnienia.

Monitoring jego stężenia na terenach objętych ochroną może dostarczać wielu ważnych informacji o stanie środowiska, drodze napływu zanieczyszczeń oraz procesach zachodzących w badanym ekosystemie.

Ponadto potrzebę prowadzenia monitoringu skażenia radioaktywnym cezem uzasadniają przepisy prawa obowiązującego w Polsce oraz Unii Europejskiej, w tym:

- Traktat Euratomu Art. 35
- Ustawa Prawo Atomowe z dnia 29 listopada 2000 r. (Dz.U. 2001 nr 3 poz. 18 z późniejszymi zmianami)
- Ustawa Prawo ochrony środowiska z dnia 27 kwietnia 2001 r. (Dz.U. 2001 nr 62 poz. 627 z późniejszymi zmianami)
- Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 17 grudnia 2002 r. w sprawie stacji wczesnego wykrywania skażeń promieniotwórczych i placówek prowadzących pomiary skażeń promieniotwórczych (Dz.U. 2002 nr 239 poz. 2030)[2-5].

Przeprowadzenie wstępnych analiz radioaktywności ^{137}Cs w przyszłości pozwoli na wyznaczenie tzw. „poziomu zero” skażenia sztucznym radionuklidem Beskidu Wyspowego. Wyznaczenie tego poziomu może stanowić podstawę do późniejszego prowadzenia monitoringu radiacyjnego danego obszaru.

1.2. Charakterystyka ^{40}K

W zaproponowanych badaniach zmierzono aktywność naturalnie występującego izotopu ^{40}K . Należy on do tzw. pierwotnych pierwiastków promieniotwórczych, to znaczy pierwiastków które powstały w początkowych okresach tworzenia się planety, ale ze względu na długi okres połowicznego zaniku są nadal obecne w środowisku. Izotop ^{40}K jest nuklidem o okresie połowicznego rozpadu równym $1,277 \cdot 10^9$ lat, w 87% podlega przemianie β^- rozpadając się do stabilnego izotopu ^{40}Ca , pozostałe 11% ulega wychwytowi elektronu (EC) rozpadając się do wzbudzonego jądra ^{40}Ar . Wychwytowi elektronu towarzyszy emisja kwantu gamma o energii 1460 keV, co jest związane z przejściem powstałego jądra ^{40}Ar do podstawowego stanu energetycznego. Udział radioaktywnego ^{40}K w naturalnym potasie jest względnie stały i wynosi 0,0117% [6]. Badanie korelacji pomiędzy ^{137}Cs a ^{40}K wynika z podobnych właściwości tych dwóch pierwiastków. Przynależność do tej samej grupy układu okresowego, a co więcej zbliżony promień jonowy powodują, że mogą one podlegać np. konkurencyjnym procesom sorpcji na glebach, czy wymianie jonowej w większym stopniu, niż ma to miejsce w przypadku układów cez – sód, czy cez – lit [7].

1.3. Miejsce pobierania próbek

Beskid Wyspowy to część Beskidów Zachodnich położona pomiędzy doliną Raby, a Kotliną Sądecką, zajmuje powierzchnię ok. 1000 km². Najwyższym szczytem Beskidu Wyspowego jest Mogielica, wznosząca się na wysokość 1171 m n.p.m. Charakterystyczną cechą tego regionu jest występowanie pojedynczych szczytów, co stało się podstawą do nadania mu nazwy „wyspowy”. Pod kątem budowy geologicznej prawie cały obszar Beskidu zbudowany jest z fliszu karpackiego, czyli serii warstwowo ułożonych skał osadowych pochodzenia morskiego (głównie zlepieńców, piaskowców, mułowców i iłowców), jedynie obszar koryta Przegini zbudowany jest ze skał wulkanicznych o strukturze porfirowej. Podczas pobierania próbek wytypowany punkty pomiarowe znajdujące się na poszczególnych wzniesieniach. Mapę konturową z zaznaczonymi obszarem Beskidu Wyspowego przedstawiono na rysunku 1.



Rys 1. Mapa konturowa z zaznaczonym Beskidem Wyspowym [8].

Dane dotyczące miejsca pobierania poszczególnych próbek zostały przedstawione w tabeli 1.

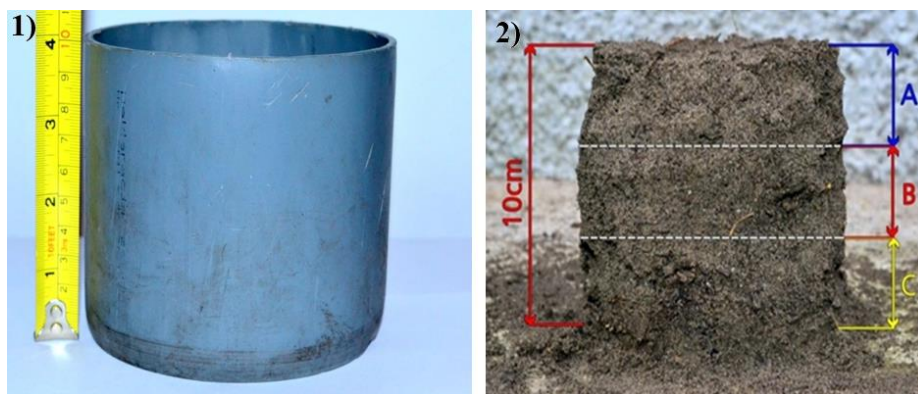
Tab.2 Opis punktów z których pobierano próbki gleby do badań.

Miejsce pobierania próbek	Oznaczenie próbki	Wysokość [m n.p.m.]	Masa próbki [g]	Gęstość nasypowa [g/cm ³]	Ekspozycja miejsca pobierania próbek
Śnieżnica	BW 1a	1018	43,6	0,43	N
	BW 1b		147,02	0,72	
	BW 1c		200,73	0,86	
Ćwilin	BW2a	1061	191,2	0,77	N
	BW 2b		119,37	0,77	
	BW 2c		163,11	0,85	
Łysina	BW3a	891	56,12	0,71	N
Kudłacze	BW4a	730	58,89	0,59	W
Lubomir	BW5a	904	85,24	0,71	E
Luboń	BW6a	1007	49,1	0,54	N

2. Część eksperymentalna

2.1. Metodyka pobierania próbek

Próbki gleb zostały zebrane w czerwcu 2012 roku w 6 wytypowanych punktach pomiarowych: Śnieżnica, Cwilin, Łysina, Kudłacze, Lubomir, Luboń. Dokładną lokalizację (współrzędne geograficzne oraz wysokość) punktów pomiarowych określano stosując system nawigacji satelitarnej Garmin GPS map 76CS. Próbki gleby pozyskiwano ze stropowej warstwy za pomocą cylindrycznych próbników o średnicy i wysokości 10 cm. Następnie otrzymany "profil" dzielono na miejscu pobierania na 3 warstwy, każdą warstwę opisywano i pakowano do polietylenowego pojemnika, i transportowano do laboratorium w celu przygotowania do analiz. Etapy pobierania próbek prezentuje zdjęcie 2.



Rys 2 Próbnik glebowy (1), podział profilu rdzeniowego na warstwy (2).

Jak zaprezentowano w tabeli 1 tylko w dwóch punktach pomiarowych miąższość gleby pozwalała na pobranie pełnego 10 cm profilu oraz jego podział na 3 warstwy. W pozostałych punktach pomiarowych skała macierzysta znajdowała się na dużo mniejszej głębokości, co skutkowało pobraniem krótkich – 3 cm profili, oznaczanych jako warstwa A.

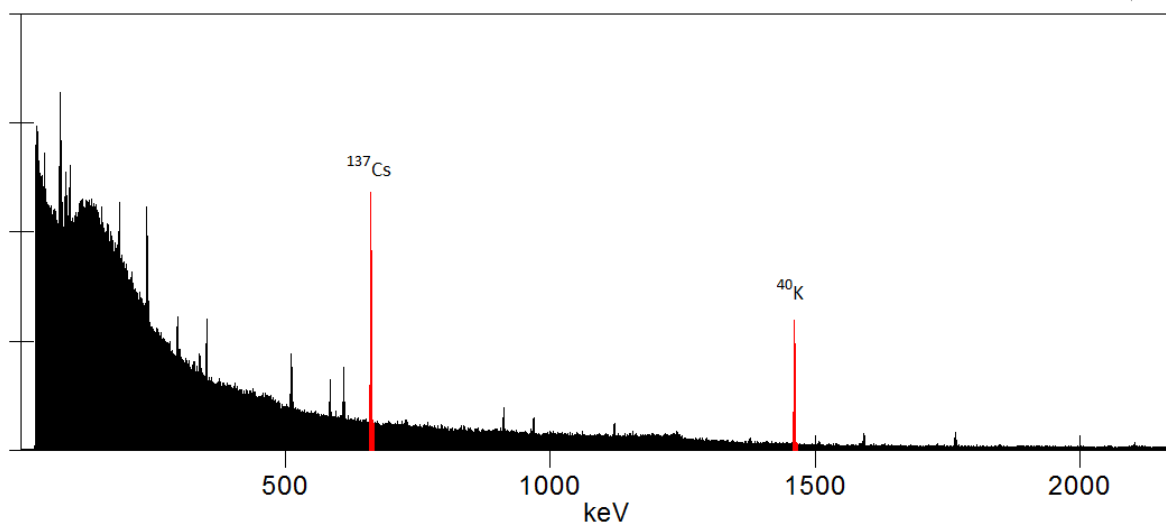
2.2. Przygotowanie do badań radiometrycznych

Po przywiezieniu do laboratorium próbki gleb poddawano procedurze przygotowania do badań radiometrycznych. Po usunięciu makrocząsteczek roślinnych próbki suszono w temperaturze nie przekraczającej 50°C. Kolejnym etapem przygotowania próbek była ich rozdrabnianie i przesiewanie do uziarnienia poniżej 0,5mm. Wyszuszony materiał ucierano w moździerzu laboratoryjnym, następnie przesiewano na zestawie sit automatycznych oraz umieszczano w naczyniach polietylenowych o objętości 100 ml. Próbki były mierzone na półprzewodnikowym spektrometrze promieniowania gamma firmy Canberra. Spektrometr wyposażony w koaksjalny detektor z kryształem wykonanym z czystego germanu (HPGe) umożliwiał pomiar widma promieniowania gamma na linii 661,7 keV dla ^{137}Cs oraz 1460 keV linia dla ^{40}K . Kalibracji energetycznej dokonano w oparciu o zestaw źródeł punktowych gamma emiterów firmy Spectrum Techniques, model RSS 8 EU. Kalibracja wydajnościowa została przeprowadzona na podstawie certyfikowanego materiału referencyjnego z Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej w Wiedniu (IAEA-447), o potwierdzonej zawartości ^{137}Cs równej 425 ± 10 Bq/kg. Ponadto kalibracja obejmowała określenie wydajności toru spektrometrycznego oraz współczynników samoabsorpcji promieniowania gamma w zależności od wysokości, masy (gęstości nasypowej) próbki dla użytych naczyń polietylenowych. Próbki były mierzone w reżimie 72 godzinnym. Do obróbki otrzymanych widm pomiarowych posłużył program Genie-2000. Kolejne etapy przygotowania próbek zostały przedstawione na rysunku 3.



Rys 3 Kolejne etapy przygotowania próbki do pomiarów radiometrycznych – rozdrabnianie, przesiewanie, próbka gotowa do pomiaru, pomiar na spektrometrze gamma.

Przykładowe widmo promieniowania gamma próbki zostało przedstawione na rysunku 4. Na widmie zaznaczono kolorem czerwonym linię energetyczną 661,7 keV pochodzącą od ^{137}Cs oraz linię 1460 keV pochodzącą od ^{40}K .



Rys 4 Przykładowe widmo promieniowania gamma próbki.

Przed przystąpieniem do pomiarów na spektrometrze gamma zmierzono tło promieniotwórcze na liniach 661.7 oraz 1460 keV. Po wykonaniu pomiaru powierzchnie pod pikami na poszczególnych liniach energetycznych przeliczono na aktywność promieniotwórczą, zgodnie ze wzorem:

$$A_p = \frac{(CPS_p - CPS_t) \cdot 1000}{\varepsilon(E, h) \cdot P_\gamma \cdot T_z(E, h, \rho) \cdot m_p} \quad (2.1)$$

Wzór 1. Obliczenie radioaktywności próbki, gdzie: A_p – radioaktywność próbki w Bq/kg, $CPS = \frac{Net_{powierzchnia}}{t_{pomiaru}}$, $Net_{powierzchnia}$ – powierzchnia pod pikami dla określonej energii kwantów gamma, $t_{pomiaru}$ – czas pomiaru próbki w sekundach, CPS_p – szybkość zliczania dla próbki, CPS_t – szybkość zliczania dla tła, ε – wydajność toru spektrometrycznego dla danej energii kwantów gamma, P_γ – prawdopodobieństwo emisji kwantów gamma, T_z – współczynnik samoabsorpcji kwantów gamma w próbce, m_p – masa próbki w gramach [9].

2.3. Oznaczenie materii organicznej

Materię organiczną oznaczono metodą bezpośrednią, poprzez prażenie próbek gleby w piecu muflowym. Próbkę o masie ok. 1g umieszczono w porcelanowym tyglu (wyprażonym wcześniej do stałej masy) i poddano prażeniu w atmosferze powietrza, w temperaturze 350°C przez 3 godziny. Proces powtarzano aż do uzyskania stałej masy tygla z próbką. Dobór temperatury zapewniał całkowity rozkład materii organicznej, jednocześnie nie dopuszczając do rozkładu termicznego węglanów i siarczków, co mogło by wpłynąć na wynik analizy [10, 11]. Zawartość materii organicznej obliczono jako procentowy ubytek masy próbki poddanej prażeniu zgodnie ze wzorem:

$$\%_{mat.org.} = \frac{m_p - m_k}{m_p} * 100 \quad (2.2)$$

Wzór 2. Obliczenie zawartości materii organicznej: $\%_{mat.org.}$ – procentowa zawartość materii organicznej w próbce, m_p – masa netto próbki przed prażeniem, m_k – masa netto próbki po procesie prażenia i uzyskaniu stałej masy [10].

3. Wyniki pomiarów

3.1. Radioaktywność ^{137}Cs i ^{40}K w badanych próbkach

Wyniki pomiaru radioaktywności ^{137}Cs oraz potasu ^{40}K dla zostały zaprezentowane w tabeli 2.

Tab. 3. Radioaktywność ^{137}Cs i ^{40}K w próbkach gleby.

Nazwa	Oznaczenie	^{137}Cs [Bq/kg]	^{40}K [Bq/kg]
Śnieżnica	BW 1a	438,2 ± 14,1	471,7 ± 42,8
	BW 1b	105,3 ± 5,1	399,7 ± 36,2
	BW 1c	21,5 ± 2,9	419,1 ± 37,8
Ćwilin	BW 2a	201,5 ± 7,1	452 ± 41,4
	BW 2b	22,7 ± 2,4	469,1 ± 41,9
	BW 2c	13,2 ± 2,1	438,1 ± 39,2
Łysina	BW 3a	342,9 ± 10,9	441,2 ± 39,7
Kudłacze	BW 4a	432,7 ± 17,0	751,5 ± 77,8
Lubomir	BW 5a	200,2 ± 8,0	510,2 ± 50,5
Luboń	BW 6a	155,9 ± 8,1	441,2 ± 40,0

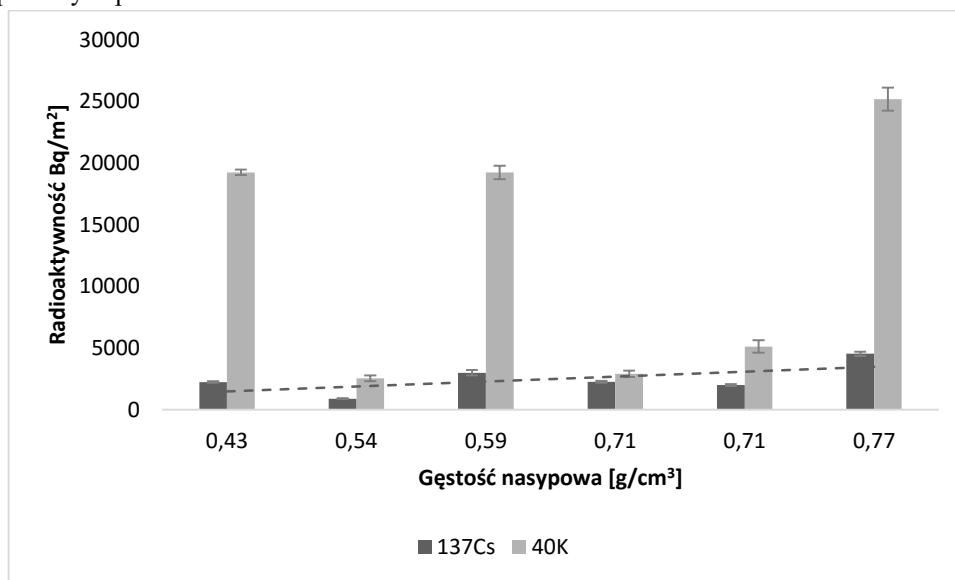
Otrzymane wyniki przeliczono na jednostki powierzchni, w celu lepszego zobrazowania aktywności promieniotwórczej na danych obszarach. Przeliczenia dokonano zgodnie ze wzorem:

$$A = \frac{\sum_{i=1}^3 (A_i * m_i)}{1000 * s} \quad (2.3)$$

Wzór 3. Przeliczanie radioaktywności na jednostki powierzchni: A- radioaktywność próbki wyrażona w Bq/m², A_i – radioaktywność w poszczególnych warstwach (warstwa i=1 dla warstwy A, i=2 dla warstwy B, i=3 dla warstwy C) wyrażona w Bq/kg, m_i – masy poszczególnych warstw profilu wyrażona w gramach, s – powierzchnia próbki w m².

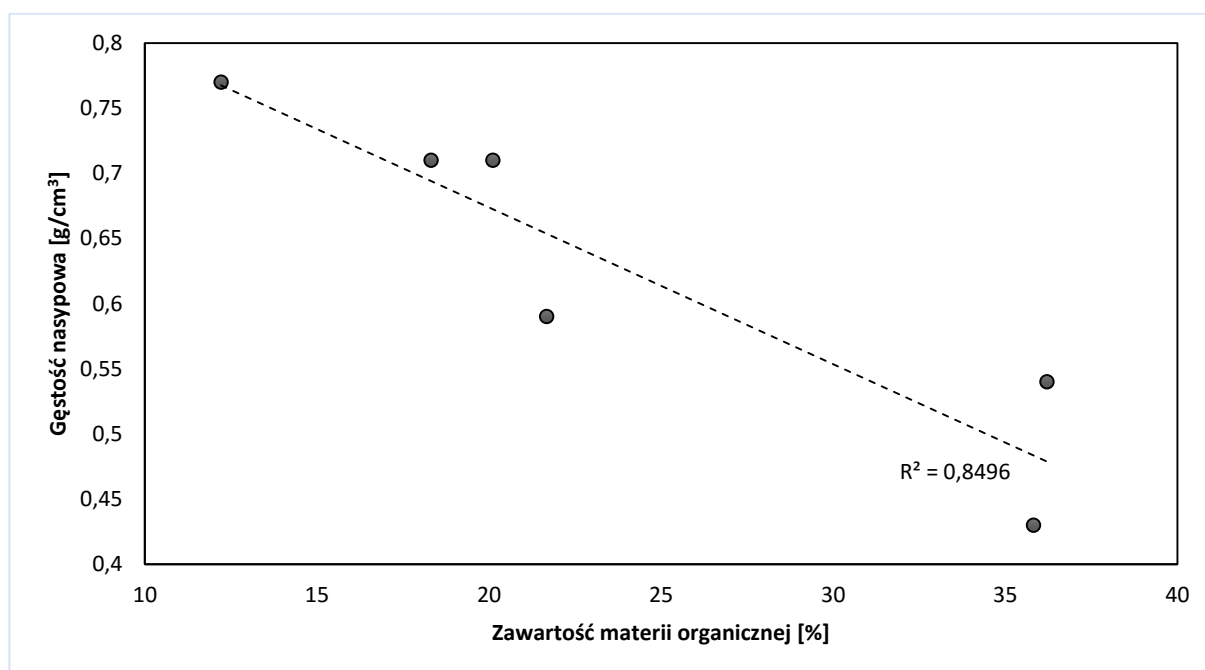
Ze względu na małą miąższość gleb na terenie Beskidu Wyspowego, tylko w dwóch punktach pomiarowych uzyskano pełny 10 cm profil. Aby umożliwić porównanie wyników otrzymanych dla poszczególnych punktów wyniki w przeliczeniu na powierzchnię zostały przedstawione w oparciu o radioaktywność warstwy A.

Dodatkowo, ze względu na związek zawartości badanych radionuklidów z gęstością nasypową próbki, na wykresie 1 zaprezentowano zmiany radioaktywności ^{137}Cs i ^{40}K , w przeliczeniu na powierzchnię w funkcji gęstości nasypowej pobranych próbek.



Rys.1 Zmiany radioaktywności ^{137}Cs i ^{40}K w funkcji gęstości nasypowej próbek.

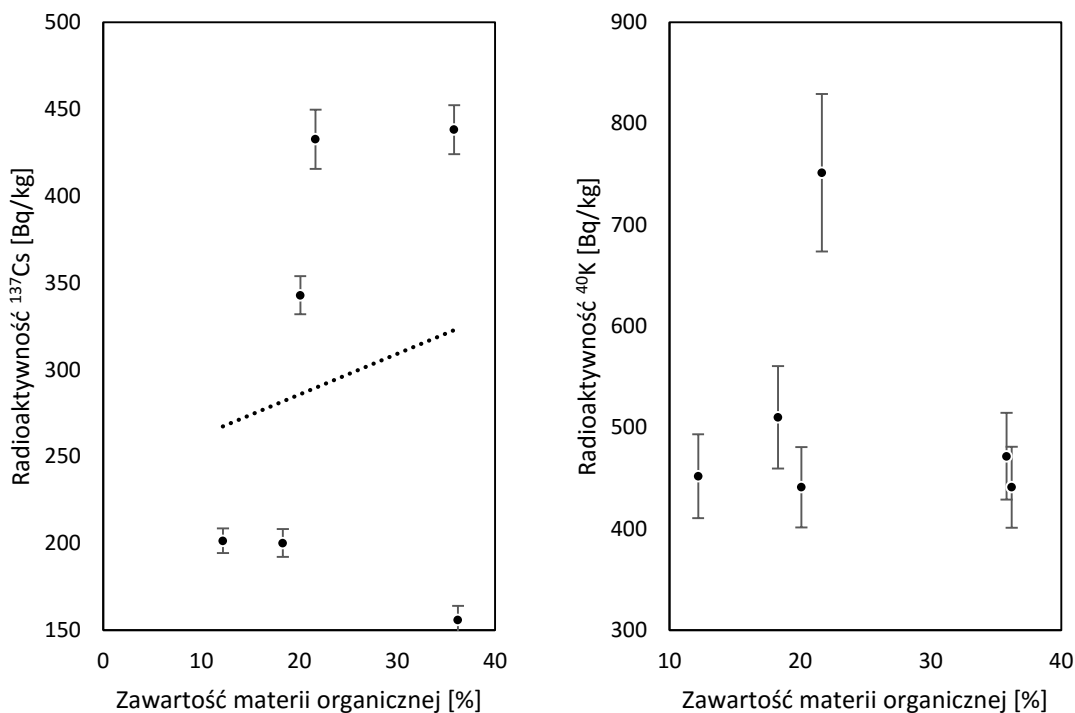
Na wykresie obserwuje się tendencję wzrostową radioaktywności ^{137}Cs wraz ze wzrastającą gęstością próbki. W przypadku ^{40}K nie zaobserwowano jednoznacznego powiązania jego zawartości i gęstości nasypowej.



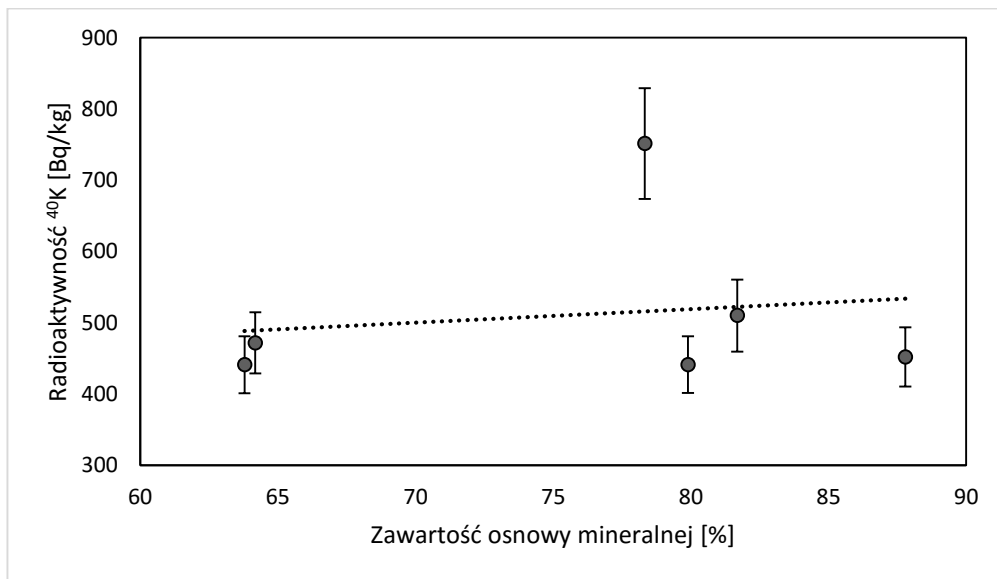
Rys 2 Gęstość nasypowa w funkcji zawartości materii organicznej.

Jak wynika z poprzednich badań przeprowadzonych przez autorów, gęstość nasypowa zależy zwykle od zawartości materii organicznej. W celu zobrazowania tej zależności dla próbek pobranych z Beskidu Wyspowego wykreślono

zależność gęstości nasypowej w funkcji zawartości materii organicznej próbek. Wyniki zostały zaprezentowane na wykresie 2.



Rys. 3 Zmiany radioaktywności ¹³⁷Cs i ⁴⁰K w zależności od zawartości materii organicznej.



Rys. 4 Radioaktywność ⁴⁰K w funkcji zawartości osnowy mineralnej.

Zawartość materii organicznej i gęstość nasypowa są ze sobą skorelowane. Współczynnik dopasowania tych dwóch wartości wynosi niespełna 85%. Dalsze rozważania dotyczyć będą zależności pomiędzy zawartością materii organicznej a radioaktywnością badanych izotopów. W tym celu wykreślono krzywe zależności radioaktywności ¹³⁷Cs i ⁴⁰K w funkcji zawartości materii organicznej. Wyniki przedstawia wykres 3.

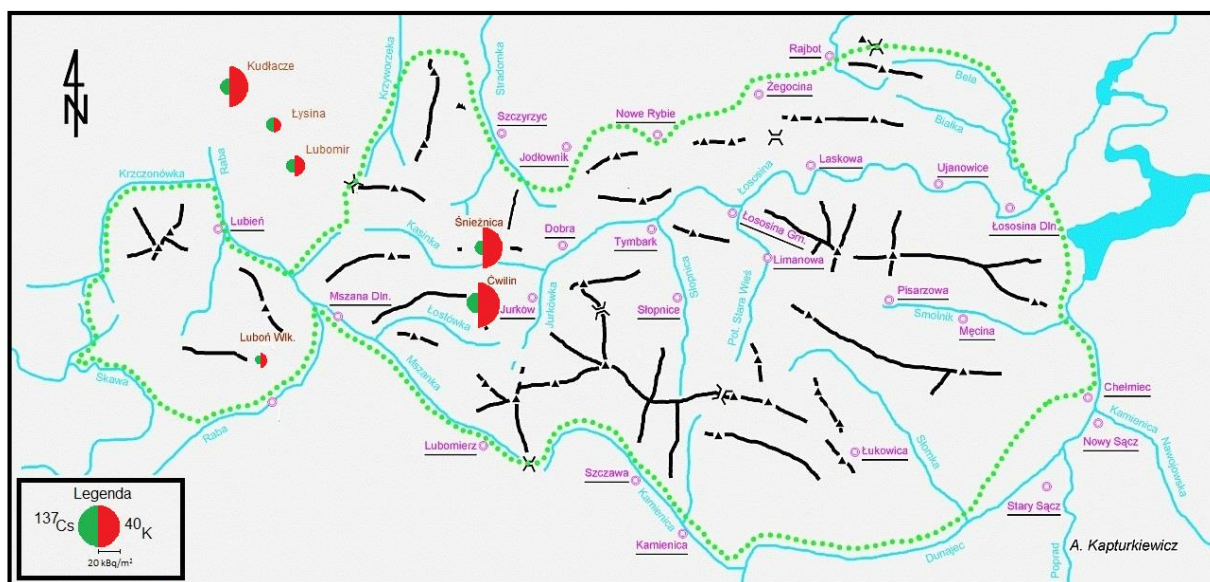
Radioaktywność ¹³⁷Cs wzrasta wraz ze wzrostem zawartości materii organicznej, w przypadku ⁴⁰K nie obserwuje tak wyraźnej zależności. Może to sugerować, że izotop ⁴⁰K jest głównie związany z częścią mineralną gleby, a tylko

jego część jest zależna od zawartości materii organicznej. W celu potwierdzenia tej tezy wykreślono krzywą zależności radioaktywności ^{40}K od zawartości osnowy mineralnej, czyli pozostałości po prażeniu próbki w temperaturze 350°C .

Zawartość ^{40}K nie zależy jednoznacznie od zawartości materii nieorganicznej w próbce. Może to świadczyć o tym, iż izotop ten został częściowo wbudowany w materię organiczną gleby, a częściowo w osnowę mineralną. Jednak potwierdzenie tej tezy wymaga wykonania dodatkowych badań mineralogicznych pobranych próbek gleby.

3.2. Radioaktywność gleby na obszarze Beskidu Wyspowego

W oparciu o przeprowadzone analizy przygotowano graficzne przedstawienie radioaktywności ^{40}K i ^{137}Cs w glebach Beskidu Wyspowego. Na mapie przedstawiono zawartości poszczególnych radionuklidów w wytypowanych punktach pobierania próbek. Rozmiary półkoli zostały tak przeskalowane, aby ukazać zależności pomiędzy zawartościami radionuklidów w warstwie A badanych profili.



Rys 5 Mapa Beskidu Wyspowego z naniesionymi wartościami aktywności dla ^{137}Cs i ^{40}K .

4. Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzono pilotażowe badania radioaktywności sztucznego radionuklidu ^{137}Cs i dla porównania naturalnego ^{40}K w 6 punktach pomiarowych zlokalizowanych na terenie Beskidu Wyspowego. W dwóch punktach pomiarowych miąższość gleby pozwoliła na pobranie pełnego, 10 cm "profilu", w pozostałych punktach pomiarowych wysokość pobranych warstw wynosiła ok. 3 cm.

Otrzymane, pilotażowe wyniki zostały opracowane pod kątem zależności radioaktywności sztucznego gamma izotopu ^{137}Cs i naturalnego ^{40}K od wybranych właściwości fizykochemicznych gleb.

Radioaktywność sztucznego ^{137}Cs na badanym obszarze jest słabo zróżnicowana, zmierzone wartości mieściły się w przedziale od 150 do 430 [Bq/kg]. Są to wartości nieco niższe w porównaniu z wynikami uzyskiwanymi dla gleb Tatrzańskiego Parku Narodowego [12, 13].

Związek radioaktywności ^{137}Cs z zawartością materii organicznej może świadczyć o tym iż radionuklid ten został w większym stopniu zaabsorbowany przez część organiczną gleby niż w osnowę mineralną.

Radioaktywność naturalnego ^{40}K nie zależy od zawartości materii organicznej, ani od zawartości osnowy mineralnej, może to świadczyć o równomiernym rozkładzie tego radionuklidu we wszystkich komponentach tworzących daną glebę.

Obszar Beskidu Wyspowego ze względu na swoją budowę geologiczną – występowanie pojedynczych wzniesień nie połączonych w długie łańcuchy górskie tak jak to ma miejsce np. w przypadku Tatr, czy Sudetów może zakłócać ciągłość występowania pewnych cech fizykochemicznych gleb, co może przekładać się na zróżnicowanie wyników zawartości badanych radionuklidów pomiędzy poszczególnymi punktami pomiarowymi.

Badania przedstawione w tej pracy były finansowane z funduszy statutowych AGH nr 11.11.210.244

Literatura

- [1] Szymański W., *Chemia Jądrowa*. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 1996.
- [2] *Traktat Euratom*, 2010.
- [3] *Prawo Atomowe*, 2000.
- [4] *Prawo ochrony środowiska*, 2001.
- [5] *Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 17 grudnia 2002 r. w sprawie stacji wczesnego wykrywania skażeń promieniotwórczych i placówek prowadzących pomiary skażeń promieniotwórczych*, 2002.
- [6] Browne E., Firestone R.B., *Table of Radioactive Isotopes*. John Wiley & Sons, Inc. Canada 1986.
- [7] Kubica B., Szarłowicz K., Stobiński M., Szaciłowski G., Gołaś J., *Zmiany Zawartości ^{137}Cs w osadach dennych Zbiornika Dobczyckiego*, [w] *Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Lublin 2015.
- [8] www.beskidsadecki.eu.
- [9] Szarłowicz K., *Oczyszczanie i rozmieszczenie radioizotopów ^{137}Cs , ^{210}Po , ^{210}Pb w osadach dennych wybranych akwenów Małopolski*, Wydział Chemii Uniwersytet Jagielloński, Zakład Chemii Analitycznej, Kraków 2012.
- [10] Korbiewski B., *Analiza laboratoryjna elementów środowiska przyrodniczego*, Uniwersytet Wrocławski, 2011.
- [11] Gąsior J., Kaniuczek J., Hajduk E., Właśniewski S., Nazarkiewicz M., Bilek M., *Metody badań fizycznych właściwości gleb*, Wydawnictwo Uniwersytety Pedagogicznego w Drohobyczu, Rzeszów 2013.
- [12] Kubica B., Stobiński M., Szarłowicz K., Skiba S., Gołaś J., *Zastosowanie Gamma spektroskopii do oznaczania sztucznego izotopu ^{137}Cs i naturalnego ^{40}K w próbkach gleby z wybranych regionów Karpat Fliszowych*, [w] *Nauka i Przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Lublin 2012.
- [13] Stobiński M., Kubica B., Szarłowicz K., Gołaś J., *Poziom aktywności ^{137}Cs w próbkach gleb pobranych w zachodniej i środkowej części Karpat Fliszowych*, [w] *Nauka i Przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, Wniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Lublin 2013.

XXXI Defoliacja jako wskaźnik kondycji drzew leśnych. Wpływ biotycznych i abiotycznych czynników środowiska na ubytek aparatu asymilacyjnego na przykładzie jesionu wyniosłego (*Fraxinus excelsior* L.)

Krzysztof Turczański

Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Wydział Leśny, Katedra Siedliskoznawstwa i Ekologii Lasu, ul. Wojska Polskiego 71E, 60-625 Poznań, tel. 513007589, krzysztof.turczanski@gmail.com

Streszczenie

Za główny wizualny symptom uszkodzenia drzew leśnych, w tym poważny problem zamierania jesionów uważa się proces defoliacji. Zjawisko to rozumiane jest jako ubytek aparatu asymilacyjnego drzewa na skutek czynników stresowych. W badaniach monitoringu lasu jesion wyniosły będący przedmiotem opisu nie jest ujmowany w zestawieniach osobno. Jego defoliacja zawarta jest w grupie drzew „inne liściaste” i wynosi średnio 20,84%. Jednakże jest to niedoszacowany wynik i w związku z procesem zamierania tego gatunku wymaga dalszych badań. Brak jest szczegółowych informacji na temat defoliacji jesionu w zależności od typu siedliska, pozycji biosocjalnej, wieku, pochodzenia materiału sadzeniowego. Stąd też problem ten stanowi wyzwanie dla przyszłych prac badawczych. Praca niniejsza pokazuje złożoność istoty zjawiska, w szczególności wpływ czynników antropogenicznych, biotycznych i abiotycznych na główny symptom stanu zdrowotnego jesionów - ubytek aparatu asymilacyjnego.

Słowa kluczowe: defoliacja, *Fraxinus excelsior* L., czynniki abiotyczne i biotyczne, stan zdrowotny

1. Zjawisko defoliacji

Defoliacja należy do podstawowych cech morfologicznych korony używanych do oceny poziomu uszkodzenia drzewa. Znajduje więc zastosowanie w monitoringu oraz wielkoobszarowej inwentaryzacji stanu lasu. W encyklopedii leśnej związana jest z ochroną lasu i definiowana jako uszkodzenie lub ubytek aparatu asymilacyjnego na skutek żerowania owadów (foliofagów) lub występującego zanieczyszczenia powietrza [1]. Szerzej przedstawiana jest jako procentowy ubytek powierzchni asymilacyjnej drzewa w odniesieniu do drzewa referencyjnego o pełnej powierzchni asymilacyjnej dla danego typu morfologicznego korony drzewa [2]. W praktyce za drzewo referencyjne wybiera się dla danego typu siedliskowego i wieku drzewa.

Defoliację w Polsce ocenia się w odniesieniu do całej korony drzewa z pominięciem dolnych gałęzi obumarłych w procesie oczyszczania w odstopniowaniu co 5 punktów procentowych. I tak drzewo o defoliacji 0-10% uważa się za zdrowe, 11-25% słabo uszkodzone, 26-60% średnio uszkodzone, 61% i więcej silnie uszkodzone, 100% martwe. W Niemczech ubytek aparatu asymilacyjnego określa się na części korony – na tzw. koronie świetlistej, w Szwecji na 2/3 długości korony [3].

W tym miejscu dodać należy, iż jest to badanie subiektywne, nacechowane dużym błędem przy stosowaniu wyłącznie tej oceny oraz wymagające dużego doświadczenia w określeniu prawidłowego stopnia ubytku aparatu asymilacyjnego. Nie rzadko zdarza się, iż dwóch różnych specjalistów szacuje dla tego samego drzewostanu poziom defoliacji na różnym poziomie. Mimo tego znajduje ono powszechne użycie w badaniach stanu zdrowotnego drzew. Najczęściej stosowane jest w monitoringu leśnym, którego celem jest określenie przestrzennego zróżnicowania stanu uszkodzenia lasów, wyznaczenie kierunków i dynamiki zmian uszkodzeń, ustalenie i analiza związków przyczynowo-skutkowych pomiędzy stanem zdrowotnym drzewostanów a biotycznymi i abiotycznymi czynnikami środowiska oraz opracowanie krótkookresowych prognoz zmian stanu zdrowotnego lasu [4]. Warto wspomnieć, iż

system monitoringu lasów oparty jest o sieć stałych powierzchni obserwacyjnych (SPO), na których uzyskuje się dane świadczące o kondycji zdrowotnej lasów. Wyniki ukazywane są rok rocznie w dokumencie International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests (ICP-Forests). Odnosnie Polski informacje prezentowane są w skali kraju, regionu, krainy przyrodniczo-leśnej, nadleśnictwa etc. Dane nie ukazują jednak dokładnego zróżnicowania defoliacji koron drzew zależnie od klasy biosocjalnej, typu siedliskowego lasu czy też nie ujmują wszystkich gatunków drzew leśnych osobno [5]. O ile dane ICP-Forest pozwalają przedstawić ogólny stan ekosystemów leśnych, o tyle nie stanowią pełnego zróżnicowania kondycji lasów.

Jak już wspomniano w badaniach monitoringowych następuje odniesienie wyników pomiarów do drzew stanowiących podstawę składu gatunkowego. Rzadko kiedy prezentowane są prace monitoringowe odnoszące się m.in. wobec jesionu wyniosłego. W monitoringu środowiskowym jesion wyniosły klasyfikowany jest pośród grupy drzew „inne liściaste” bez rozróżnienia na dany gatunek. Wyszczególnieniem objęto buka, brzozę, dęba i olszę stanowiące sumarycznie największy procent gatunków liściastych w kraju. Z gatunków iglastych defoliację określa się osobno dla sosny, świerka i jodły. Poniżej zestawiono dane na temat średniej defoliacji drzew gatunków iglastych i liściastych na podstawie badań monitoringowych za rok 2013:

Tab. 1 Średnia defoliacja drzew [%] na SPO I rz. w wieku powyżej 20 lat, wszystkie formy własności, stan na rok 2013.

Gatunki iglaste	Średnia defoliacja	Gatunki liściaste	Średnia defoliacja
Sosna	21,57	Buk	15,66
Świerk	23,24	Dąb	25,65
Jodła	20,02	Brzoza	22,89
-	-	Olsza	18,48
Inne iglaste	20,93	Inne liściaste	20,84
Iglaste razem	21,63	Liściaste razem	21,42

Źródło: Stan zdrowotny lasów Polski w 2013 roku. Synteza opracowania pt. „Stan uszkodzenia lasów w Polsce w 2013 roku na podstawie badań monitoringowych” pod red. Wawrzoniak J., IBL, Sękocin Stary 2014, s 11.

W tym miejscu należy dodać, iż defoliacja jest tylko jedną z wielu ocen określających stan zdrowotny drzew. W przypadku gatunków liściastych ważne znaczenie mają wszystkie składowe sumarycznej oceny, a więc m.in. witalność, odbarwienia, oświetlenie korony, widoczność korony, udział martwych gałęzi, ślady żerowania owadów, grzyby, rany, wycieki z pnia, pozycja biosocjalna, wiek drzewa etc. Jednakże najbardziej widocznym aspektem spadku stanu zdrowotnego drzewa jest ubytek aparatu asymilacyjnego. W badaniach monitoringowych określany jest nie tylko sam stan zdrowotny, lecz także przyczyny uszkodzeń w różnych regionach kraju z głównym naciskiem na imisje przemysłowe, wahania poziomu wód gruntowych czynniki biotyczne i abiotyczne pochodzenia nieantropogenicznego. Stąd też występuje podział na monitoring:

- uszkodzeń drzewostanów,
- symptomów i przyczyn uszkodzeń drzew,
- roślinności runa i odnowień naturalnych,
- chemizmu igliwia i liści drzew,
- depozytu zanieczyszczeń,
- jakości powietrza atmosferycznego,
- opadów podkoronowych i roztworów glebowych,
- parametrów meteorologicznych [6].

2. Wpływ kompleksu czynników antropogenicznych na defoliację jesionu wyniosłego (*Fraxinus excelsior* L.)

W przyrodzie poszczególne składowe danego siedliska działają zawsze kompleksowo, w różnych kombinacjach. Zgodnie z teorią tzw. czynników ograniczających wszystkie składowe natury edaficznej i klimatycznej tworzą

mikrosiedliska, które wpływają na stan danego zbiorowiska roślinnego i kondycję drzew. Istnienie takich lub innych warunków zależy od poszczególnych czynników. Najlepszym instrumentem obrazującym reakcje na kompleksowy układ siedliska jest roślinność. Od warunków siedliskowych zależy ilość, jakość produkcji jak i stan zdrowotny. Im warunki są korzystniejsze tym siedliska stanowią cenniejsze zgrupowania. Idealne właściwości wykazują lasy wielogatunkowe, zbliżone w składzie i budowie do lasów naturalnych [7].

Lasy łęgowe, a wśród nich najczęściej spotykane w kraju zespoły z udziałem jesionu wyniosłego: łęg jesionowo-olszowy (*Fraxino-Alnetum*), podgórski łęg jesionowy (*Carici remotae-Fraxinetum*) oraz łęg jesionowo-wiązowy (*Ficario-Ulmetum minoris*) pełnią ważną rolę w ochronie wód i gleb leśnych [8].

Na stan zdrowotny, a tym samym na defoliację drzew leśnych w tym omawianego jesionu wyniosłego wpływ wywierają czynniki antropogeniczne, elementy przyrody ożywionej i nieożywionej. Czynniki biotyczne nie stanowią części fizycznego kompleksu siedliska, lecz dotyczą wpływów świata ożywionego. Wśród czynników biotycznych znajdują się organizmy glebowe, rośliny, zwierzęta i człowiek. Przy czym w literaturze przedmiotu najczęściej wyodrębnia się działalność człowieka jako osobny wskaźnik [7]. W odniesieniu do ekosystemów leśnych najlepiej poznany jest wpływ czynników antropogenicznych na szatę roślinną, czyli proces jej synantropizacji rozumiany jako adaptacja do nowych warunków środowiskowych zmienionych przez człowieka. Proces ten może odbywać się na poziomie osobniczym (np. zmiana składu chemicznego tkanek, kumulacja pierwiastków), populacji lokalnych (obniżenie żywotności), fitocenozy (zmiana składu florystycznego, degeneracja, kurczenie się zasięgów zbiorowisk autogenicznych), krajobrazu (np. zmiana formacji leśnych), czy też obniżenie stanu zdrowotnego roślin w tym drzew leśnych uwidaczniające się w spadku kondycji oraz m.in. poprzez ubytek aparatu asymilacyjnego [9]. Kompleks czynników antropogenicznych wpływa na zahamowanie procesów wzrostowych lub ich spowolnienie. Stwierdzono, że obniża się stopień zagęszczenia drzew i bonitacja, zmniejsza się wielkość aparatu asymilacyjnego i zwiększa się liczba drzew nieprzyrastających na wysokość, masowo pojawiają się szkodliwe owady i grzyby. Chemizacja gleby związkami siarki powoduje zakłócenie korelacji we wzroście pędów bocznych młodych drzew [10]. Wyniki badań w okolicy aglomeracji poznańskiej pod kątem wpływu zanieczyszczeń powietrza na gleby i roślinność ukazują wyraźny spadek przyrostów grubości, wysokości i miąższości drzewostanów oraz zmiany morfologiczne organów asymilacyjnych, zamieranie górnych części koron i wydzielający się posusz. Zmiany tendencji wzrostowych na obszarach silnie skażonych wiążą się z biologicznymi cyklami stresu, regeneracji, wzmożonego tempa wzrostu i ponownego stresu. Cykle te mogą być ściśle związane z intensywnością procesów modyfikujących zmiany składu chemicznego roztworów glebowych oraz toksycznego stężenia niektórych jonów Al czy Mn [11]. Największe znaczenie w procesie zamierania drzew i utraty aparatu asymilacyjnego mają depozyty siarki SO_2 . Imisje są głównym sprawcą zakłóceń we wzroście drzew. W skład kompleksu czynników antropogenicznych zalicza się ponadto pożary, zmiany poziomu wód gruntowych, niewłaściwa gospodarka leśna. Jeżeli imisje i pożary można łatwo zmierzyć i przedstawić ich wpływ na obciążenie ekosystemów, tak w przypadku poziomu wód gruntowych wiąże się to z długotrwałymi i kosztownymi obserwacjami i pomiarami na powierzchniach stałych. Dla obszaru kraju i poszczególnych regionów wykonywane są szczegółowo raz na kilkadziesiąt lat. Z konieczności bazuje się więc na danych z pomiarów Instytutu Meteorologii. Należy tu wspomnieć, iż w warunkach naturalnych poziom wód gruntowych jest wynikiem równowagi między zasilaniem, drenażem a ewapotranspiracją. Zasilanie odbywa się przez infiltrację wód opadowych i roztopowych, drenaż poprzez doliny, koryta rzeczne i misy jeziorne. Pod wpływem czynników antropogenicznych może ulec zmianie ta równowaga. Do najważniejszych czynników wpływających na jesion wyniosły zalicza się:

- wylesienia,
- melioracje,
- regulacje rzek,
- budowę zbiorników retencyjnych i spiętrzeń,
- zmianę chemizmu wód [2].

Wrażliwość drzew na emisje zależy przede wszystkim od gatunku rośliny, typu substancji drażniącej oraz jej stężenia. Jesion klasyfikowany jest jako średnio tolerancyjny na działanie związków fluoru, amoniaku, azotanów i

mieszaniny różnych gazów. Mało wrażliwy jest na ozon oraz pył cementowy. Dużą tolerancją odznacza się w stosunku do węglowodorów. Jako typowy przedstawiciel drzew liściastych największe znaczenie na jego kondycję ma dwutlenek siarki. W obszarach o nasilonej emisji SO_2 jesiony posiadają wzmożony proces defoliacji. Skażenia powietrza z dużym udziałem związków azotowych opóźniają procesy drewnienia pędów, przebarwiania się i opadania liści. W celu określenia wpływu zanieczyszczeń przemysłowych na rośliny, jeszcze przed widocznymi objawami uszkodzeń takich jak: nekrozy liści, usychanie gałęzi, zamieranie korony lub całych drzew, wykorzystuje się pomiary zawartości mikro i makroelementów, natężenia niektórych procesów fizjologicznych i metabolicznych będących następstwem działania chemicznych substancji. Ogólnie należy stwierdzić, iż w obszarach o zwiększonych emisjach zanieczyszczeń kondycja drzew liściastych, w tym jesionu jest znacznie niższa w porównaniu do drzew referencyjnych znajdujących się w obszarach mniejszej presji przemysłu.

3. Synergizm działania czynników biotycznych i abiotycznych

Kondycja, szerzej rozumiana jako vitalność drzewa i stan defoliacji uzależniona jest od wielu czynników wewnętrznych i zewnętrznych. Czynniki natury nieożywionej powodują u roślin różne reakcje, zależnie od ich typu ekologicznego. Dla jednych gatunków dany czynnik może być stresowym, wywołującym zaburzenia w przebiegu procesów fizjologicznych i metabolicznych, dla innych może być wprost odwrotnie, wiodąc do optimum siedliskowego. Wprowadzone w 1913 roku Prawo Shelforda stwierdza, iż istnienie i pomyślne bytowanie organizmu w środowisku zależy od zrównoważenia całego kompleksu czynników. Niewystępowanie lub degeneracja organizmu mogą być wywołane zarówno niedostatkami, jak i nadmiarem (pod względem ilości lub jakości) któregośkolwiek czynnika środowiskowego - czynniki zbliżające się do granic tolerancji organizmu nazywamy czynnikami ograniczającymi [6]. Dla większości gatunków optimum warunków (jeden z punktów kardynalnych obok minimum i maksimum) pokrywa się z krzywą Gaussa. Rozbieżności, odchylenia od optimum są kompensowane przez inne czynniki w granicach tolerancji charakterystycznej dla danego gatunku.

Rozpatrując wpływ warunków przyrody nieożywionej na jesion wyniosły zwrócić uwagę należy na istnienie typowej korelacji z czynnikami biotycznymi. Zachwianie części istotnych elementów związanych z elementami abiotycznymi niesie za sobą osłabienie jesionu, czyniąc go bardziej podatnym na szkodniki wtórne: owady czy grzyby. Podkreślić tu trzeba, iż poszczególne elementy siedliska nie działają w przyrodzie nigdy samodzielnie. Kompleksowość czynników i działanie w różnych kombinacjach to cecha charakterystyczna wszystkich zbiorowisk roślinnych. Naruszenie jednego z nich wpływa na cały kompleks siedliskowy pociągając za sobą szereg zmian będących łańcuchową reakcją na zaburzenie klimaksu. Wszelkie zmiany w środowisku przyrodniczym odzwierciedlają się w jego kondycji. Gwałtowne i silne zmiany czynników abiotycznych np. powódzie, pożary mogą zahamować rozwój dotychczas występujących organizmów oraz zmienić strukturę biocenozy. W rozpatrywaniu wpływu czynników abiotycznych na jesion wyniosły największe znaczenie mają zmiany temperatury, zmrózowiska w obniżeniach terenu, susze lub długotrwała stagnacja wody, w mniejszym stopniu zasolenie oraz zanieczyszczenia przemysłowe. Przy czym zwrócić należy uwagę, iż występowanie osobno tych czynników nie koniecznie przenosi się na osłabienie stanu zdrowotnego drzewa. Dopiero nałożenie się wspomnianych cech determinuje procesy odpowiedzialne za zmniejszenie kondycji drzewa.

3.1. Temperatura

Jesion należy do drzew posiadających wysoką tolerancję na wahania temperatury. Jest on sklasyfikowany na czwartej pozycji spośród wszystkich gatunków odpornych na działanie niskich temperatur. Tolerancja na podwyższoną temperaturę oszacowana jest na 46°C [12]. Stopień odporności na zmiany temperatury zależy jednak od wielu czynników. Wśród nich wymienia się obecność bakterii *Pseudomonas*, *Erwinia*, niedobory potasu czy niski poziom wód gruntowych. Pierwsze symptomy uszkodzenia jesionu sygnalizowano na terenach o

długotrwałej suszy, będącej wynikiem działania wysokich temperatur. Stąd też domniemanie, iż skoki temperatury połączone ze spadkiem poziomu wód stanowiły ważny element stresu dla drzew. Susze w latach 1991-1996 połączone z ostrymi zimami i skromnymi opadami atmosferycznymi skutecznie osłabiały drzewa. Jesion należy do najbardziej wrażliwych drzew na działanie niskich temperatur. W czasie ostrych zim pnie jesionów często pękają, powstają listwy mrozowe. Lokalne późne przymrozki, niskie temperatury bez pokrywy śnieżnej z pewnością niekorzystnie wpływają na siewki jesionu, szyje korzeniowe młodych osobników, a w okresie wiosennym odpowiedzialne są za przemarzanie aparatu asymilacyjnego jesionów znajdujących się w warstwie podrostu i podszytu.

3.2. Stagnacja i niedobory wody

Jesion wyniosły w krótkim okresie czasu jest gatunkiem tolerancyjnym na niedobór wody w glebie jak i w powietrzu. Przyczyną tego zjawiska jest wolna reakcja aparatów szparkowych na zmiany warunków wilgotnościowych. Redukcja transpiracji następuje dopiero wtedy, gdy zapas wody w glebie jest znikomy. Stąd też należy on do gatunków łatwo przystosowujących się do krótkoterminowych fluktuacji poziomu wód gruntowych. Analizując wzrost jesionu wyniosłego na siedliskach o bardzo korzystnych warunkach wilgotnościowych z płynącą wodą oraz na wapieniu, sugeruje się istnienie dwu ras edaficznych, określanych jako jesion „wodny” i „wapniowy”. Tolerancja czasowa na niedobory wody ograniczona jest przez łączne występowanie innych elementów abiotycznych takich jak wspomniane wysokie temperatury i przymrozki. W konsekwencji stres wywołany synergizmem wyżej wymienionych czynników ma duże znaczenie w kondycji drzewa. W przypadku występowania nadmiaru wody jesion reaguje przedwczesnym zrzucaniem liści (defoliacją) i skracaniem okresu wegetacyjnego [13]. Stagnacja wody powoduje ograniczenie dostępności tlenu dla korzeni oraz jest elementem wypłukiwania składników pokarmowych z gleby. Zwrócić należy uwagę na jakość stagnującej wody oraz na występowanie wysokich temperatur powietrza w okresie letnim, które inicjują procesy chorobowe. Dodatkowo stagnacja wody w okresie zimowym połączona zamarzaniem gruntu i rozmarzaniem w okresie wczesnowiosennym negatywnie wpływa na osobniki zwłaszcza młodszych klas wieku.

3.3. Zmiany kwasowości podłoża i warunki glebowe

Zasolenie gleby jest dla wielu gatunków drzew ważnym elementem stresowym. Jesion posiada jednak dużą tolerancję na zmiany kwasowości podłoża. Stąd też często sadzony jest wzdłuż szlaków komunikacyjnych, narażonych w okresie zimowym na wzrost zasolenia w wyniku zabiegów mających na celu odlodzenie nawierzchni jezdni. Na terenach leśnych optimum ekologiczne jesionu związane jest z glebami zasobnymi w składniki mineralne, głębokimi, dobrze napowietrzonymi, próchnicznymi, gliniastymi, wilgotnymi z wodą przepływową. Unika gleb nadmiernie zakwaszonych. Jesion, podobnie jak wiąz i jawor, należy do najbardziej wymagających gatunków drzew leśnych pod względem troficzności gleby i wilgotności. Widoczne objawy uszkodzenia aparatu asymilacyjnego jesionu, uszkodzenia kory i epidermy przez nadmierne zasolenie występują dopiero po przekroczeniu 0,025% stężenia NaCl w glebie.

3.4. Pole magnetyczne i promieniowanie gamma

W literaturze spotkać można również dyskusje na temat wpływu pola magnetycznego i promieniowania gamma na rośliny. Stwierdzono, iż pole magnetyczne o małym natężeniu stymuluje podziały komórkowe, kiełkowanie nasion i tempo wzrostu siewek. Zbyt duże natężenie pola rzędu kilku tysięcy Oe działa destrukcyjnie na poziomie komórkowych roślin. W przypadku umiarkowanego promieniowania gamma do 100 kR następuje również

stymulacja kiełkowania i wzrostu. Po przekroczeniu natężenia śmiertelność siewek w wielu badaniach przekraczała 90% [12]. W przypadku dojrzałych osobników jesionu badań takich nie prowadzono.

4. Skutki działania czynników przyrody ożywionej i nieożywionej. Proces zamierania jesionu wyniosłego

Synergizm działania czynników abiotycznych i biotycznych wydaje się wywierać duży wpływ na stan zdrowotny jesionu wyniosłego. Waz z osłabieniem drzewa ulega ono wzmożonej defoliacji. Duża tolerancja na obniżenie się poziomu wody w połączeniu z suszami i ostrymi zimami przynosi większą podatność jesionu na elementy przyrody ożywionej. W wyniku osłabienia, drzewa padają ofiarą szkodników wtórnych. Spośród owadów największe straty w drewnie jesionowym tworzą larwy i osobniki dorosłe jeśniaka czarnego (*Hylesinus crenatus*) oraz jesionowca zmiennego (*Hylesinus varius*), występując pod korą drzew drążą chodniki owadzie, żerują w łyku i kambium przyczyniając się do zamierania drzewa, jego deformacji i uszkodzenia strzał. Jednym ze szkodników technicznych drewna jesionowego są również rozwiertki (*Xyleborus spp.*). Oprócz owadów ważną rolę w procesie zamierania jesionu mają choroby grzybowe [14]. Taka sytuacja wystąpiła na początku lat 90-tych, wspomniany wcześniej grzyb o nazwie *Chalara fraxinea* w wyniku niekorzystnych warunków abiotycznych i biotycznych uzyskał dogodne warunki rozwoju. Wzmógł się proces osłabienia drzew, defoliacja, usychanie gałęzi zainicjowały ingerencję także innych biotycznych czynników o charakterze patogenicznym. Obecnie szacuje się, że *Chalara fraxinea* jest jednym z kilkunastu grzybów rozwijających się na jesionie, przy czym odpowiada on w największym procencie za obecną kondycję i stan zdrowotny drzewostanów jesionowych na kontynencie europejskim. Oprócz grzybów patogennych notuje się też gatunki saprotroficzne pobierające substancje odżywcze z obumarłych tkanek. Pojawienie się szkodników biotycznych jest konsekwencją długotrwałej presji stresogennych czynników przyrody nieożywionej. Proces zamierania jesionu wyniosłego jest więc przykładem klasycznej choroby łańcuchowej. Geneza pojawienia się *Chalara fraxinea* jest niejednoznaczna. Jedną część opinii skłania się ku teorii zawleczenia grzyba z jesionu mandżurskiego (*Fraxinus mandshurica* Rupr.) pochodzącego z Azji, druga natomiast optuje za mutacją lub skrzyżowaniem się patogenu, który występował w Europie od wielu lat i w wyniku korzystnych warunków rozpoczął proces rozwoju. Pierwsze symptomy procesu zamierania pojawiły się w Polsce północno-wschodniej w okolicach Białegostoku w 1992 roku. Początkowo poszukiwanie przyczyn skupiło się na analizie warunków abiotycznych [12]. Obecnie proces zamierania jesionu wyniosłego opanował niemal całość kontynentu europejskiego.

Tab.2 Proces rozprzestrzeniania się grzyba *Chalara fraxinea* w Europie

Lata pojawienia się choroby	Kraje
1992-1994	Polska, Litwa, Rumunia
2000-2003	Łotwa, Szwecja, Niemcy, Dania, Estonia
2004-2005	Czechy, Słowacja, Rumunia
2006-2008	Słowenia, Austria, Szwajcaria, Francja, Finlandia, Norwegia
2009-2011	Włochy, Holandia, Belgia, Luxemburg, Hiszpania
2012-2014	Wielka Brytania, Irlandia

Źródło: www.euforgen.org, dane na dzień 29-09-2015 r.

Wedle danych *European Forest Genetic Resources Programme* choroba dotknęła jesiony na terenie 25 państw, największe straty odnotowano w Danii, na Litwie, w Polsce, w Szwecji. Drzewostany objęte procesem chorobowym w wielu przypadkach uległy rozpadowi. Z nielicznych doniesień wynika, iż część drzew posiada jednak wrodzoną odporność na niekorzystne czynniki. W Szwecji szacuje się, iż procent drzew wolnych od patogenów stanowi około 5-7% wedle różnych statystyk i doniesień jednostek badających stan zdrowotny jesionów. Potencjalnie duże zagrożenie spodziewane jest w Wielkiej Brytanii i Irlandii, które posiadają największe arealy tego gatunku. Jak dotąd izolacja, którą posiadali Brytyjczycy zdawała egzamin. Niestety w 2012 roku na Wyspach pojawiły się pierwsze symptomy osłabienia jesionu. Najprawdopodobniej choroba przedostała się w wyniku handlu młodymi

sadzonkami jesionu wyniosłego, które to sprowadzane były z terenu kontynentalnej części Europy, zwłaszcza z Niemiec i Holandii. Duńscy naukowcy badający klony rodzimego *Fraxinus excelsior* L. twierdzą, że ponad 90% drzew w tym kraju ulega zamieraniu, pozostały procent stanowią drzewa posiadające wrodzoną odporność na chorobę grzybową, co daje nadzieję na odbudowę zniszczonych drzewostanów jesionowych w przyszłości [15]. Od 2006 roku za głównego winowajcę zamierania jesionów uważa się grzyba *Chalara fraxinea* [16]. Jego forma generatywna nosi nazwę *Hymenoscyphus fraxineus* (do maja 2014 roku *Hymenoscyphus pseudoalbidus*) [17]. Grzyb infekuje większość gatunków rodzaju *Fraxinus*. Młode osobniki zainfekowane przez grzyba ulegają nekrozie liści, pędów, pączków i w ciągu jednego okresu wegetacyjnego zamierają [18]. U dojrzałych osobników proces przebiega znacznie wolniej. Notuje się przede wszystkim wzmocniony proces defoliacji w górnej części korony. Konary i pędy usychają. Drzewo broniąc się przed całkowitą utratą aparatu asymilacyjnego wytwarza pędy przybyszowe na niemal całej długości pnia. Po kilku, kilkunastu latach obrony duży odsetek drzew zamiera, część natomiast ulega znaczącemu osłabieniu. W wyniku szeregu dyskusji stworzono hipotezę, która stwierdza, iż zainicjowanie procesu zamierania omawianego gatunku związane jest z zaburzeniami toczącymi się w warunkach przyrody nieożywionej, które to następnie stanowiły indukcję dla pojawienia się grzyba *Chalara fraxinea* na osłabionych osobnikach.

5. Wnioski

Za główny wizualny symptom uszkodzenia jesionu wyniosłego nękanego przez chorobę łańcuchową uważa się wzmocniony ubytek aparatu asymilacyjnego. Zjawisko to potęgowane jest przez szereg czynników stresowych od 1991 roku. W badaniach monitoringu lasu jesion wyniosły będący przedmiotem opisu nie jest ujmowany w zestawieniach defoliacji osobno. Jak już wspomniano znajduje się on w grupie „inne liściaste” i jego defoliacja wynosi średnio 20,84% [19]. Jednakże jest to niedoszacowany wynik i w związku z procesem zamierania tego gatunku wymaga dalszych szczegółowych badań. Szczególnie ważnym elementem jest określenie stopnia defoliacji jesionu wyniosłego zależnie od typu siedliska jakie zajmuje, od klasy biosocjalnej, wieku czy też pochodzenia drzewostanu. Szacuje się bowiem, iż te zmienne ukazują zróżnicowanie stanu zdrowotnego drzew. Zupełnie innymi cechami są czynniki, które w głównej mierze odpowiedzialne są za osłabienie jesionu. Synergizm działania elementów przyrody ożywionej i nieożywionej wraz z wpływem działalności człowieka przenoszą się na kondycję jesionu, czego wyrazem jest choćby wzmocniona defoliacja, będąca jednym z wielu widocznych oznak spadku stanu zdrowotnego drzewa.

Literatura

- [1] <http://www.encyklopedialesna.pl/> 29-09-2015 r.
- [2] Miś R., *Urządzanie lasów wielofunkcyjnych*, Wyd. AR w Poznaniu, Poznań 2007.
- [3] Dmyterko E., *Cechy korony jako podstawa metody określania uszkodzenia drzewostanów olszy czarnej [Alnus glutinosa (L.) Gaertn.]*, Prace IBL, Rozprawy i Monografie 5, Warszawa 2006.
- [4] aszczak R., *Defoliacja koron drzew sosny zwyczajnej (Pinus sylvestris L.) wybranych klas biosocjalnych w monitoringu lasu*, Roczniki AR w Poznaniu, Rozprawy Naukowe z. 370, Poznań 2005.
- [5] Jaszczak R., *Monitoring lasów*, Wyd. AR w Poznaniu, Poznań 1999.
- [6] *Stan zdrowotny lasów Polski w 2013 roku. Synteza opracowania pt. Stan uszkodzenia lasów w Polsce w 2013 roku na podstawie badań monitoringowych*, pod red. Wawrzoniak J., Wyd. IBL, Sękocin Stary 2014.
- [7] Szymański S., *Ekologiczne podstawy hodowli lasu*, Wyd. PWRiL, Warszawa 2000.
- [8] Matuszkiewicz J. M., *Zespoły leśne Polski*, Wyd. PWN, Warszawa 2007.
- [9] Faliński J.B., *Synantropizacja szaty roślinnej-próba określenia istoty procesu i głównych kierunków badań*, [w:] Phytocenosis 1, 3.
- [10] Bruchwald A., Dmyterko E., *Metody określania stopnia uszkodzenia drzewostanów bukowych i ich weryfikacja*, [w:] Sylwan, nr 5, 2000, s. 49-60.
- [11] Magnuski K., Żółciak E., Sienkiewicz A., Gałązka S., *Chemizacja gleby i roślin oraz przyrost drzewostanów w warunkach średnich zagrożeń z uprzemysłowionej aglomeracji miejskiej*, [w:] Reakcja ekosystemów leśnych i ich elementów, nr 24, Warszawa 1999, s. 131-144.

- [12] Karolewski P., *Odporność na czynniki abiotyczne*, [w:] Jesion wyniosły (*Fraxinus excelsior* L.), praca zbiorowa pod red. Bugała W., Wyd. Sorus, Poznań-Kórnik 1995.
- [13] Stocki J., *Przyczyny zamierania drzew i drzewostanów jesionowych w Polsce (1)*, [w:] Głos Lasu, 2001 Nr 4, s. 17–19.
- [14] Stocki J., *Przyczyny zamierania drzew i drzewostanów jesionowych w Polsce (2)*, [w:] Głos Lasu, 2001 Nr 6, s. 10-13.
- [15] McKinney L., Nielsen L., Hansen J., Kjær E., *Presence of natural genetic resistance in *Fraxinus excelsior* (Oleraceae) to *Chalara fraxinea* (Ascomycota): an emerging infectious disease*, [w:] Heredity No 106, 2011, s. 788-796.
- [16] Kowalski T., *Chalara fraxinea - nowo opisany gatunek grzyba na zamierających jesionach w Polsce*, [w:] Sylwan nr 4, 2007, s. 44-48.
- [17] Baral H.O., Queloz V., Hosoya T., *Hymenoscyphus fraxineus, the correct scientific name for the fungus causing ash dieback in Europe*, [w:] MA Fungus nr 5(1), 2014, s. 79–80.
- [18] Kowalski T., Łukomska A., *Badania nad zamieraniem jesionu (*Fraxinus excelsior* L.) w drzewostanach Nadleśnictwa Włoszczowa*, [w:] Acta Agrobotanica vol. 58, z. 2, 2005, s. 429–440.
- [19] *Stan zdrowotny lasów Polski w 2013 roku. Synteza opracowania pt. Stan uszkodzenia lasów w Polsce w 2013 roku na podstawie badań monitoringowych*, pod red. Wawrzoniak J., Wyd. IBL, Sękocin Stary 2014.

XXXII Nowe nanotlenkowe hydrotalkitowe katalizatory do redukcji emisji NO_x

Dominik Wierzbicki¹, Monika Motak¹, Teresa Grzybek¹;

¹ AGH University of Science and Technology, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Krakow, Poland
e-mail: dwierzb@agh.edu.pl

Streszczenie

Celem pracy było zbadanie nowych materiałów pochodzenia hydrotalkitowego jako katalizatorów do usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych. Katalizatory zawierające mangan, miedź oraz kobalt otrzymano dwoma metodami: poprzez impregnację oraz metodą adsorpcyjną. Otrzymane materiały zostały scharakteryzowane za pomocą XRD w temperaturze pokojowej oraz w funkcji temperatury (25-900°C, w celu określenia struktury oraz rozmiarów krystalitów) oraz spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni (FT-IR). Wszystkie katalizatory wykazały dobre właściwości katalityczne w procesie SCR- NH₃ zakresie niskich temperatur (≤250°C).

Słowa kluczowe: Hydrotalkity, Selektywna katalityczna redukcja, Cu

1. Wprowadzenie

Tlenki azotu (NO, NO₂, N₂O), formowane podczas spalania paliw, są poważnym zagrożeniem dla środowiska oraz ludzkiego zdrowia, i z tego względu wprowadza się nowe obostrzenia ograniczające emisję NO_x. Jedną z metod zmniejszenia emisji tlenków azotu ze źródeł stacjonarnych jest redukcja za pomocą amoniaku. Proces ten może być prowadzony na skalę przemysłową jako niekatalityczna redukcja (SNCR) w temperaturach rzędu 850-950°C albo jako selektywna redukcja katalityczna (SCR), która jest bardziej efektywna. Standardowym katalizatorem przemysłowym używanym w procesie SCR jest V₂O₅/WO₃/TiO₂ na monolicie ceramicznym [1,2,3], przy czym tlenek wanadu spełnia rolę materiału aktywnego, tlenek wolframu poszerza okno temperaturowe, tlenek krzemu stabilizuje strukturę, a tlenek molibdenu zwiększa odporność na zatrucie SO₂. Katalizator przemysłowy wykazuje dobre właściwości katalityczne w zakresie temperatur od 300 do 400°C i jest przeważnie usytuowany w tzw. konfiguracji „high-dust”, gdzie temperatura jest odpowiednia do optymalnego działania katalizatora, lecz może on ulec deaktywacji m.in. przez zatrucie SO₂ oraz kontakt ze składnikami popiołów lotnych, z których szczególnie szkodliwe są związki potasu pochodzące ze współspalania biomasy. Te ostatnie prowadzą do eliminacji centrów kwasowych, które są istotne dla mechanizmu reakcji – są centrami adsorpcji amoniaku. [4,5]. Istnieje możliwość usytuowania katalizatora w tzw. konfiguracji „tail-end” za elektrofiltrem oraz instalacją odsiarczania, ale ze względu na temperaturę wymaganą do efektywnego działania katalizatora konieczne byłoby znaczne ponowne ogrzewanie gazów odlotowych.

Na przełomie ostatnich 20 lat zaproponowano wiele katalizatorów do redukcji NO takich jak np. zeolity, amorficzne stopy czy perowskity [6-8]. Niestety, w większości przypadków, katalizatory te pokazały zbyt niską aktywność w zakresie niskich temperatur (poniżej 250°C), niską selektywność w wysokim zakresie temperatur (powyżej 400°C) lub niską stabilność hydrotermalną. Te właściwości ograniczają ich aplikację w procesie przemysłowym. Byłoby korzystne, jeżeli katalizatory SCR wykazywałyby najlepsze właściwości w niskim zakresie temperatur, ponieważ mogłyby być wówczas stosowane w tzw. konfiguracji tail-end, gdzie wpływ deaktywacji popiołami lotnymi oraz SO₂ byłby w znacznym stopniu ograniczony. Niewiele materiałów wykazuje optymalne właściwości w zakresie niskich temperatur, co ogranicza ich zastosowanie w tej konfiguracji. Wśród katalizatorów wykazujących dobre właściwości w tym zakresie warto wymienić węgiel aktywny promowany metalami przejściowymi lub modyfikowany związkami azotu [9,10]. Innymi obiecującymi kandydatami do usuwania NO w niskim zakresie temperaturowym są mieszane tlenki pochodzenia hydrotalkitowego [11,12,13].

Hydrotalkity, znane również jako warstwowe podwójne wodorotlenki, mogą zostać przedstawione za pomocą następującego wzoru ogólnego: $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2][A_{x/n}^{n-}] \cdot mH_2O$, gdzie M^{II} oraz M^{III} reprezentują dwuwartościowe oraz trójwartościowe kationy oraz A^{n-} aniony. Hydrotalkity wykazują strukturę typową dla brucytu ($Mg(OH)_2$), gdzie w kationy magnezu zostały częściowo zastąpione kationami glinu. Cavani i współpracownicy [14] dowiedli, że w magnez oraz glin mogą zostać zastąpione innymi kationami jedno- oraz cztero-wartościowymi o podobnym promieniu jonowym takimi jak np. Li^+ , Zr^{4+} , Ti^{4+} oraz Sn^{4+} . Dlatego, skład tlenków pochodzenia hydrotalkitowego może być projektowany, tak aby otrzymać odpowiednią ilość centrów kwasowo-zasadowych lub centrów typu redox do konkretnych zastosowań katalitycznych.

Chmielarz i współprac. [12] wykazali, że hydrotalkity promowane Cu oraz Pd, Pt lub Rh po wprowadzeniu platyny okno temperaturowe zostało przesunięte w stronę niższych temperatur (maksimum w $250^\circ C$). Natomiast Wierzbicki i współprac.[13] dowiedli, iż wprowadzenie manganu do hydrotalkitów zawierających miedź oraz kobalt wpływało na aktywność oraz selektywność w zależności od ilości wprowadzonego manganu.

Celem pracy było badanie wpływu metody wprowadzania materiału aktywnego na strukturę otrzymanych układów oraz na ich właściwości w procesie SCR- NH_3 .

2. Część eksperymentalna

2.1. Synteza materiałów

Wszystkie syntezowane materiały hydrotalkitowe, zawierające dwuwartościowe oraz trójwartościowe kationy (Al, Mg, Co, Cu, Mn) ze stosunkiem M(III)/M(II) równym 0.33, (jak zostało pokazane w Tabeli 1), otrzymano za pomocą metody współstrącania przy stałym pH w zakresie od 9.5 do 10. Dwie mieszaniny, jedną zawierającą azotany dwuwartościowych oraz trójwartościowych metali oraz drugą zawierającą wodorotlenek sodu (1M), wkrapiano do zlewki zawierającej wodny roztwór węgla sodu, mieszało energicznie w temperaturze $65^\circ C$ przy stałym pH. Mieszaninę po wdropleniu poddano procesowi starzenia w $65^\circ C$ przez 24h, przemyto podgrzaną wodą destylowaną ($50^\circ C$) następnie wysuszono w temperaturze $100^\circ C$ (24h).

Po syntezie próbki kalcynowano w atmosferze powietrza w temperaturze $500^\circ C$ przez 5h.

Po kalcynacji do próbki zawierającej mangan oraz kobalt wprowadzono za pomocą metody adsorpcyjnej (za pomocą kompleksu M-EDTA) oraz impregnacji miedź. Natomiast do próbki zawierającej miedź oraz kobalt wprowadzono metodą adsorpcyjną mangan. Odpowiednio przygotowane próbki oznaczono symbolem IMP (impregnacja) lub IE (adsorpcja) przy wprowadzaniem w ten sposób kationie.

Do hydrotalkitu $Co_{0.11}Cu_{0.16}HT$ wprowadzono za pomocą metody adsorpcyjnej mangan, natomiast do hydrotalkitu $Co_{0.11}Mn_{0.01}HT$ miedź stosując metodę zaproponowaną przez Rives i współprac [15]. Procedura obejmowała następujące etapy: 1g hydrotalkitu wprowadzono do 100 ml wody destylowanej i mieszało przez 30 minut. Przygotowano odpowiednie roztwory Cu-, Mn-EDTA zawierające obliczone ilości metalu, po czym dodano przygotowany roztwór (M-EDTA) do zlewki z wodnym roztworem zawierającym hydrotalkit. Aby utworzyć kompleks pH zostało doprowadzone do wartości 3,5, a następnie podwyższone do 5.5 tak przygotowano roztwór mieszało przez 24 godziny po czym został przefiltrowany i wysuszony w $100^\circ C$ przez 24 godziny.

Tab. 1 Założony skład chemiczny syntezowanych materiałów hydrotalkitowy oraz ich oznaczenia

[Me_yMg_xAl_{0.25}(OH)₂](CO₃²⁻)_{0.125}·0.5H₂O			
Próbka	wt. %		
	Cu	Co	Mn
Co _{0.11} Cu _{0.16} HT	11,9	5,8	-
Co _{0.11} Mn _{0.01} HT	-	6,5	0,6
Cu _(IE) Co _{0.11} Mn _{0.01} HT	11,9*	5,8	0,5
Cu _{IMP} Co _{0.11} Mn _{0.01} HT	11,9	5,8	0,5
Mn _(IE) Co _{0.11} Cu _{0.16} HT	11,9	5,8	1,5*

IMP – impregnacja, IE – wprowadzone metodą adsorpcyjną

- Nieoznaczono

2.2. Charakterystyka katalizatorów

Przygotowane katalizatory scharakteryzowano metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich XRD w temperaturze pokojowej oraz w funkcji temperatury, oraz metodą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni.

Temperatura kalcynacji została dobrana, a wielkości krystalitów wyliczono na podstawie otrzymanych dyfraktogramów XRD. Badania XRD prowadzono w temperaturze 25°C oraz w funkcji temperatury od 25 do 900°C, co 100°C. Pomiary zostały przeprowadzone z wykorzystaniem dyfraktometru PANalytical-Empyrean, (źródło promieniowania: CuK_α (λ = 1.5406 Å), w zakresie 2θ = 3-90°/min.

Badania spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni (FT-IR) były prowadzone dla świeżych próbek za pomocą spektrometru Thermo Nicolet 380, przy następujących warunkach pomiaru: liczba skanów: 32, zakres pomiarowy, 400-4000 cm⁻¹, rozdzielczość 4 cm⁻¹. Próbki hydrotalkitowe mieszano w stosunku 1:100 z KBr i sprasowano w pastylki.

2.3. Testy katalityczne

Testy aktywności w reakcji selektywnej redukcji katalitycznej tlenku azotu (NO) amoniakiem prowadzono w przepływowym reaktorze ze złożem stałym, zawierającym 0.3g katalizatora, przy ciśnieniu atmosferycznym. Temperaturę mierzono wewnątrz reaktora za pomocą termopary, umieszczonej w pobliżu środka złoża katalizatora, z elektronicznym kontrolerem temperatury (Lumel RE19). Mieszanina reakcyjna zawierała: 800 ppm NO, 800 ppm NH₃, 3.5% (V/V) O₂ oraz He, a całkowity przepływ wynosił 100 cm³/min. Stężenia NO oraz N₂O analizowano za pomocą detektora FT-IR (ABB 2000 seria:A0). Przed reakcją katalizatory kalcynowano w temperaturze 500°C przez 5 godz.

Testy katalityczne prowadzono w temperaturach od 150 do 400°C, co 50°C po 1 godzinie dla każdej temperatury,

Stożenie konwersji NO liczone za pomocą wzoru:

$$NO = \frac{NO_{we} + NO_{wy}}{NO_{we}} * 100\%, \quad (2.1)$$

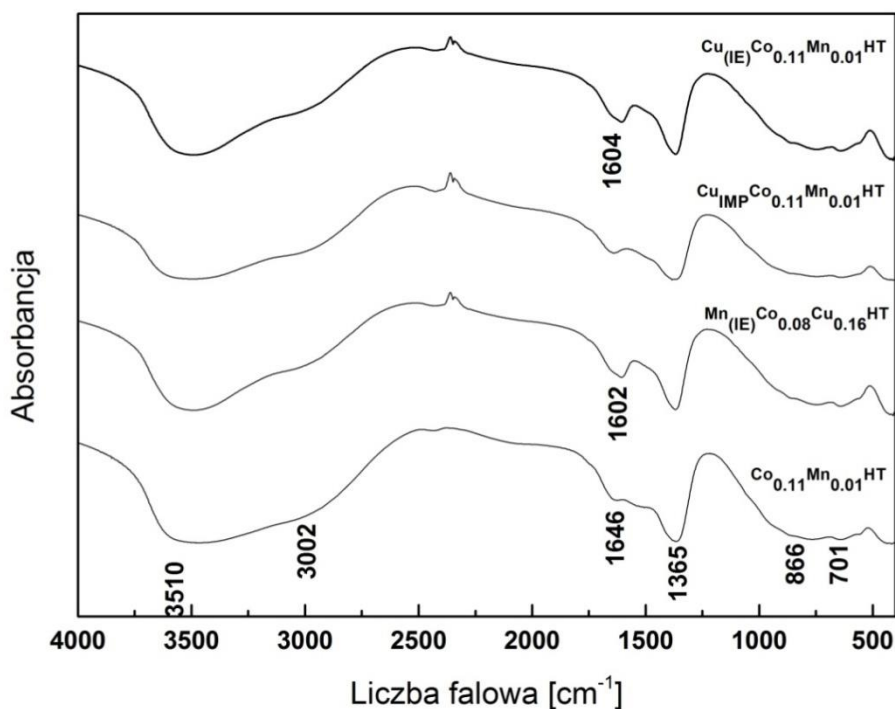
gdzie NO_{we} oznacza stężenie NO na wejściu, a NO_{wy} na wyjściu z reaktora.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Charakterystyka fizykochemiczna

3.1.1. Struktura niekalcynowanych katalizatorów

Na rysunku 1 przedstawiono widma w podczerwieni dla niekalcynowanych próbek hydrotalkitowych w zakresie pomiędzy 400 a 4000 cm^{-1} .



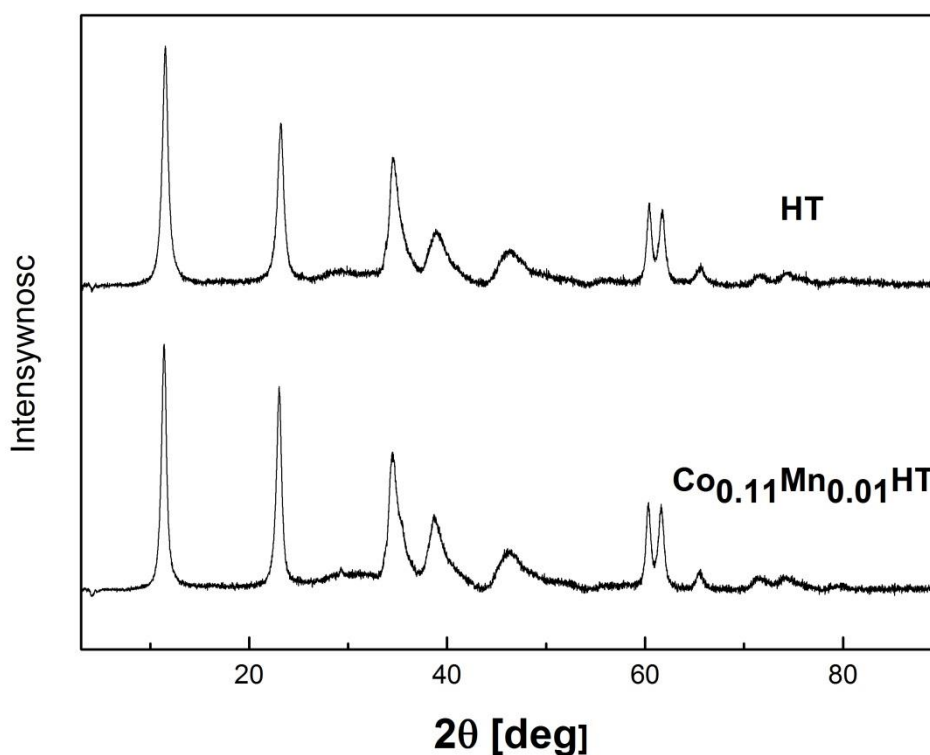
Rys. 1 Widma FT-IR dla niekalcynowanych próbek.

Wszystkie syntezowane próbki wykazują kilka wspólnych pasm absorpcji przy liczbach falowych 3500 cm^{-1} , 3000 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 870 cm^{-1} oraz 670 cm^{-1} . Pasma przy 3500 cm^{-1} przypisano drganiom rozciągającym grup OH związanych z Al, Mg, Co, Cu oraz Mn w warstwach brucytowych [14,16,17]. Maksimum to może być przesunięte do wyższych liczb falowych, w zależności od ułamka molowego kationów trójwartościowych, nawet do około 3700 cm^{-1} dla ułamka molowego równego 0,4 [14]. Pasma absorpcji przy liczbie falowej 3000 cm^{-1} , które częściowo nakładają się na pasmo przy 3500 cm^{-1} może pochodzić od drgań wiązań wodorowych węglanu oraz wody CO_3^{2-} - H_2O znajdujących się pomiędzy warstwami. Cztery pasma absorpcji obserwowane przy 1650 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 870 cm^{-1} oraz 670 cm^{-1} również wskazują na obecność anionów węglanowych. Piki obserwowane w zakresie poniżej 800 cm^{-1} są przypisywane drganiom sieci krystalicznej Co-, Mn-, Mg- oraz Al-O.

Dodatkowo dla próbek do których wprowadzono metale za pomocą metody adsorpcyjnej zaobserwowano dodatkowe pasmo absorpcyjne przy 1600 cm^{-1} , które może zostać przypisane drganiom rozciągającym grup COO^- obecnym w EDTA [18].

3.1.2. Struktura katalizatorów

Rysunek 2 przedstawia dyfraktogramy XRD dla próbek niekalcynowanych oraz dla próbek po kalcynacji w temperaturze 500°C przez 5 godzin. Przy niskich kątach 2θ , można zaobserwować ostre refleksy, podczas gdy dla wyższych kątów obserwowane refleksy są mniej intensywne.



Rys. 2 Dyfraktogramy XRD dla świeżych próbek.

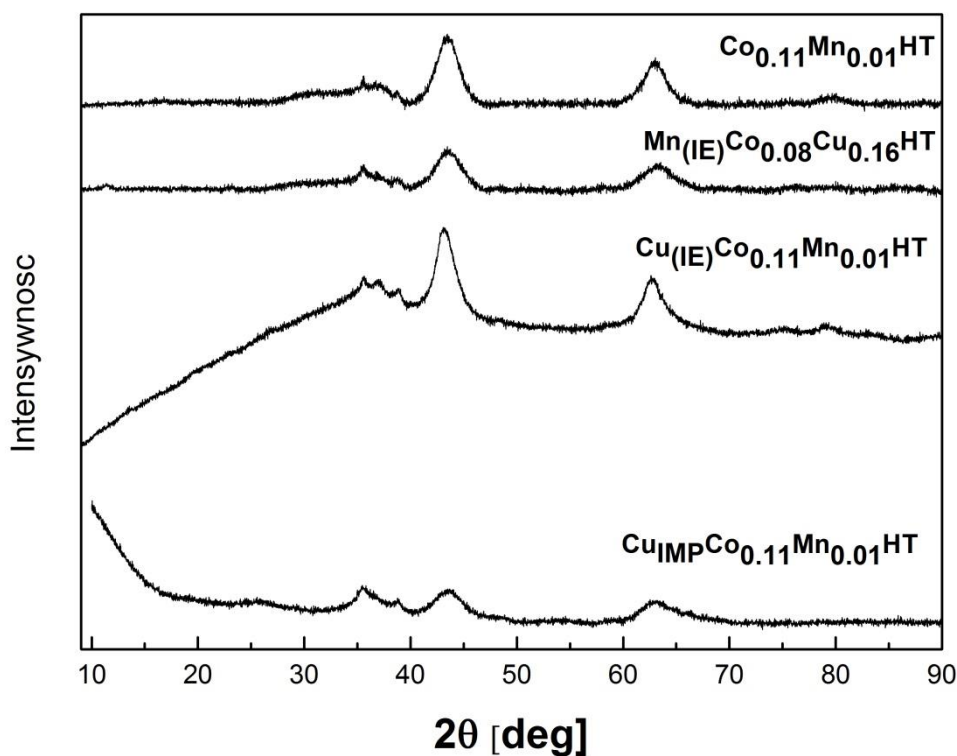
Wszystkie niekalcynowane próbki wykazują refleksy typowe dla fazy hydrotalkitowej przy kątach $2\theta = 11^\circ$, 24° oraz 35° , odpowiadających płaszczyznom (003), (006) oraz (009), co wskazuje na istnienie struktury warstwowej [19]. Parametry komórek elementarnych zostały obliczone bazując na dyfraktogramach XRD według metodologii zaproponowanej przez Rives i współpracowników [15]. Struktura hydrotalkitu wykazuje na dyfraktogramach trzy ostre refleksy pochodzące z dyfrakcji promieni X na płaszczyznach (003), (006) oraz (009), przy kątach w zakresie $2\theta = 10-40$. Parametr c komórki elementarnej hydrotalkitu może zostać wyliczony z pozycji pierwszego refleksu ($c=3d_{(003)}$) albo z pozycji trzech pierwszych refleksów $c=d_{(003)} + 2d_{(006)} + 3d_{(009)}$. Wartość parametru c , która jest równa trzykrotnej odległości między warstwami, jest silnie zależna od typu oraz orientacji anionów znajdujących się w przestrzeniach międzywarstwowych. W ten sposób na podstawie wartości parametru c może określić typ anionów znajdujących się między warstwami. Wartości parametrów c dla różnych typów anionów w przestrzeniach międzywarstwowych zostały opublikowane przez Cavani i współpracowników [14]. W tej pracy parametr c został wyliczony z pozycji pierwszego refleksu. Z kolei parametr a komórki elementarnej określa średnią odległość kationów w warstwie hydrotalkitu, a jego wartość jest silnie zależna od typu kationów znajdujących się w warstwach (promień jonowy). Może on zostać wyliczony na podstawie położenia pierwszego refleksu przy kącie $2\theta = 60^\circ$, który pochodzi od dyfrakcji na płaszczyźnie (110), według wzoru $a=2d_{(110)}$. Wszystkie wyliczone parametry zostały zebrane w Tabeli 2.

Wszystkie próbki wykazują symetrię romboedryczną. Wartość parametru a dla większości próbek wynosiła 3.06 Å, co odpowiada średniej odległości kation-kation w warstwach hydrotalkitu. Wartość parametru a pozostaje w zgodzie z wynikami Chmielarza i współpracowników [20] i wynosi dla wszystkich zsyntezowanych próbek 3.06 Å. Parametr c' obliczony jako $(1/3)c$ wynosił około 7.76 Å dla próbek syntezowanych, co zgodnie z danymi literaturowymi wskazuje na obecność anionów węglanowych, da który wartość tego parametru wynosi około 7.7Å.

Tab. 2 Parametry komórki elementarnej oraz wielkości kryształitów dla niekalcynowanych materiałów

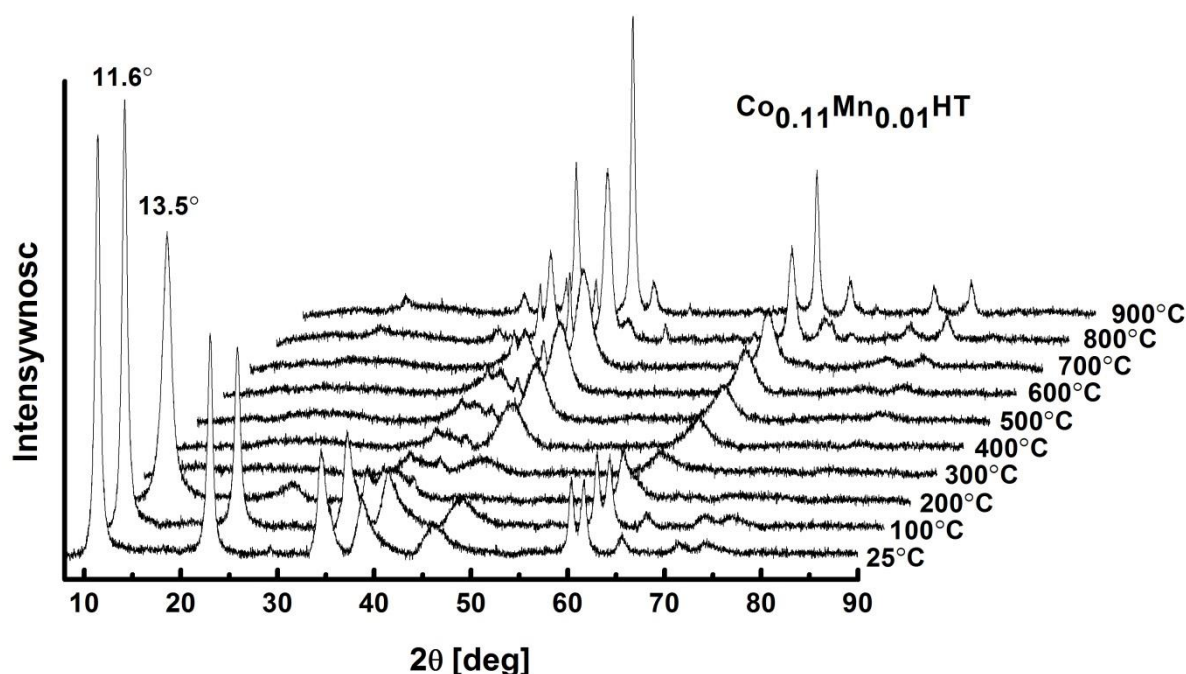
Próbka	Parametr a [Å]	parametr c [Å]	parametr c' [Å]	Wielkość kryształitów [nm]
$\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.01}\text{HT}$	3,06	23,01	7,67	8,14
$\text{Cu}_{(\text{IE})}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.01}\text{HT}$	3,06	23,20	7,73	9,42
$\text{Cu}_{\text{IMP}}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.01}\text{HT}$	3,06	23,25	7,75	9,49
$\text{Mn}_{(\text{IE})}\text{Co}_{0.11}\text{Cu}_{0.16}\text{HT}$	3,06	23,28	7,76	9,84

Po kalcynacji w temperaturze 500°C próbki wykazywały refleksy przy $2\theta = 43,5^\circ$ oraz 63° (Rys. 3) charakterystyczne dla struktury peryklazu (mieszanych tlenków), co jest typowe dla produktów kalcynacji hydrotalkitu. Nie zaobserwowano refleksów pochodzących od struktury hydrotalkitowej, co wskazuje na całkowity rozpad struktury warstwowej prekursora katalizatorów i uformowanie się fazy mieszanych nanotlenków. Dodatkowo zaobserwowano refleksy przy kątach $2\theta = 35^\circ$ oraz 39° , pochodzące od tlenku miedziowo-magnezowego Cu_4MgO_5 [21].



Rys.3 Dyfraktogramy XRD dla próbek kalcynowanych.

Ze względu na fakt, iż hydrotalkity mogą przechodzić w różne fazy, a przejścia te mogą być odwracalne w pewnym zakresie temperaturowym, zmiany strukturalne dla wszystkich próbek przebadano za pomocą XRD w funkcji temperatury. Dyfraktogram dla jednej wybranej próbki został przedstawiony na Rysunku 4. Zaobserwowano cztery typy struktur - od temperatury pokojowej do około 200°C, w temperaturze 200°C, od 300 do 900°C oraz powyżej 900°C. Dyfraktogramy w temperaturze 200°C pokazały, że struktura warstwowa hydrotalkitów zmieniła się w niemal amorficzną, następnie uformowały się mieszane tlenki o strukturze peryklazu w temperaturze 300-900°C oraz struktura spinelu w temperaturze powyżej 900°C. Jak podaje literatura [22, 23], hydrotalkity tracą swoją budowę warstwową podczas ogrzewania, tworząc amorficzne nanotlenki, które charakteryzują się tzw. efektem pamięci, tzn. mogą odbudować swoją utraconą strukturę warstwową w obecności odpowiednich jonów i wody. W przedstawionej pracy na podstawie dyfraktogramów wybrano temperaturę kalcynacji 500°C. Wielu autorów sugeruje, że mieszane tlenki otrzymane za pomocą obróbki termicznej w temperaturach 500°C oraz powyżej, nie wykazują zdolności kompletnej regeneracji struktury hydrotalkitowej i wyjaśnili ten efekt zwiększoną krystalicznością fazy peryklazu.

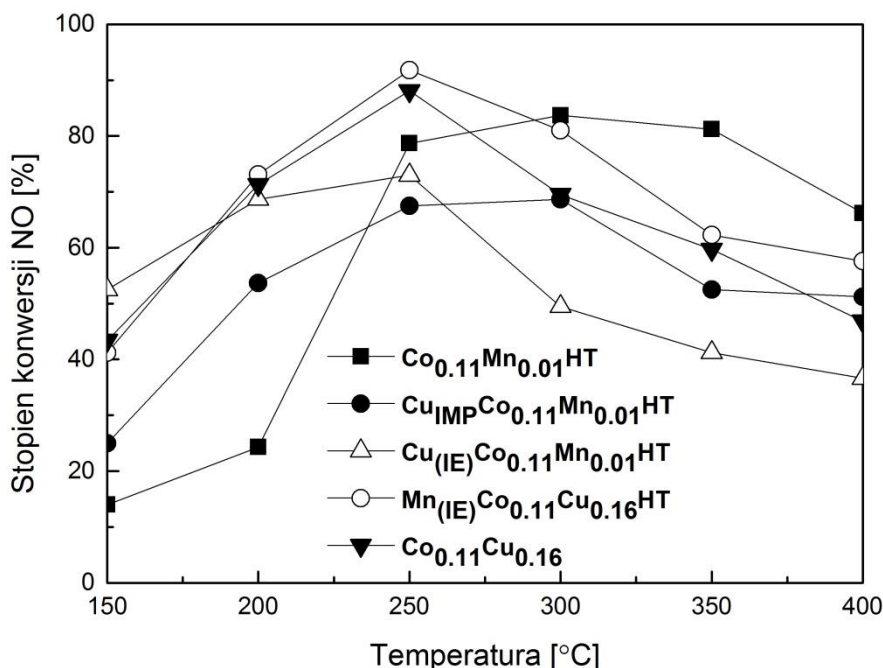


Rys. 4 Dyfraktogram XRD dla wybranej próbki.

Testy katalityczne

Próbki $\text{Co}_{0.11}\text{Cu}_{0.16}$ i $\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.01}$ otrzymane przez współstrącanie posłużyły jako katalizatory referencyjne. W temperaturze 250 °C aktywność w SCR- NH_3 układu się w szereg $\text{Co}_{0.11}\text{Cu}_{0.16}$ 88%, $\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.01}$ 78% przy czym dla katalizatora miedziowego jest to maksimum aktywności, a dalej obserwujemy jej znaczny spadek. Katalizator $\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.01}$ wykazuje maksimum aktywności w temperaturze 300°C (82%), a jego aktywność do temp 350°C jest stabilna (spada tylko nieznacznie). Wprowadzenie miedzi zarówno za pomocą metody adsorpcyjnej jak impregnacji miało negatywny wpływ na stopień konwersji NO we wszystkich badanych temperaturach. Prawdopodobnie, post-syntezytowanie nanoszenie miedzi, spowodowało obsadzenie jej na obecne po strącaniu centra aktywne, eliminując część z nich. Natomiast wprowadzenie manganu za pomocą metody adsorpcyjnej spowodowało wzrost stopnia konwersji NO do 92%. Katalizator ten ma, w interesującym nas obszarze temperaturowym, najwyższy stopień przereagowania

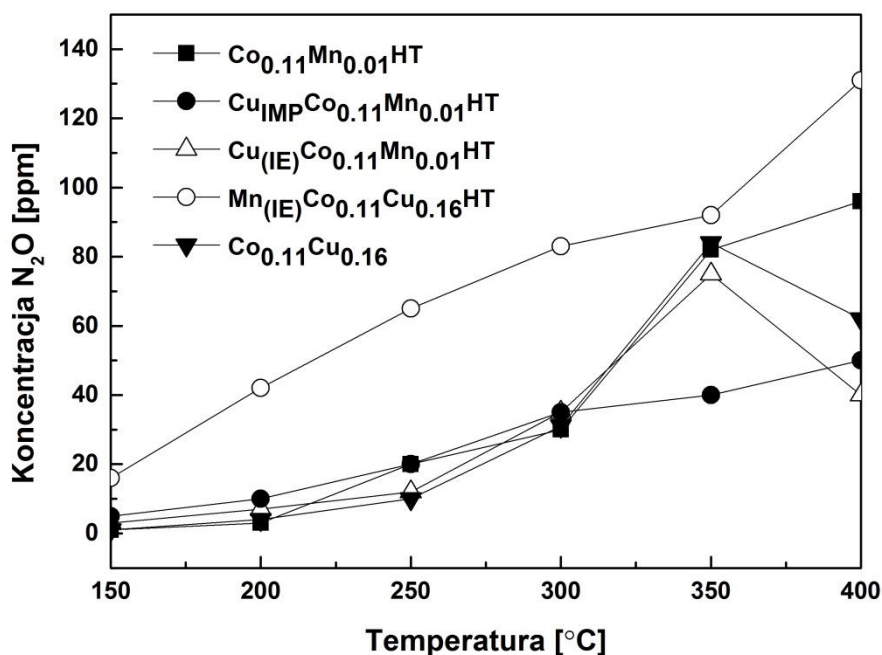
NO. Powyżej temperatury 250°C lub 300°C w zależności od katalizatora stopień konwersja NO zmalał, co jest tłumaczone preferencyjną reakcją utleniania amoniaku w wyższych temperaturach [24,25].



Rys. 5 Wyniki testów katalitycznych dla badanych próbek.

Po wprowadzeniu miedzi metodą adsorpcyjną oraz przez impregnację zaobserwowano nieznaczny spadek ilości N₂O w produktach, dla temperatury 250°C dla próbki Co_{0.11}Mn_{0.01}HT ilość N₂O wynosiła około 25 ppm podczas gdy dla próbki Cu(IE)Co_{0.11}Mn_{0.01}HT 20 ppm oraz 12 ppm dla próbki Cu_{IMP}Co_{0.11}Mn_{0.01}HT. Wprowadzenie manganu za pomocą metody adsorpcyjnej spowodowało natomiast znaczny wzrost ilości formowanego N₂O, dla temperatury 250°C koncentracja N₂O wynosiła 65 ppm. Jednym z możliwych wyjaśnień może być formowanie się większych agregatów Mn, jak zauważyli Grzybek et al [25]. W badaniach prowadzonych przez tych autorów dla węgla aktywnych stwierdzono, że obecność na powierzchni większych krystalitów tlenku/wodorotlenku manganu prowadziła do zwiększenia ilości N₂O w produktach reakcji SCR-NH₃. Należy jednak zaznaczyć, że w interesującym nas zakresie niskich temperatur (150-250°C) koncentracja N₂O dla wszystkich próbek była bardzo niska.

Porównanie aktywności i selektywności badanych katalizatorów pokazują, że są one zależne od składu chemicznego katalizatorów, ich struktury oraz od metody wprowadzania fazy aktywnej. W pracy pokazano możliwość projektowania właściwości katalizatorów poprzez odpowiedni dobór kroków preparatywnych, tak, aby otrzymać odpowiednie właściwości w reakcji SCR-NH₃ w zakresie niskotemperaturowym (poniżej 250°C).



Rys.6 Koncentracja N₂O w gazach odlotowych po reakcji.

4. Podsumowanie

Otrzymano nowe katalizatory na bazie hydrotalkitu do niskotemperaturowej selektywnej katalitycznej redukcji tlenku azotu amoniakiem, zawierające miedź, kobalt, mangan, magnez oraz glin w strukturze.

Analiza XRD wykazała wielowarstwową strukturę otrzymanych materiałów, która po kalcynacji przekształciła się w strukturę peryklazu. Wprowadzenie manganu metodą adsorpcyjną skutkowało większym stopniem konwersji NO, ale jednocześnie większą ilością formowanego N₂O w produktach, co sugeruje powstanie większych agregatów manganu. Wprowadzenie miedzi obiema metodami poszerzyło okno temperaturowe (200-250°C) lecz nieznacznie zmniejszyło aktywność w 250°C nie wpływając przy tym na ilość formowanego N₂O. Wprowadzenie manganu za pomocą metody adsorpcyjnej spowodowało nieznaczny wzrost aktywności w porównaniu do próbki referencyjnej Co_{0.11}Cu_{0.16} dla której stopień konwersji w 250°C wynosił 88% natomiast po wprowadzeniu manganu stopień konwersji w tej samej temperaturze wynosił 92%.

Literatura

- [1] J.H. Baik, S.D. Yim, I.S. Nam, Y.S. Mok, J.H. Lee, B.K. Cho, S.H. Oh, *Top. Catal.* 30 (2004) 37.
- [2] S. Broer, T. Hammer, *Appl. Catal., B: Environ.* 28 (2000) 101.
- [3] R. Baran, T. Onfroy, T. Grzybek, S. Dzwigaj, *Appl. Catal., B: Environ.* 136–137 (2013) 186.
- [4] J.P. Chen, R.T. Yang, *Appl. Catal., A: Gen.* 80 (1992) 135.
- [5] H. Bosch, F. Janssen, *Catal. Today* 2 (2008) 369.
- [6] J. Dedecek, L. Capek, B. Wichterlova, *Appl. Catal., A* 307 (2006) 156.
- [7] Y. Shi, H. Pan, Z.J. Li, Y.T. Zhang, W. Li, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1356.
- [8] E.B. Silveira, C.A. Perez, M.A.S. Baldanza, M. Schmal, *Catal. Today* 133 (2008) 555.
- [9] J. Klinik, B. Samojeden, T. Grzybek, W. Suprun, H. Papp, R. Gläser, *Catal. Today* 176 (1) (2011) 303

- [10] T. Grzybek, J. Klinik, B. Samojeden, V. Suprun, H. Papp *Catalysis Today* – 137 (2008) 228
- [11] L. Chmielarz, M. Rutkowska, P. Kustrowski, M. Drozdek, Z. Piwowarska, B. Dudek, R. Dziembaj, M. Michalik, *J. Therm. Anal. Calorim.* 105 (2011) 161.
- [12] L. Chmielarz, P. Kustrowski, A. Rafalska-Lasocha, D. Majda, R. Dziembaj, *Appl. Catal., B: Environ.* 35 (2002) 195.
- [13] D. Wierzbicki, R. Debek, J. Szczurowski, S. Basąg, M. Włodarczyk, M. Motak, R. Baran, *C. R. Chimie* 18 (2015) 1074
- [14] V. Rives, *Mater. Chem. Phys.* 75 (2002) 19.
- [15] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991) 173.
- [16] D.P. Das, J. Das, K. Parida, *J. Colloid Inter. Sci.* 261 (2003) 213.
- [17] K. Pil, K. Younghun, K. Heesoo, K.S. In, Y. Jongheop, *Appl. Catal., A: Gen.* 272 (2004) 157.
- [18] C.E. Daza, J. Gallego, J.A. Moreno, F. Mondragon, S. Moreno, R. Molina, *Catal. Today* 133 (2008) 357.
- [19] A. Wegrzyn, A. Rafalska-Lasocha, D. Majda, R. Dziembaj, H. Papp, *J. Therm. Anal. Calorim.* 99 (2010) 443.
- [20] L. Chmielarz, A. Wegrzyn, M. Wojciechowska, S. Witkowski, M. Michalik, *Catal. Lett.* 141 (2011) 1345.
- [21] L. Plyasova, T. Yurieva, S. Ketchik, A. Ziborov, G. Litva, G. Kryukova, M. Demeshkina, O. Prudnikova, *Solid State Ionics* 46 (1991) 205.
- [22] L. Chmielarz, M. Jablonska, A. Strumiński, Z. Piwowarska, A. Wegrzyn, S. Witkowski, M. Michalik, *App. Cat. B* (2013) 152 161.
- [23] C. Forano, T. Hibino, F. Leroux, C. Taviot-Gueho, F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science*, 1, Elsevier, Amsterdam, 2006, p. 1021.
- [24] A. Sultana, M. Sasaki, H. Hamada, *Catal. Today* 185 (2012) 284.
- [25] T. Grzybek, J. Pasel, H. Papp, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 341.

XXXIII New nano-oxide catalysts for chemical utilisation of CO₂

Dominik Wierzbicki^{1,*}, Tomasz Piwowarczyk¹, Monika Motak¹, Luca Lietti², Michela Martinelli², Carlo Giorgio Visconti², Teresa Grzybek¹

¹ AGH University of Science and Technology, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Krakow, Poland

² Dipartimento di Energia, Laboratory of Catalysis and Catalytic Processes, and NEMAS Centre of Excellence, Politecnico di Milano, via La Masa 34, 20156 Milano, Italy

*e-mail: dwierzb@agh.edu.pl

Streszczenie

Celem pracy była preparatyka oraz charakterystyka fizykochemiczna nowych nanotlenkowych katalizatorów do procesu chemicznej sekwestracji ditlenku węgla. Przygotowano materiały na bazie hydrotalkitu zawierające Mg, Al oraz Ni lub Fe za pomocą metody współstrącania przy stałym pH. Otrzymane próbki zostały scharakteryzowane za pomocą technik: FTIR, niskotemperaturowa sorpcja azotu, TG/DTG oraz XRD w temperaturze pokojowej i w funkcji temperatury. Badania te pozwoliły na określenie warunków otrzymania materiałów o stabilnej strukturze nanotlenków o odpowiedniej wielkości kryształitów (około 10 nm). Testy katalityczne wykazały dobre właściwości katalityczne próbki Ni_{0.1}-HT w reakcji metanowania CO₂, natomiast próbka Fe_{0.1}-HT okazała się być obiecującym kandydatem jako katalizator do reakcji odwrotnej do konwersji tlenku węgla z parą wodną.

Słowa kluczowe: CO₂ hydrogenation, hydrotalcite, Ni, Fe

1. Introduction

The increasing concentration of carbon dioxide in the atmosphere is considered to be one of anthropogenic sources of global warming. The largest sources of CO₂ are the conventional power generation based on fossil fuels and industrial plants. A lot of effort has been put into developing low-carbon alternative energy sources and renewable energy sources to reduce CO₂ emissions. The methods of CO₂ emissions reduction belong to the CCS group (carbon capture and storage) and involve the removal of CO₂ before or after combustion process, and its subsequent storage in geological formations or depleted gas or oil deposits. Another form of these methods is EOR (enhanced oil recovery) or ECBM (enhanced coal bed methane recovery) where CO₂ is used as a medium to increase the degree of exploitation of depleted oil fields, or for the drainage of methane from unused mines. From industrial viewpoint, a method where CO₂ is considered as a raw material for other desired products, would be more advantageous. One of attractive alternatives is the production of chemicals and fuels from CO₂. At present, CO₂ is used as a raw material in few chemical processes, such as the synthesis of urea and salicylic acid [1]. However, considering the amount of CO₂ consumed in these processes, the scale of CO₂ emission reduction is very small. The production of fuels (gaseous and/or liquid) can become an effective method of reducing carbon dioxide emissions, because of the high demand for fuels. Hydrogenation of CO₂ – methanation and Fischer-Tropsch synthesis - are considered to be promising approaches, when a low-cost H₂ source is available.

The investigation of CO₂ methanation was carried out using catalysts containing metals of group VIII B (Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) on different supports, such as Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂ and mixed oxides of Ce-Zr [2]. It was proven that the catalytic systems containing Ni, Ru and Rh were the most effective in methanation of CO₂ [3,4,5,6], and most studies were conducted on nickel catalysts [2]. The main problem is, however, that nickel catalyst undergoes deactivation at low temperatures due to the interaction of the metal, with the formation of CO and a mobile nickel carbonyl, which leads to the sintering of the metal [7,8]. Another important issue is the catalytic performance: activity and selectivity. Additionally, the choice of the support is important because of the interaction between the metal and the carrier, which affects the catalytic properties of the metal active sites [2].

Hydrotalcites, also known as layered double hydroxides, have a general formula: $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2][A_{x/n}^{n-}] \cdot mH_2O$, where M^{II} i M^{III} represent divalent and trivalent metal ions and A^{n-} hydrated anion. Hydrotalcites or hydrotalcite-like layered hydroxides can be obtained in a broad range of compositions. Studies of Cavani et al. [9] showed that the monovalent and tetravalent cations such as Li^+ , Zr^{4+} , Ti^{4+} and Sn^{4+} could also be introduced into the hydrotalcites layers. Therefore, the acid-base sites and redox properties of hydrotalcite-derived oxides can be adjusted for catalytic applications. There is little information in literature regarding the use of hydrotalcite-like materials for CO_2 hydrogenation. Gabrovska et al. [10] and He et al. [11] prepared a series of hydrotalcite-based catalysts containing nickel. Gabrovska et al. studied co-precipitated NiAl materials with different content of nickel (21, 32 and 42 wt.%). The activity of the catalyst strongly depended on: nickel content, reduction temperature and reaction temperatures. He et al. prepared hydrotalcite-like catalysts containing 78 wt.% of nickel using co-precipitation method and compared it with nickel impregnated $\gamma-Al_2O_3$ (20 and 78 wt.%). The catalytic tests were performed for reduced samples (hydrogen, 500°C). The catalyst prepared by co-precipitation showed higher activity than the sample obtained by impregnation, with CO_2 conversion and selectivity at 350°C equal to 70.8% and 98.1%, respectively. According to the authors, the tested samples were promising precursors for catalysts for hydrogenation of CO_2 in the reaction of methanation. It was additionally found that the conditions of activation had a significant influence on the activity of catalysts.

The goal of this work was to study hydrotalcite-like materials containing Al, Mg and Ni or Fe as prospective catalysts for the hydrogenation of CO_2 , with the content of active metals lower than that proposed by Gabrovska et al. [10] or He et al [11].

2. Experimental

2.1. Synthesis of the materials

Hydrotalcites containing M(III) trivalent and M(II) divalent metals (Al, Mg, Fe, Ni,) with M(III)/M(II) molar ratio of 0.33, (as shown in Table 1), were prepared by co-precipitation method at constant pH (ranging from 9.5 to 10). Two aqueous solutions, one containing mixed nitrates (for Fe – sulphate) of divalent and trivalent metals and the second containing sodium hydroxide (1M), were added dropwise into a flask containing aqueous solution of sodium carbonate and kept under vigorous stirring at 65°C and constant pH. The mixture was left for aging for 24h and then filtered, washed with deionized water (50°C) and dried at 100°C overnight. In comparison to Gabrovska et al. [10] and He et al. [11] our catalysts contained much lower amounts of nickel (7.4 wt.%) and additionally contained magnesium.

Tab. 1 The chemical composition of fresh hydrotalcites and their designation.

X=0.33	$[Me_yMg_xAl_{0.25}(OH)_2](CO_3^{2-})_{0.125} \cdot 0.5H_2O$	
Sample	Metal content [wt.%]	$\frac{M(III)}{M(II) + M(III)}$
Ni _{0.1} -HT	7.4	0.25
Fe(III) _{0.1} -HT	7.3	0.25

2.2. Characterization of the catalysts

All prepared catalysts were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, low temperature nitrogen sorption and TG-DTA.

XRD studies were used to determine phase composition and crystallite size, as well as calcination temperature. The experiments were carried out for fresh samples at 25°C and as a function of temperature from 25 to 900°C, using PANalytical-Empyrean diffractometer, equipped with $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) radiation source, within 2θ range from 3 to 90° and with a step size of 0.02 °/min.

Fourier transform infrared spectra (FT-IR) were obtained for the fresh non-calcined catalysts with a Thermo Nicolet 380 FT-IR spectrometer. Thirty-two scans were taken for each spectrum for wavenumbers from 400 cm^{-1} to 4000 cm^{-1} registered with a resolution of 4 cm^{-1} . The hydrotalcite samples were mixed with KBr at 1:100 ratio and pressed into disks.

Specific surface area, volume and size of mesopores were determined from nitrogen adsorption/desorption at -196 °C. The measurements were performed with a Tristar 3000 apparatus (Micromeritics). Before the measurements the catalysts were outgassed at 120°C for 3h. The resulting adsorption/desorption isotherms were used to determine the surface area using the BET method while mesopore distribution was obtained by BJH method.

The thermal decomposition of the dry precursors during heat treatment has been investigated by thermogravimetric analysis (TG-DTA) with an Exstar 6000 instrument from Seiko Instrument. In a typical run the samples have been heated in flowing air ($316'200 \text{ Ncm}^3/\text{h}_{\text{cat}}$) from ambient temperature to 1000°C at 8°C/min.

2.3. Catalytic measurements

The activity tests in CO_2 hydrogenation reactions were carried out in a fixed bed quartz tubular microreactor (12 mm in diameter, 230 mm in length). H_2 , CO_2 and N_2 were introduced into the reactor at a desired rate using mass flow controllers. The catalytic evaluation for $\text{Fe}_{0.1}$ -HT was carried out by introducing the mixture of CO_2 and H_2 (300°C, 1atm.) after the pretreatment process. The catalyst was tested at 300°C, 340°C, 350°C and 400°C. The catalytic bed was fed by $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3.0$ mixture (V/V) with GHSV = 2700 h^{-1} . The catalytic tests for $\text{Ni}_{0.1}$ -HT sample were performed at 280, 300, 350 and 400°C. The used mixture was by $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4.0$ (V/V) and GHSV = 3689 h^{-1} . Both catalytic tests were carried out at atmospheric pressure. The outlet gas components (CO , H_2 , CH_4 , higher paraffins, olefins, CO_2 and N_2) were determined using an online gas chromatograph with a TCD detector.

Prior to the reaction, $\text{Ni}_{0.1}$ -HT catalyst was reduced in a hydrogen flow (GHSV = 1820 h^{-1}) under atmospheric pressure at 500°C for 13 h with the temperature ramp 2°C/min. The $\text{Fe}_{0.1}$ -HT was firstly activated in situ at 350°C for 1h (1°C/min), feeding $\text{H}_2/\text{CO}/\text{N}_2$ (31.3/32.0/36.7 v/v) mixture. As no activity was detected a second activation was carried out by feeding $\text{H}_2/\text{CO}/\text{N}_2$ (31.3/32.0/36.7 v/v) at 460°C for 7 h (1°C/min). Thus, additional activation was undertaken to obtain iron carbides, which are considered to be the active phase in FT synthesis over iron-based catalysts [12].

3. Results and discussion

3.1. Physicochemical characterization

1.1.1. Textural properties

Fig. 1a and 1b present N_2 adsorption/desorption isotherms of the obtained samples. The isotherms are of type IV, according to the IUPAC classification, with H3 type hysteresis loop, indicating the presence of mesopores.

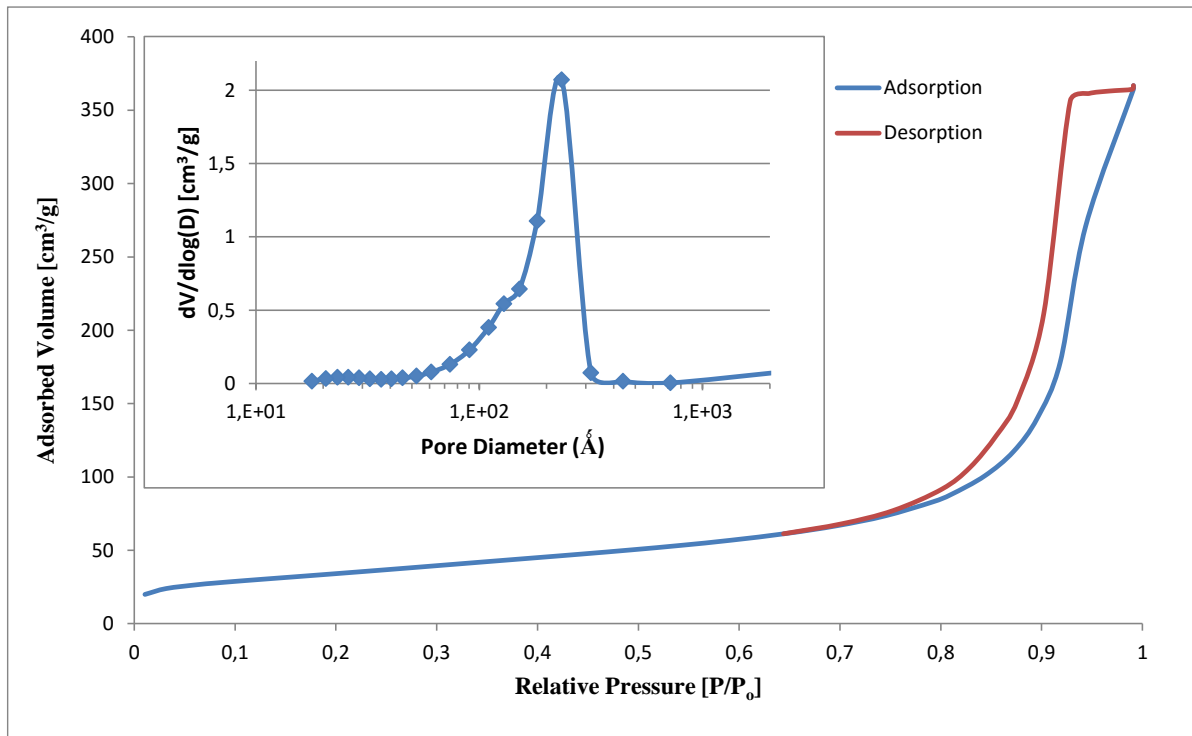


Figure 1a N_2 sorption isotherm of $Ni_{0.1}$ -HT sample.

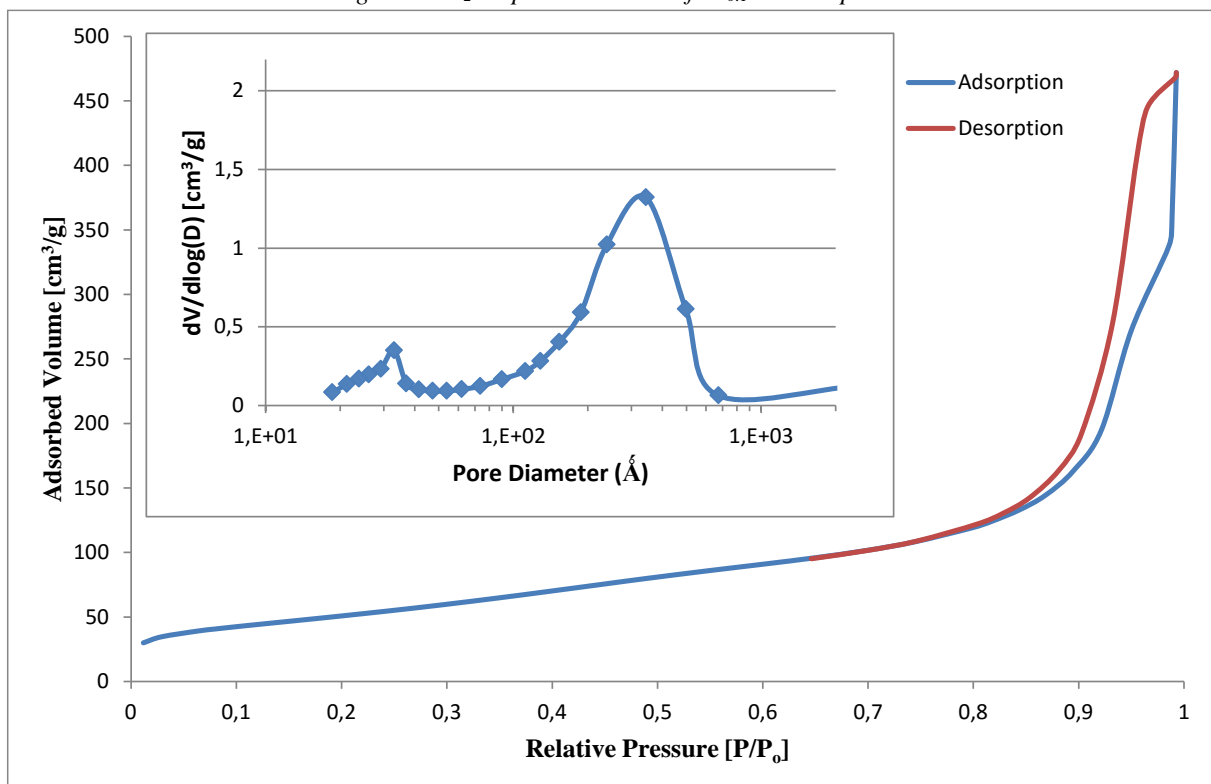


Figure 1b N_2 sorption isotherm of $Fe_{0.1}$ -HT sample.

Specific surface areas and volume and size of mesopores for the calcined samples are summarized in Table 2.

Tab. 2 Specific surface area and mesoporosity parameters for the studied catalysts.

Catalyst	S_{BET} [m ² /g]	Mesopores					
		Diameter [Å]	Pore volume [cm ³ /g]	Surface area [m ² /g]	Diameter [Å]	Pore volume [cm ³ /g]	Surface area [m ² /g]
Ni _{0.1} -HT	123	25	0.03	18	250	0.79	105
Fe _{0.1} -HT	187	32	0.04	51	350	0.57	136

The samples were predominantly mesoporous and the overall BJH mesopore volume was 0.82 and 0.61 cm³/g for Ni_{0.1}-HT and Fe_{0.1}-HT, respectively. A bimodal pore size distribution is apparent for the 2 samples, with average pore size near 25 and 250 Å for Ni_{0.1}-HT and near 32 and 350 Å for Fe_{0.1}-HT. The overall S_{BET} values for the calcined samples were respectively 123 to 187 m²/g for Ni_{0.1}-HT and Fe_{0.1}-HT, respectively. S_{BET} for Fe-HT is in good agreement with values obtained by Chmielarz et al. [13] while for Ni-HT it agrees well with the value obtained by Touahra [14] although it is lower than the value published by Chmielarz et al. [13].

1.1.2. Structure of the catalysts

Fig. 2 shows infrared the spectra of fresh hydrotalcites in the region between 400 and 4000 cm⁻¹.

All synthesized samples exhibit several common absorption bands at the wavenumbers of 3500 cm⁻¹, 3000 cm⁻¹, 1370 cm⁻¹, 870 cm⁻¹ and 670 cm⁻¹, which are typical for hydrotalcites. The band at 3500 cm⁻¹ is assigned to stretching vibrations of OH groups attached to Al, Mg, Fe and Ni in the layers [9]. Absorption band at 3000 cm⁻¹, partially superimposed on 3500 cm⁻¹, may be interpreted as hydrogen bonds vibrations of carbonate and water present in the interlayer. Four bands around 1650 cm⁻¹, 1370 cm⁻¹, 870 cm⁻¹ and 670 cm⁻¹ also indicate the presence of carbonate ions. The peaks observed at low wavenumbers region (below 800 cm⁻¹), are ascribed to Fe-, Ni-, Mg- and Al-O lattice vibrations [15,16].

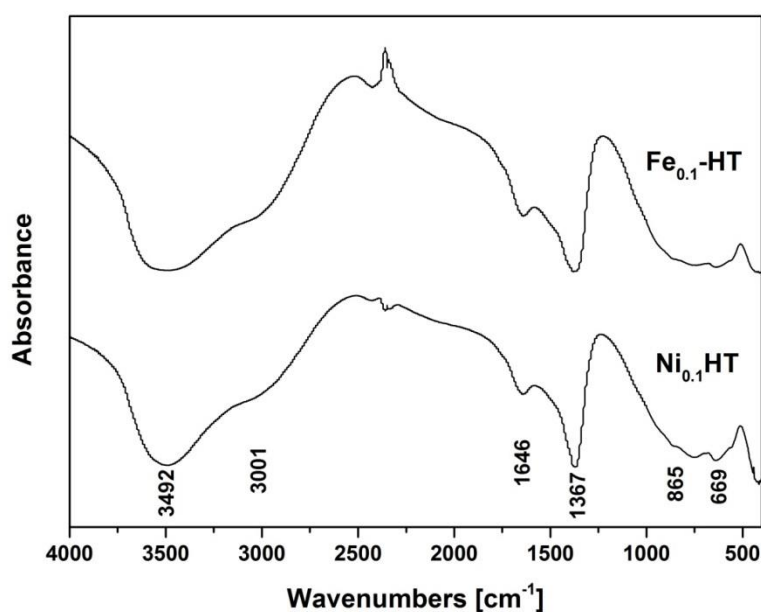


Figure 2 IR spectra of studied catalysts.

The influence of calcination temperature on the structure of the catalysts

Fig. 3 shows the XRD patterns of the non-calcined fresh samples. Sharp reflections may be observed at low θ angles, while at higher angular values the reflections are less intense.

All fresh samples show typical reflections of hydrotalcite phase at $2\theta = 11^\circ$, 24° and 35° , corresponding to (003), (006) and (009) planes, respectively, indicating the existence of the multilayer structure [17]. The values of unit cell parameters were calculated basing on XRD diffractograms according to the methodology proposed by Cavani [9]. The calculated values of unit cell parameters are summarized in Table 3.

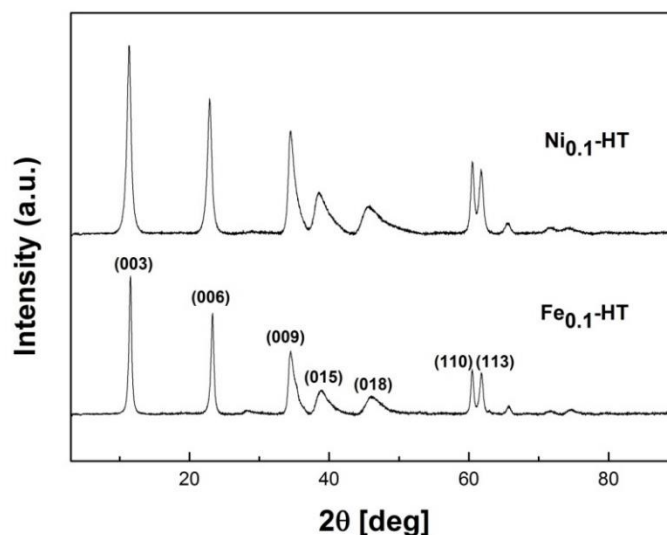


Figure 3 XRD patterns of studied catalysts.

All synthesized hydrotalcite samples exhibit rhombohedral symmetry. The value of parameter a for all samples is 3.06 \AA , which corresponds to the average cation-cation distance in hydrotalcites layer. The c' parameter calculated as $(1/3)c$ is approximately 7.76 \AA for all samples. As reported in literature the value of c' for carbonate anions is 7.7 \AA [15,16], which leads to the conclusion that carbonate anions (CO_3^{2-}) are present in the interlayer space of the synthesized materials.

Tab. 3 Unit cell parameters and crystallite sized of the obtained materials.

Sample	Unit cell parameter a [Å]	Unit cell parameter c [Å]	c' parameter [Å]	crystallite size [nm]
Ni_{0.1}-HT	3.06	23.20	7.73	8.04
Fe_{0.1}-HT	3.06	23.28	7.76	12.75

As hydrotalcite may undergo several phase transitions, which at certain temperatures regions may be reversible, the structural changes for all synthesized samples were studied by XRD as a function of temperature. Fig. 4a and 4b show high temperature XRD diffractograms for Ni-HT and Fe-HT, respectively. Four types of structures may be observed: from room temperature to ca. 200°C , at 200°C , from ca. 300 to ca. 700°C and over 700°C . XRD diffractograms showed that layered structure of hydrotalcite became almost amorphous around 200°C , followed by the formation of mixed oxide with periclase-like structure at 300 - 700°C and the formation of spinel structure at temperature over 900°C . Many authors suggested that mixed oxides obtained by thermal treatment of hydrotalcites at temperatures equal or higher than 500°C do not exhibit the so-called memory effect i.e. the ability to recover the hydrotalcite structure [18].

In all figures, it may be observed that:

- all samples exhibit typical sharp reflections for hydrotalcite materials at 25 and 100°C;
- reflections at $2\theta = 11^\circ$, 24° and 35° broadened and decreased with increasing temperature. At 200°C the first reflection shifted for all samples, indicating a decrease in interlayer distance, which may arise from the removal of CO_2 and H_2O present in the interlayer spaces. These reflections disappeared at 300°C;
- from 300°C new reflections appeared at $2\theta = 43^\circ$ and 63° , corresponding to (200) and (220) planes, which are characteristic for the structure of periclase, arising from $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ and $\text{Mg}(\text{M}(\text{II}),\text{Al})\text{O}$ oxides. The reflections intensity increased with increasing temperature up to 900°C, indicating the increasing crystallinity of the mixed oxides phase;
- XRD diffractograms at 900°C show reflections typical for spinel structure (MgAl_2O_4) at $2\theta = 35^\circ$, 44° and 65° , corresponding to X-ray diffraction on planes (300), (211) and (141) planes. The XRD results at 900°C indicate the existence of two phases – mixed oxide (periclase structure) and spinel structure.

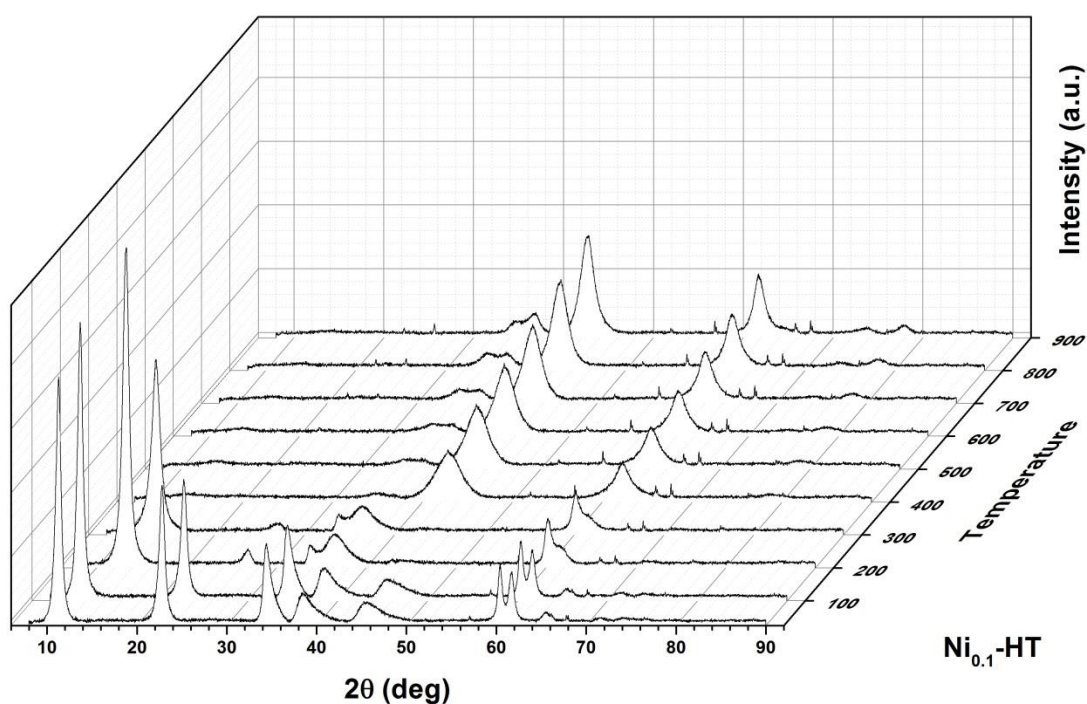


Figure 4a XRD pattern for $\text{Ni}_{0.1}\text{-HT}$ sample.

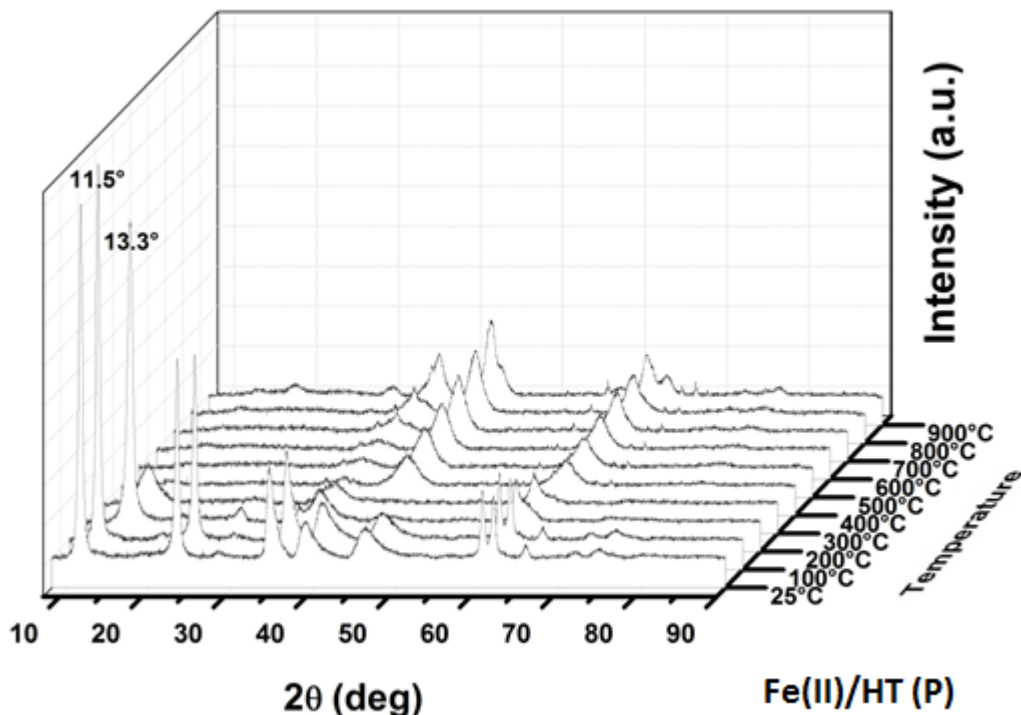


Figure 4b XRD pattern for $Fe_{0.1}$ -HT sample.

In order to determine the temperature of thermal decomposition of the hydroxaltes, as well as the formation and thermal stability of mixed oxides, thermal analysis (TG-DTA) was performed, leading to similar results for both studied samples, as illustrated by Figs. 5a and 5b. Hydroxaltes lost their weight in two distinct steps. The first one (16-17 wt.% of the sample) occurred from room temperature up to 200°C and corresponds to the removal of water physisorbed on the external surface of the crystallites, as well as water present in the interlayer spaces. The second one, corresponding to ca. 24-25% of weight loss, occurred in the temperature range from ca. 250 to ca.500°C. It may be assigned to H_2O release due to the dehydroxylation of the layers, the loss of interlayer ions and the destruction of the layer structure. DTA curve shows two endothermic peaks for the above mentioned regions.

The comparison of the XRD and TG-DTA results leads to the observation that the loss of mass at 200°C which is in the range from 0.17 to 0.34 mg/min as registered by TG-DTA is the most intense, suggests complete removal of the interlayer water and the first crystallographic changes.

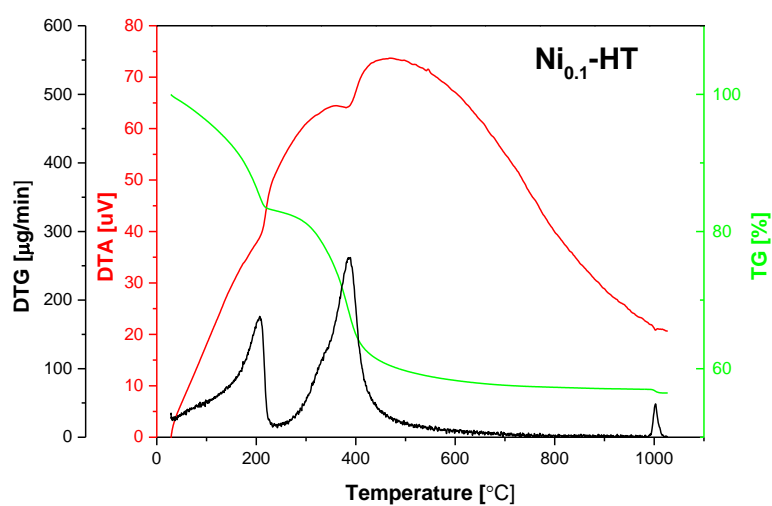


Figure 5a TG, DTA and DTG curves of $Ni_{0.1}$ -HT precursor.

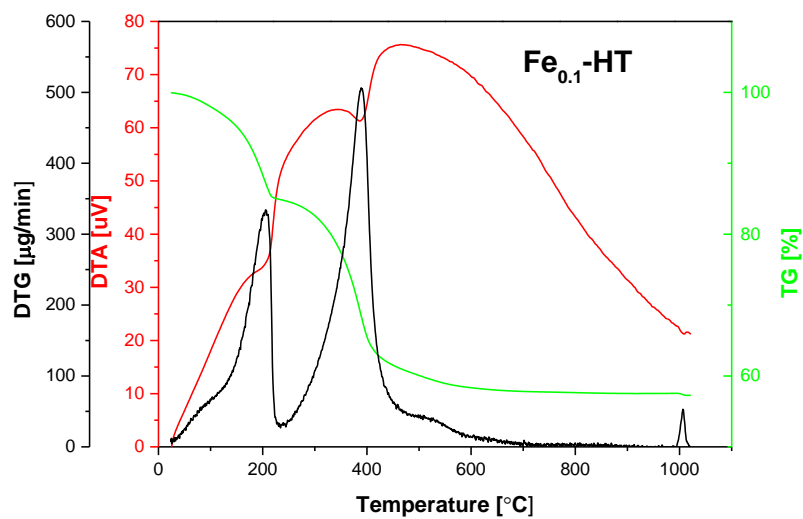


Figure 5b TG, DTA and DTG curves of $Fe_{0.1}$ -HT precursor.

3.2. Catalytic performance

3.2.1. Ni-HT catalytic tests

Fig. 6 shows activity and selectivity to the main product - methane - for Ni-HT as a function of temperature. Temperature significantly affected the activity of the catalyst. The increase of the temperature from 280°C to 300°C, 350°C and 400°C increased the conversion of CO₂ from 24% to 44.5, 78.5 and 81%, respectively. At 400°C the conversion is very close to the thermodynamic equilibrium (85.2%). The selectivity to methane at 280°C was ca. 93% and increased to ca. 99% at 350 and 400°C, while the selectivity to CO reached 6.5%, 3%, 0.5% and 0.6% at 280, 300, 350 and 400°C, respectively. From the performed tests it could be concluded that the nickel containing catalyst reached steady state very quickly with constant conversion. It is rather difficult to compare the results of He et al [11] and ours because of totally different test conditions in terms of catalyst mass (40 vs. 350 mg) and flow rate (50 vs. 90 ml/min). However, referring the activity to the Ni loading (25.9 mg in this work and 31.2 mg in the article of He et al[1]), the activity of Ni_{0.1}HT is higher at a comparable temperature (350°C), and thus it may be concluded that our sample shows better catalytic performance.

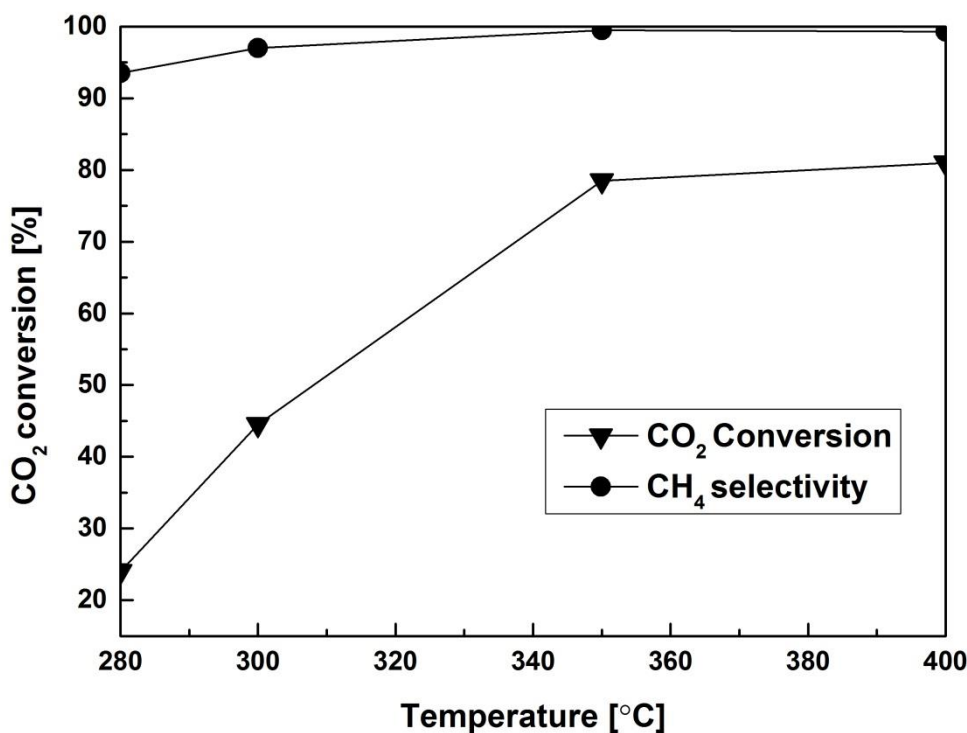


Fig. 6 Catalytic performance of CO₂ methanation over Ni_{0.1}-HT catalyst

3.2.2. Fe0.1-HT catalytic tests

As the catalyst activated at 350°C did not show catalytic performance, the sample was reactivated at 460°C for 7h. A positive influence on activity was observed after increasing the temperature and time of activation. At 400°C (during activation) a consumption of CO could be observed and the consumption was highest at 460°C, which correlates with the formation of CO₂ and a small amount of methane. The comparison of the data obtained for the sample activated at 350°C with those for the sample activated at 460 °C leads to a conclusion that the temperature and time of activation affects the activity of the catalyst.

The main products for Fe-HT at the studied temperature range (300 – 400°C) were CO and water. CO₂ conversion (Fig. 7) increased with temperature and reached ca. 26% at 400°C.

Neither methane nor any long-chain hydrocarbons, olefins or alcohols formation was observed.

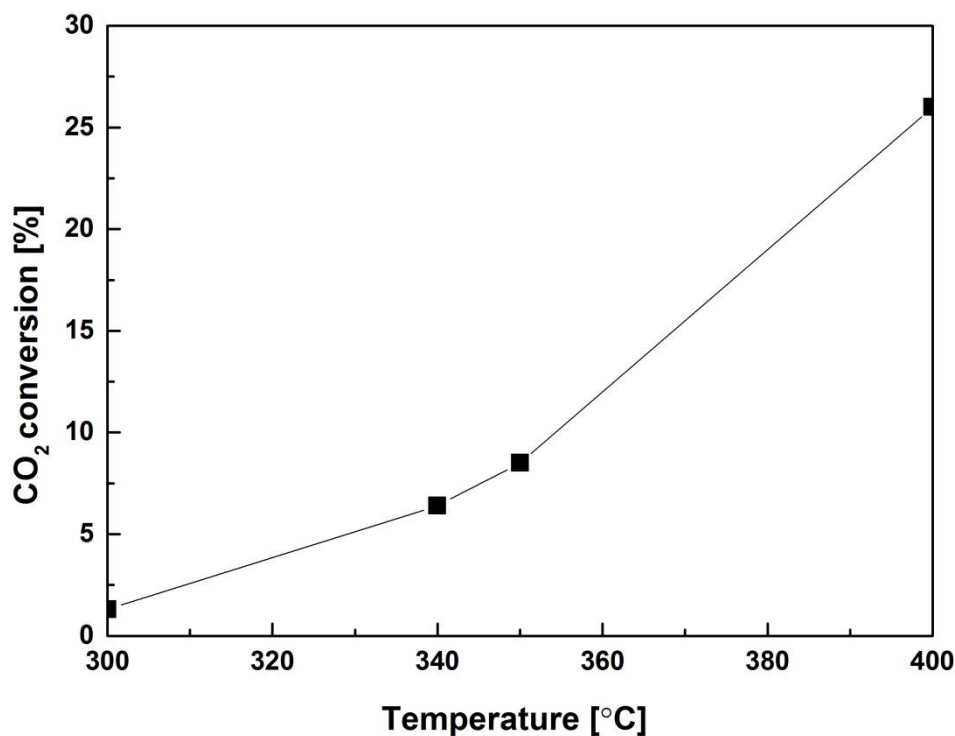


Fig. 7 Catalytic performance of CO₂ hydrogenation over Fe_{0.1}-HT catalyst

4. Conclusions

New catalysts, containing Ni or Fe in Mg/Al hydrotalcite structure, were developed for the reaction of hydrogenation of CO₂. The catalysts were prepared using co-precipitation method. XRD analyses of fresh samples confirmed the multilayer structure of synthesized hydrotalcites. After calcination the layer structure transformed to periclase-like structure of mixed-oxides with crystallites size ranging from ca.8 to ca.13 nm.

Nickel containing hydrotalcite showed good catalytic performance in the CO₂ methanation reaction. The selectivity to CH₄ reached 99.5% at 350°C and 97 % for 300°C. Conversion of CO₂ reached maximum of 81% at 400°C, while at temperatures of 280, 300 and 350°C it was ca. 24, 44 and 78%, respectively.

The iron containing catalyst proved promising for reversed water gas shift reaction while it did not exhibit any activity in FT synthesis or methanation.

Both studied hydrotalcites are promising candidates as catalysts for CO₂ conversion to useful products.

Acknowledgements:

D. Wierzbicki, M. Motak and T. Grzybek would like to acknowledge AGH grant 11.11.210.213.

References

- [1] G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today* 148 (2009) 191–205.
- [2] W. Wang, J. Gong, *Front. Chem. Sci. Eng.* 5 (2011) 2-10.
- [3] E. Zağli, J. Falconer, *J. Catal.* 62 (1980) 280-285.
- [4] E. Zağli, J. Falconer, *J. Catal.* 69 (1981) 1-8.
- [5] G.D. Weatherbee, C.H. Bartholomew, *J. Catal.* 87 (1984) 352-362.
- [6] P. Panagiotopolou, D.I. Kondarides, X.R. Verykios, *Appl. Catal. A:Gen.* 344 (2008) 45-54.
- [7] M.R. Prairie, A. Renken, J.G. Highfield, K. Ravindranathan Thampi, M. Grätzel, *J. Catal.* 129 (1991) 130-144.
- [8] P.W. Yesgar, M. Scheintuch, *J. Catal.* 127 (1991) 576-594.
- [9] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991) 173.
- [10] M. Gabrovska, R. Edreva-Kardijeva, D. Crisan, P. Tzvetkov, M. Shopska, I. Shtreva, *React. Kinet; Mech. Catal.* 105 (2012) 79.
- [11] L. He, Q. Lin, Y. Liu, Y. Huang, *J. Energy Chem.* 23 (2014) 587.
- [12] V.V. Ordonsky, B. Legras, K. Cheng, S. Paul, A.Y. Khodakov, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1433.
- [13] L. Chmielarz, M. Rutkowska, P. Kuśtrowski, M. Drozdek, Z. Piwowarska, B. Dudek, R. Dziembaj, M. Michalik, *J. Therm Anal Calorim* 105 (2011) 161-170.
- [14] F. Touahra, M. Sehaïlia, W. Ketir, K. Bachari, R. Chebout, M. Trari, O. Cherifi, D. Halliche, *Appl. Petrochem Res.* 2015, DOI 10.1007/s13203-015-0109-y.
- [15] D.P. Das, J. Das, K. Parida, *J. Colloid Inter. Sci.* 261 (2003) 213.
- [16] K. Pil, K. Younghun, K. Heesoo, K.S. In, Y. Jongheop, *Appl. Catal., A: Gen.* 272 (2004) 157.
- [17] A. Wegrzyn, A. Rafalska-Lasocha, D. Majda, R. Dziembaj, H. Papp, *J. Therm. Anal. Calorim.* 99 (2010) 443.
- [18] C. Forano, T. Hibino, F. Leroux, C. Taviot-Gueho, F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science*, 1, Elsevier, Amsterdam, 2006, p. 1021.

XXXIV Zmiany w postępowaniu z terenami zanieczyszczonymi w aspekcie nowych przepisów prawnych w odniesieniu do środowiska gruntowo-wodnego

M. Wiśniewska¹; A. Pusz²

^{1,2}Katedra Ochrony i Kształtowania Środowiska, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Warszawska., adres: 00-653 Warszawa, ul. Nowowiejska 20; magdalena.wisniewskaa@gmail.com; agnieszka.pusz@is.pw.edu.pl

Streszczenie

W związku z wdrożeniem dyrektywy (IED) 2010/75/UE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych - zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola (Dz. U. UE L 334 z 17.12.2010) w 2014 r. do polskiego prawodawstwa wprowadzanych zostało szereg zmian w zakresie środowiska gruntowo-wodnego. W niniejszym artykule przedstawione zostały obowiązki nałożone na użytkowników instalacji (wymagających pozwolenia zintegrowanego), mogących powodować zanieczyszczenie powierzchni ziemi (gleby, ziemi oraz wody gruntowej) substancjami powodującymi ryzyko, m.in. w zakresie sporządzenia raportu początkowego oraz raportu końcowego, a także prowadzenia ewentualnych działań remediacyjnych.

Słowa kluczowe: dyrektywa IED, środowisko gruntowo-wodne, raport początkowy i końcowy, substancje powodujące ryzyko, remediacja

1. Wstęp

Na przestrzeni lat w Unii Europejskiej wprowadzano szereg aktów prawnych mających na celu usystematyzowanie sposobu korzystania ze środowiska (w tym m.in. w związku z powstającymi emisjami z działalności przemysłowej) oraz jego ochronę. Jednym z aktów prawnych dotyczących ochrony środowiska, które w ostatnim czasie weszły w życie jest dyrektywa (IED) 2010/75/UE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych - zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola (Dz. U. UE L 334 z 17.12.2010) [8]. Jedną z kwestii, które reguluje dyrektywa IED, dotyczy ochrony powierzchni ziemi. W polskim prawodawstwie ww. tematykę reguluje m.in.:

- Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska;
- Ustawa z dnia 13 kwietnia 2007 r. o zapobieganiu szkodom w środowisku i ich naprawie;
- Ustawa z dnia 3 lutego 1995 r. o ochronie gruntów rolnych i leśnych;
- Ustawa z dnia 9 czerwca 2011 r. Prawo geologiczne i górnicze;
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi;
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2008 r. w sprawie kryteriów oceny wystąpienia szkody w środowisku;
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 czerwca 2008 r. w sprawie rodzajów działań naprawczych oraz warunków i sposobu ich prowadzenia [11, 12, 13, 15, 16, 17, 18].

W związku z koniecznością implementacji obowiązków, które wprowadza dyrektywa IED, prowadzone są działania mające na celu dostosowanie oraz zmianę istniejącego systemu prawnego w Polsce m.in. w odniesieniu do ochrony powierzchni ziemi i remediacji środowiska gruntowo-wodnego. W Polsce wprowadzona została ustawa z dnia 11 lipca 2014 r. zmieniająca ustawę z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo Ochrony Środowiska (zwaną dalej „ustawą

POŚ”), w której pojawiły się nowe definicje m.in.: historycznego zanieczyszczenia powierzchni ziemi, substancji powodującej ryzyko oraz remediacji.

W związku z powyższymi zmianami w prawie wiele terenów przemysłowych, ze względu na charakter prowadzonej działalności, będzie wymagało wykonania raportów początkowych (tzw. sprawozdań bazowych wg dyrektywy IED) oraz raportów końcowych na podstawie art. 22 ust. 2 dyrektywy IED.

Celem pracy było określenie sposobu postępowania z terenami zanieczyszczonymi w odniesieniu do środowiska gruntowo-wodnego, a także wskazanie obowiązków właścicieli instalacji w związku ze zmianami w polskim prawodawstwie. Cel ten zrealizowano poprzez omówienie wymagań związanych z wykonaniem raportu początkowego i końcowego oraz obowiązku monitoringu, a także omówienie procedur identyfikacji terenów zanieczyszczonych substancjami powodującymi ryzyko oraz sposobu doboru właściwej metody remediacji dla badanych terenów.

2. Raport początkowy

2.1. Zakres raportu początkowego

Raport początkowy informuje o stanie zanieczyszczenia gleby, ziemi i wód gruntowych substancjami powodującymi ryzyko. Jest on jednym z załączników wymaganych w przypadku starania się o pozwolenie zintegrowane dla planowanej instalacji, jeżeli eksploatacja instalacji obejmuje wykorzystywanie, produkowanie lub uwalnianie substancji powodujących ryzyko, a także istnieje możliwość zanieczyszczenia tymi substancjami gleby, ziemi lub wód gruntowych na terenie zakładu [9].

Zgodnie z art. 208 ust. 4 ustawy POŚ raport początkowy powinien zawierać:

- informacje dotyczące działalności prowadzonej na terenie zakładu;
- informacje związane z działalnością prowadzoną na terenie zakładu w przeszłości (w przypadku, gdy takie informacje są dostępne);
- informacje na temat zanieczyszczenia terenu zakładu substancjami powodującymi ryzyko, które będą wykorzystywane, produkowane lub uwalniane przez instalacje wymagające pozwolenia zintegrowanego, położone na terenie zakładu [3, 6, 9, 16].

Ponadto w raporcie początkowym uwzględnione powinny zostać wyniki badań zanieczyszczenia gleby i ziemi substancjami powodującymi ryzyko oraz pomiary zawartości tych substancji w wodach gruntowych (w tym pobieranie próbek) wykonane przez akredytowane laboratorium lub certyfikowane jednostki badawcze.

2.2. Definicje związane z raportem początkowym

Ustawa z dnia 11 lipca 2014 r. zmieniająca ustawę POŚ wprowadziła nową definicję powierzchni ziemi (art. 3 pkt 25 ustawy POŚ) przez którą rozumie się ukształtowanie terenu, glebę (oznaczającą górną warstwę litosfery, złożoną z części mineralnych, materii organicznej, wody glebowej, powietrza glebowego i organizmów, obejmującą wierzchnią warstwę gleby i podglebie), ziemię (rozumianą jako górną warstwę litosfery, znajdującą się poniżej gleby, do głębokości oddziaływania człowieka) oraz wody gruntowe (oznaczające wody podziemne w rozumieniu art. 9 ust. 1 pkt 22 ustawy z dnia 18 lipca 2001 r. Prawo wodne, które znajdują się w strefie nasycenia i pozostają w bezpośredniej styczności z gruntem lub podglebiem). Dodatkowo w pracy przez środowisko gruntowo-wodne autorzy rozumieją glebę, ziemię oraz wody gruntowe.

Istotną część ustawy POŚ stanowi temat badań zanieczyszczenia gleby i ziemi, tj. pomiarów zawartości substancji powodującej ryzyko w glebie i w ziemi, w tym pobieranie próbek oraz związane z tymi pomiarami badania właściwości gleby i ziemi (art. 3 ust. 2a ustawy POŚ). Zgodnie z przedmiotowym aktem prawnym substancje powodujące ryzyko zidentyfikowane zostały jako substancje i mieszaniny stwarzające zagrożenie, należące co

najmniej do jednej z klas zagrożenia wymienionych w częściach 2–5 załącznika I do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, w szczególności substancje powodujące ryzyko, o których mowa w przepisach wydanych na podstawie art. 101a ust. 5 pkt 1 (art. 3 ust. 37a ustawy POŚ).

W przypadku, gdy zanieczyszczenie powierzchni ziemi zaistniało przed dniem 30 kwietnia 2007 r. lub wynika z działalności, która została zakończona przed dniem 30 kwietnia 2007 r., a także, gdy wystąpiła szkoda środowisku w powierzchni ziemi w rozumieniu art. 6 pkt 11 lit. c ustawy z dnia 13 kwietnia 2007 r. *o zapobieganiu szkodom w środowisku i ich naprawie* (Dz. U. z 2014 r. poz. 210 i 1101), która została spowodowana przez emisję lub zdarzenie, od którego upłynęło więcej niż 30 lat, mamy do czynienia z historycznym zanieczyszczeniem powierzchni ziemi, które należy wpisać do rejestru prowadzonego przez Generalną Dyрекcję Ochrony Środowiska (art. 3 ust. 5a oraz art. 101c ust. 1 POŚ).

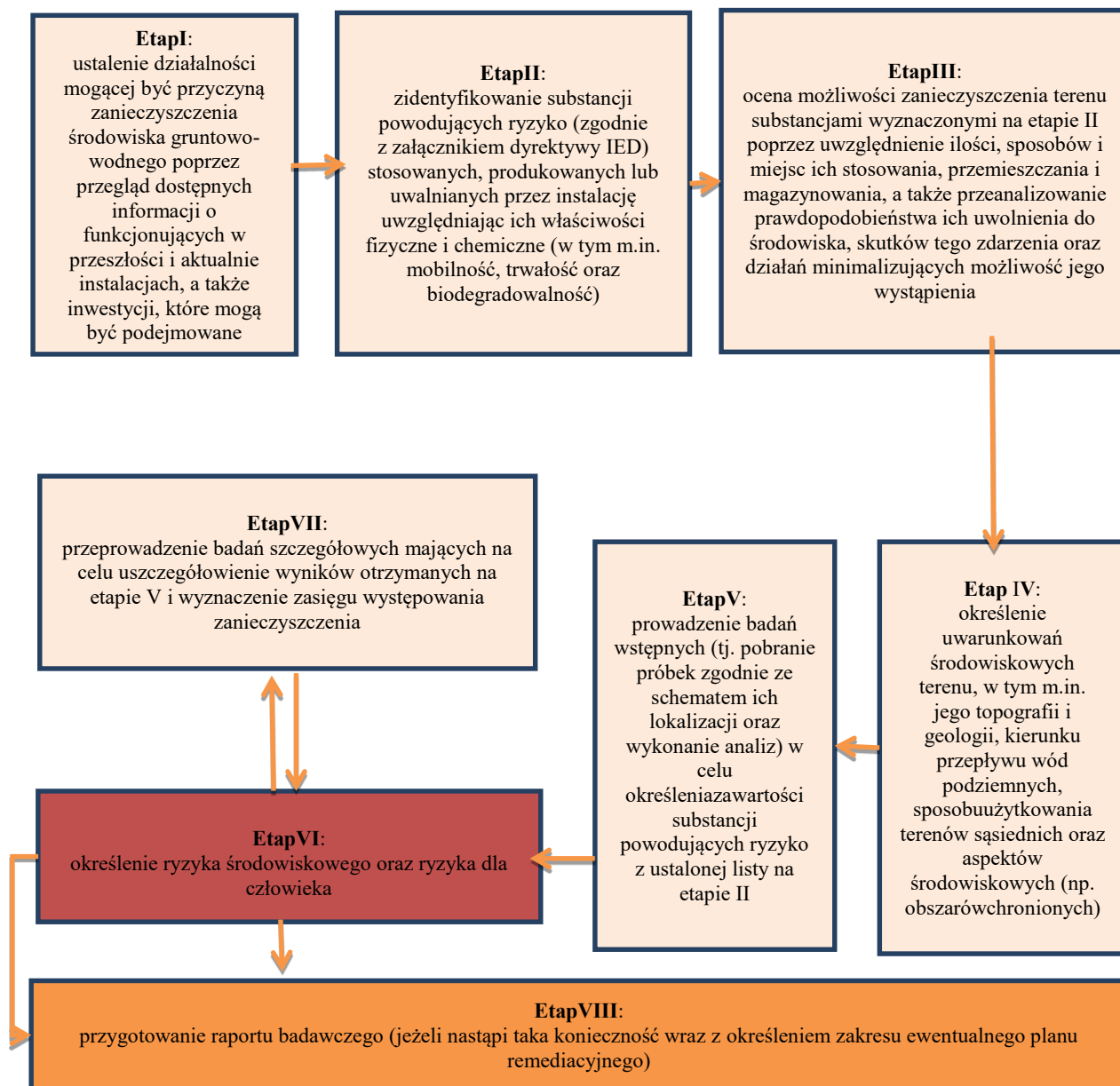
2.3. Procedura badań i pomiarów

Uwzględniając komunikat Komisji Europejskiej dotyczący „Wskazówek opracowania sprawozdań bazowych na podstawie art. 22 ust. 2 dyrektywy 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych” oraz projekt rozporządzenia Ministra Środowiska *w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi* autorzy niniejszej pracy opracowali schemat przygotowania raportu badawczego (Rys. 2.1). Raport badawczy może być elementem zarówno raportu początkowego, jak i końcowego.

W procedurze przygotowania raportu badawczego na etapach I-III prowadzona jest weryfikacja i analiza, czy dla danej instalacji jest wymagane wykonanie raportu, etap IV-VII ma na celu ustalenie sposobu jego przygotowania, a także określenie ryzyka środowiskowego i ryzyka dla człowieka, natomiast etap VIII dotyczy ustalenia treści tego raportu oraz określenia zakresu ewentualnego planu remediacyjnego [7].

Istotną częścią prowadzonych badań jest pobieranie próbek, gdyż ta czynność ma znaczny wpływ na wyniki prowadzonych analiz. Pobieranie próbek powinno być przeprowadzone zgodnie z obowiązującymi normami, m.in.: PN-ISO 10381-1:2008 Jakość gleby - Pobieranie próbek - Część 1 *Zasady opracowania programów pobierania próbek*, PN-ISO 10381-2:2007 Jakość gleby - Pobieranie próbek - Część 2 *Zasady dotyczące techniki pobierania*, PN-ISO 10381-3:2007 Jakość gleby - Pobieranie próbek - Część 3 *Zasady dotyczące bezpieczeństwa* oraz PN-ISO 10381-5:2009 Jakość gleby - Pobieranie próbek - Część 5 *Zasady postępowania podczas badania terenów miejskich oraz przemysłowych pod kątem zanieczyszczenia gleby*. Badany teren powinien zostać podzielony na jednorodne strefy, w zależności od rodzaju ryzyka środowiskowego, rodzaju i intensywności jego użytkowania, a także od właściwości gleby oraz stopnia zanieczyszczenia i wpływu na elementy przyrodnicze [2].

Każda próbka powinna być reprezentatywna, tzn. w jak najlepszym stopniu musi przedstawiać badaną sekcję. W celu wstępnej weryfikacji granic terenu objętego ryzykiem, jego prawidłowego podziału na sekcje oraz minimalizacji kosztów badań, wymagane jest ustalenie indywidualnego systemu rozmieszczenia pobrania próbek dla każdego terenu objętego ryzykiem zanieczyszczenia. Ponadto proces ten musi uwzględniać wielkość terenu objętego ryzykiem, przewidywany przestrzenny i pionowy (tj. w głąb profilu glebowego) rozkład zanieczyszczenia, a także możliwe jego przemieszczenie w środowisku gruntowo-wodnym [2]. Zastosowany sposób rozmieszczenia punktów pobrania, a także ich ilość powinna zostać dobrana w sposób umożliwiający potwierdzenie istnienia zagrożenia dla środowiska lub też jego wykluczenia, a także zidentyfikowanie źródła zanieczyszczenia oraz określenie jego zasięgu [2].



Rys. 2.1 Schemat przygotowania raportu badawczego

2.4. Główne założenia do projektu rozporządzenia w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi

W związku z wprowadzaniem przepisów prawnych (w tym dyrektywy IED) do polskiego prawodawstwa, na prowadzących instalację nakładane są nowe wymagania, takie jak wartości graniczne, których nie należy przekraczać w środowisku, a także obowiązek wykonania kompleksowej oceny ryzyka środowiskowego i zdrowotnego w związku z zanieczyszczeniem środowiska gruntowo-wodnego. Warto zaznaczyć, iż zgodnie z przepisami, samo występowanie zanieczyszczenia w glebie nie jest miarodajnym czynnikiem decydującym o wystąpieniu faktycznego ryzyka środowiskowego lub zdrowotnego, gdyż decydują o tym m.in. właściwości chemiczne i fizyczne danego zanieczyszczenia oraz medium, a także uwarunkowania przyrodnicze i czynniki antropogeniczne [3].

W III kwartale 2016 r. planowane jest (wg prac legislacyjnych Ministerstwa Środowiska) wprowadzenie dwóch nowych aktów prawnych wykonawczych do ustawy POŚ: rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (mające zastąpić dotychczas obowiązujące rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi) oraz rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie rejestru historycznych zanieczyszczeń powierzchni ziemi.

Istotą rozwiązań zawartych w pierwszym rozporządzeniu jest:

- aktualizacja, zgodnie z obecnym stanem wiedzy, listy substancji powodujących ryzyko uznawanych za szczególnie istotne dla ochrony powierzchni ziemi oraz określenie ich dopuszczalnych zawartości w glebie i ziemi;
- wprowadzenie szczegółowych wymagań dotyczących określenia dopuszczalnych zawartości substancji powodującej ryzyko, która nie została wprost wymieniona w rozporządzeniu;
- określenie etapów identyfikacji zanieczyszczeń, w tym m.in. ograniczenie zakresu badań do miejsc, gdzie w oparciu o racjonalne przesłanki wystąpienie zanieczyszczeń jest racjonalne;
- wprowadzenie obowiązujących metodyk referencyjnych (przede wszystkim zgodnych z obowiązującymi normami PN-ISO);
- ujednoczenie wymagań dotyczących oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi na terenie zakładu, gdzie jest lub była eksploatowana instalacja wymagająca pozwolenia zintegrowanego [10].

Z kolei drugie rozporządzenie będzie ujednolicać sposób gromadzenia informacji na temat historycznych zanieczyszczeń powierzchni ziemi dla obszaru całego kraju, a także określi zakres informacji gromadzonych w rejestrze w postaci formularzy jednostkowych dla poszczególnych historycznych zanieczyszczeń powierzchni ziemi oraz informacji na temat zestawień danych [10].

2.5. Przykładowe oszacowanie kosztów

W Tab. 2.1 zestawiono oszacowane koszty realizacji projektu badawczego dla zakładu hutniczego. Teren przeznaczony do badań ma powierzchnię ok. 680 ha i został on zakwalifikowany do grupy D (tj. terenów przemysłowych, użytków kopalnych i terenów komunikacyjnych) zgodnie z projektem rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi.

Analizując koszty przedmiotowego projektu badawczego, w pierwszej kolejności zebrano informacje na temat terenu zakładu hutniczego, w tym m.in. informacje dotyczące eksploatowanych w przeszłości i aktualnie instalacjach, a także planowanych inwestycjach. Na kolejnym etapie wyznaczona została lista substancji powodujących ryzyko (zgodnie z załącznikiem dyrektywy IED oraz załącznikiem nr 1 projektu rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi) stosowanych, produkowanych lub uwalnianych przez instalację, tj. związków nieorganicznych (cyjanki wolne i związki kompleksowe), węglowodorów alifatycznych (benzyny, oleje mineralne), jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (benzen, etylobenzen, toluen, ksylen, styren), wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (naftalen, fluoren, piren), węglowodorów chlorowanych (PCB) oraz różnych metali. Wymieniona lista została zweryfikowana przez eksperta z zakresu ochrony i inżynierii środowiska do 7 metali (tj. kadmu, ołowiu, miedzi, niklu, chromu, cynku, rtęci) dla terenu przedmiotowego zakładu hutniczego. Weryfikacja przeprowadzona została w oparciu o właściwości fizyczne i chemiczne tych substancji, a także ocenę możliwości zanieczyszczenia terenu ww. substancjami. Ponadto określono uwarunkowania środowiskowe danego terenu, a następnie przy uwzględnieniu powyższych informacji określono koszty badań. W związku z potrzebą rozpoznania danego terenu, a także stwierdzenia, czy dopuszczalne poziomy ww. substancji w środowisku są dotrzymane (zgodnie z obowiązującymi przepisami) w zestawieniu kosztów nie uwzględniono badań szczegółowych.

W Tab. 2.1 zestawiono koszty realizacji projektu badawczego w zależności od ilości próbek pobranych z różnych powierzchni (stref) badanego terenu (tj. z 1 ha lub 4 ha). Dodatkowo na oszacowane koszty wpłynęła ilość wykonanych analiz (zgodnie z załącznikiem dyrektywy IED oraz załącznikiem nr 1 projektu rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi) po weryfikacji z

listą substancji powodujących ryzyko w środowisku gruntowo-wodnym. W obliczeniach kosztów pobrania próbek i analiz nie zostały uwzględnione wody gruntowe, ze względu na ich głębokość zalegania (tj. ok. 20 m p.p.t.).

Oszacowanie kosztów analiz wykonano w oparciu o Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 10 kwietnia 2006 r. w sprawie warunków i sposobu ustalania kosztów kontroli (Dz. U. z 2006 r. nr 71 poz. 495). W przypadku badań, których ww. rozporządzenie nie określa, przyjęto średnie wartości kwot proponowanych przez uprawnione do wykonywania określonych oznaczeń instytucje i akredytowane laboratoria.

Zgodnie z informacjami przedstawionymi w Tab. 2.1 koszty zgromadzenia i analizy niezbędnych materiałów są wyższe w przypadku listy substancji powodujących ryzyko zweryfikowanej przez eksperta z zakresu ochrony i inżynierii środowiska, niż listy ww. substancji wskazanych przez właściciela przedmiotowego zakładu hutniczego (na podstawie załącznika dyrektywy IED oraz załącznika nr 1 projektu rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi). Jest to spowodowane koniecznością uzyskania niezbędnych dokumentów specjalistycznych (m.in. materiałów uwzględniających uwarunkowania środowiskowe, w tym dokumentacji geologicznej i hydrogeologicznej) oraz informacji archiwalnych, a także realizacji wizji terenowych i przeprowadzenia szczegółowej analizy różnych dokumentów. W przypadku zadań 4-5 koszty przygotowania próbek i wykonania analiz laboratoryjnych, a także opracowania wyników badań wstępnych są niższe dla zweryfikowanej listy substancji powodujących ryzyko. Wynika to z konieczności wykonania mniejszej ilości oznaczeń (jedynie dla substancji wskazanych na etapie zadania 1, które rzeczywiście mogą spowodować zagrożenie dla środowiska gruntowo-wodnego).

Tab. 2.1 Zestawienie przykładowych, oszacowanych kosztów realizacji projektu badawczego

Nr zadania	Opis zadań	1 ha – jedna próbka		4 ha – jedna próbka	
		Szacowany koszt przy pobraniu 1 próbki łącznej/1 ha		Szacowany koszt przy pobraniu 1 próbki łącznej/4 ha	
		Lista substancji powodujących ryzyko związanych z działalnością hutniczą zgodnie z zał. dyrektywy IED i zał. nr 1 projektu rozporządzenia	Lista substancji powodujących ryzyko zweryfikowana przez eksperta	Lista substancji powodujących ryzyko związanych z działalnością hutniczą zgodnie z zał. dyrektywy IED i zał. nr 1 projektu rozporządzenia	Lista substancji powodujących ryzyko zweryfikowana przez eksperta
1.	Zgromadzenie i analiza niezbędnych materiałów	3 000 PLN	6 000 PLN	3 000 PLN	6 000 PLN
2.	Analiza terenu	2 000 PLN		2 000 PLN	
3.	Pobranie i transport próbek	97 143 PLN (680 punktów poboru)		24 286 PLN (170 punktów poboru)	
4.	Przygotowanie próbek i analizy laboratoryjne	534 284 PLN	133 571 PLN	133 572 PLN	33 393 PLN
5.	Opracowanie wyników badań wstępnych	40 000 PLN	22 000 PLN	30 000 PLN	16 000 PLN
	Łączny koszt badań wstępnych	579 284 PLN	260 714 PLN	192 858 PLN	81 679 PLN

Do wyliczonych kwot należy doliczyć 23% VAT

Na podstawie analizy zaobserwowano, iż duży wpływ na koszty przygotowania raportu początkowego ma wiedza w zakresie zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego oraz doświadczenie i kompetencje posiadane przez osoby wykonujące prace na wszystkich etapach identyfikacji terenów zanieczyszczonych [2]. Takie osoby na podstawie wiedzy merytorycznej mogą ograniczyć ilość oraz zakres badań wymaganych do określenia zanieczyszczenia danego terenu. Mogą również zidentyfikować rzeczywiste zagrożenie dla środowiska gruntowo-wodnego substancjami powodującymi ryzyko, uwzględniając wiedzę na temat ich właściwości fizycznych i chemicznych oraz ich zachowania w środowisku naturalnym.

3. Monitoring

Zgodnie ustawą POŚ źródłem informacji o środowisku jest przede wszystkim państwowy monitoring środowiska, który stanowi system pomiarów, ocen i prognoz stanu środowiska oraz gromadzenia, przetwarzania i rozpowszechniania informacji o środowisku. Z art. 101b ustawy POŚ wynika, iż w ramach państwowego monitoringu środowiska dokonuje się oceny oraz badań i obserwacji stanu gleby i ziemi. Dane uzyskiwane są m.in. poprzez pomiary wykonywane przez organy administracji (zobowiązane do prowadzenia badań monitoringowych na podstawie ustawy) oraz pomiary stanu środowiska prowadzone przez podmioty na mocy uzyskanych decyzji [16].

W pozwoleniu zintegrowanym ustala się sposób oraz częstotliwość wykonywania badań zanieczyszczenia gleby i ziemi substancjami powodującymi ryzyko, a także sposób wykonywania pomiarów tych substancji w wodach gruntowych. W przypadku, gdy badania lub pomiary nie opierają się na systematycznej ocenie ryzyka, badania zanieczyszczenia gleby i ziemi wykonuje się co najmniej raz na 10 lat, natomiast badania zanieczyszczenia w wodach gruntowych - co najmniej raz na 5 lat [16].

4. Wymagania odnośnie raportu końcowego

Przed zakończeniem eksploatacji instalacji, dla której wymagany był raport początkowy, inwestor zobowiązany jest do wykonania raportu końcowego zawierającego informacje o stanie końcowym zanieczyszczenia substancjami powodującymi ryzyko gleby, ziemi i wód gruntowych na terenie zakładu [6, 16]. Na podstawie art. 217b ust. 3 ustawy POŚ raport końcowy powinien zawierać:

- informacje dotyczące planowanego sposobu użytkowania terenu (o ile takie informacje są dostępne);
- listę substancji powodujących ryzyko, które były wykorzystywane, produkowane lub uwalniane przez wymagające pozwolenia zintegrowanego instalacje, zlokalizowane na terenie zakładu;
- informacje na temat zanieczyszczenia terenu zakładu substancjami powodującymi ryzyko, które były wykorzystywane, produkowane lub uwalniane przez wymagające pozwolenia zintegrowanego instalacje, zlokalizowane na terenie zakładu [6, 16].

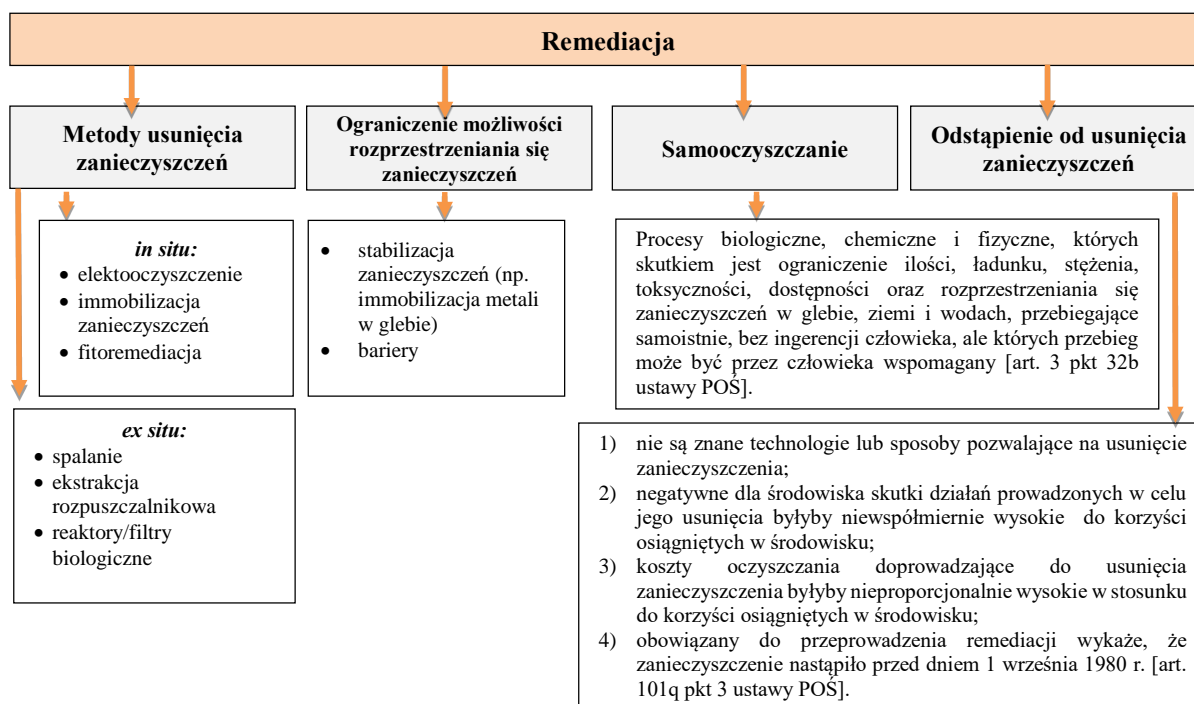
W celu jednoznacznego stwierdzenia, czy eksploatacja przedmiotowego przedsięwzięcia nie spowodowała zanieczyszczenia terenu zakładu substancjami powodującymi ryzyko, istotne jest, żeby zarówno raport początkowy, jak również i końcowy, został wykonany w sposób umożliwiający ilościowe porównanie zawartych w obu dokumentach wyników badań i pomiarów [1]. W tym celu w obu raportach powinny znajdować się informacje na temat zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego substancjami powodującymi ryzyko na terenie zakładu w formie opisu tekstowego, zestawień tabelarycznych, a także map wskazujących zasięg zanieczyszczenia (art. 217c ust. 2 ustawy POŚ).

5. Obowiązek działań remediacyjnych

Obowiązek prowadzenia działań remediacyjnych wynika bezpośrednio z zapisów dyrektywy IED [3, 4]. Zgodnie z art. 3 pkt 31b ustawy POŚ remediacja rozumiana jest jako poddanie gleby, ziemi i wód gruntowych działaniom mającym na celu usunięcie lub zmniejszenie ilości substancji powodujących ryzyko, ich kontrolowanie oraz ograniczenie rozprzestrzeniania się, tak aby teren zanieczyszczony przestał stwarzać zagrożenie dla zdrowia ludzi lub stanu środowiska, z uwzględnieniem obecnego i, o ile jest to możliwe, planowanego w przyszłości sposobu użytkowania terenu. Sposoby prowadzenia procesu remediacji zostały przedstawione na Rys. 2.2.

Plan remediacji ustala regionalny dyrektor ochrony środowiska w drodze decyzji [16]. Zgodnie z art. 101k ustawy POŚ koszty remediacji obejmują badanie zanieczyszczeń gleby i ziemi, opracowanie projektu planu remediacji, a także przeprowadzenie remediacji.

Podczas wykonywania oceny występowania zagrożenia w planie remediacji uwzględnia się w m.in.: formę w jakiej występuje zanieczyszczenie i jego biodostępność, możliwość rozprzestrzeniania się zanieczyszczenia, potencjalne drogi narażenia (z uwzględnieniem rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w zależności od właściwości gleb oraz budowy geologicznej analizowanego terenu), elementy środowiska oraz ludzi mogących ucierpieć w wyniku zanieczyszczenia. Zależy to od występowania na terenie zanieczyszczonym i w okolicy m.in.: gruntów uprawnych, budynków mieszkalnych, chronionych siedlisk i gatunków, zasobów wody pitnej i ujęć wody [2]. Dokładne przeanalizowanie wymienionych elementów środowiska pozwoli dobrać odpowiedni sposób prowadzenia remediacji [5].



Rys. 2.2 Sposoby prowadzenia remediacji

Ustalając w planie remediacji sposób jej prowadzenia w pierwszej kolejności należy rozważyć możliwość usunięcia zanieczyszczenia do poziomu zawartości dopuszczalnej. Odstępstwa od tego procesu są możliwe w przypadku, gdy:

- obowiązany do przeprowadzenia remediacji wykaże, że zanieczyszczenie nastąpiło przed dniem 1 września 1980 r.;
- nie istnieje techniczna możliwość usunięcia zanieczyszczenia;
- negatywne dla środowiska skutki prowadzenia działań w celu usunięcia zanieczyszczenia byłyby niewspółmiernie wysokie do korzyści w środowisku;
- przeprowadzona analiza kosztów i korzyści dla kilku wariantów wykaże, że koszty oczyszczania byłyby nieproporcjonalnie wysokie w stosunku do korzyści w środowisku i zasadne jest wykonanie remediacji sposobem innym niż oczyszczanie powierzchni ziemi [2, 16].

Gdy mamy do czynienia z jednym z ww. problemów, w planie remediacji powinien zostać określony: sposób zmniejszenia ilości zanieczyszczeń, ograniczenie możliwości rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń (obejmujący również prowadzenie pomiarów), bądź też przeprowadzenie samooczyszczania powierzchni ziemi (w tym również wspomaganego samooczyszczania), obejmującego prowadzenie badań zanieczyszczenia gleby lub ziemi, sposób ograniczenia dostępu ludzi do zanieczyszczonego terenu, a także konieczność zmiany sposobu użytkowania zanieczyszczonego terenu.

6. Podsumowanie

1. Wniosek o wydanie pozwolenia zintegrowanego dla instalacji, które wykorzystują, produkują lub uwalniają substancje powodujące ryzyko powinien zawierać raport początkowy, określający aktualne informacje na temat zanieczyszczenia terenu tymi substancjami.
2. Zakres badań wstępnych i szczegółowych należy zweryfikować z listą substancji stwarzających ryzyko zależności m.in. od rodzaju obiektu, rodzaju zanieczyszczenia (składu chemicznego, stanu skupienia, rozpuszczalności, toksyczności, mobilności, trwałości w środowisku, a także podatności na rozkład biologiczny) oraz uwarunkowań terenowych.
3. Badania wstępne określają stopień zanieczyszczenia gleby i ziemi oraz jej właściwości, badania szczegółowe są istotne z punktu widzenia określenia rozpuszczalności i mobilności substancji stwarzających ryzyko środowiskowe oraz wskazania skutecznych metod remediacji.
4. W czasie trwania eksploatacji instalacji i po jej zakończeniu należy ocenić stan zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego w raporcie końcowym, a następnie doprowadzić zanieczyszczony teren (stosując wybrane metody remediacji odpowiednie do rodzaju substancji stwarzających ryzyko i wielkości zanieczyszczonego terenu) do stanu niestwarzającego znaczącego zagrożenia dla środowiska i zdrowia ludzi.
5. Dla określenia rzeczywistych zagrożeń środowiska gruntowo-wodnego substancjami powodującymi ryzyko, m.in. w celu zminimalizowania kosztów, poszczególne etapy procesu identyfikacji terenów zanieczyszczonych powinny być wykonywane przez osoby posiadające odpowiednie kompetencje doświadczenie oraz wiedzę w zakresie oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi.

Literatura

- [1] AMEC Environment & Infrastructure UK Limited, Komisja Europejska, Raport Końcowy, Gromadzenie i analiza danych w celu objaśnienia wytycznych Komisji Europejskiej dotyczących zawartości sprawozdania podstawowego, zgodnie z wymogami artykułu 22 (2) dyrektywy 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych (IED) oraz zgodnie z art. 3 (19).
- [2] Karczevska A. i in., Analiza rozwiązań dotyczących dokonywania oceny zanieczyszczenia gleby, ziemi i wód gruntowych, wynikająca z potrzeby zapewnienia właściwego wdrożenia dyrektywy 2010/75/UE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych.
- [3] Cuske M., Szalata Ł., Godzwa A., Muszyfaga E., Badania monitoringowe gleb na terenie zakładu unieszkodliwiania odpadów w Ścinawce Dolnej w świetle przepisów prawnych wynikających z implementacji Dyrektywy IED, *Inżynieria Środowiska*, Nr 35, 2014, 41-49.
- [4] Dyrektywa (IED) 2010/75/UE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych - zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola (Dz. U. UE L 334 z 17.12.2010).
- [5] Gworek B., Barański A., Kondzielski I., Kucharski R., Sas-Nowosielska A., Małkowski E., Nogaj K., Rzychoń D., Worsztynowicz A., *Technologie rekultywacji gleb*, Monografia, Dział Wydawnictw IOŚ, Warszawa, 2004 r.
- [6] Kiprian K., Łach P., Nowe obowiązki dla instalacji objętych pozwoleniem zintegrowanym (IPPC) wynikające z Dyrektywy 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych (IED) – pobór próbek gleb, *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych*, Nr 15, 2013, 45-56.
- [7] Komunikat Komisji, Wskazówki Komisji Europejskiej dotyczące opracowania sprawozdań bazowych na podstawie art. 22 ust. 2 dyrektywy 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych (Dz. U. UE 2014/C 136/03).
- [8] Michalak J., Wybrane aspekty oddziaływania elektrowni na środowisko, *Przegląd elektrotechniczny*, Nr 10/2014, 2014, 152-156.

- [9] Poradnik dotyczący analizy możliwości zanieczyszczenia gleby, ziemi lub wód gruntowych substancjami powodującymi ryzyko, ippc.mos.gov.pl/ippc/custom/Poradnik_analiza_ryzyka.pdf;
- [10] Projekt Rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (14 lutego 2014 r.).
- [11] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz. U. z 2002 r. nr 165 poz. 1359).
- [12] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2008 r. w sprawie kryteriów oceny wystąpienia szkody w środowisku (Dz. U. z 2008 r. nr 82 poz. 501).
- [13] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 czerwca 2008 r. w sprawie rodzajów działań naprawczych oraz warunków i sposobu ich prowadzenia (Dz. U. z 2008 r. nr 103, poz. 664).
- [14] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 10 kwietnia 2006 r. w sprawie warunków i sposobu ustalania kosztów kontroli (Dz. U. z 2006 r. nr 71 poz. 495).
- [15] Ustawa z dnia 9 czerwca 2011 r. Prawo geologiczne i górnicze (Dz. U. z 2015 r. poz. 196).
- [16] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo Ochrony Środowiska (Dz. U. z 2013 r. poz. 1232, ze zm.), zaktualizowana m.in. Ustawą z dnia 11 lipca 2014 r. o zmianie ustawy - Prawo Ochrony Środowiska oraz niektórych innych ustaw (Dz. U. z 2014 r. poz. 1101).
- [17] Ustawa z dnia 3 lutego 1995 r. o ochronie gruntów rolnych i leśnych (Dz. U. z 2015 r. poz. 909).
- [18] Ustawa z dnia 13 kwietnia 2007 r. o zapobieganiu szkodom w środowisku i ich naprawie (Dz. U. z 2014 r. poz. 1789, ze zm.).

XXXV Porównanie toksyczności ścieków surowych i oczyszczonych pochodzących z oczyszczalni ścieków komunalnych z wykorzystaniem *Daphnia pulex* i *Daphnia magna*

Elżbieta Włodarczyk¹, Marta Próba¹, Lidia Wolny¹;

¹ Instytut Inżynierii Środowiska Politechniki Częstochowskiej, adres: ul. Brzeźnicka 60a 42-200 Częstochowa, tel.: 34 3250917, e-mail: marta.proba@tlen.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań toksyczności ścieków surowych i oczyszczonych pochodzących z komunalnej oczyszczalni ścieków położonej w województwie śląskim. Analiza bioindykacyjna, wykonana w oparciu o certyfikowane testy DAPHTOXKIT F™ i organizmy *D. pulex* i *D. magna*, wykazała, że wszystkie próbki badanych ścieków surowych odznaczały się wysoką toksycznością wg klasyfikacji Persoone. W próbkach ścieków oczyszczonych również zaobserwowano nieznaczny efekt toksyczny. Przedstawione rezultaty wskazują, iż oba gatunki *Daphnii* są odpowiednie do testów toksyczności, a większą wrażliwość wykazuje *D.pulex*. Otrzymane rezultaty badań wskazują na wysoką skuteczność usuwania związków toksycznych w oczyszczalniach ścieków opartych o klasyczne technologie. Ze względu na brak badań ukazujących skutki uboczne chronicznej ekspozycji człowieka i środowiska naturalnego na niską i umiarkowaną toksyczność trudno ocenić zagrożenie odprowadzania ścieków oczyszczonych do wód powierzchniowych.

Słowa kluczowe: ścieki komunalne, testy toksyczności, *Daphnia pulex*, *Daphnia magna*, EC₅₀

1. Wstęp

Zanieczyszczenia komunalne to głównie ścieki miejskie powstające na skutek działalności bytowej i gospodarczej człowieka. Jest to mieszanina odpadów z gospodarstw domowych, płynów fizjologicznych człowieka i zwierząt domowych, odpadów ze szpitali, łaźni, pralni i zakładów przemysłowych [1]. Ogólnie zanieczyszczenia w ściekach można podzielić na: fizyczne (ciała stałe, piaski, zawiesiny), chemiczne (zawartość rozpuszczonych związków organicznych i nieorganicznych) oraz biologiczne (mikroorganizmy). Zanieczyszczenia chemiczne są jednymi z najbardziej niebezpiecznych i niezbadanych składników zanieczyszczających ścieki komunalne a dalej wody powierzchniowe. Przemysł chemiczny wytwarza obecnie tysiące produktów o nieznanym działaniu na człowieka i środowisko przyrodnicze, które mogą przedostać się do zbiorników wodnych. W obrocie handlowym znajduje się ponad 100 tys. związków chemicznych, a rocznie przybywa około 1500 nowych, często o bardzo wysokiej aktywności biologicznej [2]. W ściekach komunalnych mogą się zatem znaleźć pozostałości kosmetyków, środków czystości, środków piorących, konserwantów, barwników i dodatków do żywności. Potencjalnie niebezpiecznym zjawiskiem jest odkryta niedawno kwestia obecności pozostałości farmaceutyków i ich metabolitów w ściekach (nawet oczyszczonych). Najczęściej występujące w ściekach leki to: niesteroidowe leki przeciwzapalne, antybiotyki, hormony, leki psychiatryczne, leki nasercowe, betablokery, statyny, leki weterynaryjne [3]. W ściekach znajdować się mogą też inne substancje pochodzenia antropogenicznego np. kofeina, pozostałości narkotyków czy substancji promieniotwórczych zwanych potocznie filtrami UV [4, 5]. Należy zauważyć, że taka niekontrolowana mieszanka związków zanieczyszczających ścieki może być bardzo niebezpieczna, ponieważ obecne substancje mogą ze sobą reagować, tworząc zupełnie nowe związki toksyczne, lub potęgować swoje działanie w oparciu o zasadę synergii. Zjawisko to występuje kiedy dwa, lub więcej słabo oddziaływających leków, po zaaplikowaniu ich razem, przynoszą bardzo silne efekty, ponieważ substancje aktywne wchodzi w interakcje na poziomie biochemicznym [6]. W ściekach komunalnych występuje kilkadziesiąt substancji aktywnych biochemicznie, tak więc efekt synergii może być znaczny.

Dotychczas nie zbudowano aparatury naukowej, za pomocą której możliwa byłaby ocena toksyczności związków chemicznych na ludzi, organizmy żywe czy środowisko naturalne. Jedynie organizmy żywe, na różnym poziomie rozwoju, pozwalają na ocenę toksyczności badanej substancji [7]. Mimo umiejętności oznaczenia i sklasyfikowania zanieczyszczeń w ściekach, naukowcy nie są w stanie odpowiedzieć jak dane substancje wpływają pośrednio i bezpośrednio na człowieka i ekosystem.

Ponieważ ilość substancji toksycznych trafiających wraz ze ściekami komunalnymi do oczyszczalni zwiększa się z roku na rok, oczyszczalnie ścieków stosujące klasyczne metody oczyszczania ścieków komunalnych stają się nieefektywne w związku z czym do wód powierzchniowych wraz ze ściekami oczyszczonymi trafia coraz więcej toksycznych i potencjalnie niebezpiecznych związków i substancji [8].

Celem przeprowadzonych badań było porównanie i ocena toksyczności ścieków surowych i oczyszczonych na przykładzie wybranej oczyszczalni ścieków komunalnych. Celem badań była również ocena i porównanie obu gatunków *Daphnii* pod kątem ich wrażliwości na efekt toksyczny.

2. Materiały i metody

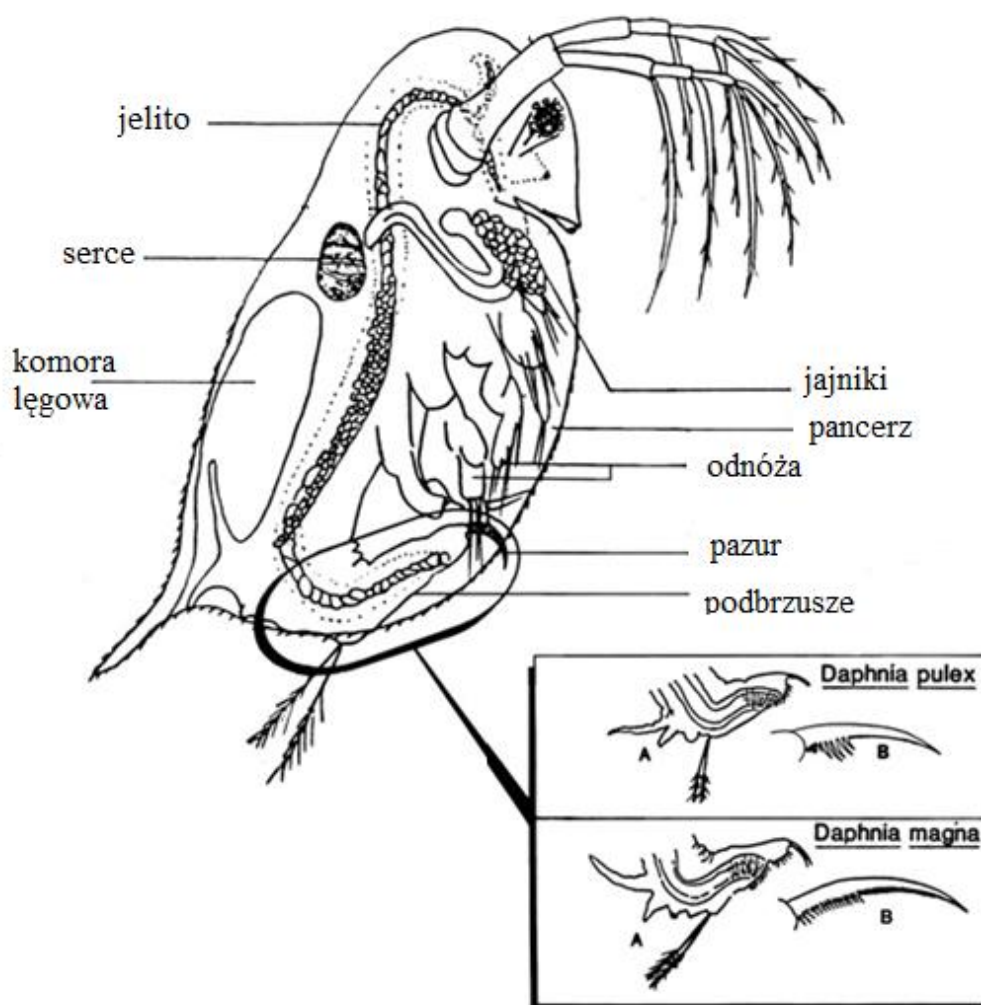
2.1. Oczyszczalnia ścieków

Badania toksykologiczne przeprowadzono na próbkach osadów ściekowych pochodzących z oczyszczalni ścieków komunalnych, o średniej wydajności dziennej od 16 000 do 18 000 m³/dobę. Ścieki dostarczane były wprost z sieci kanalizacyjnej, jak i transportowane samochodami usuwania odpadów. Ilość ścieków przywożonych samochodami wynosi około 1% wszystkich ścieków trafiających do wybranej oczyszczalni. W oczyszczalni są również oczyszczane ścieki przemysłowe, ich ilość to około 5,6% dopływających ścieków [9]. Wybrany obiekt jest mechaniczno-biologiczną oczyszczalnią ścieków z podwyższonym usuwaniem biogenów. Część mechaniczna obejmuje kratę schodkową, gdzie zatrzymane są zanieczyszczenia stałe; piaskownik, gdzie frakcje mineralne są zatrzymane oraz osadniki wstępne, w których nierozpuszczalne frakcje organiczne są usuwane. Część biologiczna składa się z komór osadu czynnego i biologicznego usuwania fosforu. Biologiczne oczyszczanie jest oparte na technologii osadu, komorach nityfikacji i denityfikacji, oraz usuwania fosforu w komorach beztlenowych. Oczyszczone ścieki są odprowadzane przez kolektor do odbiornika, bezpośrednio lub za pośrednictwem stawu biologicznego, gdzie są następnie dotlenione. W oczyszczalniach tego typu wytwarzane są dwa rodzaje surowego osadu: początkowy osad zbierany we wstępnym osadniku oraz recykulowany osad nadmierny. Osad nadmierny zagęszcza się mechanicznie pod wpływem siły ciężkości, surowy osad również zagęszcza się pod wpływem siły ciężkości. Neutralizacja osadów odbywa się w procesie mezofilowej fermentacji metanowej w zamkniętej komorze fermentacyjnej, po czym osad przesyła się do otwartej komory fermentacyjnej, a następnie jest mechanicznie odwadniany za pomocą prasy taśmowej. Proces odwadniania osadu jest wspomagany polielektrolitami. Filtraty zwraca się z prasy do obiegu ścieków surowych [9, 10].

2.2. Metodyka

Organizacje międzynarodowe zalecają stosowanie 4 rodzajów bioindykatorów: rozwielitki *Daphnia magna* lub *D. pulex*; wybrane gatunki ryb, glony – zielenice *Scenedesmus subspicatus* lub *Selenastrum capricornutum* oraz bakterie *Pseudomonas putida* i *Vibrio fischeri* [3,11]. Polskie Normy zalecają podobne bioindykatory jak w standardach międzynarodowych: glon - *Chlorella sp.*, skorupiaki - *Daphnia magna* i *Gammarus varsoviensis* oraz ryba - *Lebistes reticulatus* [12]. Ponieważ polskie normy wymagają drobnych korekt dostosowawczych, do badań wybrano organizmy *Daphnia pulex* i *Daphnia magna* (rozwielitka pchłowata). Test DAPHTOXKIT FTM jest zgodny z zaleceniami OECD Guideline 202 i ISO 6341, co umożliwia łatwą interpretację wyników i dostosowanie jej do norm europejskich [13].

Aby przygotować medium, w którym umieszcza się organizmy dodano do wody destylowanej NaHCO_3 , CaCl_2 , MgSO_4 i KCl w proporcjach wskazanych w instrukcji testu, otrzymano 2 litry standardowej pożywki (medium). Przed przystąpieniem do testów sporządzona wcześniej pożywka i medium stosowane do rozcieńczeń poddane zostały napowietrzaniu przez co najmniej 15 minut w celu odpowiedniego nasycenia roztworów tlenem. Przygotowano kolby miarowe C1-C5 (o pojemności 100ml) i dokonano rozcieńczenia roztworu z ścieków surowych odpowiednio do wytycznych w instrukcji. Taką samą procedurę przeprowadzono dla każdego rodzaju badanych ścieków: filtratów spod prasy, roztworów wodnych oraz ścieków oczyszczonych. Dla każdego rodzaju ścieków przygotowano oddzielną tacę testową i umieszczono na niej około 20 dafnii w dołkach testowych zawierających 5 dafnii każdy, objętość każdego dołka wynosiła 20 ml. Każdą tacę testową po napełnieniu przykryto szczelnie parafilmem. Dafnie poddano obserwacji w kontrolowanym środowisku w komorze fitotronowej (temperatura 20°C , naświetlenie - ciemność). Czas ekspozycji na czynnik toksyczny wynosił 48 godzin. Za unieruchomione uznano te osobniki, które nie wykazywały zdolności do pływania po energicznym potrząśnięciu tacą testową. Dla prawidłowej oceny wyników przeprowadzono testy kondycji populacji za pomocą dwuchromianu potasu, za zdrową populację uznaje się grupę w której śmiertelność jest mniejsza niż 10% [13].



Rys. 2. Rozwielitka pchłowata, różnice w budowie - *Daphnia pulex* i *magna* [14]

2.3. Odczytywanie wyników i ich interpretacja

Odczytywanie wyników odbywa się zgodnie z instrukcją: po 24h i 48h inkubacji. Liczba organizmów zabitych lub unieruchomione w każdym dołku testowym jest zliczona i odnotowana w karcie wyników. Wynikiem testu była wartość EC_{50} , czyli stężenie próbki powodujące zwiększenie śmiertelności o 50% [13]. Uzyskane wartości EC_{50} przeliczono na jednostki toksyczności – TU g/l według formuły:

$$TU = [1/EC_{50}] \times 100 \quad (2.1.)$$

Do określenia stopnia toksyczności ścieków komunalnych zastosowano system zaproponowany przez Persoone [15], w którym w zależności od uzyskanej wartości TU określono następujące klasy toksyczności:

- klasa 0: $TU < 0,4$ – próbka nietoksyczna;
- klasa 1: $0,4 < TU < 1$ – niska toksyczności ostra;
- klasa 2: $1 < TU < 10$ – ostra toksyczność;
- klasa 3: $10 < TU < 100$ – wysoka toksyczność ostra;
- klasa 4: $TU > 100$ – bardzo wysoka toksyczność ostra [15].

3. Wyniki

Analizy toksykologiczne przeprowadzone zostały z uwzględnieniem podziału na ścieki surowe oraz oczyszczone. Ścieki surowe są to ścieki komunalne wpływające do oczyszczalni i nie poddane żadnym metodom oczyszczania, natomiast ścieki oczyszczone są to wody odpływowe z oczyszczalni poddane całemu cyklowi oczyszczania, które mogą być skierowane bezpośrednio do środowiska naturalnego. Ze ścieków surowych wyodrębniono: filtry spody prasy oraz sporządzone wyciągi wodne. W tabeli 3.1. przedstawiono wyniki analiz toksykologicznych filtratów spody prasy, filtry te wykazały największą ze wszystkich badanych próbek toksyczność ostrą, dla pomiarów po 24 i 48 godzinach wyniosła odpowiednio: 2,85 i 4,35 jednostek toksyczności.

Tab.3.1 Szczegółowe wyniki analiz toksykologicznych filtratów spody prasy na organizmach *D.pulex*

Typ próbki	Stężenie próbki	Liczba unieruchomionych <i>Daphnia pulex</i>		Efekt		TU $1/EC_{50} \times 100$	
		24h	48h	24h	48h	24h	48h
Filtraty spody prasy z woda technologiczną	100	20/20	20/20	100	100	(1/26)*100=3,85 Ostra toksyczność	(1/23)*100=4,35 Ostra toksyczność
	50	19/20	20/20	95	100		
	25	10/20	11/20	50	55		
	12,5	4/20	5/20	20	25		
	6,25	1/20	1/20	5	5		

W tabeli 3.2. Przedstawiono wyniki testów toksyczności wykonanych na wyciągach wodnych. Wyciągi wodne sporządzone ze ścieków surowych charakteryzowały się również ostrą toksycznością wynoszącą około 3,7 jednostki toksyczności. W tabeli 3.3. Przedstawiono zbiorcze wyniki ścieków surowych dla obu gatunków *Daphnia*. Gatunkiem mniej wrażliwym na czynnik toksyczny okazała się *D. magna*. W tabeli 3.3. przedstawiono również wyniki analiz toksykologicznych ścieków oczyszczonych dla obu gatunków. Zarówno po 24 jak i 8 godzinach nie zaobserwowano ostrej toksyczności, efekt toksyczny był znacznie mniejszy niż w ściekach nie poddanych procesom oczyszczania.

Tab. 3.2 Szczegółowe wyniki analiz toksykologicznych wyciągów wodnych na organizmach *D. pulex*

Typ próbki	Stężenie próbki	Liczba unieruchomionych <i>Daphnia pulex</i>		Efekt		TU 1/EC50*100	
		24h	48h	24h	48h	24h	48h
Wyciągi wodne	100	20/20	20/20	100	100	3,7 Ostra toksyczość	3,7 Ostra toksyczość
	50	19/20	20/20	95	100		
	25	9/20	12/20	45	60		
	12,5	7/20	9/20	35	45		
	6,25	3/20	7/20	15	35		

Tab. 3.3 Porównanie wyników analiz toksykologicznych ścieków na *Daphnia pulex* i *Daphnia magna*

	<i>Daphnia pulex</i>						<i>Daphnia magna</i>					
	Ścieki nieoczyszczone			Ścieki oczyszczone			Ścieki nieoczyszczone			Ścieki oczyszczone		
	filtraty	wyciągi		filtraty	wyciągi		filtraty	wyciągi		filtraty	wyciągi	
SERIA 1												
t	24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h
EC ₅₀	26,1	23,0	26,9	27,0	<50%	<50%	33,8	29,8	35,3	35,1	<50%	<50%
TU*	3,85	4,35	3,70	3,71	0	0	2,95	3,35	2,83	2,85	0	0
SERIA 2												
EC ₅₀	25,7	22,0	26,8	26,7	<50%	<50%	33,0	29,6	35,2	34,9	<50%	<50%
TU*	3,89	4,54	3,70	3,75	0	0	3,03	3,37	2,84	2,87	0	0
SERIA 3												
EC ₅₀	26,2	23,1	26,9	26,3	<50%	<50%	33,9	30,0	35,1	34,5	<50%	<50%
TU*	3,82	4,29	3,70	3,80	0	0	2,95	3,33	2,85	2,90	0	0

*1/EC50*100

4. Podsumowanie

Zgodnie z celem przeprowadzonych badań, porównano i dokonano próby oceny toksyczności ścieków surowych i oczyszczonych na przykładzie wybranej oczyszczalni ścieków komunalnych położonej w województwie śląskim. Porównano również oba gatunki rozwielitek. Przez określenie toksyczności ekstraktów wodnych ze ścieków z wybranej oczyszczalni określono wartość EC₅₀ dla *Daphnia pulex* i *Daphnia magna* w każdej próbce (filtraty spod prasy, wyciągi wodne, ścieki oczyszczone).

Analiza bioindykacyjna wykazała: ostrą toksyczność dla filtratów (4,54 TU) i wyciągów wodnych (3,8 TU), natomiast nie stwierdzono toksyczności ostrej dla ścieków oczyszczonych (<1 TU). Wyniki takie świadczą o dość dobrym stopniu oczyszczania ścieków w danej oczyszczalni, nie można jednak założyć iż będą miarodajne dla wszystkich podobnych obiektów w Polsce. W zależności od składu ścieków i stanu technicznego oczyszczalni, wartości te mogą znacząco odbiegać od zaprezentowanych wyników. Zaprezentowane wyniki mogą wskazywać na potrzebę przeprowadzenia podobnych badań na większej liczbie obiektów, szczególnie starszych i mniej zaawansowanych technologicznie. Porównanie obu gatunków rozwielitek wykazało, iż oba gatunki są odpowiednie to prowadzenia analizy bioindykacyjnej, a gatunkiem bardziej wrażliwym na badane NLPZ okazała się *Daphnia pulex*.

Należy zauważyć, iż efekt toksyczności występował w nieznacznym stopniu również w ściekach oczyszczonych. Zjawisko to nie powinno mieć większego znaczenia dla ekosystemu, ponieważ jednak brakuje badań dotyczących zagrożeń środowiskowych i zdrowotnych spowodowanych chronicznym występowaniem toksyczności, powinno się zwrócić szczególną uwagę na dokładne oczyszczanie ścieków i wód przed ich powrotem do środowiska.

PODZIĘKOWANIA

Praca została zrealizowana w Instytucie Inżynierii Środowiska Politechniki Częstochowskiej i została sfinansowana ze środków BS-PB-401-303/12 oraz BS/MN-401-306/14.

Literatura

- [1] BACON - Serwer wydziałowy Uniwersytetu Marii Curie – Skłodowskiej w Lublinie [05.10.2015] <http://bacon.umcs.lublin.pl/~kasiunia/zanieczyszczenia.html>.
- [2] Butarewicz A., *Toksyczność ścieków z wybranych oczyszczalni ścieków*, [w:] Inżynieria Ekologiczna, 43, 2015, 30–34.
- [3] Dębska, J., Kot-Wasik, A., Namieśnik, J., *Pozostałości środków farmaceutycznych w środowisku-przemiany, stężenia, oznaczanie*, [w:] Chemia i Inżynieria Ekologiczna, 10, 2003, 723-75.
- [4] Próba M., *Ultradźwiękowe wspomaganie degradacji wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych w ściekach*, [w:] Technologia wody, 7-8, 2013, 24-42.
- [5] Próba M., *Sezonowe wahania zawartości substancji promieniochronnych, farmaceutyków i środków odurzających w ściekach komunalnych i środowisku wodnym*, [w:] Journal of Ecology and Health, 3, 2013, 115-120.
- [6] Sosnowiec K., Czernych R., Wolska L., *Jak badać i oceniać efekty współdziaływania substancji na organizmy żywe?*, [w:] Kosmos, 61(3), 2012, 425-431.
- [7] Nałęcz-Jawecki G., *Badanie środowiska wodnego metoda bioindykacji*, [w:] Biul. Wydz. Farm. AMW, 2, 2003, 11-17.
- [8] Raclavska H., Doskarova S., Skrobankova H., *Toksyczność osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków*, [w:] Inżynieria Mineralna 12(1), 2011, 39-50.
- [9] Zawieja I., Wolski P., *Effect of Hybrid Method of Excess Sludge Disintegration on the Increase of Their Biodegradability*, [w:] Environment Protection Engineering 39(2), 2013, 153-165.
- [10] Wei Y., Van Houten R.T., Borger A.R., Eikelboom D.H., Fan Y., *Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment*, [w:] Water Research, 37(18), 2003, 4453–4467.
- [11] OECD 202. (1997). Wytyczna OECD do badań substancji chemicznych. "Daphnia, ostry test unieruchomiania i badanie rozmnażania". Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego. Sosnowiec.
- [12] Słomczyńska B. (1997). *Testy toksykologiczne w pracach ISO* (Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej). [w:] Kańska Z., Gromiec M. [ed.] *Badania toksykologiczne w ochronie wód*. IAWQ. Warszawa 69 – 79.
- [13] DAPHTOXKIT FTM, Crustacean Toxicity Screening Test for Freshwater instrukcja użytkowania testu, MicroBioTests Inc.
- [14] Poirier G.D., Westlake G., Abernethy S., *Daphnia magna Acute Lethality Toxicity Test Protocol*, Ontario Ministry of Environment, Aquatic Toxicity Unit, Water Res. Br., Rexdale, Ontario, 1988.
- [15] Persoone G., Marsalek B., Blinova I., Törökne A., Zarina D., Manusadzianas L., Nałęcz-Jawecki G., Tofan L., Stepanova N., Tothova L., Kolar B., *A practical and user-friendly toxicity classification system with microbioassays for natural waters and wastewaters*, [w:] Environ Toxicol, 18, 2003, 395-402.

XXXVI The new approach in the soil contaminated with organic pollutants bioremediation

Dariusz Włóka¹, Agnieszka Placek¹, Małgorzata Kacprzak¹;

¹ Częstochowa University of Technology, Institute of Environmental Engineering, address: Brzeźnicka st. 60a 42-200 Częstochowa, Poland, tel.: (+48) 664 993 638, e-mail: dariusz.wloka@gmail.com

Abstract

The aim of the paper was to present the scope of some new approaches within the field of soil bioremediation. The bioremediation technique is considered as one of the most effective and less harmful to environment method, use for removal of organic pollutants from soil. In practice it allows to provide a non-invasive restoration of natural or utilitarian functions of degraded areas. Unfortunately, bioremediation methods are associated with some technological limitations, which includes the low survival rate of applied active bio-agents (microorganisms). As a solution to this problem, the use of immobilization techniques can be given. The implementation of such methods allows to give to a new formulations of bio-agents a specific properties, that can significantly increase their survival rate in adverse conditions of contaminated soil. In result this approach may have a positive impact on the effectiveness of techniques based on bioremediation.

Key words: Bioremediation, soil, organic contamination, immobilization

1. Introduction

The rapid development of new analytical methods had a great impact on many areas of science, including biotechnology. The possibility to use of living organisms, such as bacteria, fungi or plants to support technological processes, found a wide range of applications both in industry and everyday life. Selected strains of microorganism become a cheap and useful tool in many sites of industry, specially in pharmacy, cosmetology, food industry and agriculture. As a examples of such applications the use in the synthesis of complex organic compounds (antibiotics production) or use in the biochemical transformation of organic materials (production of milk and alcoholic drinks) can be given. The very important use of bacteria and fungi, also can be found in the field of environmental protection. In this field of use, the microorganisms can be use in removable energy production (bio-gas synthesis) or in processes associated with the purification of contaminated materials such as soil (bioremediation) [1,2].

Bioremediation is a natural method, use for soil-water environment purification. It is based on the use of a specific abilities of some bacteria or fungi to absorb and incorporate of xenobiotics into metabolic cycles. Accordingly to the data, presented in many scientific publications, this method is considered as one of the fastest, most effective and less harmful to environment technique, used for the removal of organic pollutants from contaminated soil. To advantages of this method, the high social acceptability can be given, which reflects on the legal regulations. In effect, most of organization units, including European Union Parliament, recommends its use [1,3].

The bioremediation process, depending on the type of contamination and local environmental conditions, can lead to the complete degradation of the pollutant molecule (conversion to CO₂, H₂O and other basic mineral compounds), or may be disrupted. The factors, responsible for the interruption of the bioremediation process, includes the lack of oxygen, deficiency of nutrients, too low or too high temperature, low humidity and improper pH. The process may also be stopped due to the absence of one or a few of organisms required to carry out a full cycle of given pollutant biodegradation [2,3,4].

The above-described issues can be solved through the implementation of treatments aimed at the stimulation of the pollutants biodegradation. These treatments can be carried out by [2,3,5]:

- Induction of the growth of endogenous soil microorganisms through the introduction into environment of nutrients in the form of fertilizers,
- Modification of physical and chemical parameters of the soil in order to improve the conditions required for proper development of microorganisms,
- Direct application of selected exogenous strains of bacteria or fungi in the form of bio-agent (bioaugmentation)

The highest bioremediation efficiency, from listed above solutions, can be achieved by using the bioaugmentation technique. This fact is related to the diversity and characteristics of the local microflora. In most cases, the overall soil microbes, only in small part are consisted of the active bacterial or fungal strains, capable to carry out the process of pollutants biodegradation (0.1 - 1% of the all endogenous microbial cells). Naturally present in soil bacterial and fungal cells, with no significant utility, contributes to the occupation of living space, which in turn may lead to the inhibition of the development of strains equipped with a various enzymatic tools, including those needed in biodegradation processes [3,6,7].

Direct *in-situ* introduction of selected bacterial or fungal cultures, with experimentally proven ability to metabolize of harmful organic compounds and commonly equipped with a set of defense mechanisms (modified structure of cell membrane or wall), lead to the disruptions in quantitative balances of endogenous soil microorganisms. In result the inactive, endogenous bacterial or fungal strains are being replaced by new organisms, applied in a form of bio-agent [2,7].

The organisms used in the process of bioaugmentation, mostly are obtained by using the techniques based on the isolation from natural environments, differentiation on the selective mediums and proliferation on specially adapted bioreactors. In some more advanced cases they can be also crafted by using genetic modification methods (GMO organisms). This methods, however, are associated with many social and ethical nature issues [8,9].

The use of bioaugmentation technique, in the context of the organic pollutants removal, requires a special approach in the isolation and differentiation of microorganisms. Therefore in recent years a significant increase in the research related to the bacterial and fungal growth, on mediums contaminated with selected pollutants (petroleum products or pesticides) can be observed. Such increase of interest in this field of study may result from the discovery made in 1950. at the Berlin Institute of Technology. Scientists from this institution conduct a study on the fungal growth mechanisms on mediums contaminated with hydrocarbons. As a result of their work the two species of yeast (*Candida tropicalis* and *Candida lipolitica*), has been isolated. The isolated strains shows a interesting ability to use of a hydrocarbons with 15-carbon chains as a main energy source [2,10,11].

The further research confirm that among the yeast species most of *Candida* strains has the ability to oxidize hydrocarbons molecules. In the case of bacteria strains, the ability to actively carry out the process of oil-origin pollutants biodegradation, can be observed in the following groups of this organisms: *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Corynebacterium*, *Mycobacterium* and *Acinetocacter*. Some literature date show that other species of fungi also have a good oil pollutants biodegradation potential. As an examples of this microbes the fungi belonging to Zygomycotina (*Absidia*, *Cunninghamella*, *Mucor*), Ascomycotina (*Candida*, *Saccharomyces*), Deuteromycotina (*Cladosporium*, *Fusarium*, *Penicilium*, *Aspergillus*, *Trichoderma*, *Acremonium*, *Geotrichum*) or Basidiomycotina (*Coriolus*, *Phanerochaete*, *Pleurotus*, *Trametes*) can be given. The table 1 shows an examples of microorganisms (bacteria and fungi) with good oil pollutants biodegradation potential [1,3,10,11,12].

Tab. 1. The examples of bacterial and fungal species with the ability to carry out a PAHs biodegradation.

Fungi species	Σ hydrocarbons biodegradation coefficient [%]	Bacterial species	Σ hydrocarbons biodegradation coefficient [%]
<i>Penicillium restrictum</i>	15±4	<i>Corynebacterium 87</i>	29±5
<i>Aspergillus niger</i>	16±10	<i>Arthrobacter 50</i>	33±1
<i>Trichoderma koningii</i>	24±2	<i>Pseudomonas chlororaphis</i>	35±3
<i>Trichoderma harzianum</i>	27±5	<i>Sphingomonas paucimobilis</i>	43±17
<i>Trichoderma polysporum</i>	32±1	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	30±4
<i>Penicillium pinophilum</i>	33±2	<i>Nocardia sp.</i>	32±1

Another experiment, conducted by Sorkhoh et. al. show that the efficiency of biodegradation of oil origin pollutants, depends not on the presence of one bacterial or fungal strain but requires occurrences of complex system of microorganisms [11,12]. This phenomenon is related with a variety of composition and complexity of this type of pollutants. Therefore, in most cases to achieve a full mineralization of some contaminants, the specific interactions and relationships between different types of cells must have place. This requirement creates a very important technological issue in the preparation of complex bio-agents for bioremediation purposes [2,13,14].

This problem is related to the natural mechanism of interspecies competition for living space. Often, bacterial strains have antifungal activity while fungal strains shows antibacterial activity. Under natural conditions, these interactions are in balance and do not pose any major issue, but during the isolation and *ex-situ* breeding of interspecies strains within one solution, the mentioned above reactions are more intense and in practice makes the process of bio-agent preparation almost impossible to carry out [1,2,3].

Taking into account the above mentioned issues, it can be stated, that studies aimed to improve or developed of some new solutions or agents, in the field of soil bioremediation, are very important. Therefore the aim of current paper is to provide a review of some new approaches in this sector of knowledge. The special interest was put on the possibility to use of a immobilization techniques as a potential support of traditional soil remediation methods.

2. Bioremediation and immobilization - new opportunities

As potential solution to described above problem, the use of immobilization technique can be given. The implementation of this technique provides a temporary isolation of individual bacterial and fungal strains, within the same formulation of bio-agent. The immobilization of microbial cells on the so-called carriers (gel matrix, porous material or polymeric membranes), can be characterized as relatively new method. It allows to provide a total or temporary separation of living cells from the external environment, which in result may have a great impact on sustainability of developed solution. In current state of knowledge, the immobilization techniques are used in the production of reactive biological membranes, production of reusable reaction mediums or to add a functional properties to new formulations of agrochemicals or fertilizers [15,16].

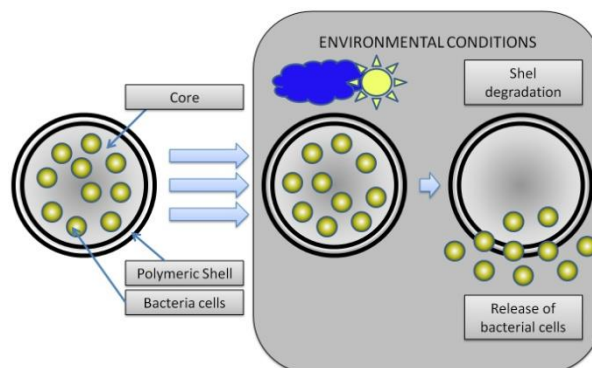
In the bioremediation process, the use of immobilization techniques can be carried out in three ways. The first method relies on a implementation of mechanical modification of the basic parameters of soil. This approach is based on indirect increase of the sorption capacity of the threaded medium. To achieve such goal simply the agricultural treatments can be performed. The second group of methods are based on the application of specially

selected fertilizers formulations. The immobilization process in this case is carried out directly in the *in-situ* conditions. For this purpose, the materials rich in organic matter (humic substances) or sorbents can be used. The third approach relates to the use of immobilization techniques at the stage of design and production of fertilizer formulations. Such techniques involves the temporary isolation of the active agent, in order to give it the characteristic functional properties. The most promising results, from listed above solutions, can be obtained with use of a third approach [16,17,18].

The design and production of immobilized fertilizers can be carried out in many ways. Taking into account the type of reaction, which plays a fundamental role in the process of immobilization, the distinguish on chemical and physical immobilization methods can be given. Physical methods rely on the use of the sorption properties of the selected porous material or composite polymer structures. In this process the active ingredient of fertilizer (bacterial or fungal cells) is immobilized inside the highly complex structure of the mineral or organic carrier. The materials used in such processes may be mineral sorbents, activated carbons, plant materials, polymers and modern nano-materials. Chemical methods, in turn, depends on the use of the presented on the cell surface functional groups. Those groups are selected in way to provide a good conditions to create a covalent or ionic bonds with the carrier particles. This procedure, however, due to the need to precise knowledge of the chemical structure of exposed on the surface cell membranes or walls of organisms undergoing the procedure and an individual matching the carrier to a particular strain is much more complicated in the case of proteins or whole cells at the moment is not applied. Review of methods of physical immobilization representing potential solution to the problems described in the introduction is presented in section 4 [16,17,18].

3. Controlled release feature

The methods based on the immobilization of biological agents on the functional materials (carriers), creates a possibility to add to a developed solutions a new specific properties, including the ability to release of active ingredient in controlled and predefined way (CR - Control Release property). This property is mainly based on the temporary inactivation of the designed solution (isolation of bacterial cells). By designing the composition, form and size of used carrier the described method allows to establish a specific place, time or the conditions of release or activation of immobilized bio-agent. Depending on the used technology and the type of materials, the release can take place by diffusion through the membrane, draining or wash out from the storage medium or under the influence of chemical or biological degradation of carrier structure. Delivery of the bacterial consortium in a controlled manner allows to control the time, intensity, and a place of discharge, which in the case of substances with biological activity is often very important. The ryc. 1., through the release of bacteria cells from the polymeric membrane, presents the CR concept [16,18].



Ryc. 1 The proinciple of controlled release idea.

The use of controlled-release technology to produce new formulations of bio-agents, brings many benefits while the use of traditional soil biological have many flaws and imperfections. The most common issue, related with the use of such products, is their low stable form in the environmental conditions, which affects the relatively small survival

ratio of introduced organisms. In most cases, the quantity of introduced microbial cells, immediately after application, rises to the values significantly higher than required for a proper functioning. Then, under influences of environmental factors, (lack of nutrients, presence of antagonistic organisms, unbalanced pH or low oxygen availability) the amount of exogenous bacterial or fungal cells are rapidly decreased, leading to the reduction of efficiency or complete inhibition of the bioremediation process. This situation consequently forced to repeatedly use the entire bioaugmentation procedure, which involves a significant increase in the cost of the bioremediation and often makes the action much longer [16,19,20].

CR technology seem to be the perfect solution to the described above issue. By the using of CR-biologicals, the grow and development of an individual bacterial or fungal strains can be controlled in significantly more precise way then in case of traditional bio-agents. With the CR feature, it becomes possible to accurately control the dynamics of bioremediation process in terms of time, duration and activation requirements. All this factors can be designed already on the production phase. This means in practice that modern formulations with CR effect compared to the conventional preparations have ability to remain in the desired range of efficiency for a much longer time. Their characteristics also allow to consequently increased the survival rates of applied into soil microorganisms [16].

Very important feature of biologicals with the CR effect is the possibility to prepare a one formulation which includes a various species of microorganisms. Physical isolation of particular species of bacteria and fungi, avoid to the phenomenon of competition for living space. The simplest way to ensure this property is to design a various forms of media for each of applied species. With this approach the release of a bacterial or fungal strain will run at a different time, or under other environmental conditions. As a result, such formulation allow to design a whole wide range of new formulations, which may increased the efficiency of bioremediation procedures. [16,17].

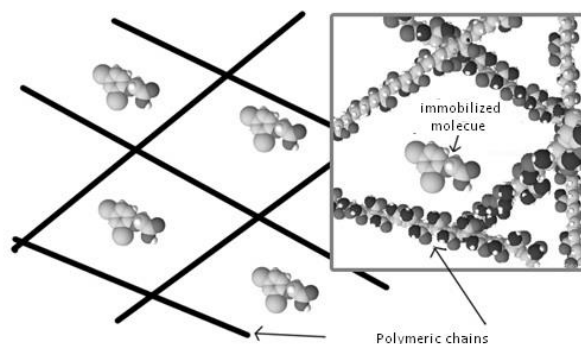
4. Review of immobilization technique

The basic tool, used to create formulations with the controlled release feature is immobilization technique. As already was mentioned the main differences between individual immobilization methods are based on the type of bond between the biological agent and a carrier. Taking in account this type of classification, in table 2, the list of most commonly used immobilization technologies are presented [16]:

Tab. 2. The examples of immobilization methods

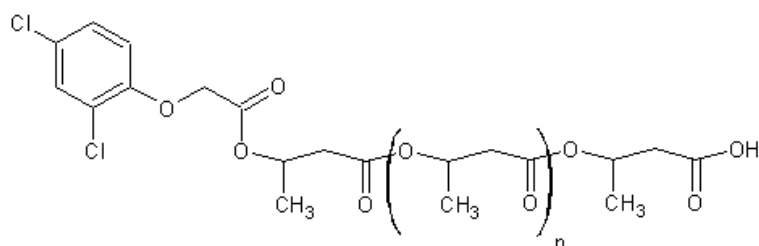
Physical methods	Chemical methods
<ul style="list-style-type: none"> • Capsulation, • Microncapsulation, • Absorption, • Entrapment. 	<ul style="list-style-type: none"> • Polymerization, • Copolimeryzattion, • Creation of covalent bonds • Crosslinking,

The physical immobilization techniques can be described as the formulations where the active substance is combined with a carrier through non-permanent bonds. The bonds used in this types of methods can have a nature of hydrogen bonds, ionic interactions or bonds created on the base of Van der Waals forces. The physical immobilization can also be conducted in way where the active ingredient is not bonded in any way with the carrier (eg. microencapsulation). The advantages of the use of physical methods are associated with the possibility to retain unaltered structure of the active substance, which from the immobilization of proteins or whole organisms, point of view may be important. The presentation of physical immobilization example is provided on the ryc. 2 [17,18,19,20].



Ryc. 2 The example of physical immobilization method (entrapment in polyacrylamid).

Second types of immobilization methods are based on the chemical reactions. In this techniques the active ingredient is combined with the carrier by using the permanent, covalent bonds. This approach can be achieved by specific selection of materials. Due to create a permanent bond the prescreens of functional groups, located on surface of used substrates is required. Connections of this type, provides a opportunity to design a much smaller and more stable formulation than in the case of physical methods. Smaller size is also related with the less raw material consumption, which may result in some reductions in production costs. To the disadvantages of chemical methods, a more complicated production procedure can be given. The chemical immobilization technique can be easily illustrated by the bound between the herbicide molecule (2,4 D) and the polymeric carrier (GHB), ryc. 3 [15,16].



Ryc. 3 The example of chemical immobilization (2,4 D herbicide immobilized with the polyhydroxybutyrate chain).

The selection of the best method for the preparation of formulations with CR property is highly dependent on the physical, chemical and biological properties of a particular active ingredient (bacterial or fungal strain), and carrier characteristics. During the design of CR-products the following aspects should be taken into consideration: the physical and chemical properties of both the active ingredient and the carrier, the method of application, the expected storage time and the economic potential of used materials. All those factors may have a meaning in terms of further products efficiency in environmental conditions and their overall usability [16,18,21,22].

5. Summary

On the basis of gathered information's it can be concluded that currently available methods of soil bioremediation are associated with many technological issues, including problems with low survivability of bio-agents and issues related with the preparation of complex multi-spices formulations. The solutions aimed to solve such problems can affect both to improvement of the effectiveness of bioremediation technologies and may have a positive impact on the economic potential of this procedure.

The use of modern immobilization techniques to design and produce of a new generation of biologicals with the CR property, may became a new trend in the development of bioremediation technologies. The unique features and the wide range of possibilities may result in lots of beneficial aspects, for example the new product may have a increased efficiency, longer operation time, possibility to provide a full control of bioremediation dynamics or opportunity to

prolong the time of storage. All listed aspects may contribute to the potential broadening of the spectrum of practical applications, which in turn directly leads to the general improvement of the overall soil condition.

References

- [1] Fogarty W., Kelly C., *Microbial enzymes and biotechnology*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [2] Jördening H., Winter J., *Environmental biotechnology: concepts and applications*. John Wiley & Sons, 2006.
- [3] Wójcik P., Tomaszewska B., *Biotechnologia w remediacji zanieczyszczeń organicznych*. Biotechnologia, 4(71), 2005, 158-173.
- [4] Cerniglia C., *Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons*, Current Opinion in Biotechnology, 4, 1993, 331-338.
- [5] Czarnomski K. *Trwale zanieczyszczenia organiczne - Gospodarka Odpadami*, Materiały informacyjne. Wydawnictwo Naukowe Gabriel Borowski, 2008, 15-18.
- [6] Maliszewska-Kordybach B., Smreczak B., *Habitat function of agricultural soils as affected by heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons contamination*, Environ. International, 28, 2008, 719-728.
- [7] Kuyukina M., Ivshina I., Makarov S., Litvinenko L., Cunningham C., Philp J., *Effect of biosurfactants on crude oil desorption and mobilization in a soil system*, Environment International 31, 2005, 155-161.
- [8] Sayler G., Ripp S., *Field applications of genetically engineered microorganisms for bioremediation processes*. Current Opinion in Biotechnology, 11(3), 2000, 286-289.
- [9] Cases I., de Lorenzo V., *Genetically modified organisms for the environment: stories of success and failure and what we have learned from them*. International microbiology, 8(3), 2010, 213-222.
- [10] Kaszycki P., Petryszak P., Pawlik M., Kołoczek H., *Ex situ bioremediation of soil polluted with oily waste: the use of specialized microbial consortia for process bioaugmentation*, Ecological Chemistry and Engineering S 18(1), 2011, 83-92.
- [11] Sorkhoh, N., Ibrahim, A., Ghannoum, M., Radwan, S., *High temperature hydrocarbon degradation by Bacillus stearothermophilus from oil-polluted Kuwait desert*. Applied Microbiology and Biotechnology 39, 1993, 123-126.
- [12] Sorkhoh N., Al-Hasan R., Khanafer M., Radwan S., *Establishment of oil-degrading bacteria associated with cyanobacteria in oil-polluted soil*. Journal of Applied Bacteriology 78, 1995, 194-199.
- [13] Ghazali F., Rahman R., Salleh A., Basri, M., *Biodegradation of hydrocarbons in soil by microbial consortium*. International Biodeterioration & Biodegradation, 54(1), 2004, 61-67.
- [14] Datta S., Rene C., Sriramulu Rajaram Y., *Enzyme immobilization: an overview on techniques and support materials*. Biotech 3, 2013, 1-9.
- [15] Fanzhi K., Yim Fun H., *Biomolecule immobilization techniques for bioactive paper fabrication*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 403, 2012, 7-13.
- [16] Akelah A., *Applications of functionalized polymers in agriculture*, Journal of Islamic: Academy of Sciences, 3(1), 1990, 49-61.
- [17] Kobayashi S., Amano J., Minoru F., Kazuhiko A., Shingu K., Itoh K., Hama Y., Takemoto M., Iwasaki T., Teramoto A., Abe K., *Microcapsulated parathyroid tissue in vitro*. Biomed & Pharmacother: 54(1), 2000, 66-68.
- [18] Lee S., Pardue J., Moe W., Kim D., *Effect of sorption and desorption-resistance on biodegradation of chlorobenzene in two wetland soils*. Journal of Hazardous Materials. 161, 2009, 492-498.
- [19] Nursevin H., Hepokur C., Saraydin D., *Poly(acrylamide/maleic acid)-sepiolite composite hydrogels for immobilization of invertase*, Polym. Bull, 64, 2010, 27-40
- [20] Paleczek W., Rajczyk J., Rajczyk Z., *Modyfikowane sorbenty organiczne do usuwania płynnych substancji olejowych i ropopochodnych*. Budownictwo, 10, 2004, 119-123.
- [21] Sciortino M., Alonzo G., Ciriminna R., Pagliaro M., *Sol-Gel Microcapsulation in Silica-Based Particles: A Comparative Study*, Silicon, 3, 2011, 77-83
- [22] Tomonori K., Tomomi I., Gu Y., Norihisa M., *A microfluidic device for bacteria immobilization in a microporous carrier by dielectrophoresis*, J. Micro-Nano Mech. 7, 2012 61-68.

Acknowledgement and funding.

The research has been funded with the funds of NCN (National Science Centre Poland) acquired on the basis of the decision nr DEC - 2013/09/N/ST10/02175.

*Authors: Dariusz Włóka and Agnieszka Placek are beneficiaries of scholarship program „DoktoRIS – program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska” cofunded by European Union under European Social Fund.



XXXVII Biosurfaktanty syntetyzowane przez mikroorganizmy i ich rola w remediacji gruntu

Natalia Zawrotna, Piotr Jachimowicz

Naukowe Koło Mikrobiologów Molekularnych „COCCUS”, adres: ul. R. Prawocheńskiego 1 Olsztyn, e-mail: zawrotna.natalia@gmail.com

Streszczenie

Metale ciężkie stanowią bardzo istotny problem jeżeli chodzi o zanieczyszczenie gleby. Są one przyswajane przez rośliny, po czym dostają się do łańcucha pokarmowego i w konsekwencji dostają się do organizmu człowieka, gdzie mają szkodliwy wpływ na wiele funkcji. Biosurfaktanty to związki powierzchniowo czynne pochodzenia naturalnego. Badania nad wykorzystaniem biosurfaktantów do usuwania metali ciężkich z gleb zostały zapoczątkowane w latach 90. ubiegłego wieku.

Słowa kluczowe: biosurfaktanty, remediacja gruntu, metale ciężkie, mikroorganizmy

1. Wstęp

W obecnych czasach rozwój techniki i technologii nabrał niezwyklego rozpędu. W związku z szybkim rozwojem przemysłowym światu znacznie wzrosło niebezpieczeństwo zatrucia środowiska metalami ciężkimi. Człowiekowi bardzo trudno jest nadążyć za wszelkim postępem i zneutralizować negatywny wpływ na środowisko. To co odróżnia nas od roślin to między innymi fakt, iż kiedy warunki są niesprzyjające możemy się przemieszczać. Roślina, kiedy natrafia w ryzodermie na metale ciężkie nie potrafi od nich „uciec”. Hamują one również rozwój funkcjonujących tam mikroorganizmów, co prowadzi do zakłócenia ich podstawowych funkcji fizjologicznych, a przede wszystkim procesów związanych z rozkładem i przemianą substancji organicznej. Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na większość roślin występuje często dopiero przy wysokim zanieczyszczeniu gleb metalami ciężkimi, natomiast człowiek jest wrażliwy nawet na obecność podwyższonych ilości metali ciężkich. Jest to niepodważalny argument, by przekonać człowieka do dbania o środowisko. Biosurfaktanty to związki powierzchniowo czynne syntetyzowane przez mikroorganizmy. Wykorzystanie takich biosurfaktantów w procesach oczyszczania gleby z metali ciężkich, jest małym krokiem dla człowieka, a wielkim dla ludzkości.

2. Metale ciężkie w glebie

Najczęściej metale ciężkie określa się jako pierwiastki metaliczne o liczbie atomowej mieszczącej się w zakresie 21-92 i gęstości większej niż 5,0 g/cm³ [1].

Metale ciężkie w glebie mogą pochodzić z dwóch źródeł: naturalnych i antropogenicznych. Obecnie ciągły wzrost skażenia środowiska metalami ciężkimi spowodowany jest przede wszystkim działalnością gospodarczą człowieka. Do głównych źródeł zanieczyszczeń metalami ciężkimi zalicza się: produkty wietrzenia skały macierzystej, jako źródło naturalne, odpady i ścieki o wysokiej zawartości metali ciężkich produkowane przez przemysł wydobywczy, metalurgiczny, garbarski, galwanizacyjny i elektrochemiczny, produkcję farb, barwników i papieru, środków ochrony roślin, tworzyw sztucznych, transport drogowy, przemysł, komunikacja oraz procesy spalania (rys.1.) [2,3]

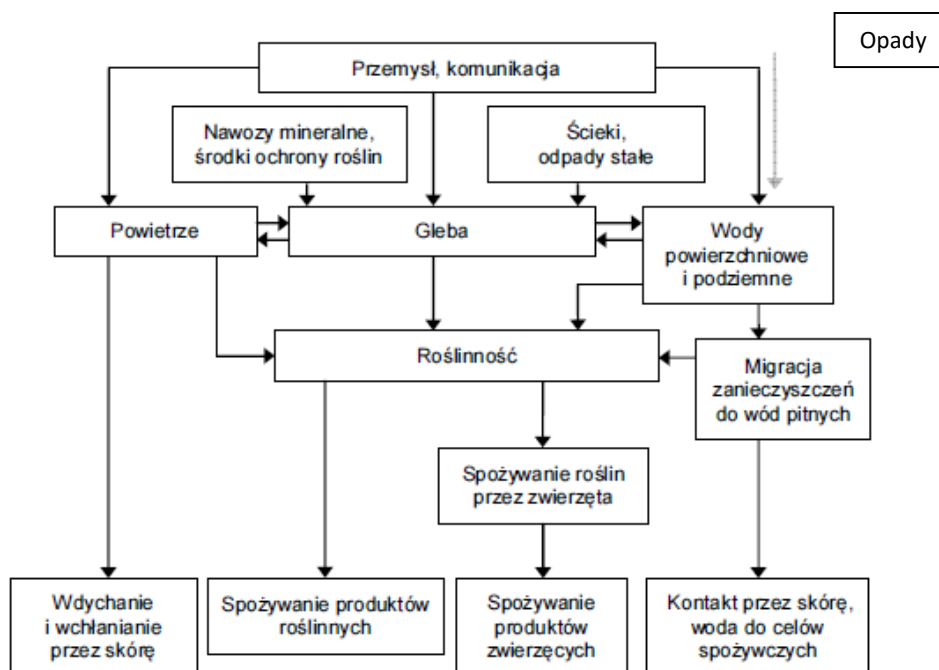
Na zawartość fitodostępnych metali ciężkich w glebie najsilniejszy wpływ mają czynniki glebowe oraz nawozowe, a tym samym przyczyniają się do akumulacji tych pierwiastków w roślinach. Spośród fizykochemicznych właściwości gleby wpływających na ilość dostępnych dla roślin form metali ciężkich decydującą rolę odgrywają:

typ gleby, skład granulometryczny, zawartość substancji organicznej, właściwości sorpcyjne, odczyn oraz potencjał oksydoredukcyjny [4,5].

Toksyczne działanie metali w glebie zależy tylko w niewielkim stopniu od całkowitej zawartości tych zanieczyszczeń w gruncie. Przede wszystkim jest ono determinowane biodostępnością - stężeniem jonów metali ciężkich w roztworze glebowym. Do czynników wpływających na biodostępność metali należą: wiek i różnorodność zanieczyszczeń, fizykochemiczne właściwości danego gruntu (typ, pH, zdolność wymiany jonowej) oraz możliwości metaboliczne i liczebność bytujących organizmów[3, 6-9].

W glebach metale ciężkie występują w postaci jonów, np. Cd^{2+} , Pb^{2+} lub tworzą związki kompleksowe z występującymi w roztworze glebowym anionami nieorganicznymi, np. SO_4^{2-} , Cl^- oraz małocząsteczkowymi substancjami organicznymi, takimi jak kwasy organiczne i aminokwasy, oraz z rozpuszczonymi związkami wielocząsteczkowymi w postaci polisacharydów i polifenoli [10]. Wraz ze wzrostem odczynu udział jonowych form metali maleje, natomiast zwiększa się ilość połączeń metaloorganicznych, zwłaszcza ołowiu i miedzi [11]. Gdy stężenie metali jest duże, mogą ulegać one wytrącaniu, zwłaszcza w glebach alkalicznych, w formie tlenków, wodorotlenków, węglanów, siarczków oraz fosforanów. Skuteczność wytrącania w znacznym stopniu zależy od odczynu [11].

Do organizmu człowieka metale ciężkie są wchłaniane przez skórę, wdychane, lub też dostają się wraz ze spożywanymi produktami roślinnymi i zwierzęcymi. Zagrożenie ze strony metali ciężkich wynika bezpośrednio z ich przemieszczania się w łańcuchu troficznym gleba – roślina – zwierzę – człowiek i możliwości kumulacji w ostatnim ogniwie, czyli organizmie człowieka [12]. Metale ciężkie w organizmach zwierzęcych czy ludzkich wywołują przede wszystkim zmiany w syntezie białka i zaburzenia wytwarzania ATP, w następstwie których może dochodzić do poważnych zmian chorobowych [13]. Długotrwała ekspozycja na metale ciężkie może powodować określone skutki zdrowotne, takie jak choroby nowotworowe, uszkodzenia organów, np. uszkodzenia nerek przez kadm i arsen lub zmiany w funkcjonowaniu układu krwionośnego wywołane związkami ołowiu [14,15].



Rys. 3 Drogi transportu metali ciężkich w środowisku [13]

3. Metody remediacji gruntu

Problem oczyszczania środowiska gruntowego wciąż nie jest rozwiązany w sposób zadowalający. Usunięcie metali ciężkich jest zwykle zadaniem trudnym i kosztownym.

Metody oczyszczania gruntu mogą być realizowane w warunkach *ex situ*, czyli po usunięciu gruntu z miejsca skażenia i przeniesieniu go do wytypowanego punktu w celu remediacji lub *in situ*, czyli bez wybierania zanieczyszczonego gruntu [16]. W poszczególnych metodach oczyszczania gruntu uwzględnia się i wykorzystuje różnice pomiędzy właściwościami zanieczyszczeń oraz właściwościami ziaren i cząstek gruntu [11].

Techniki *ex situ* charakteryzują się dużą skutecznością w przypadkach, gdzie wymagana jest minimalizacja czasu prowadzenia remediacji, a tereny zanieczyszczone mają niewielką powierzchnię (m.in. przygotowanie terenów inwestycyjnych). Technologia ta może być wykorzystywana, gdy ilość skażonej gleby jest stosunkowo niewielka. Niestety, podczas usuwania gruntu z miejsca skażenia, zwłaszcza na terenach o dużym i rozległym zanieczyszczeniu, trzeba uwzględnić relatywnie wysokie koszty generowania odpadu w postaci zanieczyszczonej gleby oraz uwalnianie do atmosfery nawet do 90% zanieczyszczeń lotnych. Metoda ta powoduje również zaburzenie funkcji terenu, naturalnych warunków glebowych i hydrogeologicznych [17,18].

Do metod *ex situ* zaliczamy:

1. Remediację ekstrakcyjną, która polega na przemywaniu gruntu w mieszalniku, a tym samym wymywaniu z niego zanieczyszczeń, które przechodzą do medium płuczącego,
2. Remediację termiczną polegającą na cieplnej obróbce wybranego gruntu. Procesy niskotemperaturowe (260-360°C) polegają na odparowaniu zanieczyszczeń złoża i ich usunięciu metodą adsorpcyjną. Spośród procesów wysokotemperaturowych najczęściej stosowana jest termiczna likwidacja zanieczyszczeń w piecach obrotowych lub urządzeniach ze złożem fluidalnym, w temperaturze do 1100°C,
3. Elektroremediację, metoda oparta jest na przepływie prądu elektrycznego,
4. Bioremediację w reaktorach biologicznych. Do reaktora dostarczany jest tlen, mikroorganizmy oraz substancje biogenne, które przyspieszają degradację podczas intensywnego mieszania się gruntu.
5. Kompostowanie. Metoda która polega na rozłożeniu zanieczyszczonego gruntu na cienkiej warstwie odpowiedniego, nieprzepuszczalnego podłoża w celu przyspieszenia rozkładu zanieczyszczeń [17,18].

Techniki *in situ* należą do technik bezinwazyjnych. Usuwanie zanieczyszczeń odbywa się w miejscu, gdzie ono powstało. Metoda ta jest stosowana w przypadku, gdy teren jest rozległy oraz nie istnieje niebezpieczeństwo szybkiej penetracji skażenia do wód gruntowych [18]. Podczas ich stosowania struktura gleby pozostaje nienaruszona. Daje to możliwość prowadzenia aktywnej remediacji na terenach zurbanizowanych, przemysłowych czy komunikacyjnych z istniejącą rozwiniętą infrastrukturą, w czasie normalnego cyklu użytkowania terenu. Stosowane metody cechują się długim czasem remediacji, który rekompensowany jest relatywnie niskimi kosztami [19].

Do metod *in situ* zaliczamy:

1. Biodegradację, metodę polegającą na wykorzystywaniu organizmów autochtonicznych, naturalnie żyjących w gruncie lub na wprowadzeniu bakterii,
2. Wentylację gruntu, metodę stosowaną do usuwania lotnych związków organicznych, polegającą na przedmuchiwanie gruntu w strefie nienasyconej,
3. Oczyszczanie gruntów metodą podciśnienia tzw. *soil vapour extraction*, SVE, polegająca na stosowaniu podciśnienia w oczyszczanym obszarze, które powoduje zasysanie lotnych zanieczyszczeń kierowanych do naziemnej instalacji oczyszczającej,

4. Przemycanie gruntu wodą pod wysokim ciśnieniem; stosuje się tłoczenie wody pod wysokim ciśnieniem w głąb gruntu, który ulega spulchnieniu i wyniesieniu na powierzchnię, gdzie poddany zostaje oczyszczaniu,

5. Wypompowywanie zanieczyszczonej wody gruntowej, metodę tę stosuje się do usuwania zanieczyszczeń rozpuszczonych,

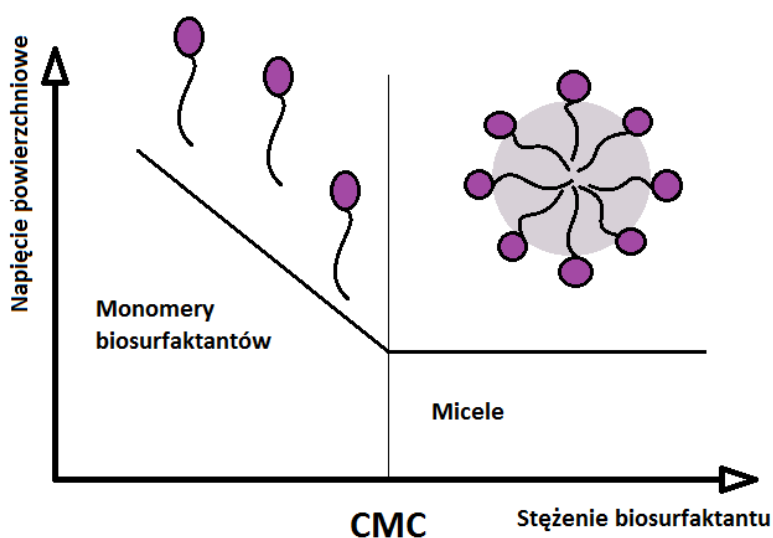
6. Metodę biostymulacji, polegającą na zwiększeniu naturalnej aktywności mikroflory glebowej rozkładającej zanieczyszczenia poprzez dodatkowe napowietrzanie i nawożenie gleby [17,20].

4. Właściwości biosurfaktantów

Surfaktanty są związkami otrzymywanymi w drodze syntezy. Najczęściej stosowane są surfaktanty niejonowe. Jednak nie wszystkie syntetycznie niejonowe związki powierzchniowo czynne są dostatecznie biodegradowalne. Ponadto związki te mogą działać toksycznie na środowisko. Przykładem mogą być oksyetylenowane alkilofenole, których dobre właściwości użytkowe w odniesieniu do remediacji gruntów nie idą w parze z oddziaływaniem na środowisko. Są one uznawane za związki trudno biodegradowalne, a produkty ich częściowej degradacji (w tym nonylofenol) wykazują znaczną toksyczność i działają inhibitująco na proces nitryfikacji, rozkładu skrobi i celulozy oraz na proces fotosyntezy. Dlatego też zainteresowano się biosurfaktantami, które są wytwarzane przez mikroorganizmy zasiedlające glebę i są łatwo biodegradowalne [17].

Biosurfaktanty wykazują amfifilowy charakter, wynikający z obecności w cząsteczce części hydrofobowej, najczęściej w postaci długołańcuchowych kwasów tłuszczowych oraz części hydrofilowej w postaci węglowodanów, aminokwasów czy alkoholi. Posiadają również zdolność obniżania napięcia powierzchniowego i międzyfazowego oraz tworzenia struktur micelarnych.

W rozcieńczonych roztworach związki powierzchniowo czynne istnieją w postaci monomerów. Gdy stężenie wzrasta, monomery biosurfaktantów ulegają asocjacji w większe agregaty, tzw. micelle. Asocjacja zachodzi po przekroczeniu stężenia charakterystycznego dla danego związku powierzchniowo czynnego określanego jako krytyczne stężenie micelizacji (Critical Micelle Concentration – CMC) (rys.2.) [12]. Wraz ze wzrostem stężenia surfaktantów następuje obniżenie napięcia powierzchniowego, co sprzyja kontaktowaniu się danego biosurfaktantu z metalem.



Rys.4 Zależność pomiędzy stężeniem biosurfaktantu, napięciem powierzchniowym, a powstawaniem miceli [21]

5. Biosurfaktanty syntetyzowane przez mikroorganizmy

Biosurfaktanty można bezpośrednio syntetyzować przez mikroorganizmy lub wydzielać z niektórych produktów pochodzenia roślinnego, przy czym te drugie są mniej skuteczne przy obniżaniu napięcia powierzchniowego. Wiele mikroorganizmów jest zdolnych do syntezy biosurfaktantów (Tab.1.) [11]. Biosurfaktanty produkowane są w przeważającej większości w środowisku wodnym przez mikroorganizmy tlenowe, z substratem węglowym jako źródłem pożywienia. Ogromną zaletą jest to, że mikroorganizmy syntetyzują biosurfaktanty z wykorzystaniem tanich i łatwo dostępnych substratów, jak cukry, tłuszcze roślinne, kwasy tłuszczowe i alkohole. Emulgatory wydzielane są przez bakterie w czasie ich wzrostu, aby pomóc w transporcie nierozpuszczalnych substratów przez ścianę komórkową [17].

Tab. 4 Przykłady biosurfaktantów pochodzenia mikrobiologicznego

Grupa	Rodzaj biosurfaktantu	Gatunek mikroorganizmu
Glikolipidy	ramnolipidy	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> <i>Pseudomonas</i> sp. DMS 2847 <i>Serratia rubidea</i>
	soforolipidy	<i>Candida apicola</i> <i>Candida bombicola</i> <i>Candida lipolytica</i> <i>Candida bogoriensis</i>
	trehalolipidy	<i>Arthrobacter paraffineus</i> <i>Corynebacterium</i> spp. <i>Mycobacterium</i> spp. <i>Rhodococcus erythropolis</i> <i>Nocardia</i> sp.
Lipoproteiny/lipopeptydy	surfaktyna	<i>Bacillus subtilis</i> <i>Bacillus pumilus</i>
Fosfolipidy	fosfatydyloetanolamina	<i>Acinetobacter</i> sp. <i>Thiobacillus thiooxidans</i> <i>Rhodococcus erythropolis</i>
Związki polimerowe	emulsan, liposan, kompleksy polisacharydowo-białkowe, mannoproteiny	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i> <i>Candida lipolytica</i> <i>Corynebacterium hydrocarboclastus</i> <i>Saccharomyces cerevisiae</i>

Źródło: [11]

Substancje te można zasadniczo podzielić na dwie grupy: związki o stosunkowo małej masie cząsteczkowej (glikolipidy, lipoproteiny, lipopeptydy, fosfolipidy) oraz substancje wielocząsteczkowe (emulsan, liposan, kompleksy polisacharydowo-białkowe) [22].

Glikolipidy to związki składające się głównie z cząsteczki mono- lub disacharydu połączonej wiązaniem glikozydowym z kwasem hydroksytłuszczowym.

Wśród glikolipidów najbardziej rozpowszechnione są ramnolipidy, zbudowane z jednego lub dwóch pierścieni ramnozy połączonych z kwasem β -hydroksydekanowym. Zdolność do syntezy tych związków wykazują głównie *Pseudomonas aeruginosa*, które jako źródło węgla wykorzystują alkany, bursztynian, pirogronian, cytrynian, fruktozę, glukozę, glicerol, mannitol oraz oleje roślinne. Ramnolipidy, dzięki właściwościom przeciwdrobnoustrojowym, stosowane są również jako antybiotyki.

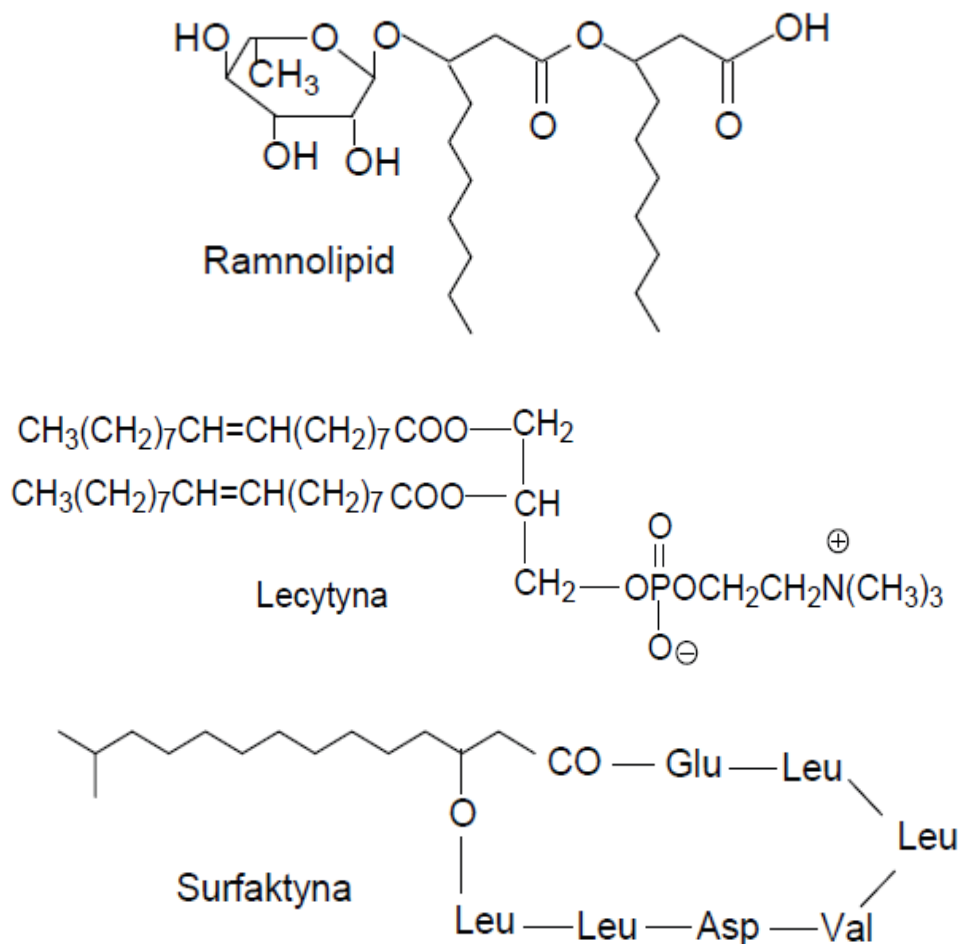
Kolejną grupą wśród glikolipidów stanowią soforolipidy zbudowane z dwóch cząsteczek cukrowych soforozy oraz kwasu tłuszczowego, połączonych wiązaniem β -glikozydowym. Wyróżnia się dwa typy soforolipidów: kwaśne, gdzie cząsteczka kwasu posiada wolną grupę karboksylową i soforolipidy laktonowe, których pierścień laktonowy połączony jest z grupą wodorotlenową soforozy. Soforolipidy laktonowe mają większe znaczenie komercyjne i naukowe w porównaniu z kwaśnymi. Są przemysłowo wykorzystywane jako związki zwilżające przez koncern Kao Co. Ltd. w kosmetykach z serii Sofina [26].

Trehalolipidy natomiast mają strukturę estrów trehalozy i kwasu mykolowego (2-alkilo-3-hydroksytłuszczowego).

Lipopeptydy są cząsteczkami cyklicznymi, zbudowanymi z łańcucha oligopeptydowego i kwasu 3-hydroksytłuszczowego, zaś fosfolipidy to związki, które obok reszt kwasów tłuszczowych zawierają również reszty kwasu fosforowego (V). Masa cząsteczkowa lipopeptydów mieści się w zakresie od 979 do 1091 Da. Najbardziej znana jest surfaktyna zbudowana z siedmiu aminokwasów: kwas glutaminowy (1), leucynę (4), kwas asparaginowy (1) i walinę (1).

Biosurfaktanty polimerowe mają najczęściej strukturę lipopolisacharydu (emulsan, biodispersan) lub mannoprotein [22,23,24,25].

Budowa wybranych biosurfaktantów przedstawiono na rys.3. [23]



Rys. 5 Przykład y wybranych biosurfaktantów [13]

Synteza biosurfaktantów powiązana jest z fazami wzrostu mikroorganizmów, a te uzależnione są od warunków procesu hodowli, od zawartości składników odżywczych w podłożu, zawartości komórek w medium hodowlanym i ilości wytwarzanych przez nie produktów ubocznych [24]. Biosurfaktanty syntetyzowane są wewnątrz komórek

mikroorganizmów, gdzie pełnią rolę składników odżywczych, umożliwiają adsorpcję genów czy sekwestrację związków toksycznych [25].

Wiele badań naukowych zwraca szczególną uwagę na obecność w podłożu właściwego źródła węgla i azotu oraz dobrania odpowiednich warunków wzrostu podczas hodowli mikroorganizmów, np. temperatury i pH podłoża. Taką relację zauważono podczas syntezy ramnolipidów przez *Pseudomonas spp.*, związków aktywnych powierzchniowo syntetyzowanych przez *Bacillus cereus* oraz w produkcji glikopeptydów przez *Pseudomonas fluorescens* [24].

Miarą skuteczności biosurfaktantów w procesie remediacji gruntów jest produkcja takich związków powierzchniowo czynnych, które obniżają napięcie powierzchniowe wody z 72 do około 35 mN/m, a napięcie międzyfazowe z 40 do 1mN/m oraz tworzą agregaty micelarne w niskim stężeniu. Dla przykładu ramnolipidy obniżają napięcie powierzchniowe wody nawet do 25 mN/m, soforolipidy do 33 mN/m, oraz napięcie międzyfazowe ramnolipidy obniżają do 1mN/m, soforolipidy do 5 mN/m [11].

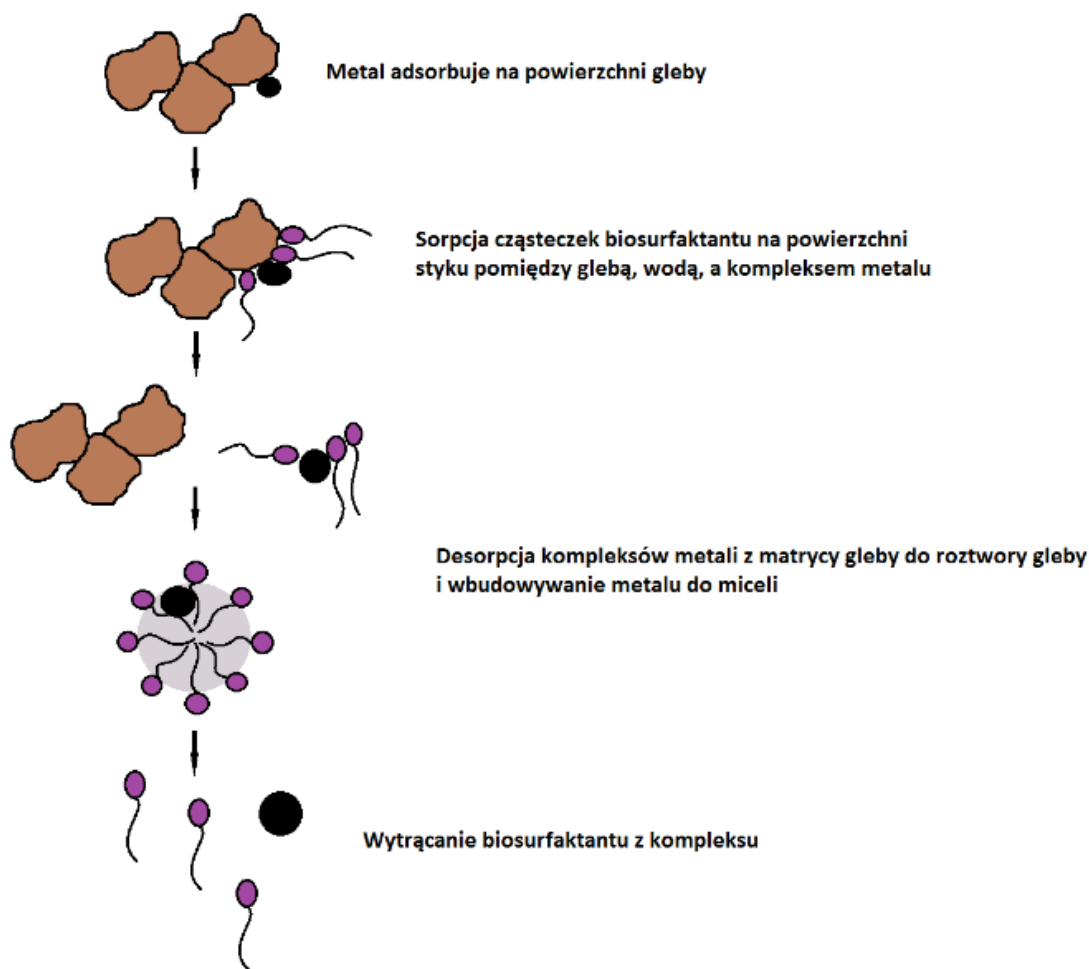
6. Mechanizm działania

W badaniach nad możliwością stosowania roztworów biosurfaktantów do remediacji gruntów skażonych metalami ciężkimi stosowane są głównie biosurfaktanty niskocząsteczkowe, co wynika z dobrze opracowanych warunków produkcji i izolacji tych związków [12].

Przydatność biosurfaktantów do bioremediacji gleby zanieczyszczonej metalami ciężkimi polega głównie na ich zdolności do tworzenia kompleksów z danymi metalami. Na rys.4.[12] pokazano mechanizm usuwania metali ciężkich z gleb.

Cząsteczki związku powierzchniowo czynnego gromadzące się na granicy faza stała-roztwór glebowy obniżają napięcie międzyfazowe i działanie sił kapilarnych oraz biorą udział w wiązaniu metali. Procesy te wydawnie zwiększają zawartość jonów metali w roztworze glebowym. Zaadsorbowana cząsteczka metalu na powierzchni gleby ulega sorpcji przez molekuly biosurfaktantu. Tworzy się kompleks metal-biosurfaktant, który ulega desorpcji do roztworu gleby. Wiązanie jonowe pomiędzy kompleksem biosurfaktant-metal jest silniejsze niż wiązanie gleba-metal, dlatego kompleksy są desorbowane z matrycy gleby do roztworu glebowego, gdzie następuje włączenie metalu do miceli. Desorpcję przyspiesza także zachodzące w fazie wodnej kompleksowanie kationów metali przez cząsteczki i micelle biosurfaktantu. W micelach cząstki biosurfaktantów orientują się częścią hydrofobową do środka, a hydrofilową na zewnątrz. Taki układ umożliwia tworzenie kompleksów pomiędzy kationami metali a polarną częścią biosurfaktantu. Wiązania tworzone między kationami metalu ciężkiego, a ujemnie naładowaną częścią biosurfaktantu są na tyle silne, że płukanie usuwa te kompleksy w całości. Szczególnie wysokim powinowactwem do metali charakteryzują się biosurfaktanty anionowe. W końcowym etapie następuje wytrącenie biosurfaktantu z powstałego kompleksu.

Wykorzystanie biosurfaktantów do eliminacji metali ciężkich z gleby można prowadzić *ex situ* lub *in situ*. W warunkach *ex situ* niewielka ilość gleby przenoszona jest do zbiornika, najczęściej cementowego, do którego dodawany jest także roztwór związku powierzchniowo czynnego. Po zakończeniu płukania glebę oddziela się od fazy wodnej, zawierającej kompleksy biosurfaktant – metal ciężki. Kolejne etapy polegają na precypitacji związku powierzchniowo czynnego połączone z wydzieleniem jonów metalu do wody. Z kolei w warunkach *in situ* wprowadzenie/odbiór roztworu biosurfaktantu przeprowadza się systemem drenów i rowów, bezpośrednio w miejscu skażenia gleby [11,26].



Rys. 6 Mechanizm działania biosurfaktantu w glebie zanieczyszczonej metalami [21].

7. Podsumowanie

Zanieczyszczenie gleb metalami ciężkimi może mieć bardzo drastyczne skutki jeżeli chodzi o zdrowie i życie człowieka.

Metoda usuwania metali ciężkich z gleby za pomocą płukania biosurfaktantami jest dynamicznie rozwijanym kierunkiem badań. Stanowi alternatywę dla typowych procesów chemicznych, a przede wszystkim jest przyjazna środowisku i człowiekowi. Do tej pory najczęściej wykorzystywano ramnolipidy z uwagi na ich dostępność na rynku i niską cenę. Badania technologiczne koncentrują się na poszukiwaniu najbardziej wydajnych biosurfaktantów, przy relatywnie niskich kosztach produkcji.

Reasumując, wykorzystanie natury przy niewielkim udziale człowieka może w znaczny sposób podnieść jakość naszych gleb, a tym samym naszego zdrowia, które stanowi jeden z najważniejszych aspektów naszego życia.

Literatura

- [1] Hodson M.E., *Heavy metal-geochemical bogey men?*, Environmental Pollution, 2004, 129, 341-342,
- [2] <http://www.mos.gov.pl/> (materiały pomocnicze), 16.10.2015r.

- [3] Paraszkiwicz K., Długoński J. Wykorzystanie drobnoustrojowych surfaktantów do usuwania metali ciężkich z gleby, *Biotechnologia* 2007,2(77), 81-94.
- [4] Gębski M., Czynniki glebowe oraz nawozowe wpływające na przyswajanie metali ciężkich przez rośliny, *Postępy Nauk Rolniczych*, 1998, 5, 3-16.
- [5] Kabata-Pendias A., Pendias H.: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. II. PWN, Warszawa, 1999.
- [6] Weber J., Karczewska A., *Biogeochemical processes and the role of heavy metals in the soil environment*, *Geoderma* 2004, 2, 105-107.
- [7] Kaasalainen M., Yli-Halla M., Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils." *Environmental Pollution* 2003,126(2), 225-233.
- [8] Słaba, M., Długoński J., *Mikrobiologiczne usuwanie i odzyskiwanie metali ciężkich*, *Postępy Mikrobiologii* 2003,2(41),167-183.
- [9] Słaba, M., Długoński J., *Heavy metals uptake by microscopic fungi*, *Biotechnologia* 2003,4,101-109,
- [10] Karczewska A., *Ocena możliwości zastosowania metody wspomaganą fitoekstrakcji do rekultywacji gleb zanieczyszczonych emisjami hutnictwa miedzi*, 2008, Wydawnictwo Zante,.
- [11] Wojnowskiej-Baryły I, *Trendy w biotechnologii środowiskowej*, UWM 2011
- [12] Mulligan C.N., *Environmental applications for biosurfactants*, *Environmental pollution* 2005, 133(2),183-198.
- [13] Ociepa-Kubicka A., Ociepa E., *Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi*, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2012, 15, 169-180.
- [14] Pruvot, C., Douay, F., Hervé, F., & Waterlot, C.. Heavy Metals in Soil, Crops and Grass as a Source of Human Exposure in the Former Mining Areas (6 pp). *Journal of Soils and Sediments*, 2006, 6(4), 215-220.
- [15] Poggio, L., Vrščaj, B., Schulin, R., Hepperle, E., & Marsan, F. A., Metals pollution and human bioaccessibility of topsoils in Grugliasco (Italy). *Environmental Pollution*, 2009, 157(2), 680-689,
- [16] Khan, F., Tahir Husain, and Ramzi Hejazi. "An overview and analysis of site remediation technologies." *Journal of environmental management* 2004, 71.2, 95-122.
- [17] Hallaman E., *Fizykochemiczne aspekty oczyszczania zaolejonych gruntów z wykorzystaniem surfaktantów syntetycznych i biosurfaktantów*, Rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra technologii Tłuszczów i Detergenty, 2008.
- [18] Radwan K., Ślosorz Z., Rakowska J. *Efekty środowiskowe usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych* Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza 2012, 107-114.
- [19] Kalisz M., Krupanek J., *Innowacyjne metody chemicznego i biologicznego oczyszczania zanieczyszczonych gleb i wód podziemnych-projekt UPSOIL*, Otwarte seminaria 2012.
- [20] Koreleski K., *Przegląd metod rekultywacji gleb zanieczyszczonych związkami organicznymi*, Komisja Geodezji i Inżynierii Środowiska PAN, 2014.
- [21] Pacwa-Płociniczak M., *Environmental Applications of Biosurfactants: Recent Advances*, *International Journal of Molecular Sciences*, 2011, 12, 633-654.
- [22] Rosenberg, E., Ron E.Z., *High-and low-molecular-mass microbial surfactants*, *Applied microbiology and biotechnology* 1999, 52.2, 154-162.
- [23] Krzyczkowska J., Bialecka-Florjanczyk E., *Biotechnologiczna synteza związków powierzchniowo czynnych i przykłady ich praktycznego zastosowania*, *Żywność Nauka Technologia Jakość* 2012, 19(4),2012.
- [24] Desai J.D., Banat I.M., *Microbial production of surfactants and their commercial potential*, *Microbiology and Molecular biology reviews* 61.1 1997, 47-64.
- [25] Van Hamme, Jonathan D., A. Singh, O. P. Ward., *Physiological aspects: Part I in a series of papers devoted to surfactants in microbiology and biotechnology*, *Biotechnology Advances* 24.6, 2006, 604-620.
- [26] Pacwa-Płociniczak M., *Environmental Applications of Biosurfactants: Recent Advances*, *International Journal of Molecular Sciences*, 2011,12, 633-654.

XXXVIII Badanie toksyczności czwartorzędowych amoniowych cieczy jonowych względem *Eisenia fetida*

Zofińska Katarzyna¹, Turek Dominika², Uszok Katarzyna³;

¹ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, adres: 44-101 Gliwice, ul. Konarskiego 18, e-mail: k.zofinska@gmail.com

² Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, adres: 44-101 Gliwice, ul. Konarskiego 18, e-mail: turek-dominika@wp.pl

³ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, adres: 44-101 Gliwice, ul. Konarskiego 18, e-mail: k.a.uszok@gmail.com

Streszczenie

Wzrost użycia związków chemicznych w przemyśle przyczynia się do coraz większego skażenia środowiska, w tym gleby, co może być związane z zachwianiem równowagi biologicznej ekosystemu. Celem niniejszej pracy była ocena wpływu czwartorzędowej amoniowej cieczy jonowej (cytrynianu tris-didecyldimetyloamoniowego) na organizmy glebowe na przykładzie dżdżownic kalifornijskich, wykorzystując parametr LC₅₀. 14-dniowe doświadczenie przeprowadzono używając różnych stężeń badanego związku. Otrzymane wyniki wskazują na brak toksyczności cytrynianu tris-didecyldimetyloamoniowego względem dżdżownic kalifornijskich. Świadczy to o potencjalnej możliwości bezpiecznego zastosowania związku w przemyśle. Jednakże konieczne jest przeprowadzenie dalszych badań na innych organizmach wyższych.

Słowa kluczowe: czwartorzędowe ciecze jonowe, zielona chemia, ekotoksyczność, *Eisenia fetida*, dżdżownica kalifornijska

1. Wstęp

W ostatnich latach obserwuje się coraz szybszy wzrost stężenia różnych substancji chemicznych w środowisku (m.in. gleby). Przyczynami tego wzrostu są głównie przemysł i rolnictwo. Aby zmniejszyć szkodliwe efekty używania chemikaliów na terenie Unii Europejskiej wprowadzono dyrektywę REACH, która zobowiązuje producentów do przeprowadzania badań nad wpływem wytworzonego związku na środowisko przed wprowadzeniem go do sprzedaży [1]. Innym sposobem na zmniejszenie ilości szkodliwych związków chemicznych w środowisku może być tzw. zielona chemia. Ma ona na celu zminimalizowanie udziału szkodliwych związków w przemyśle poprzez poszukiwanie nowych związków o podobnym działaniu, jednak będących bardziej przyjaznymi dla środowiska. Jednym z wytworów zielonej chemii są ciecze jonowe (CJ), które mogą zastąpić rozpuszczalniki organiczne. Zaletą CJ jest ich nietloność i niepalność [2].

Ciecze jonowe nie są związkami nowymi, gdyż zostały one odkryte już w wieku XIX, kiedy to przy pomocy reakcji Friedel'a-Crafts'a doprowadzono do otrzymania „czerwonego oleju”. Jednakże dopiero kilka ostatnich lat przyniosło znaczny wzrost zainteresowania naukowców, a co za tym idzie wzrost liczby badań nad właściwościami tych substancji [3]. Wykazano, iż CJ posiadają wiele cech sprzyjających wdrożeniu ich do przemysłu, na przykład jako fungicydy. Jednakże mimo tego, że ciecze jonowe określane są mianem „zielonych rozpuszczalników” mogą one wykazywać działanie toksyczne na środowisko, a do skażenia może dochodzić różnymi drogami. Przykładowo ścieki mogą nieść ze sobą ładunek tych związków do naturalnych zbiorników wodnych [1].

Artykuł ma na celu określenie toksyczności czwartorzędowej amoniowej cieczy jonowej - cytrynianu tris-didecyldimetyloamoniowego na organizmy glebowe *Eisenia fetida*.

2. Czwartorzędowe amoniowe ciecze jonowe i ich toksyczność

Cieczami jonowymi określane są związki będące solami o temperaturze topnienia niższej od temperatury wrzenia wody. Udowodniono jednak, iż większość z tych związków chemicznych zmienia stan skupienia na ciekły w temperaturze pokojowej. Charakteryzuje je nielotność oraz stabilność chemiczna [1,3,4]. W skład ich budowy wchodzi organiczne bądź nieorganiczne aniony oraz wyłącznie organiczne kationy, co umożliwia klasyfikację CJ. Struktura jonów budujących związek determinuje jego właściwości fizyko-chemiczne tj. odczyn oraz zachowanie podczas kontaktu z wodą i powietrzem, polarność związku oraz determinuje jego temperaturę topnienia - stosunkowo niska temperatura topnienia charakterystyczna dla CJ warunkowana jest przez asymetryczny kation [3,5,6]. Budowa CJ wpływa także na ich właściwości grzybo- i bakterioobójcze. Warunkuje je obecność podstawników alkilowych w kationie, zbudowanych z co najmniej 8 atomów węgla. Niektóre CJ mogą działać podobnie do detergentów pokarmowych, z kolei inne wykazują właściwości herbicydowe, przez co znajdują zastosowanie jako środki chwastobójcze [5,6,8].

W skład budowy czwartorzędowych amoniowych cieczy jonowych (CACJ) wchodzi kation azotowy, czyli atom azotu o hybrydyzacji sp^3 , oraz przyłączone do niego cztery grupy funkcyjne, z których co najmniej jedna posiadać powinna długi łańcuch alkilowy. Są one cząsteczkami stosunkowo dużymi, o masie 300-400 g/mol [9]. CACJ należą do związków powierzchniowo czynnych, a także wykazują działanie toksyczne w stosunku do bakterii oraz organizmów wyższych, takich jak skorupiaki czy kręgowce. Związki te znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle czy rolnictwie, jednak ze względu na swoje właściwości, stosowane są głównie jako biocydy. Udowodniono, iż istnieje zależność pomiędzy długością łańcucha alkilowego budującego CACJ a ich aktywnością względem błon biologicznych. Najwyższą toksyczność wykazały związki posiadające 10-12 atomów węgla w łańcuchu alkilowym [10,11]. CACJ wykorzystywane są także w procesach syntezy chemicznej i medycynie – stosowane są jako środki powodujące wiotczenie mięśni oraz leki w terapii cukrzycy, arytmii serca, astmy oskrzelowej czy jaskry [12,13]. Stosowane są także jako substancje pomocnicze w lekach przeciwnowotworowych [11].

CJ są związkami praktycznie nielotnymi i nie przyczyniają się do zanieczyszczenia powietrza, przez co określane są mianem zielonych rozpuszczalników. Jednakże stanowią poważne zagrożenie dla środowiska wodnego i glebowego ze względu na swoje właściwości toksyczne oraz wysoką rozpuszczalność w wodzie [1]. Na podstawie doświadczeń badających wpływ CJ na organizmy wodne, wykazano, iż związki te wywierają wpływ na wzrost alg oraz że ich toksyczność maleje ze wzrostem zasolenia. Z kolei toksycznego działania CACJ nie udowodniono [10]. Wykazano także, iż toksyczność imidazoliowych cieczy jonowych (IMCJ) wobec rzęsy drobnej (*Lemna minor*) rośnie wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego. Stwierdzono także, iż wartości EC_{50} uzyskane dla związków zawierających kationy imidazoliowe i pirydyniowe są podobne, natomiast te uzyskane dla związków posiadających kationy amoniowe są znacznie wyższe, co świadczy o ich niższej toksyczności na tle pozostałych CJ [1,14]. Podobny wniosek uzyskano badając wpływ CJ na bakterie *Vibrio fischeri*, z kolei badania toksyczności CJ względem *Danio rerio* (danio pręgowany) wykazały, iż dla CACJ uzyskano niższą wartość LC_{50} niż dla innych rozpuszczalników organicznych (metanol, dichlorometan), stwierdzono także negatywny wpływ CJ na zachowanie ryb [1,15,16].

Poza testami dotyczącymi organizmów wodnych, przeprowadzono także szereg badań określających toksyczność CJ względem organizmów glebowych. Wyniki doświadczenia badającego wpływ CJ na pszenicę (*Triticum aestivum*) oraz rzeżuchę (*Lepidium sativum*) wykazały zależność pomiędzy szkodliwym wpływem związków a ilością materii organicznej zawartej w glebie – gleby posiadające więcej węgla organicznego intensywniej sorbowały związek. Dodatkowo udowodniono, iż CACJ powodują zwiększenie inhibicji wzrostu roślin [1]. Z kolei badania toksyczności imidazoliowych cieczy jonowych względem dżdżownic kalifornijskich wykazały, iż CJ odpowiadają za nieprawidłowości w procesie rozmnażania i wzrostu, co skutkuje zaburzeniem aktywności tych zwierząt w glebie [17,18].

3. Metodyka badań

Do badań na dżdżownicach użyto sztucznej gleby, w której skład wchodził torf, glina kaolinowa i piasek. Stanowiła ona ich środowisko życia. Do plastikowych pojemników dodawano po 500 g podłoża, a następnie skażono je badaną cieczą jonową, którą był cytrynian tris-didecyldimetyloamoniowy w następujących stężeniach: 0,1, 1, 10, 100 i 1000 mg/kg s.m.g., a także przygotowano jeden pojemnik kontrolny, nieskażony związkiem. Wilgotność gleby była stała i wynosiła 30%. Do każdego pojemnika wprowadzano po 10 dżdżownic i inkubowano je przez 14 dni w oświetlonym pomieszczeniu.

Wykonano również test referencyjny, który miał potwierdzić poprawność wykonywanych czynności w teście wstępnym. Substancją referencyjną był pentachlorofenol (PCP), który podano w następujących stężeniach: 10, 25, 50, 75, 100 mg/kg s.m.g. W tym przypadku do plastikowych pojemników również dodano po 500 g gleby oraz po 10 dżdżownic. Wykonano po trzy powtórzenia kontroli oraz pojemników ze stężonym związkiem. Doświadczenie również trwało 14 dni.

Po upływie wymaganego czasu testu wstępnego i referencyjnego przeliczono ilość martwych osobników i wyliczono wartość LC_{50} metodą logarytmiczno-probitową.

4. Wyniki

4.1. Test wstępny

Test wstępny, którego wyniki przedstawiono w Tabeli 1, umożliwił ustalenie optymalnego zakresu stężeń, w którym śmiertelność badanych organizmów była w zakresie od 0% do 100%.

Tab. 5 Wyniki testu wstępnego

Stężenie [mg/kg s.m.g.]	0	0,1	1	10	100	1000
Liczba żywych osobników	10	10	10	9	9	10
Liczba martwych osobników	0	0	0	1	1	0
Śmiertelność [%]	0	0	0	10	10	0

Uzyskane wyniki uniemożliwiły przeprowadzenie testu potwierdzającego. Po czternastodniowym pobycie dżdżownic w glebie z dodatkiem odpowiednich stężeń badanej cieczy jonowej było one ruchliwe we wszystkich stężeniach oraz nie stwierdzono różnic w zachowaniu pomiędzy dżdżownicami w glebie skażonej, a tymi przebywającymi w próbie kontrolnej.

Zauważono jednak, różnicę w wyglądzie skąposzczetów obecnych w glebie o stężeniu 1000 mg/kg, gdyż ich przedni odcinek ciała miał ciemniejsze zabarwienie niż u dżdżownic w próbie kontrolnej. Różnice przedstawiono na Rysunku 1.



Rys. 7 Różnica w wyglądzie dżdżownic przebywających w kontroli oraz w stężeniu 1000 mg/kg s.m.g. Różnice zaznaczono czerwonymi okręgami.

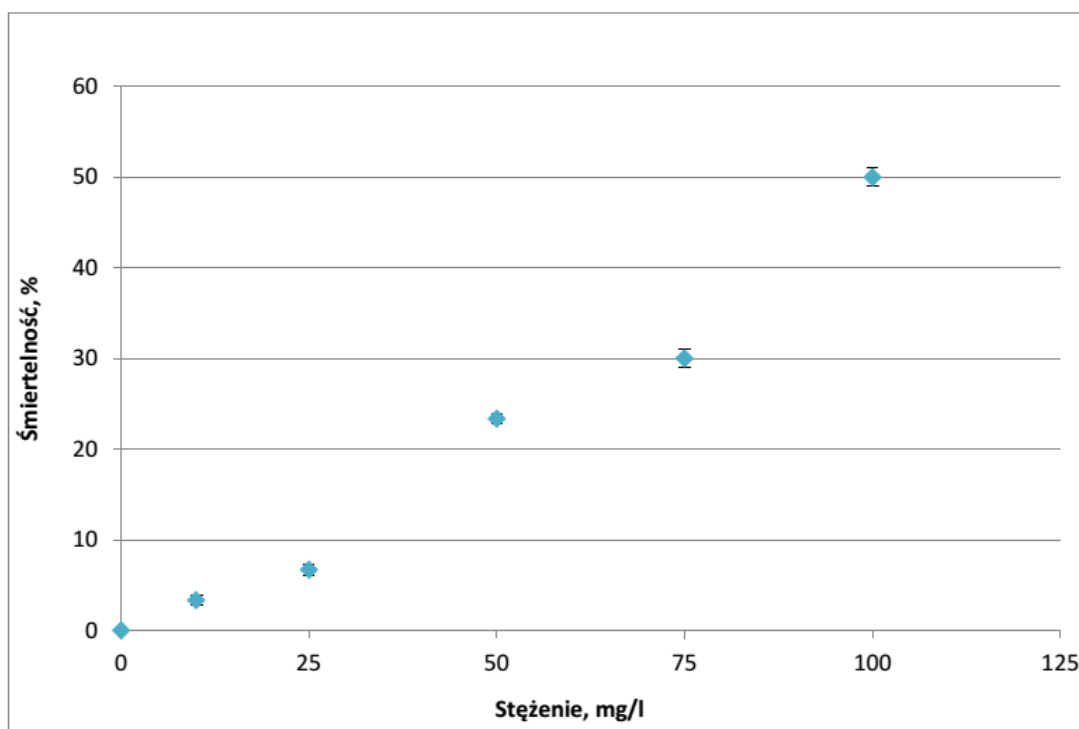
4.2. Test referencyjny

Test referencyjny przeprowadzony został przy użyciu pentachlorofenolu, a jego wyniki przedstawiono w Tabeli 2.

Tab. 6 Wyniki testu referencyjnego

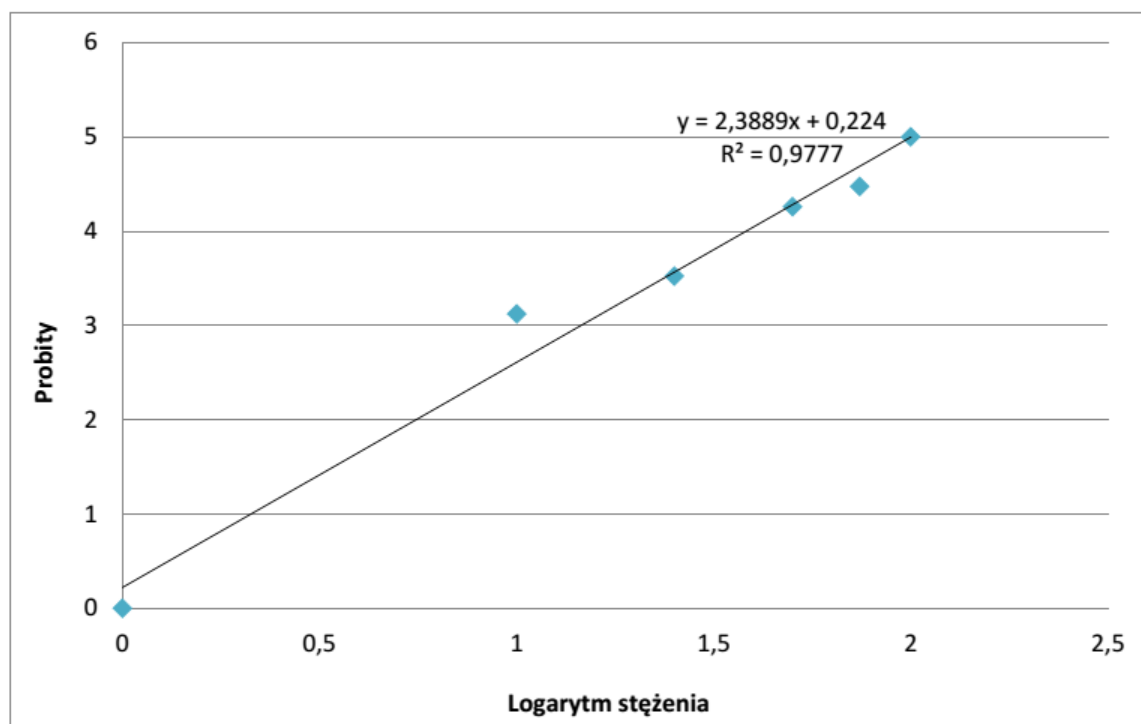
Stężenie [mg/kg s.m.g.]	0			10			25			50			75			100		
Numer próby	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Liczba żywych osobników	10	10	10	9	10	10	9	10	9	7	8	8	7	6	8	5	4	6
Liczba martwych osobników	0	0	0	1	0	0	1	0	1	3	2	2	3	4	2	5	6	4
Średnia	0			0,33			0,66			2,33			3			5		
Śmiertelność [%]	0			3,3			6,6			23,2			30			50		

Na podstawie uzyskanych wyników zauważono, że śmiertelność dżdżownic względem pentachlorofenolu rośnie wraz ze wzrostem stężenia tego związku w glebie, co pokazane zostało na Rysunku 2. W próbach w których użyto stężeń 10 oraz 25 mg/kg s. m. g. stwierdzono stosunkowo wysoką ruchliwość badanych organizmów, natomiast stężenia wyższe (od 50 do 100 mg/kg s. m. g.) spowodowały znaczny spadek ruchliwości dżdżownic.



Rys. 8 Wykres zależności efektu toksycznego od stężenia pentachlorofenolu

Przy pomocy metody logarytmiczno-probitowej obliczono parametr LC_{50} (Rysunek 3). Jego wartość wyniosła 99,82 mg/kg s.m.g.



Rys.9 Wykres logarytmiczno-probitowy

5. Dyskusja wyników

Cytrynian tris-dodecyldimetyloamoniowy nie przyczynił się do wzrostu śmiertelności wśród dżdżownic z gatunku *Eisenia fetida*, wobec czego nie wyznaczono wartości LC_{50} . Wyniki sugerują przede wszystkim to, że ciecz jonowa nie była przyswajalna przez osobniki z tego gatunku, za co odpowiedzialne mogą być właściwości gleby, a przede wszystkim jej pojemność sorpcyjna. Cecha ta warunkowana jest poprzez obecność materii organicznej w glebie [19]. Sztuczna gleba, którą użyto do badań, w 70% składała się z piasku. Ten zaś z kolei charakteryzuje się niską wartością sorpcyjną. Oznacza to, że gdyby podłoże, w którym żyły dżdżownice składała się z samego piasku, prawdopodobnie ich śmiertelność byłaby wyższa [20]. Jednakże wówczas badane osobniki nie miałyby dostępu do materii organicznej stanowiącej ich pokarm.

Na sorpcję wpływa również odczyn gleby. Im niższe pH, tym słabsze wiązanie kationów cieczy jonowej, czyli związki te są dostępne dla organizmów w glebach kwaśnych [21]. Minister Zdrowia w ustanowionej przez siebie procedurze, na której opierano się podczas przeprowadzania doświadczenia, określił, że odczyn gleby powinien wynosić $6 \pm 0,5$. [22]

Otrzymane wyniki testu referencyjnego potwierdzają, że [DDA3][Cytr] nie wpływa toksycznie na dżdżownice kalifornijskie prawdopodobnie ze względu na właściwości absorbujące na ujemnie naładowanych powierzchniach. Wartość LC_{50} otrzymana w niniejszych badaniach dla PCP wyniosła 99,82 mg/kg s.m.g. Dane literaturowe wykazują, że wskaźnik ten dla tego związku waha się między 28,5, a 87 mg/kg s.m.g. [23,24,25,26].

Danych literaturowych dotyczących wpływu innych, czwartorzędowych amoniowych cieczy jonowych na dżdżownice kalifornijskie jest niewiele. Badano toksyczność bromku 1-metylo-3-oktyloimidazoliowego (imidazoliowa ciecz jonowa), dla której wartość LC_{50} wyniosła 159,4 mg/kg s.m.g. [17]. Warunki tych badań były identyczne jak w niniejszej pracy. Różnica pojawiła się tylko w rodzaju badanej cieczy jonowej.

Przeprowadzono również badania cieczy jonowych na innych organizmach glebowych, takich jak pszenica (*Triticum aestivum*) i rzodkiew (*Raphanus sativus*). Użyto wówczas chlorku 1-heksylo-3-metyloimidazoliowego. Odczyn gleby wynosił 6,5. Badany związek miał znaczny wpływ na kiełkowanie nasion, bowiem im większe stężenie cieczy jonowej, tym czas kiełkowania był dłuższy [27]. Ta sama ciecz jonowa powodowała toksyczne oddziaływanie w strefie korzeniowej u innej rośliny – Pieprzycy zielnej (*Lepidium sativum*). Przykłady tych badań są dowodem na to, że ciecze jonowe mogą mieć toksyczne działanie na środowisko glebowe.

Jednakże przeprowadzono badania toksyczności czwartorzędowych amoniowych cieczy jonowych na organizmach wodnych. Porównywano w nich toksyczność różnych rodzajów cieczy jonowych względem *Lemny minor*: imidazoliową, pirydynową czwartorzędową amoniową. Ta ostatnia okazała się najmniej toksyczna ze wszystkich ($LC_{50} = 101,48 \mu M$), gdy dla pozostałych dwóch wartość parametru wynosiła kolejno 39,07 i 32,54 μM [14]. Do identycznych wniosków naukowcy doszli badając te same rodzaje cieczy jonowych na *Vibrio fischeri* [15]. Oznacza to, że związki te cechują się wyższą toksycznością w środowisku wodnym, aniżeli w środowisku glebowym.

Toksyczność cieczy jonowych zależy od ich budowy. Im dłuższy jest łańcuch alkilowy, tym związek wykazuje większą szkodliwość względem środowiska. Łańcuch alkilowy badanego w niniejszej pracy związku złożony jest z dziesięciu atomów węgla, a więc toksyczność względem dżdżownic kalifornijskich powinna być wysoka.

Badania cytrynianu tris-didecylo-dimetyloamoniowego nie mogą zakończyć się na tym etapie, ze względu na swoje właściwości grzybobójcze. Stwarza on potencjalne zagrożenie dla środowiska. Gdyby użyto go jako środek impregnujący drewno, mógłby zostać wymyty z wodą deszczową i wraz z nimi przedostać się do gleby i wód powierzchniowych. Konieczne są więc dalsze badania na [DDA]3 [Cytr]. Jeżeli dostępność substancji zależy od odczynu podłoża, najlepszym rozwiązaniem byłyby badania toksyczności tej cieczy jonowej względem rośliny acidofilnej, na przykład na szczawiu polnym (*Rumex acetosella*), lub wrzosie zwyczajnym (*Celluna vulgaris*). Można przeprowadzić również badania na roślinie, która swobodnie roslaby w podłożu złożonym tylko i wyłącznie z piasku. Taką rośliną może być gorczyca biała (*Sinapis alba*), albo jęczmień (*Hordeum sativum*).

W niniejszej pracy nie zostało przeprowadzone badanie nad oddziaływaniem cytrynianu trisdodecyldimetyloamoniowego na plastikowy pojemnik, w którym przeprowadzono testy. Istnieje możliwość, iż badana ciecz jonowa uległa sorpcji na ścianki pojemnika, dlatego też uzyskany wynik niewielkiej toksyczności badanej CJ może być zafałszowany.

6. Wnioski

Otrzymane wyniki stwierdzają fakt, że badana czwartorzędowa amoniowa ciecz jonowa nie działa szkodliwie na dżdżownice kalifornijskie. Jednakże, aby stwierdzić całkowity brak toksyczności tego związku w glebie, konieczne są dalsze badania na innych, wyższych organizmach glebowych.

Literatura

- [1] Peric B., Marti E., Sierra J., Cruañas R., Garau A., 2012, Green Chemistry: *Ecotoxicity and biodegradability of ionic liquids*, Transworld Research Network, 6, 89-113.
- [2] Paryczak T., 2008, *Promowanie zrównoważonego rozwoju przez zieloną chemię, część I, Problemy ekorozwoju*, 3, 39 – 44.
- [3] Wasserscheid P., Welton T., 2002, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley, Weinheim.
- [4] Kubisa P., 2006, *Perspektywy zastosowań cieczy jonowych w chemii polimerów*, Polimery, 51, 485 - 490.
- [5] Pernak J., 2010, *Ciecze jonowe jako związki wielofunkcyjne*, Przemysł Chemiczny, 89, s.1499-1503.
- [6] Markiewicz R., 2013, *Cykloheksyloamoniowe i 1-metylopiperidyniowe ciecze jonowe*, praca doktorska, Politechnika Poznańska, Poznań.
- [7] Markiewicz B., 2014, *Tetraalkiloamoniowe i azoliowe ciecze jonowe*, praca doktorska, Politechnika Poznańska, Poznań.
- [8] Cybulski J., Wiśniewska A., Kulig-Adamiak A., Lewicka L., Cieniecka – Rosłonkiewicz A., Kita K., Fojutowski A., Nawrot J., Materna K., Pernak J., 2008, *Long alkyl chain quaternary ammonium lactate based ionic liquids*, Chemistry: A European Journal, 14, 9305 –9311.
- [9] Tezel U., 2009, *Fate and effect of quaternary ammonium compounds in biological systems*, praca doktorska, Georgia Institute of Technology, Georgia.
- [10] Keen P. L., Montforts M. H. M. M., 2011, *Antimicrobial Resistance in the Environment*, Wiley, Hoboken.
- [11] Obłąk E., Gamian A., 2010, *Biologiczna aktywność czwartorzędowych soli amoniowych (CSA)*, Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej, 64, 201 -211.
- [12] Bittner B., 2012, *Układy katalityczne na bazie pirydyniowych cieczy jonowych i kwasów Lewisa – zastosowanie w wybranych procesach cykloaddycji*, praca doktorska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Szczecin.
- [13] Lee C., 2001, *Structure, conformation, and action of neuromuscular blocking drugs*, British Journal of Anaesthesia, 87, 755-769.
- [14] Pham T., Cho C., Yun Y. 2010, *Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review*, Water Research, 44, 352-372.
- [15] Costa S., Pinto P., Lapa R., Saraiva M.L., 2014, *Toxicity assessment of ionic liquids with Vibrio fischeri: An alternative fully automated methodology*, Journal of Hazardous Materials, 284, 136 – 142.
- [16] Pretti C., Chiappe C, Pieraccini D., Gregori M., Abramo F., Monni G., Intorre L. 2005, *Acute toxicity of ionic liquids to the zebrafish (Danio rerio)*, Green Chemistry, 8, 238–240.
- [17] Luo Y., Wang S., Yun M., Li X., Wang J., Sun Z., 2009, *The toxic effects of ionic liquids on the activities of acetylcholinesterase and cellulase in earthworms*, Chemosphere, 77, 313-318.
- [18] Luo Y., Wang S., Li X., Yun M., Wang J., Sun Z., 2010, *Toxicity of ionic liquids on the growth, reproductive ability, and ATPase activity of earthworm*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 73, 1046-1050.
- [19] Oleszczuk P., 2007, *Biodostępność i bioakumulacja hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych. Część II. Sorpcja zanieczyszczeń oraz czynniki wpływające na ten proces*, Biotechnologia, 1, 26 – 39.

- [20] Grabińska – Sota E., 2004, Ocena oddziaływania czwartorzędowych soli amoniowych na środowisko wodne, Politechnika Śląska, Gliwice.
- [21] Mrozik W., Kotłowska A., Kamysz W., Stepnowski P., 2012, Sorption of ionic liquids onto soils: Experimental and chemometric studies, *Chemosphere*, 88, 1202 - 1207.
- [22] Norma PN-ISO 11268-1:1997; Jakość gleby. Wpływ zanieczyszczeń na dżdżownicę (*Eisenia fetida*). Oznaczanie ostrej toksyczności z zastosowaniem sztucznego podłoża glebowego.
- [23] Van Gestel C. A. M., van Dis W. A., 1988, *The influence of soil characteristics on the toxicity of four chemicals to the earthworm Eisenia fetida andrei (Oligochaeta)*, *Biology and Fertility of Soils*, 6, 262 – 265.
- [24] Heimbach, F., 1984, *Correlations Between Three Methods for Determining the Toxicity of Chemicals to Earthworms*, *Pesticide Science*, 15, 605-611.
- [25] Edwards C.A., Bate J.E., 1992, *The Use of Earthworms in Environmental Management*, *Soil Biol. Biochem*, 24, 1683-1689.
- [26] Edwards C.A., 1984, *Report of the second stage in development of a standardized laboratory method for assessing the toxicity of chemical substances to earthworms*, Commission of the European Communities, U.K., źródło: <http://aei.pitt.edu/44944/1/A7319.pdf>.
- [27] Arendarczyk A., Grabińska – Sota E., Zgórska A., 2012, *Ocena toksycznego oddziaływania wybranej cieczy jonowej względem przedstawicieli flory i fauny*, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 3, 225 – 263.