

**Praca zbiorowa pod redakcją
Moniki Czop i Małgorzaty Kajdy-Szcześniak**



Współczesne Problemy Ochrony Środowiska IV

2017



Praca zbiorowa pod redakcją
Moniki Czop i Małgorzaty Kajda-Szcześniak

**WSPÓŁCZESNE PROBLEMY OCHRONY ŚRODOWISKA
IV**

Gliwice, 2017

Redakcja naukowa: Monika Czop, Małgorzata Kajda-Szcześniak

Redakcja techniczna: Karolina Cholewa, Anna Maduzia

Projekt okładki: Kamil Balzam

Recenzenci:

prof. dr hab. inż. Jan Nadziakiewicz
dr hab. inż. Krzysztof Pikoń
prof. dr hab. inż. Joanna Surmacz-Górska
dr inż. Ewa Zabłocka-Godlewska
dr inż. Wioletta Przysaś
dr inż. Michał Kozioł
prof. dr hab. inż. Jolanta Bohdziewicz
dr inż. Waldemar Ścierański
dr inż. Anna Gnida
dr Anna Węgrzyn
dr inż. Monika Czop
dr inż. Karol Sztékler
dr inż. Małgorzata Kajda-Szcześniak
dr hab. inż. Danuta Król
dr inż. Wojciech Hryb

ISBN 978-83-930232-6-4

Wydawca: Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów

Copyright © Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Politechnika Śląska 2016

Informacja o prawach autorskich

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 jakiejkolwiek 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

Analiza możliwości zagospodarowania osadów ściekowych w wybranych krajach – studium literatury	7
Wpływ immobilizacji i intensywności napowietrzania na efektywność dekoloryzacji mieszanin barwników przez <i>Pleurotus ostreatus</i> i <i>Pluteus</i> sp.	17
<i>Bacteroides</i> sp., jako alternatywny wskaźnik jakości mikrobiologicznej wody kąpielisk.....	27
Wybrane metale ciężkie, jako niezbędne mikroelementy dla roślin.....	33
Ocena hydrochemiczna wód powierzchniowych na zrekultywowanym i zalesionym obszarze kopalni siarki „Jeziórko”	41
Zastosowanie zintegrowanych procesów membranowych do oczyszczania popłuczyn z instalacji wody basenowej	47
Zagrożenia dla środowiska naturalnego i człowieka związanego z obróbką laserową oraz metody ich eliminacji	55
Wpływ Efektywnych Mikroorganizmów na jakość produkcji rolnej	63
Fotolityczny i fotokatalityczny rozkład mikrozanieczyszczeń organicznych w różnych matrycach wodnych	69
Biotest Microtox® w ocenie toksyczności roztworów zawierających bisfenol A poddanych naświetlaniu w obecności różnych katalizatorów.....	79
Aspekty mikrobiologiczne w kompostowaniu osadów ściekowych.....	97
Immobilizacja mikroorganizmów w promowaniu wzrostu roślin	105
Porównanie wpływu różnych stężeń soli kadmu na wybrane parametry fizjologiczne <i>Arabidopsis arenosa</i> z populacji z terenów skażonych przez górnictwo cynkowo-ołowiowe i terenów nieskażonych – badania modelowe	115
Fizjologia <i>Arabidopsis halleri</i> w obecności kadmu – badania modelowe	129
Charakterystyka wybranych antybiotyków i mechanizmów bakteryjnej lekooporności	139
Proces legislacyjny, a środowisko naturalne – czy zmiany w ustawodawstwie polskim dotyczącym gospodarki odpadami spowodują jego poprawę?	149
Genotoksyczny wpływ wybranych farmaceutyków na komórki stożka wzrostu roślin	161
Wentylacja i klimatyzacja, jako źródło zagrożeń mikrobiologicznych	167
Ciecze chłodząco-smarujące do obróbki metali - wpływ na środowisko i metody neutralizacji.....	177
Zawartość gamma radionuklidów w próbkach środowiskowych pobranych z terenu Doliny Ważeckiej ...	183
Ochrona środowiska i emisja gazów a ośrodkowy układ nerwowy– edukacja, świadomość, zdrowie, nieinwazyjna metoda leczenia QEEG.....	193

Analiza mechanizmów promowania wzrostu roślin i potencjału degradacyjnego endofitów bakteryjnych	203
Efektywność generowania lotnych kwasów tłuszczowych podczas dezintegracji chemicznej osadów nadmiernych	215
Wpływ biofilmu na systemy dystrybucji wody oraz wybrane parametry jakościowe wody	221
Wybrane metody zagospodarowania komunalnego osadu ściekowego	233
Uwarunkowania prawne i techniczne jakim powinny podlegać wybrane frakcje odpadów medycznych ..	241
Wybrane zagadnienia dotyczące specjacji w glebach zanieczyszczonych metalami w świetle literatury...	249
Stan, zagrożenia oraz możliwości ochrony jeziora usytuowanego w zlewni rolniczo-leśnej na przykładzie Jeziora Wydmieńskiego	257
Likwidacja zagrożenia powodziowego w nieckach bezodpływowych.....	267
Wpływ rolnictwa na jakość wód powierzchniowych na terenie powiatu miechowskiego.	275
Przegląd innowacyjnych pojemników na odpady	289
Odcieki składowiskowe: charakterystyka, zagrożenia, sposoby unieszkodliwiania, rozwiązania stosowane na terenie Polski i na świecie	293

Aktualnie obserwowany wzrost świadomości ekologicznej społeczeństw oraz sektora przemysłowego, skutkuje wprowadzaniem innowacyjnych rozwiązań z zakresu ochrony środowiska. Zagadnienie zmniejszania negatywnego oddziaływania działalności związanej z postępem i rozwojem technologii na otoczenie stanowi prężnie rozwijający się sektor nauki i przemysłu technologicznego. Warto zaznaczyć, że większość działań podejmowanych przez człowieka wymaga podjęcia działań prewencyjnych lub niwelujących negatywne oddziaływanie na środowisko. W związku z powyższym naukowcy, mający coraz to większe możliwości technologiczne, mogą w znacznym stopniu poprawić jakość środowiska i przeciwdziałać dalszej jego degradacji.

Monografia jest już IV tomem wydania naukowego, stworzonego z prac młodych adeptów nauki, zaprezentowanych podczas IV Konferencji Ochrona Środowiska i Energetyka. Wydarzenie to miało miejsce 9 grudnia 2016 w Gliwicach, w Centrum Nowych Technologii Politechniki Śląskiej. Godnym wyróżnienia jest fakt, iż Konferencja została w całości zorganizowana przez studentów. Jest to jedno z podejmowanych przez nas działań aktywizujących młodzież, które ma na celu naukę poprzez zdobycie doświadczenia. W ramach zajęć Zarządzanie projektem, studenci specjalności gospodarka odpadami otrzymują zadanie do samodzielnego wykonania, a mianowicie organizację międzynarodowej konferencji naukowej. Realizacja wymaga od studentów podjęcia szeregu działań, w skład których wchodzi między innymi: podział na grupy robocze, przydzielenie zadań, wykonanie planu i analiz, wybór liderów zespołów oraz głównego kierownika, odpowiedzialnego za przebieg wydarzenia. Poprzez utworzenie swego rodzaju wirtualnej firmy wdrażającej konkretny projekt, studenci zyskują cenne doświadczenie, które z pewnością pomoże im w przyszłej karierze zawodowej. Zajęcia są prowadzone w ten sposób już od 5 lat, cały czas przynosząc pozytywne rezultaty. Oczywiście stanowi to wyzwanie zarówno dla studentów, jak i prowadzących, przede wszystkim ze względu na znaczne obciążenie czasowe, zaangażowanie i poświęcenie wymagane przy takim sposobie realizacji zajęć. Jednak efekt jest dalece satysfakcjonujący i, co najważniejsze, przynosi wymierne korzyści, wśród których wymienić można coraz większe zainteresowanie konferencją, wysoki poziom zaawansowania technologicznego i naukowego prezentowanych badań, pozytywne opinie uczestników i przybyłych gości oraz popularyzację nauki.

Monografia, którą trzymacie Państwo w rękach, została wydrukowana dzięki środkom przekazanych przez Przedsiębiorstwo Składowania i Utylizacji Odpadów w Gliwicach. Sponsorom serdecznie dziękujemy za włączenie się w naszą konferencję. Jest to dla nas również sygnał, że przedsięwzięcie jakie corocznie podejmujemy, znajduje zainteresowanie w przemyśle, który dla studentów stanowi potencjalne miejsca pracy w zawodzie.

Magdalena Bogacka

Krzysztof Pikoń

Agata Wajda

Analiza możliwości zagospodarowania osadów ściekowych w wybranych krajach – studium literatury

Marta Wójcik¹, Feliks Stachowicz², Adam Masłoń³

¹ Politechnika Rzeszowska; Katedra Przeróbki Plastycznej, adres: Al. Powstańców Warszawy 8,35-959 Rzeszów, tel.:17/865 15 07, e-mail: m.wojcik@prz.edu.pl,

² Politechnika Rzeszowska; Katedra Przeróbki Plastycznej, adres: Al. Powstańców Warszawy 8,35-959 Rzeszów, tel.:17/865 15 38, e-mail:stafel@prz.edu.pl,

³ Politechnika Rzeszowska; Zakład Inżynierii i Chemii Środowiska, adres:Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, tel.:17/743 2407, e-mail:amaslon@prz.edu.pl

Streszczenie

Osady ściekowe, stanowiące 1÷2% objętości oczyszczanych ścieków, ze względu na nadmierną ilość stwarzają problem z właściwą utylizacją. Szacuje się, że każdego roku w Unii Europejskiej wytwarza się ponad 10 mln ton suchej masy osadów ściekowych, które wymagają dalszego zagospodarowania zgodnie z wymogami prawnymi i ekologicznymi. W zależności od stopnia rozwoju gospodarczego danego kraju, dominują odmienne sposoby zagospodarowania osadów ściekowych. W krajach wysoko rozwiniętych przeważają termiczne metody utylizacji osadów, natomiast w państwach o niższym stopniu uprzemysłowienia przeważa składowanie oraz przyrodnicze wykorzystanie. W prezentowanej pracy dokonano analizy metod zagospodarowania osadów ściekowych w wybranych krajach świata, odwołując się do danych zawartych w literaturze. W artykule przedstawiono również możliwości wykorzystania biogazu, powstającego w wyniku fermentacji metanowej osadów ściekowych.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, gospodarka osadami ściekowymi, recykling, biogaz

1. Wstęp

Zagrożenia związane z niewłaściwie prowadzoną gospodarką osadami ściekowymi skutkują wzrostem zainteresowania społeczeństwa w zakresie właściwej utylizacji osadów ściekowych. Rocznie na świecie powstają nowe lub podlegają modernizacji już funkcjonujące oczyszczalnie ścieków, celem dostosowania do wymogów prawnych i ekologicznych. Proporcjonalnie do działań związanych z gospodarką wodno-ściekową, wzrasta masa wytwarzanych osadów ściekowych, będących ubocznym produktem procesu oczyszczania ścieków.

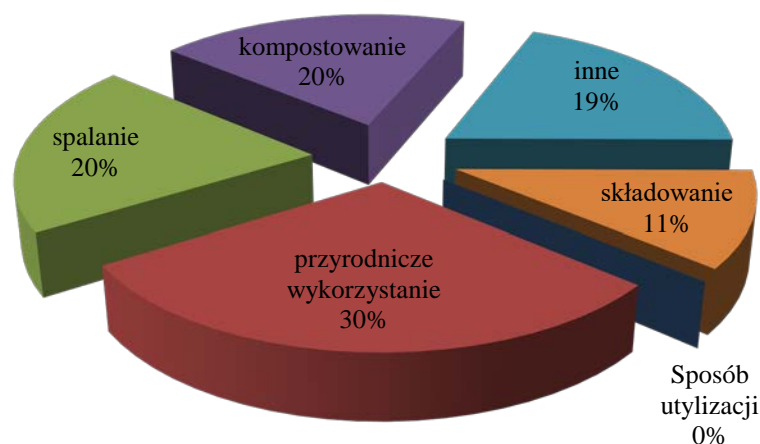
Ogromne ilości powstających corocznie osadów ściekowych zarówno w skali Polski, Europy, jak i świata wymagają poszukiwania nowych metod utylizacji korzystnych pod względem ekologicznym, ekonomicznym, społecznym oraz prawnym. Osady ściekowe, z uwagi na swoje specyficzne właściwości, wykazują duży potencjał nawozowy i energetyczny. Obecnie dominującymi metodami zagospodarowania osadów ściekowych na świecie jest: składowanie, przyrodnicze i rolnicze zastosowanie oraz metody termiczne. Ze względu na wprowadzane w wielu krajach ograniczenia, a nawet całkowity zakaz składowania osadów ściekowych, podjęto próby ich utylizacji m.in. w budownictwie oraz przemyśle petrochemicznym.

Ostateczny sposób zagospodarowania osadów ściekowych warunkuje ich skład chemiczny, w szczególności zawartość metali ciężkich, toksycznych związków organicznych oraz obecność mikroorganizmów. Rolnicze i przyrodnicze wykorzystanie osadów ściekowych jest najlepszą metodą utylizacji dla małych oraz średnich oczyszczalni ścieków, natomiast w przypadku dużych oczyszczalni ze względu na ponadnormatywne stężenia metali ciężkich wymagane są metody termicznej przeróbki osadów. Wysokie koszty wdrażania bardziej zaawansowanych technologii utylizacji powodują, że wybór finalnej metody zagospodarowania uzależniony jest również w dużej mierze od stopnia rozwoju gospodarczego danego kraju. W państwach o wysokim poziomie uprzemysłowienia przeważają procesy termiczne, natomiast w krajach o niższym stopniu rozwoju gospodarczego nadal dominuje składowanie oraz przyrodnicze i rolnicze wykorzystanie [4,15].

2. Gospodarka osadami ściekowymi w Stanach Zjednoczonych

Spośród wszystkich krajów pozaeuropejskich najwięcej osadów ściekowych wytwarza się w Stanach Zjednoczonych. Problemem gospodarki odpadami, w tym koniecznością utylizacji osadów ściekowych zainteresowano się w USA już w latach trzydziestych XX wieku. W 1935 r. wybudowano pierwszą spalarnię w Dearbornn w stanie Michigan, wykorzystującą technologię pieca wielopółkowego. W celu ograniczenia emisji spalin, pierwszy piec ze złożem fluidalnym, przeznaczonym do termicznej utylizacji osadów ściekowych, zastosowano w Stanach Zjednoczonych w latach sześćdziesiątych ubiegłego wieku. Technologie wykorzystujące złoża fluidalne są powszechnie stosowane w przypadku dużych oczyszczalni ścieków, chociaż w ostatnich latach znalazły zastosowanie również w małych instalacjach o przepustowości poniżej 1 t/h, co stanowi alternatywną propozycję dla mniejszych oczyszczalni ścieków [10].

W Stanach Zjednoczonych dominują trzy główne metody zagospodarowania osadów ściekowych: kompostowanie, przyrodnicze wykorzystanie oraz metody termiczne, przede wszystkim spalanie i współspalanie (rys.2.1) [14]. Większość osadów wytwarzanych w oczyszczalniach ścieków miejskich w USA poddaje się procesom fizycznym, chemicznym i biologicznym, a następnie otrzymany produkt stosuje się jako środek poprawiający strukturę gleby. Należy zaznaczyć, że obowiązujące w USA przepisy prawnedopuszczają stosowanie w celach przyrodniczych wyłącznie ustabilizowanych osadów ściekowych w postaci stałej lub ciekłej, zabroniona jest aplikacja osadów nieustabilizowanych. Chociaż przyrodnicze oraz rolnicze zagospodarowanie osadów ściekowych jest jedną z najpopularniejszych metod zagospodarowania osadów w Stanach Zjednoczonych, zdarzają się publiczne protesty dotyczące aplikacji osadów do gleby. Przykładem mogą być zbiorowe skargi mieszkańców Virginii i Północnej Karoliny mające związek z wprowadzaniem osadów ściekowych do gleby w sąsiedztwie ich domów. Mieszkańcy skarżyli się na uciążliwość zapachową oraz złe samopoczucie, m.in. bóle głowy oraz zaburzenia oddychania, spowodowane rozprzestrzenianiem się lotnych składników. Zdaniem ekspertów, dopuszczenie osadów ściekowych w USA do przyrodniczego zagospodarowania powinno być poprzedzone dokładnymi analizami składu chemicznego i biologicznego osadów ściekowych (co często jest wykonywane pobieżnie) oraz omówione z właścicielami terenów, w sąsiedztwie których mają być aplikowane osady [13].

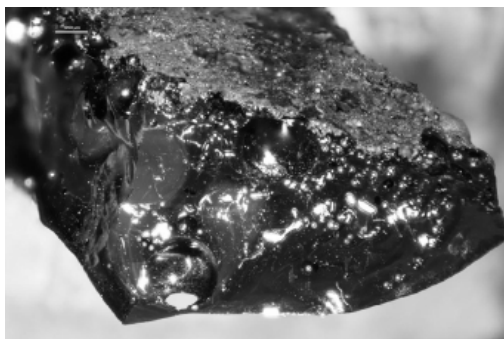


Rys. 2.1 Sposoby zagospodarowania osadów ściekowych w Stanach Zjednoczonych [14]

W Stanach Zjednoczonych około 20÷25% osadów ściekowych poddaje się termicznemu unieszkodliwianiu poprzez spalanie lub współspalanie. Powstające podczas procesu popioły w zależności od właściwości fizykochemicznych są utylizowane z zastosowaniem metod wysoko zaawansowanych (ON-line oraz OFF-line). W technologii ON-line popioły są przekształcane w postać płynną, która w kolejnym etapie poprzez skokowe schłodzenie ulega wityfikacji. Przykładem instalacji wykorzystującej metodę ON-line jest tzw. technologia Glass Pack. Instalacje pracujące w oparciu o metodę OFF-line

wykorzystując energię plazmy do uzyskania płynnej postaci popiołów. W kolejnym etapie popioły ulegają skokowemu schłodzeniu, czego rezultatem jest otrzymany wityryfikat mający cechy szkła. Popularne jest również zastosowanie popiołów, a nawet samych osadów ściekowych do produkcji cegieł, płytek i innych produktów ceramicznych. Wykorzystanie osadów ściekowych w przemyśle ceramicznym pozwala uzyskać materiał o lepszej wytrzymałości mechanicznej w porównaniu do tradycyjnych wyrobów [19].

Mniej popularną, jednak cieszącą się coraz większym zainteresowaniem metodą zagospodarowania osadów ściekowych stosowaną w Stanach Zjednoczonych jest wspomniana wcześniej wityryfikacja, umożliwiająca unieszkodliwianie osadów o podwyższonej zawartości metali ciężkich oraz substancji niebezpiecznych, pochodzących zwłaszcza z oczyszczalni o znacznej przepływie ścieków przemysłowych. Wityryfikacja umożliwia uzyskanie stabilnego produktu charakteryzującego się znaczną twardością oraz ograniczoną zdolnością do wymywania metali ciężkich. Procesowi poddaje się najczęściej mieszaninę osadów ściekowych ze stłuczką szklaną w ilościach około 35 % osadów oraz 65 % stłuczki. Wityryfikacja przebiega w piecu plazmowym z wykorzystaniem tlenu lub argonu jako gazu plazmotwórczego o stałym przepływie na poziomie $20 \text{ dm}^3/\text{min}$. Mieszaninę osadu ściekowego oraz stłuczki szklanej poddaje się działaniu plazmy przez około 10 minut. Uzyskane w procesie wityryfikaty charakteryzują się twardością rzędu $6,5 \div 7$ w skali Mohsa oraz szklistą powierzchnią (fot.2.1), umożliwiającą dalsze zastosowanie w budownictwie [5].



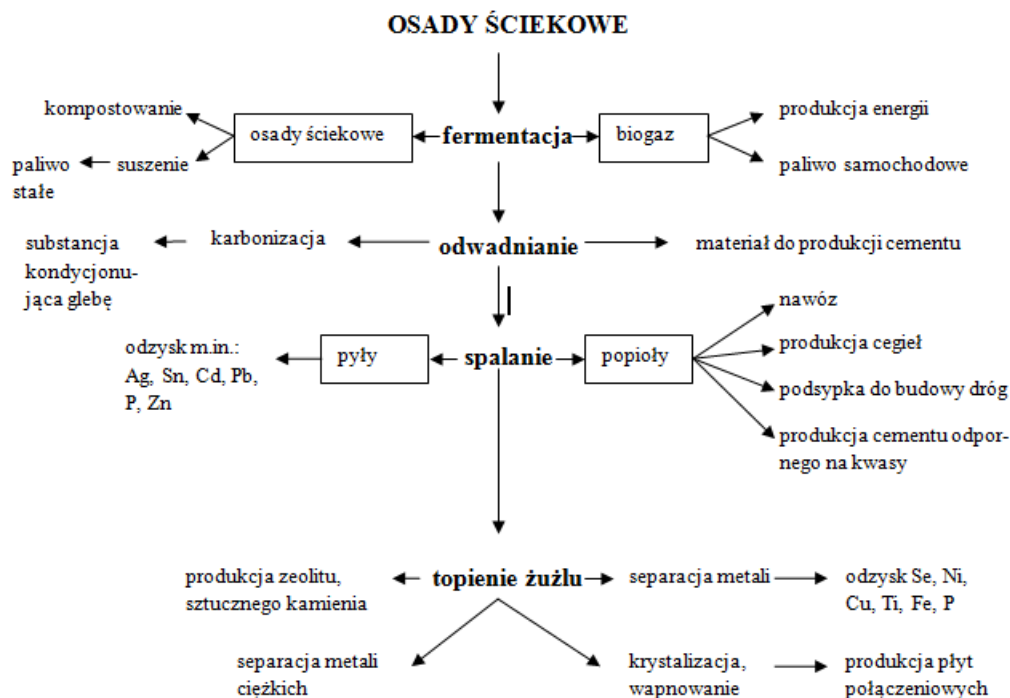
Fot.2.1. Wityryfikat powstający w wyniku unieszkodliwiania osadów ściekowych i stłuczki szklanej [5]

W ostatnich latach prowadzone są również badania nad możliwością odzysku metali szlachetnych z osadów ściekowych. Doświadczenia przeprowadzone przez naukowców z Uniwersytetu w Arizonie wykazały, że część osadów powstających w wyniku oczyszczania ścieków komunalno-przemysłowych lub przemysłowych, może zawierać złoto, srebro i inne metale szlachetne. Symulacje komputerowe wykazały, że w osadach pochodzących z milionowego miasta, na przestrzeni roku, gromadzą się metale o łącznej wartości 13 mln dolarów, z czego 2,6 mln dolarów zawartych jest w złocie i srebrze. Podobne badania przeprowadzono również w japońskim mieście Suwa, gdzie z oczyszczalni ścieków położonej w pobliżu zakładów produkujących precyzyjną aparaturę elektroniczną wyizolowano około dwa kilogramy złota z jednego metra sześciennego popiołu pozostałego ze spalania osadów. Metoda odzysku metali szlachetnych nie została jednak dotychczas wprowadzona z uwagi na opłacalność jedynie dla dużych miast lub grup oczyszczalni ścieków. Dodatkowym ograniczeniem warunkującym możliwość wprowadzenia powyższej metody jest konieczność udziału w oczyszczanych ściekach ścieków przemysłowych pochodzących z przemysłu górniczego, galwanizacyjnego lub elektronicznego [8].

3. Gospodarka osadami ściekowymi w Japonii

Podobnie jak w przypadku innych krajów, w Japonii obserwuje się sukcesywny wzrost ilości wytwarzanych osadów ściekowych. Szacuje się, że rocznie w kraju powstaje około 2,2 mln ton s.m. osadów ściekowych, wymagających właściwego zagospodarowania zgodnie z przepisami prawnymi, ekologicznymi i ekonomicznymi [2]. Obecnie około 80% wytworzonych osadów ściekowych poddaje się procesom odzysku i recyklingu, a uzyskany materiał stanowi przede wszystkim składnik do produkcji cegieł oraz cementu (rys.3.1). Dużą popularnością cieszą się również metody termicznej utylizacji osadów ściekowych (około 55% wszystkich metod zagospodarowania), w szczególności procesy współspalania osadów łącznie z odpadami komunalnymi. Proces

współspalania prowadzi się w kotłach rusztowych lub ze złożem fluidalnym i umożliwia jednoczesną ekonomiczną utylizację dwóch kłopotliwych frakcji odpadów [9].



Rys.3.1 Gospodarka osadami ściekowymi w Japonii [9]

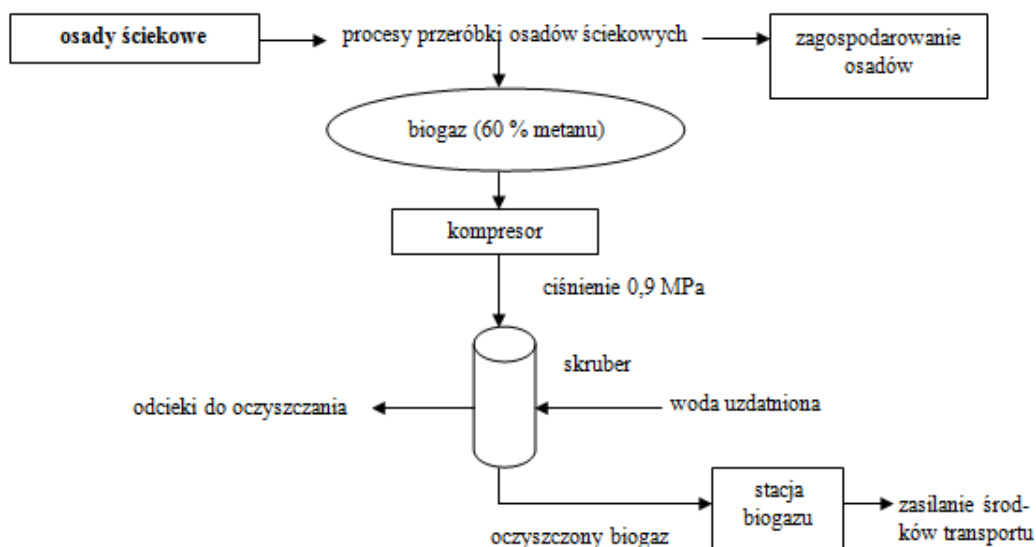
Osady ściekowe, zawierające 60÷80 % materii organicznej, stanowią w Japonii pod względem ilościowym i jakościowym cenne źródło energii. Prowadzona od 2009 r. polityka rządu dąży do poddawania procesom odzysku i recyklingu 85 % wytworzonych osadów ściekowych do 2020 r. Zabieg ma na celu promowanie wytwarzania oraz wykorzystania energii pochodzącej z biogazu, powstałego w procesie fermentacji metanowej osadów ściekowych. Pomimo, że wskaźnik zużycia energii z biogazu jest nadal stosunkowo niski i w 2011 r. wyniósł zaledwie 12,6 %, opracowywane są nowe rozwiązania umożliwiające zastosowanie biogazu w różnych sektorach gospodarczych. Polityka rządu w zakresie wzrostu produkcji energii z osadów ściekowych jest wspierana przez lokalne miasta Japonii, m.in. Tokio oraz Kobe, w których funkcjonują już instalacje umożliwiające odzysk energii (tab.1, rys.3.2). Należy jednak zaznaczyć, że wykorzystanie biogazu przyczynia się do problemów eksploatacyjnych związanych z korozją instalacji oraz zbiorników gazu pofermentacyjnego [2,20].

Tab. 1 Instalacje odzysku energii z osadów ściekowych w Japonii [9]

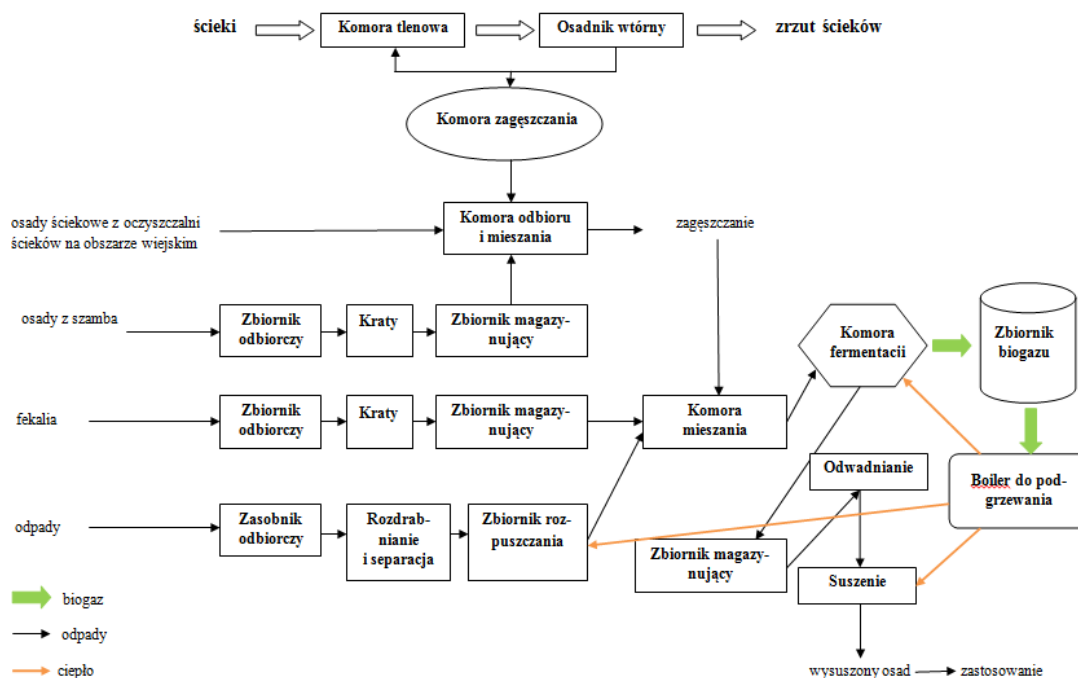
lp.	miejsce instalacji	charakterystyka
1.	Tokyo	instalacja zgazowania osadów w temperaturze 800°C i produkcja energii z powstałego gazu
2.	Kobe	produkcja biogazu w procesie fermentacji metanowej i wprowadzenie biogazu do miejskiego gazociągu po procesie oczyszczania
3.	Yokohama	produkcja biogazu w procesie fermentacji metanowej i zastosowanie gazu jako paliwa w piecach do produkcji energii
4.	Tochigi	zastosowanie biogazu z fermentacji osadów ściekowych w elektrociepłowniach do produkcji energii

Ciekawym rozwiązaniem umożliwiającym jednocześnie zagospodarowanie osadów ściekowych i innych odpadów oraz wykorzystanie biogazu jest instalacja działająca w japońskim mieście Suzu. W odpowiedzi na prowadzoną politykę rządu w zakresie recyklingu odpadów, opracowano metodę umożliwiającą mieszanie osadów ściekowych z inną biomasą i odpadami przemysłowymi oraz poddanie powstałej mieszaniny procesowi fermentacji metanowej. Efektem działania instalacji jest uzyskanie wysuszonego osadu, który znajduje

zastosowanie jako nawóz dla roślin. Powstający w procesie fermentacji biogaz jest natomiast wykorzystywany jako czynnik suszący osady ściekowe (rys.3.3) [9].



Rys.3.2 Schemat produkcji i zastosowania biogazu na przykładzie instalacji w Kobo, Japonia [9]



Rys.3.3 Schemat instalacji utylizacji osadów ściekowych i innych odpadów w mieście Suzu, Japonia [9]

4. Gospodarka osadami ściekowymi w Europie

W 2013 r. w krajach Unii Europejskiej wytworzono łącznie ponad 10 mln ton s.m. osadów ściekowych. Najwięcej osadów (około 8,7 mln ton s.m.) powstaje w krajach wysoko rozwiniętych, należących do tzw. UE-15. Pozostałe kraje członkowskie produkują łącznie około 1,2 mln ton s.m. osadów ściekowych. Spośród wszystkich krajów Europy, najwięcej osadów wytwarza się w Niemczech oraz we Włoszech. Średnia ilość osadów ściekowych w Unii Europejskiej przypadająca na jednego mieszkańca wynosi 23 kg s.m./M·rok, z czego

największą ilością wytworzonych osadów ściekowych w przeliczeniu na jednego mieszkańca wyróżnia się Austria (około 30,28 kg s.m./M·rok) [4,6].

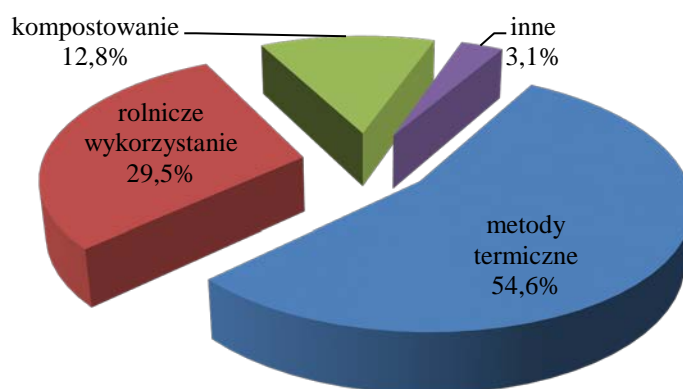
Sposób zagospodarowania osadów ściekowych w krajach Unii Europejskiej jest zróżnicowany w zależności od jakości osadów, zwłaszcza zawartości metali ciężkich oraz od stopnia uprzemysłowienia i rozwoju gospodarczego danego kraju. W państwach wysoko rozwiniętych dominują metody termiczne, natomiast w krajach Europy południowo-wschodniej przeważający udział wykazuje składowanie oraz przyrodnicze wykorzystanie osadów (tab.2). Należy zaznaczyć, że w niektórych krajach europejskich, np. w Szwajcarii prawnie dozwolone są wyłącznie metody termicznej utylizacji osadów ściekowych [11].

Tab. 2 Produkcja oraz sposoby zagospodarowania osadów ściekowych w wybranych krajach Europy w latach 2010-2012 [11]

kraj	całkowita produkcja [tys. ton/rok]	ilość osadów w przeliczeniu na 1 mieszkańca [kg s.m./M·rok]	sposób zagospodarowania osadów ściekowych [%]		
			rolnictwo	spalanie	inne metody
Niemcy	2049	24,99	53	47	0
Węgry	260	25,95	60	1	10
Czechy	220	20,94	78	1	8
Austria	254	30,28	38	36	17

4.1. Gospodarka osadami ściekowymi w Niemczech

W Niemczech powstaje rocznie ponad 2 mln Mg s.m. osadów ściekowych wymagających zagospodarowania w sposób najmniej uciążliwy dla środowiska [7]. Ze względu na wysoki poziom rozwoju gospodarczego, w skali kraju przeważają metody utylizacji oparte na spalaniu i współspalaniu osadów. Do upowszechnienia procesów termicznego przetwarzania osadów ściekowych przyczynił się również obowiązujący od 2005 r. zakaz składowania osadów ściekowych. Obecnie w Niemczech ponad 50% osadów ściekowych jest przekształcanych termicznie, 30% znajduje zastosowanie w rolnictwie, a około 13% poddaje się procesom kompostowania (rys.4.1.1). Proces kompostowania prowadzony jest w Niemczech w około 1000 kompostowniach funkcjonujących w skali technicznej [1].



Rys. 4.1.1 Sposoby zagospodarowania osadów ściekowych w Niemczech w 2012 roku [1]

Sposób zagospodarowania osadów ściekowych uzależniony jest od polityki prowadzonej w danym kraju związkowym. W niektórych landach dominujący udział wśród wszystkich metod utylizacji osadów wykazuje zastosowanie w rolnictwie, w innych przeważają procesy spalania i współspalania (np. Nadrenia). W związku z wydanym rozporządzeniem w sprawie zakazu stosowania osadów na terenach leśnych i zielonych, od 2009 r. udział osadów ściekowych stosowanych do celów rolniczych i przyrodniczych wykazuje tendencję spadkową. Podejmowane są również próby wprowadzenia całkowitego zakazu aplikacji osadów ściekowych na terenach

rolnych w całym kraju. Należy jednak zaznaczyć, że wspomniany zakaz obowiązuje już w niektórych landach Niemiec (np. Bawaria, Bad Wünnenberg) w związku z negatywnymi reakcjami społeczeństwa [6].

Coraz powszechniej stosowaną metodą zagospodarowania osadów ściekowych w Niemczech są procesy termiczne, szczególnie spalanie i współspalanie. W 2012 r. na terenie Niemiec termicznie przekształcono około 54,6% wytworzonych osadów ściekowych. Osady ściekowe spalane są w 26 spalarniach osadów oraz współspalane w 15 elektrowniach i cementowniach (rocznie około 800 000 Mg s.m. osadów). Uboczne produkty spalania, zwłaszcza popioły znajdują zastosowanie do: podsadzania pustek poeksploatacyjnych w kopalniach (35% całkowitej ilości wytworzonych osadów), budowy dróg składowisk odpadów (25%), są składowane (29%) lub wykorzystywane w hutach miedzi (7%). Około 4% wszystkich wytworzonych popiołów po termochemicznym oczyszczeniu w temperaturze 1000°C jest wykorzystywanych do produkcji nawozów [7].

Pomimo wysokiego stopnia redukcji masy osadów ściekowych, monospalanie osadów charakteryzują się najwyższym poziomem kosztów w porównaniu do innych metod zagospodarowania osadów ściekowych (nawet dwukrotnie wyższym niż w przypadku rolniczego wykorzystania) (tab.3). Ze względów ekonomicznych dużą popularność wśród metod termicznych wykazuje proces współspalania. Powyższa metoda stosowana jest w niemieckich elektrociepłowniach, m.in. w: Berrenrath, Boxberg, Braunsbedra, Buschhaus, Duisburg Hochfeld, Farge - Bremen, Franken II - Frauenaarach, Heilbronn, Karlsruhe, Lünen, Lausward, Saarberg, Voerde, Walheim, Weiher, Weisweiler, Zolling. Zawartość osadów ściekowych w spalanej masie z reguły nie przekracza 10% udziału. Badania eksploatacyjne przeprowadzone w Niemczech wykazały, że procesy współspalania nie powodują zakłóceń w funkcjonowaniu kotłowni w porównaniu do spalania wyłącznie samego węgla. Rezultaty badań przeprowadzonych w Heilbronn potwierdziły również brak negatywnych skutków dla środowiska w przypadku współspalania z węglem odwodnionych osadów o zawartości suchej masy około 25%, w ilości stanowiącej 4% udziału w mieszance paliwowej [7].

Tab. 3 Orientacyjne koszty zagospodarowania 1 Mg osadów ściekowych w Niemczech w zależności od zastosowanej metody utylizacji [7]

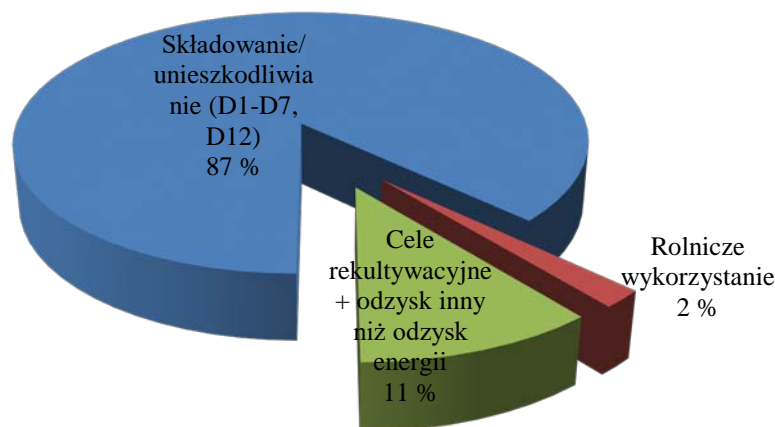
lp.	sposób zagospodarowania	koszt utylizacji 1 Mg osadów [zł]
1.	rolnicze wykorzystanie	900
2.	kompostowanie	920
3.	spalanie	1700
4.	współspalanie	1800

W ostatnich latach w Niemczech podjęto również działania mające na celu odzysk fosforu z popiołów powstających podczas spalania osadów ściekowych. Wynika to z faktu, że wspomniane popioły charakteryzują się zbliżoną zawartością fosforu do naturalnych rud fosforytowych, których złoża stopniowo ulegają wyczerpaniu. Ponadto, ponad 80% światowych rezerw rud fosforanów występuje w nielicznych krajach, takich jak: Maroko, Chiny, Jordania oraz RPA. Z względu na ograniczone zasoby rud, rządy niektórych krajów związkowych Niemiec prowadzą prace legislacyjne mające na celu wprowadzenie nakazu składowania popiołów na specjalnych składowiskach, umożliwiających przyszłościowe kierowanie ich do instalacji odzysku fosforu. Badania doświadczalne przeprowadzone przez Niemiecki Instytut Badań Testów Materiałowych we współpracy z Politechniką Wiedeńską oraz firmami zajmującymi się produkcją nawozów potwierdziły przydatność spoielonych osadów ściekowych do produkcji nawozów fosforowych. Zastosowanie procesu termochemicznego oczyszczania w temperaturze około 1000°C powoduje usuwanie metali ciężkich oraz wzrost dostępności fosforu, dzięki czemu nawozy wyprodukowane z popiołów wykazują porównywalne działanie do powszechnie stosowanych na rynku środków [7,12].

4.2. Gospodarka osadami ściekowymi w Bułgarii

W Bułgarii w 2012 r. wytworzono około 100 000 Mg osadów ściekowych. Ze względu na niższy stopień rozwoju gospodarczego, w Bułgarii funkcjonuje inny model gospodarki osadami ściekowymi niż w krajach Europy Zachodniej. Ze względu na fakt, że większość działających oczyszczalni ścieków powstało w ciągu ostatnich 10÷15 lat i tylko nieliczne podlegają modernizacji, instalacje do przetwarzania osadów funkcjonują tylko w większych oczyszczalniach [6].

W Bułgarii dominującą metodą utylizacji osadów ściekowych jest składowanie (rys.4.2.1).Chociaż bułgarskie akty prawne zakazują składowania nieustabilizowanych osadów ściekowych, tonależy zaznaczyć, że procesy stabilizacji nie są stosowane we wszystkich oczyszczalniach ścieków, a dominującą metodą stabilizacji jest fermentacja metanowa.Pomimo podejmowanych działań mających na celu ograniczenie składowania osadów ściekowych, powyższa metoda jest nadal powszechnie stosowanaze względu na niskie koszty [16].



Rys. 4.2.1 Sposoby zagospodarowania osadów ściekowych w Bułgarii w latach 2010÷2012 [16]

Alternatywną metodą zagospodarowania osadów ściekowych w stosunku do składowania w Bułgarii jest ich rolnicze wykorzystanie. Stosowanie osadów ściekowych do celów rolniczych wykazuje ograniczenia ze względu na normy limitujące zawartość metali ciężkich. Przed zastosowaniem w rolnictwie osady poddaje się badaniom laboratoryjnym celem wykluczenia obecności ścieków przemysłowychw dopływającej do oczyszczalni masie ścieków komunalnych. W przypadku stwierdzenia udziału ścieków przemysłowych, osady traktowane są jako odpad niebezpieczny, co wyklucza ich aplikację w rolnictwie. Ograniczeniem zagospodarowania osadów wyżej wymienioną metodą jest również niewielka ilość akredytowanych placówek przeprowadzających badania osadów ściekowych [6].Dodatkowo, ze względu na przewagę gruntów rolnych w Bułgarii, przy aplikacji osadów w rolnictwie należy uwzględnić ewentualne negatywne reakcje społeczeństwa dotyczące ich stosowania na prywatnych obszarach(tzw. efekt NIMBY).

W Bułgarii osady ściekowe znajdują również zastosowanie w celach rekultywacyjnych. Osady ściekowe traktowane są jako środek kondycjonujący glebę w celu jej przywrócenia do stanu pierwotnego, zwłaszcza na terenach starych kopalń lub nieczynnych składowisk odpadów. Zastosowanie osadów do celów rekultywacji posiada duży potencjał w Bułgarii z uwagi na istnienie rozległych obszarów górniczych, wyeksploatowanych składowisk odpadów oraz powtarzające się pożary lasów. Wdrażanie metod rekultywacyjnych z udziałem osadów ściekowych spotyka się z coraz większą aprobatą społeczeństwaze względu na większą odległość terenów starych kopalń lub składowisk od siedzib ludzkich. Problemem są jednak niewystarczające dane dotyczące rzeczywistych potrzeb rekultywacjiskładowisk odpadówlub kopalń. W związku z tym bardzo trudno jest określić, ile osadów może zostać zagospodarowanych powyższą metodą. Ponadto, osady przed zastosowaniem na terenach zdegradowanych muszą zostać poddane procesom kompostowania lub wymieszane z glebą, co również stanowi duże ograniczenie [3,17,18].

W Bułgarii nie stosuje się metod termicznej utylizacji osadów ściekowych. Instalacje umożliwiające termiczną utylizację osadów mogłyby funkcjonować w cementowniach lub elektrowniach opalanych węglem. W Bułgarii cztery cementownie posiadają wydane pozwolenia zintegrowane na wykorzystywanie osadów ściekowych (tab.4), jednak ograniczeniem wdrożenia metody jest warunek dotyczący zawartości suchej masy w osadach wynoszący co najmniej 80%.Ponadto dodatkowym utrudnieniemwe wprowadzeniu procesu współspalania osadów ściekowych jest brak odpowiednich urządzeń oraz negatywny stosunek kierowników elektrowni i cementowni do stosowania wyżej wymienionej metody.Inne sposoby zagospodarowania osadów ściekowych, np. poprzez ich wykorzystanie w budownictwie, stanowią rozwiązania niszowe i mogą zostać przyjęte tylko na bardzo małą skalę [6].

Tab. 4 Cementownie w Bułgarii posiadające pozwolenie na przetwarzanie osadów ściekowych [6]

lp.	nazwa cementowni	miejsowość	wydajność instalacji [mln t klinkieru/rok]	źródło energii	szacowany potencjał utylizacji osadów [t s.m. rocznie]
1.	Holcim Bułgaria	Beli Izvor	1,1	węgiel, koks, biomasa, zużyte opony	max. 55 000
2.	Devnya Cement	Devnya	1,9	koks, gaz	max. 95 000
3.	Vulkan Cement	Dimitrowgrad	0,235	węgiel, koks, gaz	max. 12 000
4.	Zlatna Panega	Zlatna Panega	0,800	węgiel, koks, biomasa, zużyte opony	max. 40 000

5. Podsumowanie

Zagospodarowanie wytwarzanych corocznie ogromnych ilości osadów ściekowych zgodnie z wymogami prawnymi i ekologicznymi stanowi duży problem w większości krajów. Wybór odpowiedniej metody utylizacji uwarunkowany jest właściwościami fizyko-chemicznymi i składem mikrobiologicznym osadów ściekowych (w szczególności stężeniem metali ciężkich i obecnością organizmów patogennych) oraz rozwojem gospodarczym danego państwa. W zależności od stopnia uprzemysłowienia danego kraju, dominuje odmienny model gospodarki osadami ściekowymi. W państwach wysoko rozwiniętych, m.in. w Niemczech, przeważający udział wśród wszystkich metod utylizacji osadów ściekowych wykazują procesy termiczne (spalanie i współspalanie), natomiast w krajach o przewadze gruntów rolnych, np. w Bułgarii, dominują składowanie oraz rolnicze wykorzystanie osadów ściekowych.

W ostatnich latach w Japonii podejmowane są działania, umożliwiające odzysk gazu z osadów ściekowych poddawanych procesowi fermentacji metanowej. Uzyskany biogaz zawierający około 60% metanu dzięki odpowiednim rozwiązaniom technologicznym, znajduje zastosowanie do produkcji energii oraz zasilania środków transportu publicznego.

Popularne w Niemczech i Japonii spalanie osadów ściekowych wiąże się z produkcją popiołów, które wymagają zagospodarowania zgodnie z zasadami ochrony środowiska. W Niemczech popioły ze spalania osadów ściekowych są powszechnie wykorzystywane do budowy dróg, składowisk odpadów lub wypełniania pustek poeksploatacyjnych. W wielu krajach, m.in. w Stanach Zjednoczonych, opracowywane są nowe rozwiązania umożliwiające utylizację UPS. Coraz większą popularnością cieszy się proces witrifikacji, umożliwiający uzyskanie z popiołu amorficznej substancji o cechach podobnych do szkła, która później znajduje zastosowanie w budownictwie.

Ze względu na występowanie zasobów rud fosforu w nielicznych miejscach świata, prowadzone są doświadczenia nad możliwością wykorzystania osadów ściekowych lub popiołów z ich spalania jako źródła fosforu. Rezultaty przeprowadzonych badań wykazały duży potencjał osadów ściekowych w produkcji nawozów fosforowych. Pomimo podejmowanych w wielu krajach prac legislacyjnych, metoda odzysku fosforu z osadów ściekowych nadal jest w fazie testów.

Literatura

- [1] Adam C., Kruger O., *Complete survey of German sewage sludge ashes - phosphorous and technology metal recovery potential*, Second Symposium on Urban Mining in Bergamo, Bergamo 2014;
- [2] Asia Biomass Office [data dostępu: 9 września 2016] www.asiabiomass.jp;
- [3] Bień J., Neczaj E., Worwąg M., Grosser A., Nowak D., Milczarek M., Janik M., *Kierunki zagospodarowania osadów w Polsce po roku 2013*, [w:] J. Lach i inni (red.), *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, t.14Nr 4, Częstochowa 2013, str.375-384;
- [4] Bień J., *Unieszkodliwianie komunalnych osadów ściekowych*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2014;

-
- [5] Celary P., Sołtysek-Sobik J., *Witryfikacja osadów ściekowych z przemysłu garbarskiego ze stłuczką szklaną*, [w:] J. Lach i inni (red.), *Inżynieria i ochrona środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, t. 17 Nr 3, Częstochowa 2014, str. 449-457;
- [6] Federal Environment Ministry's Advisory Assistance Programme for Environmental Protection in Central and Eastern Europe, the Caucasus and Central Asia, 2014;
- [7] Henclik A., Kulczycka J., Gorazda K., Wzorek Z., *Uwarunkowania gospodarki osadami ściekowymi w Polsce i Niemczech*, [w:] J. Lach i inni (red.), *Inżynieria i ochrona środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, t.17 nr 2, Częstochowa 2014, str.185-197;
- [8] Izba Gospodarcza Wodociągi Polskie [data dostępu: 9.09.2016], www.igwp.org.pl;
- [9] Kawai T., *Wastewater sludge recycling/reuse in Japan*, Workshop on Urban Fecal Sludge Management, Hanoi 23.01.2010;
- [10] Kłaczyński E., *Suszenie i termiczne przekształcanie osadów*, [w:] T. Szymkowiak, L. Bojarski (red.), *Wodociągi- Kanalizacja*, Wydawnictwo ABRYS, Nr 11, Poznań 2011, str. 20-22;
- [11] Kołdun J., *Gospodarowanie osadami z oczyszczalni ścieków*, [w:] A. M. Dziubek i inni (red.), *Ochrona Środowiska*, Wydawnictwo Oddziału Dolnośląskiego Polskiego Zrzeszenia Inżynierów i Techników Sanitarnych, Nr 4, Wrocław 2014, str. 649-659;
- [12] Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów. Komunikat konsultacyjny w sprawie zrównoważonego stosowania fosforu, COM (2013);
- [13] Lowman A., MacDonald M., Wing S., Muhammad N., *Land Application of Treated Sewage Sludge: Community Health and Environmental Justice*, [w:] S.P. Darney (red.), *Environmental Health Perspectives*, Nr 5, 2013, s.537-542;
- [14] Malej J., *Właściwości osadów ściekowych oraz wybrane sposoby ich unieszkodliwiania i utylizacji*, [w:] T. Piecuch (red.), *Rocznik Ochrony Środowiska, Środkowo-Pomorskie Towarzystwo naukowe Ochrony Środowiska*, t.2, Koszalin 2000, str.69-101;
- [15] Marcinkowski T., *Przetwarzanie osadów ściekowych w procesie wapnowania*, PZLiTS Oddział Wielkopolski, Bielsko-Biała 2010;
- [16] Nowak M., *Wytwarzanie i przetwarzanie osadów ogólnych w państwach członkowskich w aspekcie Rozporządzenia (WE) nr 2150/2002 w sprawie statystyk odpadów*, [w:] A. Czubak- Bieniecka (red.), *CHEMIK*, Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, t.69 Nr 10, Gliwice 2010, str.95-96;
- [17] Szruba M., *Zagospodarowanie osadów ściekowych*, [w:] M. Karpiński-Rzepa (red.), *Nowoczesne budownictwo inżynieryjne, nbi media*, Nr 3(60), Kraków 2015, str.54-60;
- [18] Urząd Marszałkowski Województwa Pomorskiego [dostęp: 9 września 2016 r.] www.urzad.pomorskie.eu;
- [19] Wasilewski R., *Termiczne przekształcanie osadów ściekowych*, Materiały konferencyjne „Wykorzystanie norweskich technologii do termicznej utylizacji osadów ściekowych”, Lednogóra 10-11.05.2015;
- [20] Zabielska- Adamska K., *Produkt spalania komunalnych osadów ściekowych jako grunt antropogeniczny*, [w:] T. Piecuch (red.), *Rocznik Ochrona Środowiska, Środkowo-Pomorskie Towarzystwo naukowe Ochrony Środowiska*, t.17, Koszalin 2015, str. 1286-1305.

Wpływ immobilizacji i intensywności napowietrzania na efektywność dekoloryzacji mieszanin barwników przez *Pleurotus ostreatus* i *Pluteus* sp.

Turek Dominika¹, Zofińska Katarzyna²

¹Afiliacja; Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, adres: 44-101 Gliwice, ul. Konarskiego 18, e-mail: turek-dominika@wp.pl

²Afiliacja; Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, adres: 44-101 Gliwice, ul. Konarskiego 18, e-mail: k.zofinska@gmail.com

Streszczenie

Barwniki definiowane są, jako rozpuszczalne w wodzie organiczne związki charakteryzujące się zdolnością do pochłaniania i przekształcania światła widzialnego, bliskiego promieniowania UV oraz bliskiego promieniowania podczerwonego. Ze względu na wszechstronność wykorzystania, coraz więcej z nich przedostaje się do środowiska, głównie ze ściekami, gdzie mogą szkodliwie oddziaływać na organizmy żywe. Celem niniejszej pracy było określenie zdolności do dekoloryzacji mieszaniny barwników należących do trzech różnych klas (barwnika azowego: czerwieni Kongo, triarylometanowego: zieleni brylantowej i antrachinonowego: remazolowego błękitobrylantowego R) przez grzyby: *Pluteus* sp. oraz *Pleurotus ostreatus*, a także określenie wpływu zastosowania nośnika biomasy oraz intensywności napowietrzania na efektywność dekoloryzacji mieszaniny barwników przez wybrane szczepy. Oceniono także toksyczność próbek po procesie dekoloryzacji z wykorzystaniem organizmu wskaźnikowego *Daphnia magna*. Na podstawie uzyskanych w doświadczeniu wyników stwierdzono, iż zastosowanie nośnika nie wpłynęło na wzrost efektywności biologicznej dekoloryzacji mieszaniny barwników, natomiast zastosowanie stałego napowietrzania poskutkowało uzyskaniem wyższych stopni dekoloryzacji mieszaniny barwników. Zastosowanie grzybów do dekoloryzacji zmniejszyło zootoksyczność badanych próbek, przy czym niższą toksycznością charakteryzowały się próbki pochodzące z pojemników oraz reaktorów zawierających szczep B.

Słowa kluczowe: dekoloryzacja, barwniki, grzyby, *Pluteus* sp., *Pleurotus ostreatus*, zootoksyczność, *Daphnia magna*, czerwień Kongo, zieleń brylantowa, remazolowy błękit brylantowy R

1. Wstęp

Barwniki definiowane są, jako związki charakteryzujące się zdolnością do pochłaniania i przekształcania światła widzialnego, bliskiego promieniowania UV oraz bliskiego promieniowania podczerwonego. Wynikiem tego procesu jest postrzegalna barwa oraz zdolność do nadawania jej innym substancjom [1].

W wyniku działalności zakładów przemysłowych, które specjalizują się w produkcji barwników, przemyśle tekstylnym, włókienniczym, bądź papierniczym, substancje te trafiają do ścieków, co sprawia, że stanowią one poważne zagrożenie dla środowiska wodnego. Poprzez obecność barwników w ściekach może dojść do zaburzenia procesów chemicznych i biologicznych (np. fotosynteza czy rozpuszczalność tlenu). Liczne badania wykazały, że związki te mogą być toksyczne, mutagenne oraz cechować się niską biodegradowalnością [2][3][4].

Ze względu na toksyczność barwników, osad czynny, który wykorzystywany jest w procesie oczyszczania ścieków, nie jest w stanie sam usunąć tych substancji. W celu dekoloryzacji ścieków używane są metody fizykochemiczne (na przykład: flotacja, flokulacja, utlenianie, redukcja, koagulacja, separacja membranowa) oraz biologiczne (za pomocą organizmów żywych, które przeprowadzają procesy biosorpcji, bioakumulacji i biodegradacji) [4].

Bardzo wysoki potencjał w procesach usuwania barwników wykazują grzyby, ze względu na enzymy lignino – celulozowe. Za ich pomocą organizmy te skutecznie degradują różne ksenobiotyki takie jak WWA, pestycydy, czy barwniki syntetyczne [5].

2. Cel pracy

Celem niniejszej pracy było określenie zdolności do dekoloryzacji mieszaniny barwników należących do trzech różnych klas (barwnika azowego: czerwieni Kongo, triarylometanowego: zieleni brylantowej i antrachinonowego: remazolowego błękitu brylantowego R) przez dwa szczepy grzybów: RSW3 (*Pluteus* sp.), B (*Pleurotus ostreatus*) rosnące w warunkach sterylnych, a także określenie wpływu zastosowania nośnika biomasy oraz intensywności napowietrzania na efektywność dekoloryzacji mieszaniny barwników przez wybrane szczepy.

Postawiono hipotezy badawcze:

- szczepy rosnące na nośniku charakteryzują się większą efektywnością dekoloryzacji mieszaniny barwników niż szczepy nieimmobilizowane,
- stałe napowietrzanie reaktorów z biomasą zwiększa efektywność dekoloryzacji mieszaniny barwników,
- dekoloryzacja z wykorzystaniem grzybów zmniejsza toksyczność badanych próbek.

3. Metodyka badań

3.1. Materiały

W badaniach użyto dwóch szczepów różnych grzybów: *Pleurotus ostreatus* (bocznik ostrygowaty - szczep B) i *Pluteus* sp. (drobnołuszczak - szczep RSW3). Do immobilizacji biomasy wykorzystano nośniki w postaci krążków wykonanych z plastikowej myjki.

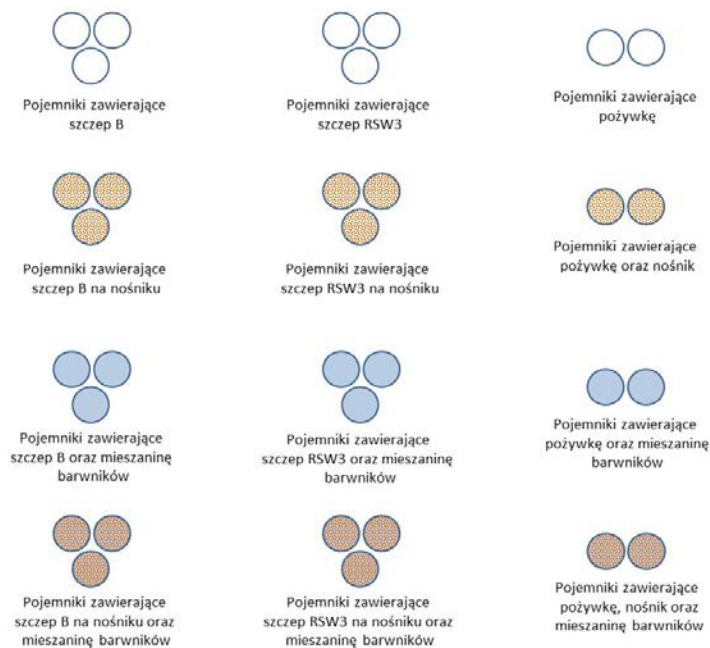
W skład wykorzystanego w doświadczeniu medium hodowlanego wchodziły:

- glukoza - 10 g/l,
- $MgSO_4 \times 7H_2O$ - 0,5 g/l,
- pepton - 1 g/l,
- KH_2PO_4 - 1 g/l,
- woda destylowana.

W doświadczeniu wykorzystano mieszaninę barwników należących do różnych klas: barwnik azowy – czerwień Kongo, triarylometanowy – zieleń brylantową oraz antrachinonowy – remazolowy błękit brylantowy R (RBBR). Mieszaninę barwników wykonano poprzez połączenie równych objętości wodnych roztworów każdego z wymienionych barwników. Stężenie mieszaniny barwników wyniosło 15 g/l.

3.2. Określenie wpływu immobilizacji szczepów na dekoloryzację barwników

Przygotowano 32 pojemniki plastikowe zawierające sterylną pożywkę, a następnie 24 z nich zaszczipiono biomasą w postaci szczepu B (6 pojemników z samym medium oraz 6 pojemników zawierających także nośnik) oraz RSW3 (analogicznie jak w przypadku szczepu B), po czym inkubowano 14 dni. Do połowy pojemników zawierających szczep B oraz połowy pojemników zawierających szczep B na nośniku dodano po 0,6 ml mieszaniny barwników, uzyskując stężenie mieszaniny barwników w pojemniku równe 0,15 g/l. Analogicznie postąpiono w przypadku pojemników zawierających szczep RSW3. Identyczną objętość mieszaniny barwników dodano także do 2 pojemników zawierających pożywkę oraz 2 zawierających pożywkę oraz nośnik. Pojemniki pozbawione biomasy stanowiły w doświadczeniu próbę kontrolną. Schemat układu badawczego przedstawiono na rysunku 3.1. Następnie pobrano próbki ze wszystkich pojemników i dokonano pomiaru absorbancji za pomocą spektrofotometru HITACHI U-190 przy długości fali 622 nm, która jest charakterystyczną dla tej mieszaniny barwników. Kolejne pomiary wykonano 4 godziny po dodaniu porcji mieszaniny barwników, a następnie co dobę. Kolejną porcję mieszaniny barwników dodano dnia 4. oraz 8. Test zakończono 12. dnia.



Rys.3.1. Schemat układu badawczego, wykorzystanego w doświadczeniu

Na podstawie uzyskanych w wyniku pomiarów spektrofotometrycznych wartości absorbancji, za pomocą krzywych kalibracyjnych obliczono stężenie mieszaniny barwników w każdej z próbek oraz ilość mieszaniny barwników, która uległa dekoloryzacji. Następnie na podstawie otrzymanych wyników stworzono wykresy przedstawiające usunięcie mieszaniny barwników w czasie.

3.3. Określenie wpływu napowietrzania szczepów na dekoloryzację barwników

Cztery reaktory zawierające nośnik oraz medium hodowlane zaszczipiono biomasą w postaci szczepu B oraz RSW3 po czym inkubowano 7 dni. Po okresie inkubacji uzyskano dwa reaktory zawierające immobilizowany szczep B oraz dwa zawierające immobilizowany szczep RSW3. Jeden z reaktorów zawierających dany szczep był napowietrzany stale, poprzez podłączenie pompki włączającej powietrze do reaktora przez cały czas trwania doświadczenia, natomiast drugi – okresowo, poprzez włączanie do reaktora przy użyciu strzykawki 200 ml sterylnego powietrza raz na dobę. Powietrze doprowadzono do reaktora przez jeden z dwóch przymocowanych do niego plastikowych wężyków. Drugi wężyk służył do wprowadzania do reaktora mieszaniny barwników i pożywki oraz do pobierania próbek do pomiarów spektrofotometrycznych.

Badania prowadzono w pięciu tygodniowych cyklach. Na początku każdego cyklu dodawano do reaktorów porcję mieszaniny barwników (1,5 ml) i uzupełniano pożywką. Absorbancję mierzono po czasie niezbędnym na przedostanie się wprowadzonych cieczy do wnętrza reaktorów – pół godziny po dodaniu porcji barwników oraz cztery godziny po dodaniu barwników z wykorzystaniem spektrofotometru HITACHI U-190 przy długości fali 622nm. Kolejne pomiary wykonywano co 24 godziny. Po zakończeniu każdego cyklu pobierano próbkę medium pohodowlanego, w celu określenia zootoksyczności pożywki po procesie dekoloryzacji.

3.4. Określenie zootoksyczności próbek

Test zootoksyczności wykonano z wykorzystaniem organizmu wskaźnikowego – rozwielitki (*Daphnia magna*). Dla każdej próbki przygotowano szereg rozcieńczeń: 100%, 50%, 25%, 12,5%, 6,25%, 3,125% oraz 1,5625%. Następnie po 200 μ l każdej z próbek w każdym stężeniu dodano do 12 dołków płytki titracyjnej. Próbkę kontrolną stanowiło 12 dołków, do których dodano po 200 μ l wody.

Następnie do każdego z dołków wprowadzono po dwie dafnie i poddano inkubacji. Po 48 godzinach dokonano odczytu wyników, zliczając ilość ruchliwych i unieruchomionych dafni w każdym z dołków płytki titracyjnej. Następnie wyznaczono wartość EC50 metodą logarytmiczno-probitową oraz wartość TUa, na podstawie której określono klasę toksyczności ostrej każdej z próbek. Klasy toksyczności przedstawiono w tabeli 1.

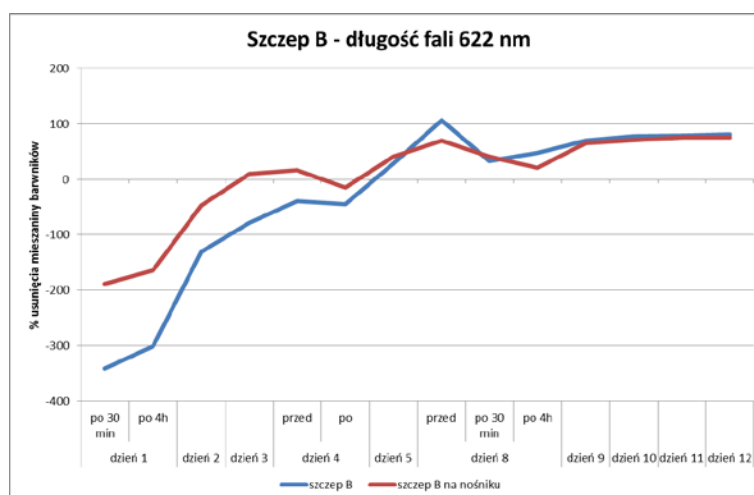
Tab.1. Klasy toksyczności ostrej [6]

TUa	Klasa	Toksyczność
<0,4	I	Brak toksyczności ostrej
0,4<TUa<1	II	Mała toksyczność ostra
1<TUa<10	III	Toksyczność ostra
10<TUa<100	IV	Wysoka toksyczność ostra
TU>100	V	Bardzo wysoka toksyczność ostra

4. Wyniki

4.1. Wpływ immobilizacji szczepów na dekoloryzację barwników

Na rysunku 4.1. przedstawiono stopnie dekoloryzacji uzyskane przez immobilizowany oraz nieimmobilizowany szczep B.



Rys.4.1. Stopnie dekoloryzacji uzyskane przez immobilizowany i nieimmobilizowany szczep B

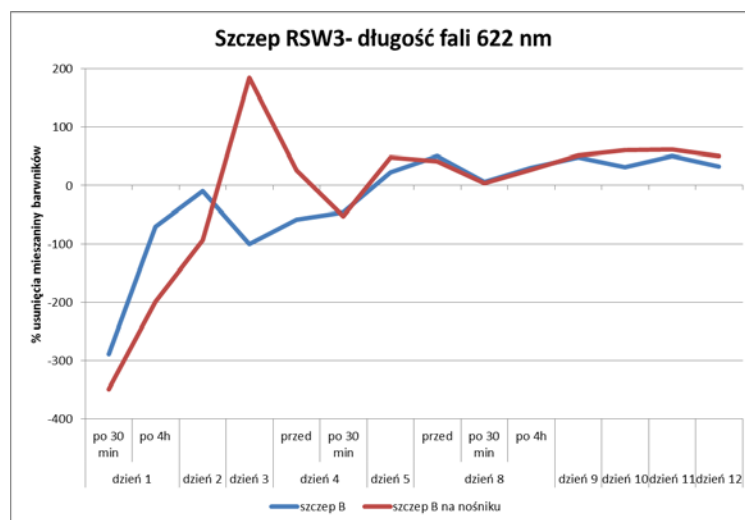
Analizując otrzymane wyniki można zauważyć, że dla obu próbek w pierwszych dniach doświadczenia otrzymane stopnie dekoloryzacji osiągają ujemne wartości. Podobny przypadek został zaobserwowany przez Przysaś i in. - w pierwszych godzinach eksperymentu procentowy stopień usunięcia barwników (zieleni brylantowej, błękitu Evansa oraz ich mieszaniny) dla wszystkich badanych szczepów osiągnął wartości ujemne (do ok. -40%) [6]. Także podczas kolejnych badań prowadzonych przez Przysaś i in. uzyskane początkowe wartości usunięcia mieszaniny barwników były ujemne [7]. Uzyskanie ujemnych wyników może być spowodowane wydzielaniem przez grzyby substancji posiadających barwę w reakcji na wprowadzenie do pożywki ksenobiotyku, np. w postaci mieszaniny barwników.

W przypadku szczepu rosnącego bez nośnika, dekoloryzacja mieszaniny barwników rozpoczęta została 5. dnia doświadczenia, na co wskazuje osiągnięcie przez szczep dodatniej wartości stopnia dekoloryzacji mieszaniny barwników (ok. 28,5%). Pełną dekoloryzację osiągnięto 8. dnia doświadczenia. W kolejnych dniach stopnie usunięcia mieszaniny barwników wahały się pomiędzy 33% (dzień 8., po 30 min od dodania porcji barwników) a 80% (dzień 12.).

Zastosowanie nośnika wpłynęło na szybsze rozpoczęcie dekoloryzacji mieszaniny przez szczep B – dodatnie wyniki stopnia dekoloryzacji uzyskano 3. dnia doświadczenia, czyli 2 dni wcześniej

niż w przypadku szczepów nieimmobilizowanych. Immobilizacja szczepu wpłynęła negatywnie na osiągnięte przez szczep stopnie dekoloryzacji mieszaniny barwników. W przypadku szczepów rosnących na nośniku nie udało się uzyskać pełnej dekoloryzacji, natomiast uzyskane stopnie usunięcia mieszaniny barwników wahały się pomiędzy 21% (dzień 5., 4 h po dodaniu porcji barwników) a 75,5% (dzień 11.).

Na rysunku 4.2. przedstawiono stopnie dekoloryzacji uzyskane przez immobilizowany oraz nieimmobilizowany szczep RSW3.



Rys.4.2. Stopnie dekoloryzacji uzyskane przez immobilizowany i nieimmobilizowany szczep RSW3

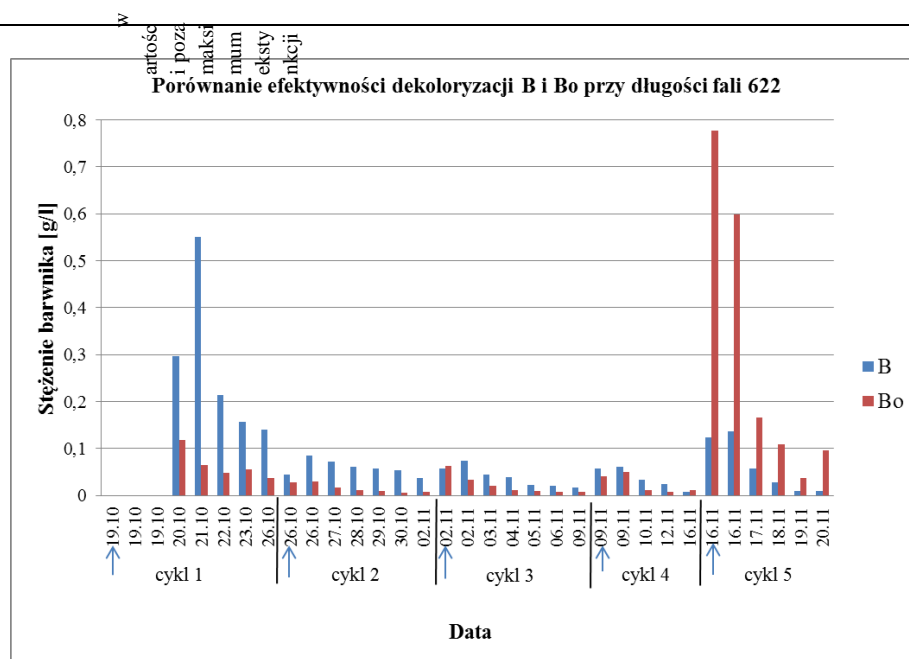
Podobnie jak w przypadku szczepu B, także początkowe wyniki stopnia dekoloryzacji mieszaniny barwników uzyskane przez szczep RSW3 osiągnęły wartości ujemne.

Na podstawie przedstawionych na rysunku 3. wyników uzyskanych dla szczepu nieimmobilizowanego, zauważyć można iż dekoloryzacja mieszaniny barwników rozpoczęła się 5. dnia doświadczenia, o czym świadczy uzyskany dodatni wynik stopnia dekoloryzacji, który osiągnął ok 23%. W kolejnych dniach wyniki wahały się pomiędzy 6% (dzień 8., 30 min po dodaniu porcji barwników) a 51,5% (dzień 11.). Jednak ze względu na obecność dużej ilości fragmentów grzybni w badanych próbkach, które znacząco utrudniały uzyskanie jednoznacznych wyników pomiarów spektrofotometrycznych, pozyskane wyniki uznać można za zaburzone.

W przypadku szczepu immobilizowanego w 3. dniu doświadczenia uzyskano stopień dekoloryzacji mieszaniny barwników równy 185%. Wynik ten uznano za błędny i odrzucono, ze względu na sprzeczne wyniki obserwacji – badana próbka była ciemnogrnatowej barwy, co wyklucza uzyskanie pełnego odbarwienia. Pierwszy dodatni wynik usunięcia mieszaniny barwników uzyskano 4. dnia doświadczenia (26,5%), natomiast w kolejnych dniach wartości te wahały się pomiędzy 5,77% (dzień 8., 30 min po dodaniu porcji barwnika) a 61% (dzień 11.). Podobnie jak w przypadku szczepu nieimmobilizowanego, obecność dużej ilości fragmentów biomasy w próbkach utrudniała otrzymanie jednoznacznych wyników pomiarów absorbancji, co podważa wiarygodność otrzymanych wyników. Na tej podstawie stwierdzić można iż zastosowany nośnik nie sprawdził się w przypadku szczepu RSW3.

4.2. Wpływ napowietrzania szczepów na dekoloryzację barwników

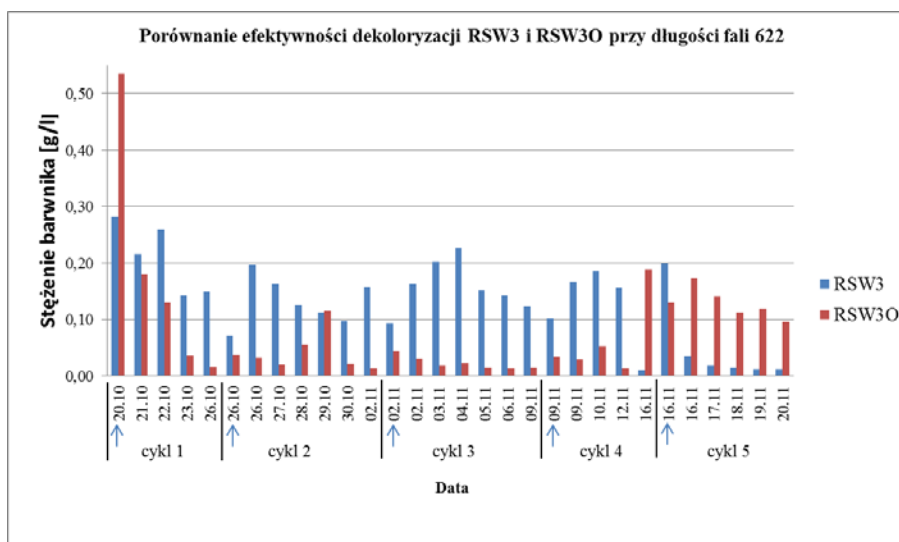
Uzyskane w doświadczeniu wyniki przedstawiono w formie wykresów. Na rysunku 4.3 przedstawiono porównanie efektywności dekoloryzacji mieszaniny barwników przez szczep B w warunkach napowietrzania ciągłego i okresowego dla długości fali 622 nm.



Rys. 4.3 Porównanie efektywności dekoloryzacji mieszaniny barwników przez szczep B w warunkach napowietrzania ciągłego (Bo) i okresowego (B); strzałką oznaczono moment dodania porcji mieszaniny barwników

W przypadku reaktora z grzybnią napowietrzaną okresowo (B), zaobserwowano spadek stężenia mieszaniny barwników w badanych próbkach wraz z upływem czasu. W trakcie II cyklu stężenie mieszaniny barwników utrzymywało się na stałym poziomie, nie przekraczającym 0,1 g/l, co wskazuje na postępowanie procesu adaptacji biomasy do środowiska panującego wewnątrz reaktora. Podobna tendencja utrzymywała się przez kolejne dwa cykle – III i IV. Proces dekoloryzacji mieszaniny barwników przebiegał sprawnie i w sposób jednostajny – nie zauważono nagłych wzrostów bądź spadków stężenia substancji barwnej w badanych próbkach. Dopiero w ostatnim cyklu po dodaniu stałej porcji mieszaniny barwników odnotowano znaczny wzrost jej stężenia w próbkach, jednak w kolejnych dniach cyklu została ona zdegradowana z podobną efektywnością.

Zastosowanie ciągłego napowietrzania wpłynęło pozytywnie na efektywność dekoloryzacji mieszaniny barwników przez szczep B, o czym świadczy uzyskanie niższego stężenia mieszaniny barwników w badanych próbkach w porównaniu do wyników uzyskanych przez szczep napowietrzany okresowo. Przez pierwsze trzy cykle, proces zachodził jednolicie, co świadczy o szybkiej adaptacji szczepu do warunków ciągłego napowietrzania. Podczas ostatniego cyklu, podobnie jak w przypadku szczepu napowietrzanego okresowo, odnotowano gwałtowny wzrost stężenia mieszaniny barwników, co spowodowane być mogło wypieraniem barwnika przez biomasę. Także w tym przypadku mieszanina barwników została finalnie zdegradowana jednak z nieco niższą efektywnością.



Rys.4.4. Porównanie efektywności dekoloryzacji mieszaniny barwników przez szczep RSW3 w warunkach napowietrzania ciągłego (RSW3O) i okresowego (RSW3); strzałką oznaczono moment dodania porcji mieszaniny barwników

4.3. Zootoksyczność próbek

Uzyskane wartości LC50, TUa oraz przypisane na ich podstawie klasy toksyczności dla poszczególnych próbek przedstawiono w tabeli 2.

Tab.2. Wyniki testu zootoksyczności dla szczepów RSW3 i B, nieimmobilizowanych oraz rosnących na nośniku

	pożywka	pożywka + barwnik	pożywka + nośnik + barwnik	B (szczep)	B (szczep + nośnik)	B (szczep + barwnik)	B (szczep + nośnik + barwnik)	RSW3 (szczep)	RSW3 (szczep + nośnik)	RSW3 (szczep + barwnik)	RSW3 (szczep + nośnik + barwnik)
LC50 po 48h [g/l]	0,000	0,002	0,009	40,852	25,500	10,485	46,014	7,435	5,909	0,036	1,911
TUa po 24h	-	16633,3	4915,7	2,3	3,4	8,3	1,4	11,9	12,2	942,7	37,8
klasa toksyczności po 48h	I	V	V	III	III	III	III	IV	IV	V	IV

Na podstawie wyników uzyskanych dla próbek zawierających szczep B, stwierdzono iż nie wystąpiły różnice pomiędzy próbkami z samym szczepem bądź szczepem na nośniku a próbkami z dodatkiem mieszaniny barwników - wszystkim przypisano III klasę toksyczności. Ze względu na zaklasyfikowanie do III klasy (toksyczność ostra) próbek medium po hodowli biomasy, do której nie wprowadzano barwnika, stwierdzić można, iż same szczepy bądź ich metabolity są toksyczne wobec rozwielitki. W przypadku próbek zawierających szczep i barwnik oraz szczep na nośniku i barwnik uzyskano spadek toksyczności o dwie klasy w stosunku do próby kontrolnej. Wyniki te potwierdzają testy przeprowadzone na rozwielitce przez Przysaś i in. [6,7], gdzie dla próbek po dekoloryzacji z wykorzystaniem dla gatunku *Pleurotus ostreatus* (szczepy BWPH oraz MB) również uzyskano spadek toksyczności o dwie klasy w stosunku do próby kontrolnej (także z V klasy toksyczności do klasy III). Znacznie wyższą toksycznością charakteryzował się szczep RSW3, w przypadku którego próbki zawierające zarówno szczep nieimmobilizowany jak i unieruchomiony na nośniku, do których nie była wprowadzana mieszanina barwników, przypisano do IV klasy toksyczności (wysoka toksyczność ostra). W przypadku próbek zawierających mieszaninę barwników, szczep immobilizowany oznaczony został jako mniej toksyczny (IV klasa) w stosunku do próby kontrolnej pozbawionej biomasy oraz próbki zawierającej nieimmobilizowany szczep RSW3 z mieszaniną barwników (V klasa).

Tab.3. Wyniki testu zootoksyczności dla szczepów RSW3 i B, napowietrzanych stale (Bo, RSW3O) i okresowo (B, RSW3)

	I cykl	II cykl	III cykl	IV cykl	V cykl
B - TUa	4,697	5,447	3,248	4,392	3,471
Klasa toksyczności	II	II	II	II	II
Bo - TUa	3,798	3,993	3,485	2,118	3,163
Klasa toksyczności	II	II	II	II	II
RSW₃ - TUa	66,561	85,37	118,343	76,214	70,086
Klasa toksyczności	III	III	IV	III	III
RSW_{3O} - TUa	80,583	41,222	56,051	43,609	29,727
Klasa toksyczności	III	III	III	III	III

Na podstawie wyników przedstawionych w tabeli 3., stwierdzić można iż próbki pochodzące z reaktorów zawierających szczep B charakteryzowały się niższą toksycznością względem rozwiłitek niż próbki z reaktorów zawierających szczep RSW3, którym to przypisano wyższą o 1-2 stopnie klasę toksyczności. Najwyższą toksyczność wykazały próbki pobrane z reaktora napowietrzanego okresowo, zawierającego szczep RSW3 po 3 cyklu testu (klasa IV), natomiast pozostałe wyniki uzyskane dla tego szczepu przypisano do klasy III. Nie odnotowano zmian klasy toksyczności pomiędzy kolejnymi próbkami pochodzącymi z reaktorów napowietrzanych stale a okresowo, jednak uzyskane wartości TUa były niższe dla próbek z reaktorów napowietrzanych stale. W przypadku szczepu B nie wykazano różnic pomiędzy toksycznością próbek z reaktora napowietrzanego okresowo a reaktora napowietrzanego ciągle, wszystkie badane próbki przypisano do II klasy toksyczności. Wyniki te są znacznie niższe od wyników uzyskanych dla próby kontrolnej (tabela 2.), która uzyskała V klasę toksyczności. Na tej podstawie stwierdzić można, iż stałe napowietrzanie zmniejsza toksyczność badanych prób.

5. Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników wyciągnięto następujące wnioski:

- Nie udało się potwierdzić hipotezy badawczej mówiącej, iż szczepy rosnące na nośniku charakteryzują się większą efektywnością dekoloryzacji mieszaniny barwników niż szczepy nieimmobilizowane.
- W przypadku szczepu B wyższe wartości stopnia dekoloryzacji osiągnięto dla szczepów nieimmobilizowanych.
- Zastosowany nośnik nie sprawdził się w przypadku szczepu RSW3. Z tego względu niemożliwe było jednoznaczne określenie wpływu zastosowania nośnika na zdolność szczepu do dekoloryzacji mieszaniny barwników.
- Ciągłe napowietrzanie pozwoliło uzyskać wyższą efektywność dekoloryzacji niż zastosowanie napowietrzania okresowego.
- Potwierdzono hipotezę, iż dekoloryzacja z wykorzystaniem grzybów zmniejsza zootoksyczność badanych próbek.
- Ciągłe napowietrzanie zmniejsza toksyczność cieczy pochodowlanej.
- Próbkę cieczy pochodowlanej zawierającej szczep RSW3 charakteryzują się wyższą toksycznością niż te zawierające szczep B.

Literatura

- [1] Stiepanow B.J.: Podstawy chemii i technologii barwników organicznych, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1980.
- [2] Zabłocka – Godlewska, E., Przysaś W., Grabińska – Sota E. (2008). Toksyczność barwników trójfenylometanowych i produktów ich biologicznych przemian. *Ekotoksykologia w Ochronie Środowiska*. 489 – 464.

-
- [3] Jędrzejczak M., Kamińska A., Wojciechowski K. (20120). Dekoloryzacja barwników azowych, pochodnych kwasu Schäffera i soli R za pomocą mikroorganizmów osadu czynnego. *Chemik*. 66. 1308 – 1313.
 - [4] Przystaś W., Zabłocka-Godlewska E., Sota E. (2012). Biological Removal of Azo and Triphenylmethane Dyes and Toxicity of Process By-Products. *Water, Air & Soil Pollution*. 223. 1581 – 1592.
 - [5] Miksch K., Cema G. (2016). Nowoczesne techniki i technologie inżynierii środowiska. *Rocznik Ochrona Środowiska*. 17. 833 – 857.
 - [6] Przystaś W., Zabłocka-Godlewska E., Grabińska-Sota E.: Effectiveness of Dyes Removal by Mixed Fungal Cultures and Toxicity of Their Metabolites, *Water Air Soil and Pollution*, 2013, 224(5), 1534.
 - [7] Przystaś W., Zabłocka-Godlewska E.: The possibility to use natural materials as supports of biomass during the RBBR decolourization process involving *Corioloropsis gallica*, *Archives of Waste Management and Environmental Protection*, 2015, 17, 2

Bacteroides sp., jako alternatywny wskaźnik jakości mikrobiologicznej wody kąpielisk

Sebastian Niestępski¹, Adriana Osińska¹; Piotr Jachomowicz¹, Natalia Zawrotna¹

¹ Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Katedra Mikrobiologii Środowiskowej, ul. Prawocheńskiego 1, 10-720 Olsztyn, e-mail: sebastian.niestepski@uwm.edu.pl

Streszczenie

Stan czystości wód powierzchniowych ma istotny wpływ na ryzyko zachorowań ludzi korzystających z nich. W związku z tym, w Polsce ustanowiono nadzór jakości wód w kąpieliskach i miejscach wykorzystywanych do kąpieli, którego aktem wykonawczym jest Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 8 kwietnia 2011r. Głównymi parametrami wyznaczającymi jakość wody w zbiorniku są parametry mikrobiologiczne wody, to jest występowanie bakterii wskaźnikowych takich jak *Escherichia coli* i *Enterococcus*. Izolacja tych mikroorganizmów z badanych próbek wody świadczy o świeżym zanieczyszczeniu zbiornika fekaliami pochodzącymi od ludzi oraz zwierząt wyższych. Jednoznaczne określenie źródła zanieczyszczenia wody na podstawie powyższych parametrów nie jest możliwe. Wielu autorów sugeruje konieczność wprowadzenia dodatkowych narzędzi i wskaźników bakteryjnych, takich jak obecność bakterii z rodzaju *Bacteroides*, w celu uzupełnienia aktualnych parametrów mikrobiologicznych jakości wody.

Słowa kluczowe: *Bacteroides* spp., bakterie wskaźnikowe, badanie czystości wody, kąpieliska, wskaźniki sanitarne

1. Wstęp

Ludzie bardzo chętnie spędzają swój wolny czas nad wodą. Zbiorniki wodne przyciągają ich uwagę swym urokiem oraz możliwością rekreacji i wypoczynku. Niestety zarówno jeziora jak i rzeki narażone są na różnego rodzaju zanieczyszczenia, których źródła można podzielić na punktowe, liniowe oraz obszarowe. Do najbardziej niebezpiecznych, dla zdrowia ludzi korzystających ze zbiorników wodnych, należą nielegalne zrzuty ścieków nieoczyszczonych pochodzących najczęściej z gospodarstw domowych oraz odpływy ścieków oczyszczonych z oczyszczalni ścieków.

Mając na względzie zdrowie ludzi korzystających ze zbiorników wodnych ustanowiono stałą kontrolę higieniczno-sanitarną wody w kąpieliskach oraz miejscach wykorzystywanych do kąpieli. Przyczyną zachorowań osób wypoczywających nad wodą są najczęściej mikroorganizmy chorobotwórcze wydalane przez ludzi chorych oraz będących krótko po chorobie, tak zwanych nosicieli. W ściekach i w wodach powierzchniowych jest znacznie mniej drobnoustrojów patogennych niż pozostałych mikroorganizmów, dlatego trudniej jest je wykryć niż występujące masowo w wodzie bakterie saprofityczne [9].

2. Jakość wody w kąpielisku

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 8 kwietnia 2011 r. w sprawie prowadzenia nadzoru nad jakością wody w kąpielisku i miejscu wykorzystywanym do kąpieli [15] jest aktem prawnym, który określa m.in. wymagania, jakim powinna odpowiadać woda w takich miejscach, sposoby jej pobierania, przechowywania i transportu, zakres badania i wykorzystywane do tego celu metody referencyjne, a także sposób klasyfikacji i oceny jakości wody w kąpieliskach i miejscach wykorzystywanych do kąpieli.

2.1. Pobór próbek wody

Ważnym aspektem badania jakości wody jest wyznaczenie punktów poboru, sposób jej pobierania oraz warunki przechowywania i transportu. Punkt poboru wody do badań powinien znajdować się w miejscu, gdzie spodziewana jest duża ilość osób kąpiących się lub w miejscu gdzie występuje ryzyko zanieczyszczenia, zwłaszcza w przypadku zrzutów ścieków. Woda powinna być pobierana w miejscach o głębokości wynoszącej co

najmniej 1 m, 30 cm pod powierzchnią lustra wody. Wodę pobiera się do specjalnie przygotowanych jałowych butelek. Pojemność butelki na próbki zależy od ilości wody, która jest potrzebna do zbadania każdego parametru, minimalna objętość to zazwyczaj 250 ml. Pojemniki na próbki powinny być wykonane z bezbarwnego, przezroczystego materiału, takiego jak na przykład szkło, polipropylen czy polietylen.

W celu zapewnienia sterylności butelek, pobierający musi znać i stosować aseptyczną technikę poboru próbek wody. Zmniejsza to ryzyko przypadkowego zanieczyszczenia próbki. Po poborze próbki wody pojemnik należy odpowiednio opisać i zapewnić odpowiednie warunki przechowywania, tzn. chronić przed światłem, przede wszystkim przed bezpośrednim światłem słonecznym i trzymać w temperaturze około 4°C w pojemniku chłodniczym bądź lodówce aż do jej przewiezienia do laboratorium. W celu otrzymania prawidłowych wyników, transport próbek powinien być możliwie najkrótszy, a analiza wody wykonana w tym samym dniu roboczym. Jeżeli nie jest to możliwe próbki można przechowywać do 24 godzin w miejscu bez dostępu światła, w temperaturze 4°C ± 3°C [15].

2.2. Badanie jakości wody

Rozporządzenie [15] określa dwa rodzaje wymagań, jakie musi spełniać woda, by była zdalna do kąpiei. Pierwszy rodzaj obejmuje analizę parametrów mikrobiologicznych, pozostałe zostały sklasyfikowane, jako „inne wymagania”.

Obowiązujące normy określające jakość mikrobiologiczną wód oparte są na pośrednim wnioskowaniu o obecności mikroorganizmów patogennych na podstawie liczebności w wodzie bakterii wskaźnikowych, czyli takich, które stale żyją w przewodzie pokarmowym człowieka i zwierząt wyższych. Ich występowanie w wodzie świadczy o jej zanieczyszczeniu kałowym, co bezpośrednio wpływa na niebezpieczeństwo zanieczyszczenia wody drobnoustrojami chorobotwórczymi.

Bakterie określane jako wskaźniki sanitarne powinny spełniać następujące warunki:

- muszą w sposób ciągły występować w przewodzie pokarmowym człowieka i zwierząt wyższych, dzięki czemu możliwe jest wykrycie kałowego zanieczyszczenia wody,
- nie mogą wytwarzać przetrwalników, co w przypadku obecności bakterii pozwala na wnioskowanie o stosunkowo świeżym fekalnym zanieczyszczeniu wody,
- ich identyfikacja musi zachodzić przy użyciu łatwo dostępnych metod,
- bakterie wskaźnikowe muszą być w stanie przeżyć w wodzie dłużej niż gatunki chorobotwórcze,
- ich liczebność w przewodzie pokarmowym człowieka i kale powinna być znaczna,
- nie mogą się namnażać w środowisku wodnym.

Laboratoria, prowadzące nadzór sanitarno-epidemiologiczny, nie są w stanie prowadzić stałych badań wody w kierunku obecności wszystkich mikroorganizmów potencjalnie chorobotwórczych i chorobotwórczych, które mogą w niej występować. Z tego względu badania rutynowe skupiają się głównie na wykrywaniu bakterii, których obecność świadczy o kałowym zanieczyszczeniu wody. Do oceny jakości sanitarnej wody powierzchniowej wykorzystywana jest mikrobiota saprofityczna bytująca w jelicie grubym człowieka [9].

W Rozporządzeniu [15] przyjęto następujące wskaźniki jakości mikrobiologicznej wody:

- obecność pałeczki okrężnicy (*Escherichia coli*),
- występowanie enterokoków kałowych.

Escherichia coli występuje w dużych ilościach w odchodach ludzkich i zwierzęcych, a więc także w ściekach surowych i oczyszczonych, jak również w wodach naturalnych i glebach, zanieczyszczonych fekaliami pochodzenia ludzkiego, zwierzęcego, bądź rolniczego. Bakterie z rodzaju *Enterococcus* charakteryzują się dłuższym okresem przeżywalności w wodzie oraz większą opornością na środki dezynfekcyjne, niż pałeczki okrężnicy. Ponadto, w odchodach zwierzęcych jest wyższa frekwencja enterokoków niż bakterii *Escherichia coli*. Występowanie w wodzie bakterii *Enterococcus* w znacznie wyższej liczebności, niż pałeczek okrężnicy, może w ograniczony sposób sugerować zanieczyszczenie zbiornika wodnego fekaliami pochodzenia zwierzęcego np. ze ścieków z ferm hodowlanych.

Dopuszczalna wartość komórek wyżej wymienionych bakterii wskaźnikowych oraz metody referencyjne służące do ich identyfikacji zostały umieszczone w tabeli 1.

Tab. 1 Wymagania mikrobiologiczne wody kąpieliska i miejsc wykorzystywanych do kąpeli [15]

Parametr	Wartość dopuszczalna	Metody referencyjne badań
<i>Escherichia coli</i>	≤400	PN-EN ISO 7899-1 lub PN-EN ISO 7899-2
Enterokoki	≤1000	PN-EN ISO 9308-3 lub PN-EN ISO 9308-1

Inne wymagania, jakie musi spełnić woda w kąpieliskach i miejscach wykorzystywanych do kąpeli, opierają się na wizualnej ocenie zbiornika wodnego. Parametry te zostały przedstawione w tabeli 2.

Tab. 2 Inne wymagania wody kąpieliska i miejsc wykorzystywanych do kąpeli [15]

Wizualne nadzorowanie wody	Występowanie
Zakwit sinic (smugi, kożuch, piana)	Brak
Rozmnożenie się makroalg lub fitoplanktonu morskiego	Brak
Obecność w wodzie zanieczyszczeń, takich jak materiały smoliste powstające wskutek rafinacji, destylacji lub jakiegokolwiek obróbki pirolitycznej w szczególności pozostałości podestylacyjnych, lub szkło, tworzywa sztuczne, guma oraz inne odpady (w ilości niedającej się natychmiast usunąć)	Brak

2.1. Ocena jakości wody

Właściwy państwowy inspektor sanitarny po dokonaniu badań jakości wody w kąpielisku, na podstawie wyżej przedstawionych parametrów, określa: profil, jakość oraz klasyfikację wód w kąpieliskach oraz miejscach wykorzystywanych do kąpeli. Dodatkowo określa i ocenia przyczyny zanieczyszczenia wody mające wpływ na wodę i zdrowie ludzi kąpiących się, w związku z którym podejmuje czynności mające na celu ograniczenie ryzyka zanieczyszczenia wód oraz wyeliminowanie zagrożenia dla zdrowia ludzi. Ponadto określany jest kolejny harmonogram pobierania próbek oraz kontroli wody w kąpielisku. O wszystkich powyższych wynikach i ustaleniach informowane jest społeczeństwo [15].

3. Bakterie z rodzaju *Bacteroides* jako wskaźnik zanieczyszczenia wód

Wyżej opisane parametry mikrobiologiczne, choć tanie i proste do wykrycia, nie wskazują jednoznacznie źródła zanieczyszczeń. Pałeczki okrężnicy oraz enterokoki występują zarówno w odchodach ludzkich jak i zwierzęcych, przez co precyzyjne określenie pochodzenia zanieczyszczenia jest niemożliwe [3, 18]. Określenie to jest istotne, ponieważ w ludzkich odchodach, w porównaniu do zwierzęcych, występuje więcej mikroorganizmów charakteryzujących się wysokim potencjałem chorobotwórczym [3]. Liczne badania sugerują, że ujęte z Rozporządzeniu [15] bakterie wskaźnikowe, występujące w środowisku wodnym, mogą pochodzić nie tylko bezpośrednio z kału ludzi i zwierząt, ale także z gleby, osadów czy glonów [6, 22]. Ograniczenia te powodują konieczność zastosowania dodatkowych wskaźników bakteryjnych (np. bakterii *Bacteroides* spp.) i narzędzi w celu uzupełnienia istniejących metod standardowych [8]. Takimi narzędziami służącymi do badań stanu zanieczyszczenia wód mogą być testy opierające się wykrywaniu specyficznych markerów obecnych tylko w kale ludzkim za pomocą standardowej i ilościowej łańcuchowej reakcji polimerazy (ang. polymerase chain reaction - PCR; quantitative PCR – qPCR) oraz fluorescencyjnej hybrydyzacji *in situ* (ang. fluorescent in situ hybridization - FISH) [1, 7, 12, 17, 19, 20]. Dołączenie alternatywnych wskaźników sanitarnych dla wód do tradycyjnych, zwiększyłoby czułość badań oraz umożliwiłoby precyzyjne ustalenie pochodzenia zanieczyszczeń wód. Takie rozwiązanie mogłoby przyczynić się m.in. do wykrycia nierozpoznanych źródeł nielegalnych zrzutów ścieków z gospodarstw domowych do wód powierzchniowych czy gleb w ich pobliżu.

Bakterie z rodziny *Bacteroides* spełniają większość cech mikroorganizmów wskaźnikowych, a mianowicie: są nieprzetrawialnymi, stałymi komensalami przewodu pokarmowego człowieka, w środowisku zewnętrznym nie namnażają się i przeżywają dłużej od gatunków chorobotwórczych, a ich liczebność w kale jest ogromna i utrzymuje się na poziomie 10^9 - 10^{11} komórek/g kału. Tylko jedna cecha

wykluczała stosowanie tego rodzaju bakterii jako dobrego wskaźnika zanieczyszczenia środowiska – przeszkody związane z ich identyfikacją przy użyciu łatwo dostępnych metod. Hodowla ściśle beztlenowych *Bacteroides* sp. stwarza wiele trudności. Aby otrzymać wiarygodne wyniki posiewów wody na obecność tych drobnoustrojów, konieczne jest zastosowanie skomplikowanej metodyki oraz specyficznego sprzętu laboratoryjnego. Hodowlę prowadzi się na wybiórczo-różnicującej pożywce – *Bacteroides fragilis* bile-esculin (BBE) agar, służącej do wstępnej identyfikacji bakterii z grupy *B. fragilis* [10]. BBE agar zawiera żółć, eskulinę, roztwór cytrynianu amonu żelaza, heminę oraz gentamycynę rozpuszczone w bazie opartej na agarze tryptozowo-sojowym. Hodowlę utrzymuje się w warunkach beztlenowych, często wykorzystując specjalistyczne urządzenia do hodowli beztlenowców np. anaerostaty lub komory BACTRON.

Rozwój narzędzi molekularnych takich jak PCR, qPCR czy FISH spowodował, że do określenia występowania bakterii w próbce, nie jest konieczna hodowla *in vitro* danych mikroorganizmów. Rozpowszechnienie tych metod umożliwia już stosunkowo łatwe i szybkie oznaczenie mikroorganizmów trudnych w hodowli i diagnostyce, takich jak bakterie z rodziny *Bacteroides*. Dzięki temu bakterie te można obecnie zaklasyfikować jako drobnoustroje wskaźnikowe.

Analizy występowania fragmentów kwasów nukleinowych gatunków bakterii z rodziny *Bacteroides* specyficznych dla człowieka (ang. human-associated genetic *Bacteroidetes* faecal markers - HGeBaM), oparte testach PCR i qPCR, zyskały w ostatnich latach dużą popularność w badaniach źródeł zanieczyszczeń kałowych wody [8]. Liczni autorzy przeprowadzili już badania świadczące o tym, że HGeBaM mogą być skutecznie stosowane do badania jakości mikrobiologicznej wód i świadczą o zanieczyszczeniu fekaliami [2, 5, 11, 13, 14, 16, 21, 22]. Jednakże testy PCR i qPCR dla HGeBaM nie zostały jeszcze wystandaryzowane. Standaryzowanie wymaga starannego zaprojektowania badania oraz ogólnych informacji na temat zlewni, tak aby otrzymać rzetelne wyniki oraz poznać ograniczenia tych metod [4, 13].

4. Podsumowanie

Badanie jakości wody kąpielisk i miejsc wykorzystywanych do kąpieli jest ważnym elementem monitoringu wód powierzchniowych. Wskaźniki jakości mikrobiologicznej wody obecnie respektowane przez Ministerstwo Zdrowia, choć łatwe do badania, zapewniają ograniczoną ilość informacji na temat źródeł zanieczyszczenia mikrobiologicznego zbiornika wodnego. Wprowadzenie do procedury monitoringu stanu sanitarnego wód, specyficznych dla człowieka bakterii *Bacteroides* spp. umożliwiłoby niepodważalne określenie źródła zanieczyszczenia wody ściekami np. pochodzącymi z gospodarstw domowych. Pozwoliłoby to na szybsze i efektywniejsze działania mające na celu poprawę jakości wody kąpielisk i miejsc wykorzystywanych do kąpieli, co wpłynęło by na ograniczenie ryzyka zachorowań ludzi korzystających w nich.

Literatura

- [1] Ahmed W., Stewart J., Gardner T., Powell D., Brooks P., Sullivan D., Tindale, N., *Sourcing faecal pollution: a combination of library-dependent and library-independent methods to identify human faecal pollution in non-sewered catchments*. Water Res., 41(16), 2007, str. 3771-3779.
- [2] Betancourt W.Q., Fujioka R.S. *Bacteroides* spp. as reliable marker of sewage contamination in Hawaii's environmental waters using molecular techniques, Water Science & Technology, 54 (3), 2006, str. 101–107.
- [3] Boehm A.B., Ashbolt N.J., Colford J.M., Dunbar L.E., Fleming L.E., Gold M.A., Hansel J.A., Hunter P.R., Ichida A.M., McGee C.D., Soller, J.A., Weisberg S.B., *A sea change ahead for recreational water quality criteria*. Journal of Water and Health, 7(1), 2009a, str. 9-20.
- [4] Boehm A.B., Van De Werfhorst L.C., Griffith J.F., Holden P.A., Jay J.A., Shanks O.C., Wang D., Weisberg S.B. *Performance of forty-one microbial source tracking methods: a twenty-seven lab evaluation study*. Water Res., 47, 2013, str. 6812-6828.
- [5] Boehm A.B., Yamahara K.M., Love D.C., Peterson B.M., McNeill K., Nelson K.L., *Covariation and photoinactivation of traditional and novel indicator organisms and human viruses at a sewage-impacted Marine Beach*. Environ. Sci. Technol., 43, 2009b, str. 8046-8052.
- [6] Byappanahalli M.N., Nevers M.B., Korajkic A., Staley Z.R., Harwood V.J., *Enterococci in the environment*. Microbiol. Mol. Biol. Rev., 76, 2012, str. 685-706.

-
- [7] Converse R.R., Blackwood A.D., Kirs M., Griffith J.F., Noble R.T., *Rapid QPCR-based assay for fecal Bacteroides spp. as a tool for assessing fecal contamination in recreational waters*. Water Res., 43(19), 2009, str. 4828-4837.
- [8] Harwood V.J., Staley C., Badgley B.D., Borges K., Korajkic A. *Microbial source tracking markers for detection of fecal contamination in environmental waters: relationships between pathogens and human health outcomes*. FEMS microbiology reviews, 38(1), 2014, str. 1-40.
- [9] Kołwzan B., Adamiak W., Grabas K., Pawełczyk A., *Podstawy mikrobiologii w ochronie środowiska*. Oficyna Wydawicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław. 2005. Str. 41-89.
- [10] Livingston S.J., Kominos S.D., Yee R.B., *New Medium for Selection and Presumptive Identification of the Bacteroides fragilis Group*. J. Clin. Microbiol. 7, 1978, str. 448-453.
- [11] Mayer R.E., Bofill-Mas S., Egle L., Reischer G.H., Schade M., Fernandez-Cassi X., Fuchs W., Mach R.L., Lindner G., Kirschner A., Gaisbauer M., Piringer H., Blaschke A.P., Girones R., Zessner M., Sommer R., Farnleitner A.H., *Occurrence of human-associated Bacteroidetes genetic source tracking markers in raw and treated wastewater of municipal and domestic origin and comparison to standard and alternative indicators of faecal pollution*. Water Res. 90, 2016, str. 265-276.
- [12] Parker, J.K., McIntyre, D., Noble R.T. *Characterizing fecal contamination in stormwater runoff in coastal North Carolina, USA*. Water Res., 44 (14), 2010, str. 4186-4194.
- [13] Reischer G.H., Kollanur D., Vierheilig J., Wehrspau C., Mach R.L., Sommer R., Stadler H., Farnleitner A.H., *Hypothesis-driven approach for the identification of fecal pollution sources in water resources*. Environ. Sci. Technol. 45, 2011, str. 4038-4045.
- [14] Ridley C.M., Jamieson R.C., Hansen L.T., Yost C.K., Bezanson G.S., *Baseline and storm event monitoring of Bacteroidales marker concentrations and enteric pathogen presence in a rural Canadian watershed*. Water Res. 60, 2014, str. 278-288.
- [15] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 8 kwietnia 2011 r. w sprawie prowadzenia nadzoru nad jakością wody w kąpielisku i miejscu wykorzystywanym do kąpieli. Na podstawie art. 50 ust. 3 ustawy z dnia 18 lipca 2001 r. – Prawo wodne (Dz. U. z 2015 r. poz. 469, 1590, 1642 i 2295 oraz z 2016 r. poz. 352 i 1250)
- [16] Sauer E.P, VandeWalle J.L., Bootsma M.J., McLellan S.L., *Detection of the human specific Bacteroides genetic marker provides evidence of widespread sewage contamination of stormwater in the urban environment*. Water Res., 45, 2011, str. 4081-4091.
- [17] Savichtcheva O., Okayama N., Ito T., Okabe S., *Application of a direct fluorescence-based live/dead staining combined with fluorescence in situ hybridization for assessment of survival rate of Bacteroides spp. in drinking water*. Biotechnology and bioengineering, 92, 2005, str. 356-363.
- [18] Schriewer A., Odagiri M., Wuertz S., Misra P.R., Panigrahi P., Clasen T., Jenkins M.W., *Human and Animal Fecal Contamination of Community Water Sources, Stored Drinking Water and Hands in Rural India Measured with Validated Microbial Source Tracking Assays*. Am. J. Trop. Med. Hyg., 93(3), 2015, str. 509–516.
- [19] Sercu B., Van De Werfhorst L.C., Murray J., Holden P.A., *Storm drains are sources of human fecal pollution during dry weather in Tyree urban southern California watersheds*. Environ. Sci. Technol. 43 (2), 2009, str. 293-298.
- [20] Stewart J.R., Gast, R.J., Fujioka R.S, Solo-Gabriele H.M., Meschke J.S., Amaral-Zettler L.A., del Castillo E., Polz M.F., Collier T.K., Strom M.S., Sinigalliano C.D., Moeller P.D.R., Holland A.F., *The coastal environment and human health: microbial indicators, pathogens, sentinels and reservoirs*. Environ. Health, 7, 2008, str. 1.
- [21] Tambalo D.D., Fremaux B., Boa T., Yost C.K., *Persistence of host-associated Bacteroidales gene markers and their quantitative detection in an urban and agricultural mixed prairie watershed*. Water Res. 46, 2012, str. 2891-2904.
- [22] Whitman R.L., Shively D.A., Pawlik H., Nevers M.B., Byappanahalli M.N., *Occurrence of Escherichia coli and enterococci in cladophora (Chlorophyta) in nearshore water and beach sand of Lake Michigan*. Appl. Environ. Microbiol. 69, 2003, str. 4714-4719.
- [23] Yampara-Iquise H., Zheng G., Jones J.E., Carson C.A., *Use of a Bacteroides thetaiotaomicron-specific a-1-6, mannanase quantitative PCR to detect human faecal pollution in water*. J. Appl. Microbiol., 105, 2008, str. 1686–1693.

Wybrane metale ciężkie, jako niezbędne mikroelementy dla roślin

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

Antropopresja doprowadziła do pojawienia się ogromnych ilości metali ciężkich w glebie. Mogą one być przyczyną przewlekłych i ostrych zatruc u ludzi oraz zwierząt. Nadmiar metali ciężkich w organizmie człowieka może wywoływać uszkodzenia łańcuchów DNA i różne procesy chorobowe. Negatywne skutki regularnego spożywania produktów roślinnych skażonych metalami ciężkimi mogą ujawnić się po wielu miesiącach, a nawet latach. Rośliny są najważniejszym ogniwem w łańcuchu pokarmowym na drodze przemieszczania metali ciężkich z gleby do organizmów zwierząt i ludzi. Pobierają one metale ciężkie wraz z innymi pierwiastkami występującymi w glebie w postaci jonowej lub w postaci prostych kompleksów. Akumulacja metali w roślinach składa się z trzech etapów: zwiększenie mobilności jonów metali, pobieranie ich oraz transport prowadzący do odkładania się metali w roślinie. Pobieranie metali ciężkich zanieczyszczonych gleb przez rośliny przekracza często ich zapotrzebowanie fizjologiczne, co powoduje, że nadmiar tych pierwiastków w glebach może działać fitotoksycznie.

Słowa kluczowe: cynk, kadm, mangan, miedź, nikiel, ołów, żelazo

1. Wstęp

Metale ciężkie to pierwiastki o masie atomowej pomiędzy 63,40 u a 200,59 u oraz gęstości powyżej 4,5 g cm⁻³. Występują one naturalnie w skorupie ziemskiej (Żurek i Majtkowski 2009). Mają wysoką temperaturę wrzenia i topnienia. W stanach stałym i ciekłym charakteryzują się dobrą przewodnością cieplną i elektryczną, posiadają połysk, są nieprzezroczyste, kowalne i ciągliwe a ich pary są najczęściej jednoatomowe. W reakcjach chemicznych wykazują tendencję do oddawania elektronów, tworząc proste kationy. Charakteryzują się również właściwościami redukującymi (Grabowska 2012).

Ze względu na stopień zagrożenia dla środowiska, metale ciężkie podzielono na następujące grupy:

- 1) o bardzo wysokim stopniu potencjalnego zagrożenia, np.: Cd, Hg, Pb, Cu, Zn, Cr, Ag, Au, Sb, Sn, Tl,
- 2) o wysokim stopniu potencjalnego zagrożenia, np.: Mo, Mn, Fe, Se,
- 3) o średnim stopniu potencjalnego zagrożenia, np.: Ni, Co, V, W oraz
- 4) o niskim stopniu potencjalnego zagrożenia, np.: Zr, Ta, La, Nb (Hadaś 2012, Ociepa-Kubicka i Ociepa 2012).

Według ekspertów WHO i FAO (Światowej Organizacji Zdrowia i Organizacji Narodów Zjednoczonych ds. Wyżywienia i Rolnictwa) szereg metali ciężkich według ich toksyczności jest następujący: Cd, Pb, Hg, As, Sb, Cu, Sn, Mn, Ca, Ni, Cr, Zn, Se i Fe (Panek 1997).

Ze względu na współczynnik kumulacji w organizmach żywych, dzielą się na:

- 1) pierwiastki o bardzo dużym współczynniku kumulacji: Ag, Au, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sb, Sn, Tl, Zn,
- 2) pierwiastki o dużym współczynniku kumulacji: Fe, Mn, Mo,
- 3) pierwiastki o średnim współczynniku kumulacji: Co, V, W,
- 4) pierwiastki o małym współczynniku kumulacji: La, Nb, Ta, Zr (Kabata-Pendias i Pendias 1999).

Metale ciężkie można także podzielić na:

- 1) niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych, tzw. mikroelementy – należą do nich np. Zn, Cu, Fe, Mn, Mo, Co, Cr, V (jednak w dużych stężeniach stają się one toksyczne),
- 2) całkowicie zbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmów, wręcz zaburzające procesy życiowe – należą do nich np. Pb, Cd, Hg, Sb (Krzywy i in. 2010, Grabowska 2012, Ociepa-Kubicka i Ociepa 2012, Romanowska-Duda 2013).

Metale ciężkie są bardzo ważnym elementem skorupy ziemskiej jako nieodnawialne bogactwa naturalne. Stwarzają jednak złożony problem środowiskowy. Z jednej strony następuje znaczny ubytek rud, w skład których wchodzi, z drugiej strony znacznie częściej występują jako zanieczyszczenia środowiska. Obserwuje się je także w coraz wyższych stężeniach w żywych organizmach (rośliny, zwierzęta, ludzie) i środowisku naturalnym (Szczepocka 2005, Węglarzy 2007, Krzywy i in. 2010, Hadaś 2012, Alloway i in. 2013).

2. Metale ciężkie jako mikroelementy

2.1. Cynk (Zn) – łac. zincum

W organizmie człowieka spełnia wiele podstawowych funkcji metabolicznych, jako część koenzymatyczna lub aktywator około 80 enzymów. Uczestniczy w przemianach metabolicznych białek, lipidów i węglowodanów oraz zapewnia prawidłowe funkcjonowanie skóry i błon śluzowych. Jest niezbędny do prawidłowego funkcjonowania układu oddechowego i rozrodczego. Spełnia rolę ochronną w przypadkach zatrucia kadmem i ołowiem oraz uczestniczy w eliminacji wolnych rodników ponadtlenkowych. Niedobór cynku w organizmie powoduje liczne dolegliwości i schorzenia układów: hormonalnego, immunologicznego, mięśniowego, nerwowego, płciowego i pokarmowego. Nadmiar cynku również jest szkodliwy i może powodować podrażnienie dróg oddechowych, zaburzenie funkcjonowania przewodu pokarmowego, osłabienie, niedokrwistość, bezsenność, upośledzenie pamięci, zaburzenia słuchu i nadmierną potliwość (Puzanowska-Tarasiewicz i in. 2009, Wuana i Okieimen 2011).

W przypadku roślin cynk jest składnikiem wielu enzymów (m.in. anhidrazy węglanowej, peptydazy, fosfatazy, kilku dehydrogenaz), a tym samym bierze udział w metabolizmie białek, węglowodanów, związków fosforowych i w syntezie auksyn. Wpływa również na powstawanie rybosomów, przepuszczalność błon komórkowych, plon owoców i nasion, zdolność kiełkowania oraz zwiększa odporność roślin na suszę i choroby. Pomiedzy Zn a Cu występuje antagonistyczna interakcja, która zachodzi na skutek zahamowania pobierania jednego z pierwiastków przez drugi oraz zmian w przemieszczaniu się obu składników wewnątrz rośliny.

W przypadku braku w glebie obu tych pierwiastków aplikacja tylko jednego z nich może powodować pogłębienie się deficytu drugiego. Prócz interakcji P : Zn, Zn : N i Cu : Zn znane jest jeszcze występowanie zależności Zn : Ca, Zn : Fe i Zn : Cd. Pierwszym objawem niedoboru cynku jest redukcja plonów, zmniejszenie zawartości Zn w tkankach roślin i chloroza międzyżyłkowa o zabarwieniu jasnozielonym lub białawym. Przy ostrzejszych niedoborach dochodzi do zahamowania wzrostu roślin, pojawiają się brunatne przebarwienia przechodzące w nekrozy (nerwy pozostają zielone) oraz gutacja. Pąki kwiatowe nie rozwijają się a owoce są małe i zniekształcone. Reutilizacja cynku w roślinie jest mała (wizualne objawy niedoboru występują na najmłodszych częściach roślin). Na pokrycie potrzeb fizjologicznych większości roślin wystarcza stężenie w liściach w zakresie 15-30 mg Zn · kg⁻¹ s. m. Nadmierna akumulacja tego pierwiastka w organach roślin również jest szkodliwa i może przyczyniać się do zahamowania procesów fizjologicznych i biochemicznych, zahamowania wzrostu korzeni i rozwoju liści oraz zmniejszenia pobierania fosforu i żelaza (Kabata-Pendias i Pendias 1999, Jing i in. 2007, Wall 2008 a, Korzeniowska 2009, Kozik i Komosa 2012, Alloway i in. 2013).

2.2. Kadm (Cd) – łac. cadmium

Według aktualnych badań jest pierwiastkiem całkowicie zbędnym dla zwierząt i ludzi. Ze względu na koncentrację w glebie, wodzie i powietrzu, szybkie przemieszczanie się w łańcuchu troficznym gleba – roślina – człowiek, łatwe wchłanianie i bioakumulację w organizmach żywych, stanowi jedno z poważniejszych zagrożeń dla człowieka i środowiska naturalnego. Zaliczany jest do pierwiastków wysoce toksycznych – nawet w bardzo małych stężeniach w organizmie wykazuje działanie kancerogenne, mutagenne, genotoksyczne. W komórkach człowieka zaburza metabolizm wapnia, magnezu, żelaza, cynku, seleniu i miedzi, co prowadzi do zaburzeń funkcji regulacyjnych organizmu, w których konieczny jest udział tych jonów. Największe uszkodzenia powoduje w narządach, które odznaczają się jego łatwym akumulowaniem (tj. wątrobie, nerkach, kościach, jądrach). Powoduje ostre i przewlekłe zatrucia, które wpływają niekorzystnie na układ odpornościowy organizmu.

W przypadkach ostrych zatrucia kadmem najbardziej atakowanym narządem jest wątroba, a w przewlekłych – nerki (Järup 2003, Węglarzy 2007, Ostrowska 2008, Czczot i Skrzycki 2010).

Kadm nie należy również do składników pokarmowych dla roślin, a w większych stężeniach działa na nie toksycznie. Niektóre gatunki charakteryzują się zdolnością znacznej akumulacji tego pierwiastka w warunkach skażenia środowiska glebowego. Metal ten jest łatwo pobierany przez rośliny, zarówno przez korzenie jak i przez liście. Gromadzi się w największych ilościach w korzeniach, a w najmniejszych w łodygach. W przypadku roślin narażonych na duży opad atmosferyczny kadmu, kilkakrotnie większe nagromadzenie tego pierwiastka występuje w liściach niż w korzeniach. Normalna zawartość w liściach wynosi 0,1-1 mg Cd · kg⁻¹ s. m. Niektóre rośliny są odporne na jego duże stężenia. Metal ten występuje wtedy u nich w postaci fitochelatyny, niewykazującej właściwości toksycznych. Fitotoksyczność kadmu jest wynikiem zakłócenia procesów fizjologicznych, wskutek zaburzeń w pobieraniu makro- i mikroelementów niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania oraz może być także związana z deformacją układu korzeniowego. Toksyczne oddziaływanie tego metalu na rośliny jest najsilniejsze we wczesnych fazach rozwojowych. Podwyższona zawartość Cd w glebie, w której rosną powoduje: zahamowanie wzrostu, ograniczenie transpiracji i fotosyntezy, zaczerwienie żyłek oraz chlorozę liści przekształcającą się w nekrozę. Liście ulegają skręceniu a korzenie zgrubieniu i skróceniu (Węglarzy 2007, Badora i Kozłowska-Strawska 2011, Kozik i Komosa 2012, Alloway i in. 2013).

2.3. Mangan (Mn) – łac. manganum

Jest pierwiastkiem fizjologicznie występującym w organizmie człowieka i niezbędnym do jego prawidłowego funkcjonowania. Jony Mn są zaangażowane w wiele procesów życiowych. Pierwiastek ten jest kofaktorem lub stanowi grupę prostetyczną wielu enzymów, np.: arginazy, dysmutazy ponadtlenkowej, dipeptydazy, glukokinazy, dehydrogenazy, co wiąże się z mechanizmami regulującymi metabolizm m. in. tłuszczów. Ponadto odgrywa również ważną funkcję w metabolizmie glukozy i innych węglowodanów, syntezie cholesterolu i pozostałych lipidów, syntezie glikoprotein tkanki łącznej oraz w procesach wzrostu i reprodukcji. Jest również naturalnym składnikiem tkanek, narządów (wątroba, trzustka, nerki) i płynów ustrojowych (krew). W przypadku jego nadmiaru najbardziej charakterystyczne są zatrucia przewlekłe. Objawy podobne do choroby Parkinsona narastają stopniowo i pojawiają się dopiero po kilku-kilkunastu latach kontaktu z tym pierwiastkiem. Uszkodzeniu ulegają układy: nerwowy, oddechowy, płciowy i krążenia. Niedobory tego metalu spotyka się bardzo rzadko – mangan powszechnie występuje w pożywieniu a w przypadku niedoborów pokarmowych mechanizmy homeostazy organizmu nie dopuszczają do jego utraty. Niedobór manganu powoduje zaburzenia koordynacji ruchowej, uszkodzenia układu kostno-stawowego i cukrzycę. Widoczne są również: zahamowanie wzrostu włosów i ich wypadanie, zaburzenia wzrostu paznokci oraz liczne zapalenia skóry (Koniecznyński i Wesołowski 2008, Zawadzki i in. 2008, Starek 2012).

U roślin wpływ manganu na procesy fizjologiczne może być rozpatrywany pod kątem niezbędności, jako mikroskładnika oraz pod kątem toksyczności. Tak jak w przypadku innych metali ciężkich, granica między niedoborem a nadmiarem jest bardzo wąska. Fizjologia manganu w roślinach jest ściśle związana z właściwościami tego pierwiastka. Jest on aktywatorem wielu enzymów, m.in. dekarboksylaz, fosfataz i dehydrogenaz, bierze udział w licznych reakcjach fotosyntezy oraz w metabolizmie białek, lipidów i cukrowców. Występuje w chloroplastach – jego największe ilości stwierdzono w zielonych, nadziemnych częściach roślin. Jest słabo reutilizowany, dlatego objawy niedoboru są widoczne w pierwszej kolejności na częściach młodszych rośliny (pojawia się zabarwienie oliwkowozielone). Niedobór Mn powoduje zahamowanie wzrostu, chlorozę międzyżyłkową, punktowe, stopniowo powiększające się plamki (nerwy główne pozostają zielone). Przy ostrzejszych niedoborach obserwuje się nekrozy chlorotycznych plam wzdłuż nerwów i skręcanie się liści ku górze. Toksyczność manganu zależy od właściwości rośliny (gatunku i genotypu) oraz od przemian związków tego metalu w glebie. Najczęstszym symptomem nadmiaru Mn jest pojawienie się ciemnych plam na liściach, chloroza brzegowa, chloroza wierzchołka blaszki liściowej, wysuszenie oraz defoliacja. W przypadku młodych tkanek jest to marszczenie lub fałdowanie się młodych liści. Stwierdza się także chlorozy blaszki liściowej powstałe w wyniku niedoboru żelaza, spowodowanego nadmiarem manganu. Mn wykazuje również antagonizm w stosunku do magnezu i cynku. Wszystkie powyższe symptomy prowadzą do zmniejszenia tempa fotosyntezy w konsekwencji do zahamowania wzrostu oraz istotnego zmniejszenia plonu (Koniecznyński i Wesołowski 2008, Badora i Kozłowska-Strawska 2011, Kozik i Komosa 2012, Alloway i in. 2013).

2.4. Miedź (Cu) – łac. cuprum

Jest mikroelementem potrzebnym organizmom żywym do prawidłowego funkcjonowania. Ma istotne znaczenie, przede wszystkim, jako składnik wielu enzymów, odgrywających kluczową rolę w metabolizmie. Występuje, jako koenzym oksydazy cytochromowej i dysmutazy nadtlenkowej. Bierze udział w przenoszeniu żelaza do szpiku kostnego i stymuluje dojrzewanie erytrocytów. Działa pobudzająco na aktywność hemoglobiny, stąd też uważana jest razem z żelazem za czynnik krwiotwórczy. Wpływa na metabolizm kolagenu i cholesterolu, keratynizację włosów oraz syntezę melaniny. Jest niezbędnym do prawidłowego funkcjonowania komórek mózgu, metabolizmu tkanki łącznej oraz systemu nerwowego. Podobnie jak żelazo, w nadmiarze może być toksyczna dla ludzi i zwierząt, a przekroczenie dopuszczalnego jej stężenia, które jest różne dla różnych organizmów, negatywnie oddziałuje na ich procesy metaboliczne. Nadmiar miedzi odkłada się w wątrobie, mózgu i rogówce oka, prowadząc do ich niewydolności. Powoduje też liczne zaburzenia neurologiczne i pokarmowe. Niedobory tego pierwiastka również są szkodliwe i mogą być przyczyną wielu subklinicznych i/lub klinicznych zaburzeń czynnościowych, takich jak nieprawidłowości w układzie kostnym i naczyniowym, anemia związana z nieprawidłowym wykorzystaniem żelaza, zaburzenia centralnego układu nerwowego, spadek poziomu hemoglobiny (Kabata-Pendias i Pendias 1999, Ożgo i in. 2007, Korniewicz i in. 2007, Koniecznyński i Wesołowski 2008, Wojtasik i in. 2012).

Miedź jest także mikroelementem niezbędnym dla rozwoju i wzrostu roślin. Występuje najczęściej w chloroplastach. Jest składnikiem enzymów uczestniczących w reakcjach oksydoredukcyjnych (oksydaza, tyrozynaza, dysmutaza ponadtlenkowa), pełni ważną rolę w procesie oddychania, fotosyntezy oraz w przemianie związków azotowych, białek i węglowodanów. Bierze udział w lignifikacji ściany komórkowej i metabolizmie błon komórkowych – wpływa na ich przepuszczalność, która reguluje gospodarkę wodną. Uczestniczy również w procesie syntezy DNA i RNA. Miedź wykazuje antagonizm w stosunku do żelaza i cynku (zmniejsza ich pobieranie). Wpływa na wzrost odporności roślin na patogeny i na ich lepsze przechowywanie. Odgrywa też ważną rolę w tworzeniu melanin odpowiedzialnych za ciemnienie owoców i wpływa na kwitnienie roślin ozdobnych (zwiększa liczbę kwiatostanów i poprawia ich jakość). Jest reutilizowana przez transport ze starych liści do młodych. Korzenie są organem kumulującym ten pierwiastek, ale w warunkach silnego zanieczyszczenia środowiska następuje wzrost jego zawartości w częściach nadziemnych. Niedobór miedzi powoduje chlorozę młodych liści oraz łódeczkowate zwijanie, więdnienie, zamieranie liści i pędów. Na starszych liściach widoczna jest siatka zielonych żyłek na tle jasnych przebarwień. Przy ostrzejszych niedoborach przebarwienia stają się brunatne i pojawia się nekroza. Kwiatostany bieleją i zasychają a ponadto występują zakłócenia w powstawaniu żywotności pyłku, czego skutkiem jest np. tzw. „pustokłósie” u zbóż. Nadmiar miedzi również jest toksyczny dla roślin i powoduje obniżenie biosyntezy chlorofilu, zahamowanie wzrostu korzeni i części nadziemnych oraz chlorozę (Węglarzy 2007, Koniecznyński i Wesołowski 2008, Kozik i Komosa 2012, Alloway i in. 2013).

2.5. Nikiel (Ni) – łac. niccolum

Do niedawna uważano, że podobnie jak kadm i ołów, należy do pierwiastków zbędnych dla ludzi i zwierząt. Obecnie wiadomo, że spełnia w organizmach ważne funkcje. Jest aktywatorem niektórych enzymów, wpływa na aktywność hormonalną, stabilizuje strukturę kwasów nukleinowych, bierze udział w metabolizmie lipidów. Niedobory niklu u ludzi powodują m.in. zahamowanie wzrostu, obniżenie poziomu hemoglobiny we krwi, zniekształcenia kości. Natomiast nadmiar niklu akumuluje się w węzłach limfatycznych i powoduje zaburzenia w strukturze DNA, zmiany w szpiku kostnym oraz może być przyczyną nowotworów. Toksyczne działanie tego pierwiastka związane jest przede wszystkim powstawaniem alergii, objawiającej się różnymi zmianami na skórze. Metal ten może również wywołać zmiany w nerkach i układzie sercowo-naczyniowym oraz zwłóknienie płuc (Wuana i Okieimen 2011, Grabowska 2012, Parzych 2014).

U roślin, jeszcze nie tak dawno, nie było dowodów na to, że nikiel spełnia ważne funkcje metaboliczne. Obecnie udowodniono, iż w śladowych ilościach jest dla nich niezbędny. Należy więc do grupy mikroelementów, ale jego nadmiar jest toksyczny. Cechuje się dużą mobilnością w ekosystemach i jest łatwo pobierany przez rośliny. Pierwiastek ten wchodzi w skład ureazy (enzym rozkładający mocznik), wpływa na rozwój brodawek korzeniowych u roślin z rodziny *Fabaceae* (bobowate), stymuluje wiązanie azotu atmosferycznego i zwiększa kiełkowanie nasion. Jest łatwo reutilizowany. Zawartość niklu w tkankach roślinnych

zależy od gatunku rośliny, okresu wegetacji, części morfologicznej oraz zawartości i biodostępności Ni w glebie. Jego niedobór powoduje chlorozę i nekrozę liści na skutek toksycznej akumulacji mocznika. Młode liście są cienkie i widoczna jest na nich chloroza międzyżyłkowa. Jonami antagonistycznymi w stosunku do tego pierwiastka są miedź, żelazo i cynk. Mechanizm toksycznego działania niklu polega na tym, że jak większość metali ciężkich, blokuje roślinom dostęp do innych składników pokarmowych, potrzebnych do prawidłowego funkcjonowania i rozwoju. Jego nadmiar powoduje chlorozę, zaburzenia procesu fotosyntezy, zamieranie nerwów głównych i zawiązków liściowych, zahamowanie wzrostu korzeni i w konsekwencji zahamowanie wzrostu całej rośliny (Królak 2003, Kabata-Pendias i Mukherjee 2007, Grabowska 2012, Kozik i Komosa 2012, Alloway i in. 2013, Rajmund i Bożym 2013).

2.6. Ołów (Pb) – *lac. plumbum*

Tak jak kadm jest pierwiastkiem zbędnym dla organizmu człowieka. Ołów i wszystkie jego związki, zwłaszcza organiczne, są silnymi truciznami, a ekspozycja środowiskowa na ten metal niesie ze sobą wiele potencjalnych zagrożeń dla zdrowia a nawet życia ludzi. Ołów silnie kumuluje się w tkankach organizmów żywych – w narządach mięsnych, tkance kostnej oraz w ośrodkowym układzie nerwowym. Jego toksyczne działanie polega m.in. na uszkodzeniu procesu syntezy hemoglobiny, negatywnym wpływie na funkcjonowanie szpiku kostnego i wątroby, łączeniu się z grupami enzymów białek, co powoduje zmiany we krwi i naczyniach. Powoduje upośledzenie układów: sercowo-naczyniowego, moczowego, płciowego, nerwowego oraz immunologicznego. Zatrucia ołowiem mogą być ostre jak i przewlekłe (częściej spotykane). Następstwem przewlekłego zatrucia może być uszkodzenie mózgu, które pozostawia trwałe zmiany, a w ciężkich przypadkach występują objawy śpiączkowe, często kończące się śmiercią. Pierwiastek ten wykazuje także silne działanie nowotworcze, mutagenne i teratogenne (Järup 2003, Węglarzy 2007, Krzywy i in. 2010, Grabowska 2012).

Również w przypadku roślin, do chwili obecnej, nie wykazano niezbędności ołowiu do normalnego wzrostu i rozwoju. Toksyczny wpływ tego metalu wynika z jego dużego powinowactwa z makromolekułami, szczególnie białkami. Zatrzymuje on podziały komórkowe oraz osłabia procesy metaboliczne, co objawia się głównie zahamowaniem wzrostu rośliny. Oprócz tego inaktywuje podstawowe dla metabolizmu enzymy, narusza równowagę elektrolityczną, zaburza transport elektronów w mitochondriach oraz podczas fotosyntezy, jest sprawcą stresu oksydacyjnego i powstawania wolnych rodników. Prowadzi to do zakłóceń rozwoju oraz uszkodzeń strukturalnych i funkcjonalnych komórek. Może on też zmniejszać zawartość żelaza, miedzi, manganu, wapnia i potasu w różnych częściach roślin. Ołów ulega również kumulacji w tkankach roślinnych. Gromadzi się nierównomiernie, a największe jego stężenie obserwuje się w organach narażonych bezpośrednio na kontakt z jego związkami – korzenie – gdzie lokuje się w ścianach komórkowych endodermy i naczyń, zaburzając pobieranie wody i składników pokarmowych. Wpływa to m.in. na opóźnienie kiełkowania.

Tylko ok. 10% pobranej ilości ołowiu przedostaje się do pędów. Na jego zawartość w roślinach ma wpływ zarówno stopień zanieczyszczenia gleby, jak i rodzaj uprawy (zboże, warzywa, owoce). Pobieranie tego metalu przez korzenie jest procesem biernym i zależy głównie od koncentracji jonowymiennych form w glebie. Ołów obecny w podłożu powoduje karłowacenie systemu korzeniowego. Duże stężenia tego pierwiastka wpływają na zaburzenia syntezy chlorofilu – czego rezultatem jest pojawienie się chlorozy na liściach i ich więdnienie – oraz działają toksycznie na wschody i wzrost roślin. Efektem szkodliwego oddziaływania ołowiu jest również niższe plonowanie i małe ciemnozielone lub czerwone liście. Części nadziemne roślin pobierają i gromadzą duże ilości Pb z zanieczyszczonego powietrza. Fitotoksyczna zawartość tego metalu wynosi 15-60 mg Pb · kg⁻¹ s. m., a zatrucie roślin ołowiem może nastąpić, gdy jego zawartość w glebie przekracza 100 mg Pb · kg⁻¹ (Bayçu i in. 2003, Usman 2006, Węglarzy 2007, Badora i Kozłowska-Strawska 2011, Kozik i Komosa 2012, Ociepa-Kubicka i Ociepa 2012, Alloway i in. 2013).

2.7. Żelazo (Fe) – *lac. ferrum*

Pełni ważną rolę w funkcjonowaniu organizmów żywych. Występuje u nich w hemoglobinie (barwnik krwi), mioglobinie (barwnik mięśni), enzymach tkankowych i w formie zapasowej (ferrytynie). Bierze udział w tworzeniu i wzroście krwinek czerwonych w szpiku kostnym, przemianie energii, utrzymaniu bilansu cieplnego, syntezie DNA oraz odporności komórkowej. Jest niezbędne do prawidłowego przebiegu podstawowego procesu

życiowego, jakim jest oddychanie wewnątrzkomórkowe. Wpływa na metabolizm cholesterolu oraz sprzyja detoksykacji szkodliwych substancji w wątrobie. Bierze także udział w powstawaniu krwinek białych, co przy niedobrze żelaza przejawia się zmniejszonym wytwarzaniem leukocytów oraz limfocytów typu T (obniżenie odporności). W wyniku niedoboru tego pierwiastka transport elektronów w procesach oddychania komórkowego ulega zaburzeniu, co powoduje zmniejszone pobieranie tlenu przez mitochondria. Skutkiem jest niedokrwistość, zakłócenie procesów metabolicznych, zaburzenie czynności wielu tkanek i narządów, w tym mózgu. Nadmiar żelaza odkłada się w organizmie, powodując m.in. zakłócenia metabolizmu innych metali śladowych, szczególnie manganu. Pojawiają się też zaburzenia pracy układów: pokarmowego, sercowo-naczyniowego i nerwowego oraz nerek i wątroby. Może wystąpić również ryzyko nowotworów, spowodowane wzrostem produkcji wolnych rodników (Grabowska 2012, Wojtasik i in. 2012, Rozmysłowska i Cieśla 2013).

Żelazo jest niezbędnym pierwiastkiem do prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin. Bierze udział w fotosyntezie, oddychaniu, redukcji azotanów, asymilacji azotu atmosferycznego, stymuluje powstawanie chlorofilu, uczestniczy w metabolizmie kwasów nukleinowych oraz reguluje reakcje oksydoredukcyjne, związane z transportem elektronów. Jest składnikiem wielu enzymów, np.: katalazy, peroksydazy, dysmutazy, reduktazy, nitrogenazy. Najwięcej żelaza – ok. 80% – znajduje się w chloroplastach. Objawy jego braku pojawiają się najpierw na najmłodszych liściach gdyż słabo ulega reutilizacji. Niedobór tego metalu powoduje chlorozę międzyżyłkową (rozpoczynającą się od powierzchni przylegającej do ogonkówi następnie obejmującą stopniowo całą powierzchnię liścia) oraz zaburzenia metaboliczne. Blaszkki liściowe stają się żółte lub żółtozielone, a nerwy pozostają ciemnozielone. Przy ostrym niedoborze Fe obserwuje się całkowite wybielenie nerwów, zahamowanie wzrostu i deformację korzeni, co skutkuje obniżeniem plonu. Nadmiar tego pierwiastka również jest szkodliwy i powoduje zaburzenia związane z przyswajaniem innych składników pokarmowych, takich jak: fosfor, mangan, nikiel i potas. Przeciętna zawartość żelazaw roślinach kształtuje się w zakresie 50-300 mg Fe · kg⁻¹ s. m. (Wall 2008 a, b, Grabowska 2012, Koziki Komosa 2012, Rozmysłowska i Cieśla 2013).

3. Podsumowanie

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: mangan i nikiel. Mikroelementy te są bardzo ważne dla przemian metabolicznych organizmów ludzi i zwierząt. Natomiast metale ciężkie, takie jak kadm i ołów nie są niezbędne dla organizmu, są nazywane pierwiastkami balastowymi i bywają przyczyną ostrych i przewlekłych zatruc (Dawidowicz i Markiewicz 2015).

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 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. kadm i ołów. 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 (Dawidowicz i Markiewicz 2015).

Literatura

- [1] Alloway B. (ed.). (2013): *Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*. III Edition. Environmental pollution vol. 22. Springer Science, Dordrecht, D, ss. 632;
- [2] Badora A., Kozłowska-Strawska J. (2011): *Wybrane wskaźniki jakości roślin uprawnych*. W: Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych nr 48: 439-452;
- [3] Bayçu G., Caner H., Gönençgil 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;
- [4] Czczot H., Skrzycki M. (2010): *Kadm – pierwiastek całkowicie zbędny dla organizmu*. W: Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej 64: 38-49;
- [5] Dawidowicz L., Markiewicz B. (2015). *Zawartość wybranych metali ciężkich w glebie i roślinach drzewiastych rosnących na terenach zurbanizowanych miasta Poznania*. W: K. Pikoń, M. Bogacka (red.). *Współczesne problemy ochrony środowiska III*. Wyd. Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, Gliwice, 65-95;
- [6] Grabowska B. (2012): *Metale ciężkie*. W: www.agh.edu.pl [on line]. Ostatnia aktualizacja: 23.03.2012. [Dostęp: 2014-08-10; 18:30]. Dostępny w: http://home.agh.edu.pl/~graboska/doc/Metale_ciezkieOS.pdf
- [7] 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>
- [8] Järup L. (2003): *Hazards of heavy metal contamination*. In: British Medical Bulletin vol. 68. London, UK: 167-182;
- [9] Jing Y., He Z., Yang X. (2007): *Role of soil rhizobacteria in phytoremediation of heavy metal contaminated soils*. J. Zhejiang Univ. Sci., B, 8 (3): 192-207;
- [10] Kabata-Pendias A., Mukherjee A. (2007): *Trace elements from soil to human*. Springer. Verl. Berlin-Heidelberg, ss. 550;
- [11] Kabata-Pendias A., Pendias H. (1999): *Biochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. II. PWN, Warszawa, ss. 398;
- [12] Koniecznyński 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;
- [13] Korniewicz D., Dobrzański Z., Korniewicz A., Pogoda-Sewerniak K. (2007): *Wpływ żelaza, miedzi i manganu z form organicznych (drożdże Saccharomyces cerevisiae) na składniki mineralne oraz wskaźniki hematologiczne i biochemiczne w surowicy krwi młodych świń*. W: Acta Sci. Pol., Med Vet 6 (1): 45-57;
- [14] Korzeniowska J. (2009): *Znaczenie cynku w uprawie pszenicy*. W: Postępy Nauk Rolniczych nr 2: 3-17;
- [15] Kozik E., Komosa A. (2012): *Wpływ makro- i mikroskładników na wielkość i jakość plonu*. W: A. Komosa (red.). *Żywnienie roślin ogrodnich. Podstawy i perspektywy*. PWRiL, Poznań: 179-218;
- [16] Królak E. (2003): *Accumulation of Zn, Cu, Pb and Cd by Dandelion (Taraxacum officinale Web.) in environments with various degrees of metallic contamination*. Polish J. of Env. Studies 12, 6: 713-721;
- [17] Krzywy I., Krzywy E., Pastuszek-Gabinowska M., Brodkiewicz A. (2010): *Ołów – czy jest się czego obawiać?* W: Annales Academiae Medicae Stetinensis. Roczniki PAM w Szczecinie 56, 2: 118-128;
- [18] 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: 169-180;
- [19] Ostrowska P. (2008): *Kadm – występowanie, źródła zanieczyszczeń, metody recyklingu*. W: Gospodarka Surowcami Mineralnymi t. 24 zeszyt 3/3: 255-260;
- [20] Ożgo M., Skrzypczak W., Herosimczyk A., Kowalska J. (2007): *Changes of copper concentration in blood plasma of kids in neonatal period. The influence of sex and litter size*. In: Acta Sci. Pol., Medicina Veterinaria 6 (1): 13-19;
- [21] Panek E. (1997): *Wpływ eksploatacji, przeróbki i przetwórstwa rud miedzi na środowisko przyrodnicze*. W: R. Ney (red.). *Surowce mineralne Polski. Surowce metaliczne – miedź i srebro*. Wyd. Centrum PPGSMiE PAN, Kraków, ss. 224;

- [22] Parzych A. (2014): *Ocena zawartości oraz porównanie właściwości fitokumulacyjnych niklu w wybranych roślinach leczniczych Doliny Słupi*. W: Bromat. Chem. Toksykol. XLVII nr 1: 106-113;
- [23] Puzanowska-Tarasiewicz H., Kuźmicka L., Tarasiewicz M. (2009): *Funkcje biologiczne wybranych pierwiastków. III. Cynk – składnik i aktywator enzymów*. W: Pol. Merk. Lek. XXVII, 161: 419-422;
- [24] Rajmund A., Bożym M. (2013): *Ocena zawartości metali ciężkich w wiejskich osadach ściekowych i kompostach w aspekcie ich przyrodniczego wykorzystania*. W: Woda – Środowisko – Obszary Wiejskie t. 13 zeszyt 4 (44): 103-113;
- [25] 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-ciężkie-jako-specyficzne-zanieczyszczenia-srodowiska-wodnego.html>
- [26] Rozmysłowska S., Cieśla P. (2013): *Występowanie i rola jonów żelaza w organizmie człowieka w świetle badań wśród studentów*. W: P. Cieśla, A. Michniewska (red.). Wpływ wybranych związków chemicznych na organizmy żywe. Uniwersytet Pedagogiczny, Instytut Biologii, Zakład Chemii i Dydaktyki Chemii, Kraków: 68-75;
- [27] Starek A. (2012): *Mangan i jego związki nieorganiczne – w przeliczeniu na Mn*. W: Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy nr 1 (71): 27-58;
- [28] Szczepocka A. (2005): *Kryteria oceny zanieczyszczeń gleb metalami ciężkimi*. W: Zesz. Nauk. SGSP, 32: 13-28;
- [29] Usman A., Kuzyakov Y., Lorenz K., Stahr K. (2006): *Remediation of a soil contaminated with heavy metals by immobilizing compounds*. J. Plant Nutr. Soil Sci. 169: 205-212;
- [30] Wall Ł. (2008 a): *Zawartość mikroelementów w runi łąkowej z terenów Dolnego Śląska o wysokiej zawartości metali ciężkich*. Zesz. Nauk. UP Wroc., Rol., XCIII, nr 569: 7-13;
- [31] Wall Ł. (2008 b): *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;
- [32] Węglarzy K. (2007): *Metale ciężkie – źródła zanieczyszczeń i wpływ na środowisko*. W: Wiadomości Zootechniczne, R. XLV, 3: 31-38;
- [33] Wojtasik A., Jarosz M., Stoś K. (2012): *Składniki mineralne*. W: M. Jarosz (red). Normy żywienia dla populacji polskiej – nowelizacja. IŻiŻ, Warszawa: 123-143;
- [34] 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;
- [35] Zawadzki M., Gać P., Poręba R., Andrzejak R. (2008): *Zmiany w układzie sercowo-naczyniowym zwierząt poddawanych intoksykacji związkami manganu*. W: Medycyna Pracy 59 (5): 387-393;
- [36] 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;

Ocena hydrochemiczna wód powierzchniowych na zrehabilitowanym i zalesionym obszarze kopalni siarki „Jeziórko”

Justyna Likus-Cieślak¹, Marcin Pietrzykowski¹;

¹ Zakład Ekologii Lasu i Rehabilitacji, Instytut Ekologii i Hodowli Lasu, Wydział Leśny, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kollątaja w Krakowie, al. 29 Listopada 46, 31–425 Kraków, e-mail: j.likus@ur.krakow.pl, rlpietrz@cyf-kr.edu.pl.

Streszczenie

Przedstawiono charakterystykę hydrochemiczną wód powierzchniowych występujących na terenie zrehabilitowanym i zalesionym po otworowej kopalni siarki Jeziórko. Próbkę wód pobierano w sezonie 2014-2015 w czterech sesjach pomiarowych (letniej, jesiennej, zimowej i wiosennej) z 15 punktów monitoringowych zlokalizowanych na zbiornikach i ciekach. Dotychczas dokonano oceny podstawowych parametrów wód: pH, PEW, koncentracji jonów (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^-). Jak wykazały badania odczyn wód był obojętny do alkalicznego, jednak w trzech spośród 15 punktów stwierdzono silne zakwaszenie ($\text{pH} < 4,0$). Ogólnie wody charakteryzowały się wysokim zasoleniem (PEW średnio $1800 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), oraz koncentracją siarki ($\text{SO}_4^{2-} > 470 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Stwierdzono wysokie stężenie jonów Ca^{2+} , co związane było z przeprowadzoną neutralizacją zaszarczonych gleb z wykorzystaniem wapna poliflotacyjnego w trakcie rehabilitacji. Klasyfikacja hydrogeochemiczna według Szczukariewa-Priklóńskiego wskazywała na przewagę wód siarczanowo-wapniowych oraz siarczanowo-wapniowo-sodowych.

Słowa kluczowe: górnictwo siarki, rehabilitacja, zalesienie, wody powierzchniowe, hydrochemia wód

1. Wstęp

Celem rehabilitacji leśnej, która przeważa w bilansie terenów przekazywanych przez przemysł do zagospodarowania po zakończeniu eksploatacji, jest odtworzenie siedlisk i warunków do powstawania ekosystemów, których istotnym elementem biotycznym, oprócz gleb, są wody gruntowe i powierzchniowe [1]. Zasobność wód w biogenne jony jest ważnym elementem siedliskotwórczym i wpływa bezpośrednio na gospodarkę pokarmową roślinności leśnej wprowadzanej w ramach rehabilitacji [2]. Tereny depozycji kwaśnych i zaszarczonych piasków mioceńskich na zwałowiskach węgla brunatnego, obiekty po górnictwie piritów, a także obszary po otworowej eksploatacji siarki odznaczają się dużym stopniem trudności rehabilitacji. Jest to związane ze znacznym przekształceniem chemicznym gruntów, w tym szczególnie zakwaszeniem (niskie pH w zakresie nawet od 1,7 do 3,5), nadmiernym zasoleniem, a także zaszarczeniem [3]. Na terenach depozycji utworów zaszarczonych występują tak zwane gleby siarkowe, które zawierają powyżej 0,1% S mineralnej [3]. Według IUNG [4] zawartość siarki w wierzchnich warstwach gleb naturalnych (0–20cm) przekraczająca 0,1% w glebach piaszczystych oraz powyżej 0,2% w glebach gliniastych uznana jest za bardzo wysoką, kwalifikującą gleby jako silnie zanieczyszczone. Na terenach eksploatacji siarki metodą otworowego wytopu podziemnego wg technologii Frasch'a, gleby mogą zawierać nawet powyżej 4,0 % S [5].

W wyniku zaszarczenia gleb następuje zwiększone wymywanie składników pokarmowych w głąb profilu glebowego oraz wypieranie z kompleksu sorpcyjnego kationów zasadowych Ca^{2+} and Mg^{2+} , a w konsekwencji dochodzi do zwiększenia mobilności pierwiastków śladowych [6]. W glebach takich w pierwszej kolejności czynniki szkodliwe oddziałują niekorzystnie na mikroorganizmy glebowe [6]. Oprócz znacznego przekształcenia środowiska glebowego na terenach zaszarczonych występować może zjawisko zakwaszania wód gruntowych i powierzchniowych, a w konsekwencji powstawanie zjawiska kwaśnych odcieków pogórnicznych (z ang. acid mine drainage, AMD) [7]. Parametry wód odprowadzanych z terenów poeksploatacyjnych znacznie różnią się od parametrów naturalnych wód powierzchniowych i gruntowych. Wody z tych terenów zazwyczaj charakteryzują się pH poniżej 3,5 oraz dużą koncentracją żelaza

(Fe^{2+} , Fe^{3+}) i pierwiastków śladowych (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}) [8]. Przywrócenie odpowiedniego stanu czystości i składu jonowego wód zmienionych przez oddziaływanie przemysłu ma kluczowe znaczenie dla funkcjonowania odtwarzanych ekosystemów.

Zrekultywowana i zalesiona część otworowej kopalni siarki Jeziórko jest przykładem terenów, na których występuje znaczne przekształcenie chemiczne gleb i niebezpieczeństwo wystąpienia zjawiska AMD. Kopalnia Jeziórko, zlokalizowana w tarnobrzeskim zagłębiu górnictwa siarkowego, zajęła łącznie ponad 2100 ha.

W latach 1993–2010 zrekultywowano ok. 1179 ha, z czego w kierunku leśnym 705 ha, w kierunku rolnym 292 ha, a pod zbiorniki wodne zajęto 181 ha [5, 9]. Mimo przeprowadzonej rekultywacji z zastosowaniem głównie izolacji warstw zasiarczonych i neutralizacji zakwaszonych gleb z zastosowaniem wapna poflotacyjnego, na terenie pokopalnianym wciąż stwierdzano występowanie miejsc odznaczających się bardzo wysoką koncentracją siarki w glebach i bardzo niskim pH [5]. W miejscach tych, zajmujących nieregularne płyty o wielkości od kilku do kilkunastu arów, sukcesja roślin była zahamowana [5]. Obszary takie są wyjątkowym obiektem badań dla oceny tempa sukcesji ekosystemu i reakcji roślin, ale także i zwierząt, w warunkach nadmiernego skażenia siarką. Bezpośredni kontakt z siarką mineralną występującą w glebach wpływać może ponadto na zakwaszenie i zasiarczenie wód gruntowych i powierzchniowych odpływających ze zlewni. Ocena chemizmu wód powierzchniowych stanowi element komplementarny oceny jakości odtwarzanych gleb i jest istotna z punktu widzenia monitoringu procesu tworzenia ekosystemów oraz oceny efektów rekultywacji. Wody te posiadają parametry wskazujące na silne zmineralizowanie [10], stąd uzasadniona jest ich wieloaspektowa ocena, w tym również według klasyfikacji hydrogeochemicznej stosowanej dla wód głębszych.

Wobec powyższego celem pracy była próba oceny i klasyfikacji hydrogeochemicznej wód powierzchniowych na przedmiotowych terenach po otworowej eksploatacji siarki.

2. Materiał i metody

2.1. Teren badań

Badania przeprowadzono na zrekultywowanym i zalesionym terenie po byłej kopalni siarki “Jeziórko” położonej w okolicach Tarnobrzega (Polska południowa, 50°32'N, 21°47'E). Obszar objęty monitoringiem zajmuje 216 ha i administrowany jest aktualnie przez PGL Lasy Państwowe, Nadleśnictwo Nowa Dęba, Leśnictwo Stale. Region cechuje się średnią roczną temperaturą 8,2°C (najniższa –1,6°C dla stycznia, najwyższa 18,7°C dla lipca). Średnia suma roczna opadu atmosferycznego waha się między 550 a 650 mm. Sezon wegetacyjny trwa od 200 do 220 dni [11].

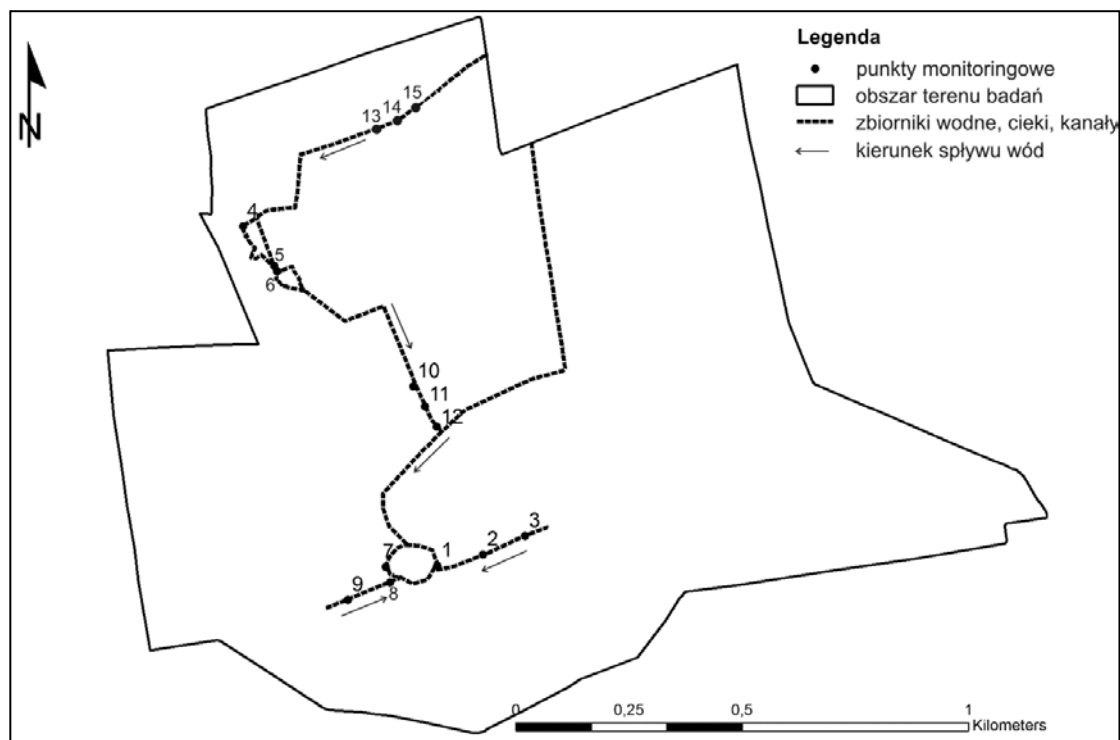
Rekultywacja terenów po kopalni siarki rozpoczęła się w 1993 roku i obejmowała w pierwszej kolejności likwidację infrastruktury poprzemysłowej, w tym obiektów budowlanych, rurociągów przesyłowych i demontaż dróg technicznych, a następnie uregulowanie stosunków wodnych, poprawę rzeźby terenu oraz neutralizację zakwaszonych gleb poprzez wapnowanie. Do neutralizacji kwaśnego odczynu gleb użyto wapna poflotacyjnego zawierającego ok. 70% CaO [12]. Dawki wapna zostały ustalone w zależności od zawartości siarki w glebie, zastosowano: 400–500 Mg·kg⁻¹ w przypadku, gdy zawartość siarki w wierzchniej warstwie gleb (0–20 cm) nie przekraczała 3% lub przykrycie gruntu 10 cm warstwą wapna poflotacyjnego w przypadku gdy zawartość siarki była wyższa niż 3% (uprzednio mechanicznie usuwano siarkę mineralną z powierzchni gruntu) [13]. Następnie wykonywano uprawę agrotechniczną, nawożenie mineralne i obsiew roślinnością trawiastą oraz roślinami motylkowymi w celu zainicjowania procesów glebotwórczych [13]. Po fazie technicznej i biologicznej rekultywacji prowadzono zalesienie, głównie sosną zwyczajną (*Pinus sylvestris*), brzozą brodawkowatą (*Betula pendula*) oraz dębem czerwonym (*Quercus rubra*) w formie domieszki [14].

Obszar badań stanowił fragment zlewni w obrębie terenu zrekultywowanego, na którym przebiega proces restytucji ekosystemu leśnego. Monitoringiem objęto istniejącą sieć cieków i niewielkich zbiorników wodnych powstałych w wyniku wykonanych w ramach rekultywacji prac deniwelacyjnych oraz na skutek osiadania terenu na polach poeksploatacyjnych [13]. Na terenie zrekultywowanym i objętym badaniami występują aktualnie trzy zbiorniki wodne o łącznej powierzchni około 1,2 ha, zasilane ciekami aktualnie zbierającymi wody z obszaru zlewni (Rys. 2.1). W trakcie 20 letniego okresu wspomniane ciek wodne w wyniku zmian morfologii terenu i deniwelacji zmieniały kierunek spływu wód.

2.2. Prace terenowe i laboratoryjne

Próbki wód pobrano w sezonie 2014–2015 w sesjach: letniej (lipiec 2014), jesiennej (październik 2014), zimowej (luty 2015) i wiosennej (maj 2015). Próbki wód pobierano z 15 punktów monitoringowych wyznaczonych na ciekach i zbiornikach wód powierzchniowych w restytuowanym ekosystemie leśnym (Rys. 2.1).

Rys. 2.1 Rozmieszczenie punktów monitoringowych poboru wód powierzchniowych na zreultywowanym



obszarze po kopalni siarki „Jeziórko” (obecnie Leśnictwo Stale, Nadleśnictwo Nowa Dęba)

Próbki pobierano standardowo do 100 ml butelek polietylenowych i przewożono niezwłocznie do Laboratorium Geochemii Środowiska Leśnego i Terenów Przeznaczonych do Rekultywacji na Wydziale Leśnym UR w Krakowie. W próbkach analizowano: pH wód, przewodność elektrolityczną właściwą (PEW) w temperaturze 20°C, skład jonowy (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^-) na aparacie Dionex Ion Chromatography 5000. Podstawowe właściwości wód i charakterystykę chemometryczną przedstawiono w przygotowanej poprzednio pracy [10]. W niniejszej pracy dokonano oceny zmienności przestrzennej pod kątem mineralizacji i klasyfikacji hydrogeochemicznej według podziału Szczukariewa-Prikłońskiego.

3. Wyniki

3.1. Charakterystyka pH i podstawowych parametrów chemicznych wód powierzchniowych - dane referencyjne

Na podstawie przeprowadzonej analizy [10] stwierdzono, że średnia wartość pH w całym monitorowanym okresie wynosiła 6,5. W poszczególnych sesjach pomiarowych pH wynosiło średnio: latem 6,5, jesienią 6,6, zimą 6,2, wiosną 6,7. Odczyn badanych wód kształtował się od lekko zasadowego do kwaśnego. Na monitorowanym obszarze występowały miejsca, w których pH osiągało wartości ekstremalne (od 2,6 do 3,1) w punktach 2, 3 i 10 w każdej z sesji.

Średnia wartość przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW) w całym monitorowanym okresie wynosiła $1797 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, a w poszczególnych sesjach pomiarowych odpowiednio: (wartości średnie) latem $1819 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, jesienią $1823 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, zimą $1557 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, wiosną $1980 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Wysokie wartości PEW, tj. zgodnie z Rozporządzeniem Ministra z 2014 roku [15], przekraczające $1500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ i wskazujące na zasolenie wód, stwierdzano w 82% badanych próbek, z czego wartości ekstremalne zanotowano

w próbkach z punktu 10 (Rys. 1). PEW w tym punkcie w sesji letniej wynosiło $2070 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, jesiennej $2120 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, zimowej $2190 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ i wiosennej $3430 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Tab. 1).

Ogólny stan mineralizacji wód jest wysoki i średnio dla całego sezonu badawczego wynosił $1489 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Najniższą mineralizacją cechowały się wody w sesji zimowej, gdzie mineralizacja wynosiła $1199 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

W pozostałych sesjach mineralizacja wynosiła: $1624 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ latem, $1553 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ jesienią, $1575 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ wiosną. Największy udział ok 63% (średnia dla całego okresu wegetacyjnego) w zawartości ogólnej minerałów stanowiły jony siarczanowe (SO_4^{2-}), jony Ca^{2+} stanowiły ok. 22%, a sodu (Na^+) ok. 6%. Pozostałe jony (NO_3^- , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^-) łącznie stanowiły ok. 9% ogólnej mineralizacji. Średnia wartość SO_4^{2-} dla całego okresu badawczego wynosiła $935 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Zawartość siarczanów w wodzie w poszczególnych sesjach była 3–4 razy wyższa niż dane podawane w normach [15] w odniesieniu do wód dobrej jakości (tj. $\text{SO}_4^{2-} < 250 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Badane wody charakteryzowały się również wysoką koncentracją jonów Ca^{2+} . Uwalnianie znacznych ilości wapnia do wód powierzchniowych było związane z użyciem dużych dawek wapnia popłotacyjnego do neutralizacji odczynu zasarczonych gleb w trakcie rekultywacji terenu. Średnia koncentracja Ca^{2+} dla całego okresu badawczego wynosiła $332 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Koncentracja jonów Ca^{2+} była 1,5 razy wyższa niż określa to Rozporządzenie z 2014 roku [15]. Średnia koncentracja jonów Na^+ dla całego okresu badawczego wynosiła $91,94 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a w sesjach badawczych wynosiła odpowiednio: latem $97,6 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, jesienią $96,8 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, zimą $79,5 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, wiosną $93,9 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Można stwierdzić, że wysoka wartość PEW oraz duża koncentracja SO_4^{2-} i Ca^{2+} wpływały na ogólną ocenę stanu wód powierzchniowych na badanym terenie, jako niższą od stanu dobrego (zgodnie ze standardami ujętymi w Rozporządzeniu z 2014 roku [15]). Koncentracja pozostałych jonów w wodach powierzchniowych badanego terenu była stosunkowo niska i nie miała wpływu na obniżenie oceny jakości ogólnej.

Tab. 1 Wartości średnie oraz zakres pH, PEW i koncentracji wybranych jonów oraz pierwiastków w sesjach badawczych na terenach zrehabilitowanych i zalesionych kopalni siarki Jeziórko¹

cecha	jednostka	Sesja pomiarowa			
		lato	jesień	zima	wiosna
pH		6,5 (3,1-7,7)	6,6 (3,4-7,7)	6,2 (2,7-7,2)	6,7 (2,6-7,9)
EC	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	1819 (1660-2070)	1823 (1720 -2120)	1823 (1083-2190)	1980 (1118-3430)
Cl^-	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	76,83 (11,2-113,2)	75,87 (9,5-122,4)	67,42 (7,5-110,0)	73,14 (7,2-123,7)
HCO_3^-		8,63 (1,8-13,7)	9,92 (2,4-15,6)	ppd.	78,33 (8,5-131,0)
NO_3^-		1,00 (0,4-3,4)	1,24 (0,4-2,7)	1,86 (0,4-6,9)	ppd.
SO_4^{2-}		1049,39 (829,5-1321,9)	994,52 (593,8-1312,2)	742,48 (472,0-988,1)	954,11 (500,2-1502,9)
Na^+		97,61 (22,5-134,9)	96,82 (24,0-145,7)	79,47 (13,7-122,9)	93,87 (11,2-147,1)
Mg^{2+}		21,44 (16,0-29,1)	21,09 (14,4-30,8)	15,83 (8,2-22,0)	23,11 (14,3-30,8)
Ca^{2+}		358,32 (276,3-405,8)	343,00 (197,9-406,7)	285,40 (174,5-390,6)	342,75 (222,3-433,9)

¹ 6,5 (3,1-7,7) – średnia i zakres; ppd. – poniżej poziomu detekcji

3.2. Klasyfikacja hydrogeochemiczna wód

W klasyfikacji hydrogeochemicznej wód Szczukariewa-Prikłońskiego jako kryterium klasyfikacyjne wykorzystuje się stężenia głównych anionów i kationów (przekraczających 20% mval $\cdot\text{L}^{-1}$) [16]. Według wyżej wymienionej klasyfikacji hydrogeochemicznej na badanym obszarze dominowały wody siarczanowo-wapniowe (58% badanych punktów) oraz wody siarczanowo-wapniowo-sodowe (38% badanych punktów). Stwierdzono również występowanie wód siarczanowo-chlorkowo-wapniowo-sodowych, jednak stanowiły one zaledwie 4% badanych wód (punkt 9 i 12 w sesji zimowej).

Zaobserwowano, że w większości (11 na 15 punktów monitoringowych) wody cechowały się brakiem zmienności w sesjach. Wody w północnej części badanego obiektu (punkty 4, 5, 6, 13, 14, 15, Rys. 2.1) oraz

w dwóch punktach z południowej części obiektu (2 i 3) w każdej sesji klasyfikowano jako siarczanowo-wapniowe. Wody w punktach monitoringowych 1, 7, 8 (z południowej części obiektu) i 11 (ze środkowej części obiektu, Rys. 2.1) w każdej sesji pomiarowej klasyfikowano jako wody siarczanowo-wapniowo-sodowe. Wody w punkcie 10 w sesji letniej, jesiennej i zimowej również klasyfikowano jako siarczanowo-wapniowo-sodowe, a w sesji wiosennej zmniejszył się udział jonów sodowych i wodę klasyfikowano jako siarczanowo-wapniową. Wody w punkcie 12 w sesji letniej, jesiennej i wiosennej zaklasyfikowano do siarczanowo-wapniowo-sodowych, a w zimowej do siarczanowo-chlorkowo-wapniowo-sodowych. Największą zmiennością w sesjach pomiarowych cechował się punkt 9, w którym w sesji letniej i jesiennej klasyfikacja wód wskazywała na wody siarczanowo-wapniowo-sodowe, w sesji zimowej na siarczanowo-chlorkowo-wapniowo-sodowe, a wiosennej siarczanowo-wapniowe. Większość składników wód powierzchniowych (głównie w rzekach) determinowane jest przez skład chemiczny podłoża oraz doprowadzanych substancji antropogenicznych (zanieczyszczeń), a w mniejszym stopniu z wód opadowych [17]. Wody rzeczne w warunkach naturalnych umiarkowanej strefy klimatycznej zwykle w składzie zawierają najwięcej jonów wapnia, który pochodzi głównie z wietrzenia węglanowych skał osadowych, sodu i chloru pochodzących z wietrzenia skał zawierających NaCl oraz ewentualnie zanieczyszczeń (gł. ścieki bytowe i nawozy) [17]. Źródłami siarczanów w wodach płynących są: wietrzenie skał osadowych i zanieczyszczenia (nawozy, odpady, składowiska górnicze). Siarczany pochodzenia biogenne przenoszone są do wód z atmosfery przez opady [17].

W wodach badanego terenu duże zawartości jonów siarczanowych oraz wapniowych jest efektem dostawiania się łatwo rozpuszczalnych form SO_4^{2-} i Ca^{2+} z zrehabilitowanego gruntu. Wysoka koncentracja siarczanów w glebie związana była z eksploatacją i składowaniem siarki na obszarze objętym badaniami, a wapnia, z użyciem dużych dawek wapna poflotacyjnego użytego do neutralizacji kwaśnego odczynu gleb. Jony te determinują dominujące klasy wód (siarczanowo-wapniowe i siarczanowo-wapniowo-sodowe). Wysokie stężenia jonów (ogólna mineralizacja wynosi średnio $1489 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) wskazuje, że wody powierzchniowe badanego terenu pod względem mineralizacji zbliżone są do wód mineralnych wgłębnych (mineralizacja $>1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) [18].

4. Podsumowanie

Badane wody powierzchniowe charakteryzowały się wysoką mineralizacją ogólną. Dominującymi jonami były jony Ca^{2+} oraz SO_4^{2-} . Chemizm wód związany był bezpośrednio z specyficznym układem geochemicznym środowiska przekształconego antropogenicznie w wyniku zanieczyszczenia spowodowanego eksploatacją otworową złóż siarki, a następnie cyklem zabiegów rekultywacyjnych, w tym szczególnie wapnowaniem. Pomimo, przeprowadzonej wielkim nakładem środków rekultywacji, wciąż występują punkty, w których wartości badanych parametrów chemicznych wód znacznie odbiegają od wartości typowych dla wód powierzchniowych naturalnych ekosystemów leśnych. Głównymi czynnikami wpływającymi na zły stan badanych wód powierzchniowych były notowane w niektórych punktach ekstremalnie niskie wartości pH, wysokie wartości EC oraz wysoka koncentracja SO_4^{2-} .

Stwierdzona znaczna koncentracja jonów Ca^{2+} (we wszystkich punktach monitoringowych), była związana z uwalnianiem tego jonu do wód z gleb po zastosowaniu wapna poflotacyjnego w procesie rekultywacji. Jednocześnie nadmierne stężenie jonu SO_4^{2-} związane było z wysokim zanieczyszczeniem gleb. Obydwa wymienione jony (Ca^{2+} oraz SO_4^{2-}) zdefiniowały chemizm i klasyfikację hydrogeochemiczną wód, które zaliczono według podziału Szczukariewa-Prikłonskiego głównie do siarczanowo-wapniowych (58%). Nie są to jednak naturalne wody mineralne wgłębne, a znacznie przekształcone antropogenicznie wody powierzchniowe. Na obszarze tym należy więc w dalszym ciągu prowadzić monitoring chemizmu wód, jako jednego z najistotniejszych wskaźników stabilizacji biotopu w odtwarzanym ekosystemie.

Literatura

- [1] Pietrzykowski M., Krzaklewski W., *Rekultywacja leśna terenów wyrobisk po eksploatacji piasków podsadzkowych na przykładzie Kopalni „Szczakowa”*. Monografia, Katedra Ekologii Lasu UR, Kraków, 2009.

-
- [2] Pietrzykowski M., Krzaklewski W., Pająk M., Socha J., Ochał W., *Analiza i optymalizacja metod klasyfikacji siedlisk i kryteriów oceny rekultywacji leśnej na wybranych terenach pogórnich w Polsce*, Wyd. UR Kraków, 2010.
- [3] Katur J., Haubold-Rosar M., *Amelioration and reforestation of sulfurous mine soils in Lusatia (Eastern Germany)*, *Water Air and Soil Pollution*, 91, 1996, 17–32.
- [4] Kabata-Pendias A., Piotrowska M., Motowicka-Terelak T., Maliszewska-Kordybac, B., Filipiak K., Krakowiak A., Pietruch Cz., *Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. Metale ciężkie, siarka i WWA*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa, 1995.
- [5] Likus-Cieślak J., Pietrzykowski M., Śliwińska-Siuśta M., Krzaklewski W., Szostak M., *Preliminary assessment of soil sulphur contamination and vegetation characteristic in the vicinity of former boreholes on afforested post-mine site Jeziórko*, *Geology, Geophysics and Environment*, 41(4), 2015, 371–380.
- [6] Menz F. C., Seip H. M., *Acid rain in Europe and the United States: an update*, *Environmental Science & Policy*, 7, 2004, 253–265.
- [7] Dold B., *Evolution of Acid Mine Drainage Formation in Sulphidic Mine Tailings*, *Minerals*, 4(3), 2014, 621–641.
- [8] Mohan D., Chander S., *Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite - A low cost sorbent*, *Journal of Hazardous Materials B*, 137, 2003, 1545–1553.
- [9] Pietrzykowski M., Krzaklewski W., Woś B., Pietrzak W., *Ocena zagospodarowania leśnego zrehabilitowanych terenów po otworowej eksploatacji siarki*, *Przegląd Górniczy*, 68(7), 2012, 98–103.
- [10] Likus-Cieślak J., Smoliński A., Pietrzykowski M., Bąk A., *Surface water chemistry on the reclaimed area of a former sulfur mine*, w recenzji.
- [11] Woś A., *Klimat Polski*, PWN, Warszawa, 1999.
- [12] Gołda T., *Wykorzystanie szlamów pofloatacyjnych rudy siarkowej do rekultywacji terenów poeksploatacyjnych w górnictwie otworkowym siarki*, *Inżynieria Ekologiczna*, 19, 2007, 79–88.
- [13] Gołda T., *Uwarunkowania prac rekultywacyjnych w kopalni siarki „Jeziórko” w wyniku wywołanych przekształceń w środowisku glebowo-wodnym. Próba syntetycznej oceny*, *Inżynieria środowiska*, 8(1), 2003, 29–43.
- [14] Długosiewicz F., *Rekultywacja gruntów przemysłowych na terenach siarki „Jeziórko”*, [w:] *Górnictwo odkrywkowe – środowisko – rekultywacja, ze szczególnym uwzględnieniem KWB „Belchatów”* (międzynarodowa konferencja naukowa, 8-9 czerwca 1999, Belchatów), 1999, str. 50–59.
- [15] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 października 2014 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. 2014 poz. 1482).
- [16] Bocheńska i in., *Słownik hydrogeologiczny*, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa, 2002.
- [17] Allan J. D. *Ekologia wód płynących*, PWN, Warszawa 1998.
- [18] Pazdro Z., Kozerski B., *Hydrogeologia ogólna*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1990.

Zastosowanie zintegrowanych procesów membranowych do oczyszczania popłuczyn z instalacji wody basenowej

Edyta Łaskawiec¹, Mariusz Dudziak¹, Joanna Wyczarska-Kokot¹

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; mariusz.dudziak@polsl.pl; joanna.wyczarska-kokot@polsl.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono możliwości wykorzystania procesów membranowych do oczyszczania popłuczyn z płukania filtrów ciśnieniowych, które powstają w instalacji uzdatniania wody basenowej. Do badań wykorzystano dwa układy zintegrowane: napowietrzanie-ultrafiltracja-nanofiltracja oraz ultrafiltracja-nanofiltracja. Określono właściwości transportowo-sepracyjne membran po obu etapach filtracji, na podstawie wielkości objętościowego strumienia permeatu oraz stopnia obniżenia wartości wybranych wskaźników fizykochemicznych (barwa, mętność, absorbancja w nadfiolecie UV₂₅₄). Oceniono wpływ wstępnego procesu napowietrzania na skuteczność oczyszczania popłuczyn w procesach ciśnieniowej separacji membranowej. Wykazano, że układ napowietrzanie-ultrafiltracja-nanofiltracja charakteryzował się zdolnością 100% usunięcia zanieczyszczeń, co potwierdziły wartości absorbancji w nadfiolecie UV₂₅₄ oraz wysoka zdolność, na poziomie 99% usunięcia mętności z popłuczyn basenowych. Jednocześnie proces napowietrzania wpłynął negatywnie na zdolności transportowe membrany ultrafiltracyjnej.

Słowa kluczowe: woda basenowa, odzysk wody z popłuczyn, napowietrzanie, ultrafiltracja, nanofiltracja

1. Wstęp

Popłuczyny stanowią strumień odpadowy z procesu płukania filtrów ciśnieniowych. W przypadku popłuczyn z instalacji basenowych charakteryzują się one przede wszystkim dużą ilością zawiesziny, a także pozostałościami koagulantów i dezynfekantów. Szczególnie problematyczna z perspektywy ponownego wykorzystania popłuczyn, jest obecność ubocznych produktów dezynfekcji, a także domieszek i zanieczyszczeń stosowanych w procesie koagulacji powierzchniowej [1,2]. Ponieważ odpowiednio często wykonywane płukanie złóż filtracyjnych jest niezbędne dla zachowania ich prawidłowego funkcjonowania oraz wysokich standardów jakości wody basenowej, dlatego wymagane jest użycie od 4 do 6 m³ wody na każdy m² złoża [3]. W celu zmniejszenia zarówno kosztów związanych z poborem wody jak i odprowadzaniem ścieków oraz ograniczeniem zanieczyszczenia środowiska niezbędne jest poszukiwanie technologii umożliwiających odzysk wody ze strumieni opadowych i jej ponowne wykorzystanie.

Ciśnieniowe procesy membranowe należą do grupy procesów separacji, których zastosowanie pozwala na usunięcie danego zanieczyszczenia z układu wodnego lub gazowego. W oczyszczaniu roztworów wodnych popularnie stosowane są mikrofiltracja, ultrafiltracja, nanofiltracja oraz odwrócona osmoza. Duże zróżnicowanie pod względem zakresu rozdzielanych cząstek pozwala na dostosowanie konkretnego procesu do wymaganych standardów jakości oczyszczonego medium. Niskociśnieniowe procesy membranowe (o ciśnieniu transmembranowym $\Delta P = 0,1 \div 1,0$ MPa) takie jak np. ultrafiltracja (UF) bardzo dobrze sprawdzają się w roli operacji wstępnej przed przeprowadzeniem właściwego procesu oczyszczania. Membrany ultrafiltracyjne charakteryzują się wielkością porów w zakresie od 10 do 50 nm. Dzięki znacznemu obniżeniu mętności oraz usunięciu substancji szkodliwych i mikroorganizmów chorobotwórczych strumień odpadowy mogą zostać ponownie wykorzystane lub poddane dalszym procesom oczyszczania w zależności od wymaganych standardów jakości [4,5]. Aby uzyskać strumień wodny, który może być bezpiecznie wykorzystany jako czysta woda, niejednokrotnie niezbędne jest połączenie ze sobą dwóch lub więcej procesów separacyjnych. W przypadku wody basenowej istotne jest usunięcie ubocznych produktów dezynfekcji szczególnie w postaci związków małocząsteczkowych spośród których część odznacza się właściwościami toksycznymi, mutagennymi czy kancerogennymi, w tej roli sprawdza się proces nanofiltracji ($\Delta P = 0,5 \div 2,0$ MPa) w trakcie którego stosowane są membrany o porach mniejszych niż 2 nm. Dodatkowo wprowadzenie UF przed procesem nanofiltracji (NF)

przyczynia się do obniżenia intensywności zjawiska foulingu oraz wzrostu skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych w trakcie NF [5,6,7].

Celem pracy była ocena przydatności wybranych ciśnieniowych procesów membranowych pod kątem oczyszczania strumienia odpadowego - popłuczyn pozyskanych w procesie płukania filtrów basenowych. Proces oczyszczania prowadzono w układzie ultrafiltracja-nanofiltracja oraz w wariacie wykorzystującym napowietrzanie przed filtracją ciśnieniową. Oceniono zmiany objętościowego strumienia permeatu, a także skuteczność zastosowanych procesów w eliminacji zanieczyszczeń ocenianych metodami pośrednimi na podstawie pomiarów takich wskaźników jak absorbancja w nadfiolecie UV₂₅₄, mętność oraz barwa.

2. Materiały i metody badań

Przedmiot badań stanowiły popłuczyny pobrane bezpośrednio po płukaniu filtrów ciśnieniowych z odstożnika wykonanego dla obiegów basenów sportowego i rekreacyjnego zlokalizowanych w krytej pływalni. Charakterystykę surowych popłuczyn przedstawiono w rozdziale 3.1 pracy.

W badaniach zastosowano komercyjne membrany ultrafiltracyjną i nanofiltracyjną firmy Osmonics Inc. (USA), które różniły się zdolnościami w usuwaniu zanieczyszczeń, charakteryzowanymi przez wartość granicznej masy molowej *cut-off*, a także parametrami operacyjnymi procesów (tabela 1). Filtrację membranową prowadzono w stalowej komorze o pojemności 350 cm³ i powierzchni filtracyjnej 37,5 cm², zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne w stałej temperaturze 20°C (rys. 2.1). Proces ultrafiltracji realizowano w ośmiu cyklach jeden po drugim bez wymiany membrany. Zastosowany układ umożliwił prowadzenie procesu w układzie filtracji jednokierunkowej zapewniając odbiór 50% początkowej objętości nadawy. Uzyskany w ten sposób permeat poddano procesowi nanofiltracji w czterech cyklach filtracyjnych. Po każdym z cykli wykonano płukanie membrany wodą zdejonizowaną, w trakcie którego wyznaczano zmiany wydajności hydraulicznej membrany. Miało to na celu udokumentowanie występowania zjawisk niekorzystnych towarzyszących filtracji membranowej.

Tab. 1. Zestawienie parametrów operacyjnych prowadzonych procesów i właściwości fizyczno-chemiczne membran

Proces	Symbol membrany	Materiał membranotwórczy	Graniczna masa molowa <i>cut-off</i> , Da	Ciśnienie filtracji ΔP, MPa	Objętościowy strumień* J _w · 10 ⁶ , m ³ /m ² · s (min-max)
UF	MW	poliakrylonitryl	50000	0,2	30,70 ÷ 38,00
NF	NF90	poliamid	400-200	2,0	10,60 ÷ 13,20

*wyznaczono doświadczalnie w ramach pracy dla 4 powtórzeń cykli filtracyjnych

W celu oceny właściwości separacyjnych membran wyznaczono współczynnik retencji (R), którego wartość określono na podstawie obniżenia wartości wskaźników zanieczyszczeń:

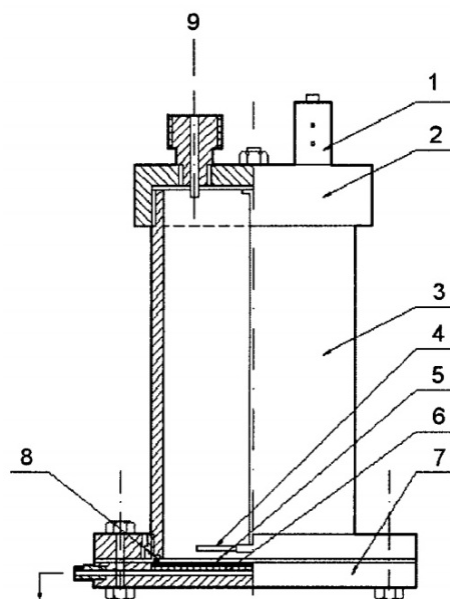
$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_n}\right) \cdot 100, \% \quad (1)$$

gdzie: c_p- stężenie zanieczyszczeń w strumieniu permeatu, c_n - stężenie zanieczyszczeń w nadawie.

Intensywność obniżenia wydajności hydraulicznej membrany określono wyznaczając parametr pośredni - względny objętościowy strumień permeatu (*α*) będący ilorzem strumieni określonych podczas filtracji oczyszczanych roztworów i wody zdejonizowanej (proces kondycjonowania membran). Parametr ten stanowi miarę niekorzystnych zjawisk, które towarzyszą filtracji membranowej. Określa on stopień zanieczyszczenia powierzchni membrany substancjami organicznymi i/lub nieorganicznymi.

Na podstawie badań wstępnych nad zastosowaniem procesów wspomagających filtrację membranową, w ramach niniejszej pracy analizowano również zintegrowany układ ultrafiltracja-nanofiltracja poprzedzony napowietrzaniem popłuczyn. Proces napowietrzania (Nap) prowadzono w laboratoryjnym reaktorze o objętości 400 cm³, do którego wykorzystano pompę dwuwyjściową (HAGEN ELITE OPTIMA) o wydajności

1500 cm³/min dla każdego z wyjści średniopęcherzykowy dyfuzor ceramiczny. Kontrolę zawartości tlenu rozpuszczonego w popłuczynach w trakcie napowietrzania prowadzono sondą procesową zanurzeniową z optyczną metodą pomiaru, z czujnikiem LDO (HACH LANGE). Stężenie tlenu w popłuczynach wynosiło 8,80 mgO₂/dm³, a proces prowadzony był przez 2,5 h. Czas ten został również wybrany na podstawie badań wstępnych.



Rys.2.1. Schemat aparatu do testowania membran w systemie jednokierunkowym (1-zawór bezpieczeństwa, 2- pokrywa górna, 3- cylinder ciśnieniowy, 4- mieszadło magnetyczne, 5- membrana, 6- płyta perforowana, 7- pokrywa dolna, 8- uszczelka, 9- doprowadzenie gazu, 10- doprowadzenie permeatu) [Opracowanie własne].

W celu oceny jakości popłuczyn przed oraz po przeprowadzeniu procesów ich oczyszczania wykonano pomiar wybranych wskaźników fizykochemicznych. Absorbancję w nadfiolecie przy długości fali 254 nm mierzono z użyciem UV VIS Cecil 1000 firmy Analytik Jena AG, przy długości drogi optycznej kuwety d równej 1 cm. Wartość UV₂₅₄ wyznaczono w oparciu o metodę pomiaru przedstawioną przez US EPA[8], a ostateczny wynik analizy przedstawiono w m⁻¹. Wartość absorbancji w nadfiolecie UV_{254 nm}^{1 m} stanowi parametr zastępczy dla analizy ogólnego węgla organicznego (OWO), stanowiąc informację o potencjale tworzenia ubocznych produktów dezynfekcji. Należy jednak pamiętać, że pomiar ten nie jest całkowicie selektywny, ponieważ obejmuje szerszą grupę związków[9,10]. Do określenia mętności próbek zastosowano mętnościomierz firmy EUTECH Instruments model Turbidimeter TN-100. Pomiar barwy przeprowadzono przy użyciu spektrofotometru UV VIS Spectroquant® Pharo 300 (Merck).

3. Wyniki badań

3.1. Charakterystyka popłuczyn przed i po procesie ich oczyszczania (wartości uśrednione)

Oczyszczane w układach zintegrowanych surowe popłuczyny charakteryzowały się wysokimi wartościami mętności oraz barwy (tabela 2). Absorbancja w nadfiolecie odpowiadała wartości określonej dla wody po procesach wstępnego przygotowania (koagulacja, sedymentacja, filtracja) [10]. W tabeli 2 przedstawiono również średnie wartości badanych wskaźników na poszczególnych etapach oczyszczania popłuczyn. Wykorzystane w badaniach układy zintegrowane przyczyniły się do całkowitego usunięcia barwy oraz obniżenia mętności do wartości przekraczającej 99%. W przypadku absorbancji w nadfiolecie w układzie zintegrowanym UF-NF uzyskano obniżenie wartości początkowej o ponad 98%, natomiast w wariancie wspomaganym napowietrzaniem osiągnięto 100% redukcji zanieczyszczeń charakteryzowanych tym parametrem.

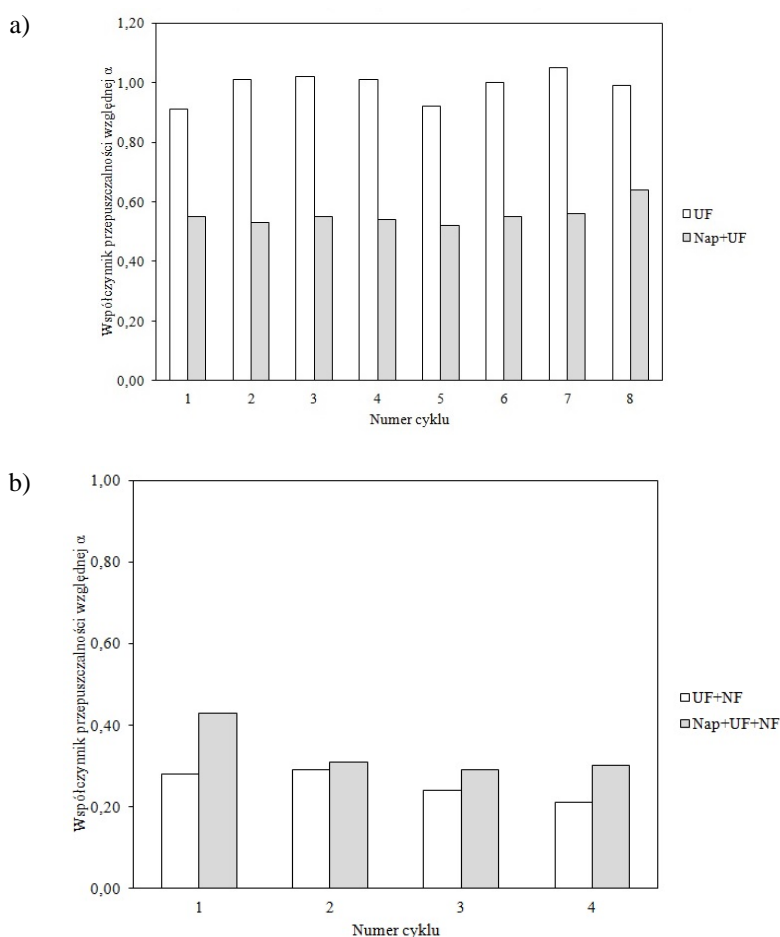
Tab. 2. Wartości wskaźników zanieczyszczeń popłuczyn surowych oraz po procesach oczyszczania

Wskaźnik	Jednostka	Popłuczyny surowe	Zintegrowany układ UF-NF		Zintegrowany układ Nap-UF-NF		
			UF*	UF-NF*	Nap	UF*	Nap-UF-NF*
UV ₂₅₄	m ⁻¹	5,40	1,69	0,10	6,90	1,63	0,00
Mętność	NTU	9,05	0,30	0,09	10,58	0,23	0,09
Barwa	m ⁻¹	< 2,00	0,00	0,00	2,00	0,00	0,00

*Wartości średnie z wszystkich przeprowadzonych cykli

3.2. Właściwości transportowe membran w stosowanych układach zintegrowanych

Wstępne napowietrzanie popłuczyn przed procesem ultrafiltracji spowodowało znaczące obniżenie wartości objętościowego strumienia permeatu w porównaniu z układem, w którym nie przeprowadzano tego procesu (rysunek 3.1.a). Wartość współczynnika przepuszczalności względnej α była niższa o około 20-40%. Przyczyną tego zjawiska może być wytrącenie osadu, który w trakcie filtracji spowodował intensywne blokowanie porów membrany. Na rysunku 3.1.b przedstawiono wartości współczynnika przepuszczalności względnej membrany nanofiltrycyjnej. Zaobserwowano poprawę warunków transportowych w trakcie procesu nanofiltryacji poprzedzonego napowietrzaniem oraz ultrafiltracją.



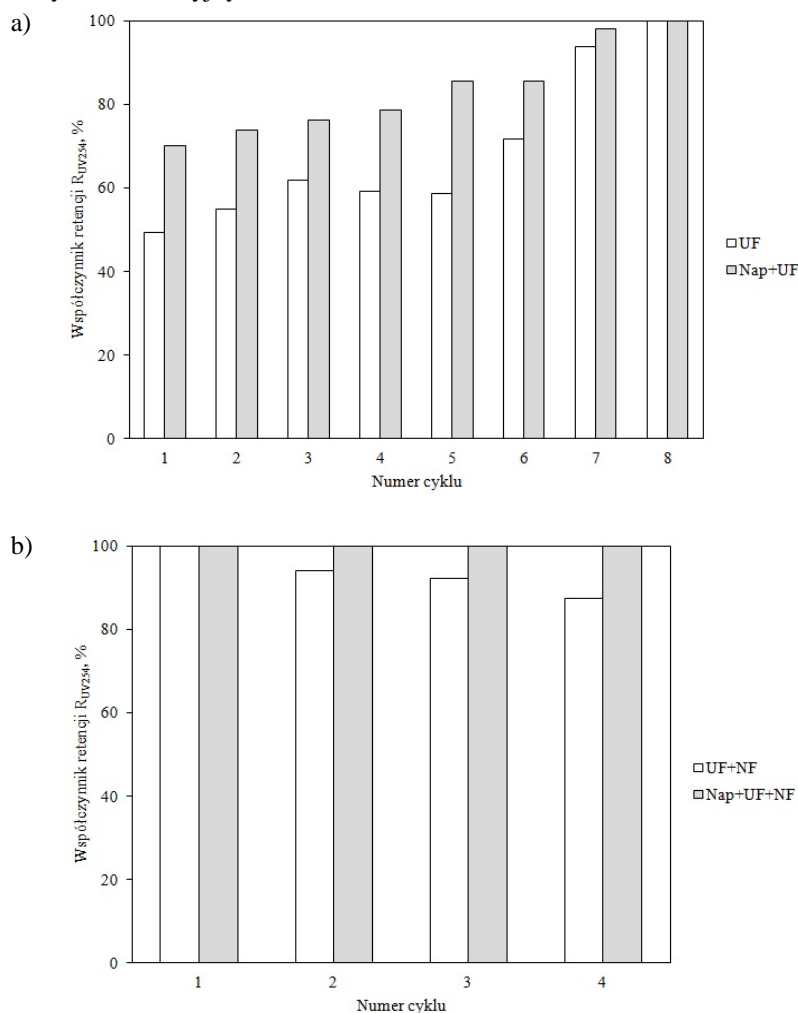
Rys.3.1. Porównanie właściwości transportowych membran UF i NF w badanych układach zintegrowanych na etapie a) ultrafiltracji b) nanofiltryacji

3.3. Właściwości separacyjne membran w stosowanych układach zintegrowanych

Średnie wartości obniżenia wartości poszczególnych wskaźników zostały przedstawione w rozdziale 3.1. Celem tej części pracy było udokumentowanie wpływu poszczególnych cykli filtracyjnych na zmianę zdolności separacyjnych membran. W zakresie usuwania zanieczyszczeń wyższą skutecznością charakteryzował się układ napowietrzanie-ultrafiltracja-nanofiltracja. Jednak wraz z ilością cykli filtracyjnych wzrosły zdolności separacyjne zarówno ultrafiltracji wspomaganej napowietrzaniem, jak i jednostkowej (rysunek 3.2.a).

W ósmym cyklu filtracyjnym uzyskano całkowite usunięcie związków opisywanych przez absorbancję w nadfiolecie UV_{254} . Zjawisko to ma związek z tworzeniem tzw. membrany wtórnej, która spowodowała zmniejszenie porów membrany, a tym samym zatrzymanie większego ładunku zanieczyszczeń [11]. Następnie mieszaninę permeatów otrzymanych z wszystkich ośmiu cykli poddano nanofiltracji (rysunek 3.2.b).

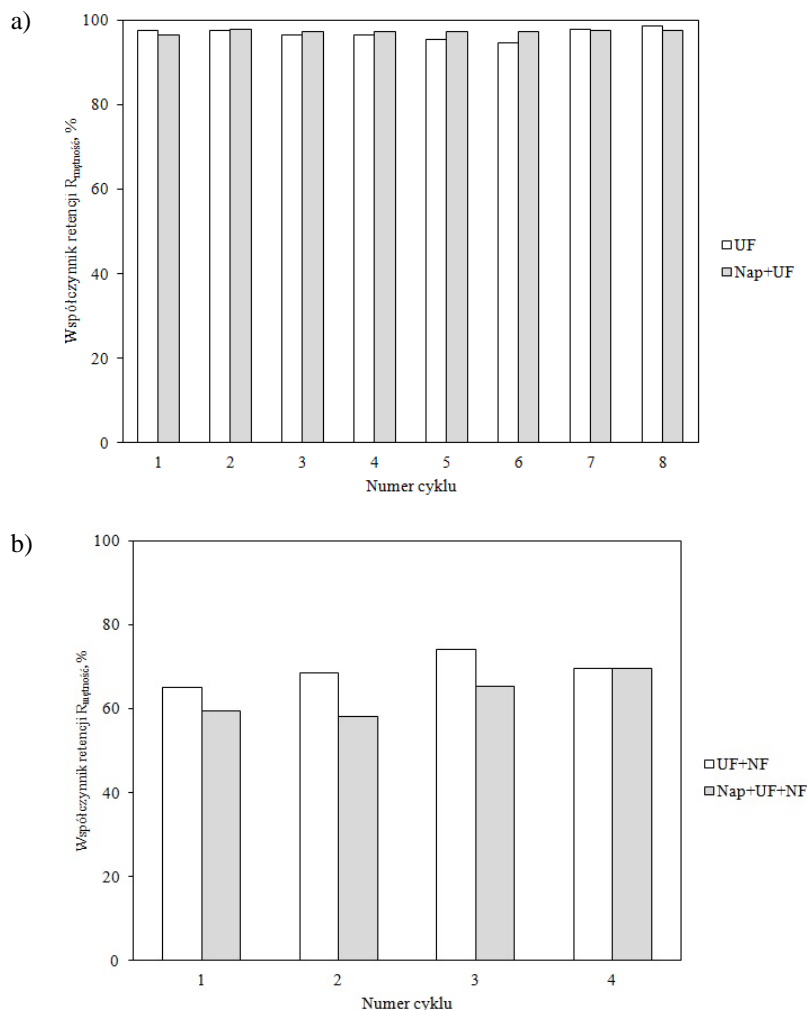
W pierwszym cyklu filtracyjnym współczynnik retencji dla absorbancji utrzymywał się na poziomie 100% dla obu układów zintegrowanych. Natomiast w kolejnych cyklach odnotowano stopniowe obniżanie jego wartości w układzie nanofiltracji poprzedzonej tylko ultrafiltracją. Można przypuszczać, że obecne w nadawie substancje spowodowały modyfikację powierzchni membrany, co było powodem obniżenia jej zdolności separacyjnych. W układzie napowietrzanie-ultrafiltracja-nanofiltracja uzyskano wartość $R_{UV_{254}}$ równą 100% we wszystkich cyklach filtracyjnych.



Rys. 3.2. Zestawienie współczynników retencji $R_{UV_{254}}$ w układach zintegrowanych na etapie
a) ultrafiltracji b) nanofiltracji

Wysoką skuteczność ultrafiltracji odnotowano w przypadku usuwania mętności z popłuczyn (rysunek 3.3). Wartości współczynników retencji w obu zastosowanych układach zintegrowanych nie zależały od cyklu filtracyjnego i były zbliżone. Z kolei w nanofiltracji w pierwszych trzech cyklach wyższe wartości współczynników retencji wykazywały próbki permeatów pochodzące z układu zintegrowanego ultrafiltracja-

nanofiltracja. Natomiast w ostatnim cyklu filtracyjnym oba układy charakteryzowały się skutecznością w usuwaniu mętności na poziomie ok. 70%. Należy jednak podkreślić fakt, że wprowadzone do układu napowietrzane popłuczyny obniżyły skuteczność retencji mętności na etapie nanofiltracji.



Rys. 3.3. Zestawienie współczynników retencji $R_{mętność}$ w układach zintegrowanych na etapie a) ultrafiltracji b) nanofiltracji

4. Podsumowanie

Ciśnieniowe procesy membranowe w konfiguracji ultra- i nanofiltracja charakteryzują się wysoką skutecznością w oczyszczaniu popłuczyn basenowych powstających w instalacjach wody basenowej. W przypadku prowadzonych badań proces ultrafiltracji pozwolił na usunięcie pozostałości zawiesiny pokoagulacyjnej oraz związków wielkocząsteczkowych. Natomiast napowietrzanie przyczyniło się do wytrącenia części zanieczyszczeń. W proponowanym ciągu technologicznym szczególnie istotne było zastosowanie procesu, który pozwoli na usunięcie związków małowcząsteczkowych tj. nanofiltracji. Na podstawie badanych wskaźników zanieczyszczeń takich jak absorbancja w nadfiolecie UV_{254} , mętność i barwa stwierdzono, że oba zastosowane układy zintegrowane pozwoliły na uzyskanie oczyszczonych strumieni wody o wysokich standardach jakości. Jednak w zakresie wydajności procesów membranowych należy rozważyć cykliczność filtracji, która decyduje o żywotności membrany.

Literatura

-
- [1] McCormick N.J, Porter M, Walsh M. E. *Water Research* 2010, 44: 4581-9. DOI: 10.1016/j.watres.2010.05.042
 - [2] Leszczyńska M, Sozański M. M. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 2009, 40: 575-585.
 - [3] 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.
 - [4] Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K., *Zastosowanie zintegrowanych procesów membranowych do usuwania substancji organicznych z wody*, *Ochrona Środowiska*, 2010, Vol. 32, Nr 3, s. 27-32.
 - [5] Bodzek M., Konieczny K., *Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody*, Projprzem-EKO, Bydgoszcz 2005.
 - [6] 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.
 - [7] 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.
 - [8] 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.
 - [9] Mołczan M., Szlachta M., Karpińska M., Biłyk A.: *Zastosowanie absorbancji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody*, *Ochrona Środowiska* 2006, rok 28, nr 4, ss. 11-16.
 - [10] Nowacka A., Włodarczyk-Makuła M.: *Zmiany absorbancji w nadfiolecie (UV254) w procesach uzdatniania*, *LAB Laboratoria, Aparatura, Badania* 2012, rok 17, nr 1, ss. 28-31.
 - [11] Dudziak M., *Separacja mikrozanieczyszczeń estrogenicznych wysokociśnieniowymi technikami membranowymi*, monografia, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013.

Zagrożenia dla środowiska naturalnego i człowieka związanego z obróbką laserową oraz metody ich eliminacji

Krzysztof Jarosz¹, Piotr Löschner¹

¹ Politechnika Opolska; Wydział Mechaniczny, Katedra Technologii Maszyn i Automatyzacji Produkcji, adres: Opole, ul. Stanisława Mikołajczyka 5, 45-271, tel.: 668 671 069, e-mail: jarosz.krzysztof@gmail.com

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było przedstawienie i ocena zagrożeń związanych z obróbką laserową oraz opis metod i sposobów ich minimalizacji bądź eliminacji. We wstępie pracy przedstawione zostały najważniejsze informacje o obróbce laserowej oraz przyczynach jej rosnącej popularności. Potencjalne korzyści oraz zagrożenia dla środowiska zostały przedstawione na podstawie dwóch wiodących zastosowań lasera w obróbce części maszyn: cięcia oraz napawania. W głównej części pracy wyszczególnione zostały poszczególne rodzaje zagrożeń, a także zostały podane przyczyny wypadków przy pracy z laserami. Następnie opisane zostały metody eliminacji zagrożeń dla człowieka oraz szkodliwego wpływu obróbki laserowej na środowisko. W podsumowaniu pracy dokonano oceny zagrożeń oraz wpływu procesów cięcia i napawania laserowego na środowisko.

Słowa kluczowe: cięcie laserowe, napawanie, laserowe, promieniowanie laserowe, zagrożenia, środowisko

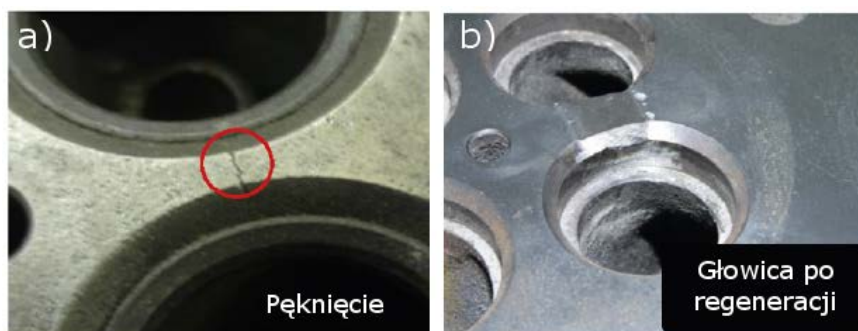
1. Wstęp

Obrabiarki laserowe znajdują obecnie coraz szersze zastosowanie w procesach przemysłowych. Lasery wykorzystywane są do realizacji szeregu procesów technologicznych, spośród których wśród wiodących należy wymienić dwa rodzaje obróbki: cięcie i napawanie laserowe. Popularność obróbki laserowej do cięcia materiałów wynika z jej rozlicznych zalet, takich jak przykładowo: niewielka szerokość szczeliny przecięcia, niewielkie oddziaływanie cieplne na materiał, a więc wąska strefa wpływu ciepła oraz wysoka precyzja cięcia przy jednoczesnej możliwości wycinania kształtów o skomplikowanej geometrii [1]. Należy tutaj wspomnieć, iż zastosowanie cięcia laserowego nie jest ograniczone jedynie do obróbki metali. Znajduje ono zastosowanie wszędzie tam, gdzie ważna jest wysoka jakość wyrobów przy zachowaniu wysokiej wydajności produkcji. Technologie laserowe stosowane są przy cięciu tektury i papieru, dzięki zachowaniu wysokiej precyzji i możliwości otrzymywania czystych krawędzi przecięcia nawet przy wysokich prędkościach. Cięcie laserowe może być również z powodzeniem stosowane przy obróbce szkła, ceramiki oraz tworzyw sztucznych, takich jak poliester, polichlorek winylu, poliamid czy poliwęglan.

Jako drugą z wiodących technologii obróbki laserowej należy wymienić spawanie oraz napawanie laserowe. Jednym z wiodących zastosowań napawania laserowego jest regeneracja uszkodzonych części maszyn. Jest to także jedna z najbardziej obiecujących z punktu ograniczenia szkodliwego wpływu produkcji przemysłowej na środowisko naturalne metod obróbki laserowej. Komponenty produkowane przez branżę lotniczą i samochodową są podatne na zużycie i zniszczenie w czasie eksploatacji. Jest to przede wszystkim skutek ciężkich warunków pracy (przykładowo głowice cylindrów silników spalinowych poddawane są wysokim i zmiennym w czasie obciążeniom temperaturowym oraz działaniu wysokiego ciśnienia). Wiele części maszyn wykonywanych jest z wysokowytrzymałych stopów metali, cechujących się pożądanymi własnościami mechanicznymi i odpornością na działanie wysokich ciśnień i temperatur. Obróbka części wykonanych z wysokowytrzymałych stopów wymaga zastosowania specjalnych narzędziowych oraz cechuje się znaczną energochłonnością. Wraz z wysoką ceną surowców prowadzi to do dalszych wzrostów kosztów wytwarzania. Taki stan rzeczy spowodował potrzebę opracowania wydajnego i opłacalnego procesu regeneracji uszkodzonych części [2]. Wykorzystanie napawania laserowego pozwala na przywrócenie uszkodzonym komponentom ich pełnej sprawności, co przekłada się na wymierne oszczędności surowców i energii, które w innym przypadku musiałyby zostać zużyte do produkcji nowej części [3]. Ponadto nadmienić należy, iż

własności użytkowe części regenerowanych są na takim samym, lub nawet wyższym poziomie, niż w przypadku nowych części [4].

Na rys. 1.1 przedstawiona została uszkodzona (pęknięta) głowica cylindrowa silnika ZS przed i po regeneracji.



Rys. 1.1 Widok głowicy silnika ZS przed (a) i po naprawie uszkodzenia (b)

Rozpatrując zagadnienia obróbki laserowej aspekcie ochrony środowiska oraz zdrowia człowieka nie można pominąć negatywnego wpływu owego procesu na środowisko oraz potencjalnych zagrożeń dla zdrowia operatora obrabiarki. Niektóre z proszków metali używanych w napawaniu laserowym mogą wytwarzać opary niekorzystnie oddziałujące na środowisko naturalne i zdrowie człowieka. Opary te przybierają postać pyłów i dymów i w literaturze określane są mianem LGAC (Laser Generated Air Contaminants) [5]. Pary te obecne są również w procesach cięcia laserowego metali oraz tworzyw sztucznych. Obróbka laserowa niesie ze sobą również szereg innych zagrożeń. Są to przede wszystkim niebezpieczeństwa związane z ekspozycją oczu i skóry operatora na promieniowanie laserowe, ale także wynikające z nieprawidłowego ustawienia obrabiarki oraz wysokiego napięcia jej zasilania [6, 7].

2. Zagrożenia dla człowieka i środowiska związane z obróbką laserową

2.1. Rodzaje zagrożeń występujące w obróbce laserowej

Charakterystyczne cechy promieniowania laserowego, takie jak przykładowo bardzo wysoka gęstość mocy wiązki, koherentność wiązki i jej mały kąt rozbieżności zadecydowały o ich szerokim wykorzystaniu w aplikacjach przemysłowych. Jednakże powodują one również wysoką szkodliwość dla zdrowia operatora, ze szczególnym zagrożeniem dla oczu i skóry. W zależności od zakresu promieniowania laserowego, kontakt wiązki z oczami i skórą powodować może fotochemiczne i termiczne uszkodzenia rogówki, siatkówki i soczewki oka oraz termiczne uszkodzenia skóry [6]. Stopień zagrożenia i ciężkość ewentualnych uszkodzeń zależna jest od klasy lasera. Według normy PN-EN 60825-1[8] wyróżnić można następujące klasy laserów [7]:

- klasa 1- lasery całkowicie bezpieczne;
- klasa 1M- lasery mogące stanowić zagrożenie w przypadku wprowadzenia elementów optycznych w tor wiązki laserowej;
- klasa 2- lasery niecałkowicie bezpieczne;
- klasa 2M- lasery klasy 2 mogące stanowić podwyższone zagrożenie przy wprowadzeniu elementów optycznych w tor wiązki laserowej;
- klasa 3R – lasery małego ryzyka;
- klasa 3B – niebezpieczne dla każdego przypadku patrzenia w wiązkę laserową padającą bezpośrednio lub odbitą;
- klasa 4 – lasery bardzo niebezpieczne.

Należy w tym miejscu nadmienić, iż lasery wykorzystywane przy cięciu, spawaniu, napawaniu i znakowaniu należą do klasy 4, a więc najniebezpieczniejszych według powyższej klasyfikacji urządzeń laserowych. Zagrożenie związane z pracą tych urządzeń jest tym większe, ponieważ emitują one promieniowanie z zakresu podczerwieni lub nadfioletu, czyli niewidzialne dla oka ludzkiego. W związku z tym nie występuje reakcja obronna przy wystawieniu na ten rodzaj promieniowania- przykładowo zamknięcie

oczu bądź zejście z linii rozchodzenia się wiązki lasera [6]. Ekspozycja na promieniowanie podczerwone bądź nadfioletowe może skutkować częściowym lub całkowitym uszkodzeniem wzroku [7].

Jednakże zagrożenia związane z obróbką laserową nie ograniczają się jedynie do związanych z promieniowaniem emitowanym przez wiązkę lasera. Przy ocenie zagrożeń należy uwzględnić również inne potencjalne ich źródła wynikające z budowy i sposobu działania obrabiarek laserowych [9].

Wysokie napięcie zasilania obrabiarki stanowi potencjalne źródło zagrożenia porażenia operatorem prądem elektrycznym. Jak zostało wspomniane w rozdziale pierwszym, w procesach cięcia i spawania/napawania laserowego powstają szkodliwe opary. Przykładowo, podczas regeneracji napawaniem laserowym żeliwnych głowic silników spalinowych zanotowano emisję CO₂, SO₂, NO_x, CH₄ oraz HCl [3]. Natomiast przy cięciu PVC powstają żrące opary HCl, stanowiące zagrożenie nie tylko dla człowieka i środowiska, ale także oddziałujące korozyjnie na elementy obrabiarki i systemu filtracyjnego. Poza oczywistym zagrożeniem dla środowiska, zdrowia operatora i negatywnym wpływem na stan techniczny obrabiarki występuje również zagrożenie pożarowe. W tradycyjnych urządzeniach filtrujących działających w oparciu o zasadę filtracji „top down”, ciekły kwas solny może przeciekać przez filtry i osadzać się na instalacji elektrycznej i silniku urządzenia, co powoduje zagrożenie pożarowe [5]. Przy pracy z laserami występują również zagrożenia pożarem i wybuchem związane z oddziaływaniem wiązki lasera o dużej mocy na materiały palne [9].

2.2. Główne przyczyny wypadków podczas pracy z obrabiarkami laserowymi

Jak podaje Konieczny w swojej pracy [6], trzema głównymi przyczynami wypadków w czasie pracy z laserami są odpowiednio: niewłaściwe ustawienie urządzenia (28% wypadków), wysokie napięcie zasilania lasera (16%) oraz awaria bądź niewłaściwy dobór okularów ochronnych (16% wszystkich zdarzeń). Wśród dalszych przyczyn wypadków wyróżnione zostały kolejno: zagrożenie związane z niewłaściwym skupieniem wiązki (12%), brak ubrania i okularów ochronnych (8%), przypadkowe napromieniowanie (8%), niesprawne urządzenia monitorujące pracę lasera (8%) i wreszcie niewłaściwe serwisowanie (4%). Analizując wymienione przyczyny wypadków łatwo zauważyć, iż przy spełnieniu kryteriów takich jak przestrzeganie przepisów BHP oraz dopuszczanie do pracy z obrabiarką jedynie wykwalifikowanego personelu i serwisantów można by uniknąć większości wyżej wymienionych zdarzeń. Szczególnie rażącym naruszeniem wydają się być wypadki spowodowane przez całkowity brak odzieży i okularów ochronnych u operatora.

3. Metody eliminacji zagrożeń

Związanym z obróbką laserową zagrożeniom dla zdrowia człowieka i środowiska można przeciwdziałać poprzez stosowanie odpowiedniej odzieży ochronnej, przedsięwzięcie środków ostrożności oraz odpowiednią organizację i wyposażenie środowiska pracy.

3.1. Ochrona zdrowia operatora

W przypadku laserów klasy 4 będącym w powszechnym użytku w obrabiarkach laserowych przeznaczonych do cięcia i spawania, szczególną uwagę należy poświęcić stosowaniu odpowiednich środków ochrony w postaci okularów i odzieży ochronnej. Koniecznością jest chronić oczy i skórę zarówno przez promieniowaniem bezpośrednim jak i rozproszonym. Oprócz okularów i odzieży ochronnej dodatkową ochronę operatora stanowią powszechnie montowane na obrabiarkach laserowych osłony tłumiące promieniowanie w prawie wszystkich kierunkach. Tłumieniu nie podlegają odbicia wiązki wewnątrz urządzenia laserowego. Promieniowanie to może odbijać się od powierzchni obrabianej, stanowiąc dodatkowe zagrożenie, mimo to często jest pomijane przez producentów przy projektowaniu osłon [6]. Wynika to z założenia producenta, iż maszyna będzie obsługiwana przez uświadomiony odnośnie potencjalnych zagrożeń i stosujący odpowiednią odzież ochronną kompetentny personel. Zakres szkolenia pracowników obsługujących urządzenia laserowe powinien obejmować następujące zagadnienia [9]:

- procedury obowiązujące przy zgłaszaniu ewentualnych wypadków;
- potencjalne skutki biologicznego oddziaływania promieniowania laserowego na skórę i oczy personelu;

- właściwe korzystanie z procedur kontroli zagrożeń, objaśnienie znaczenia i konieczności stosowania się do znaków ostrzegawczych;
- poprawna obsługa obrabiarek laserowych zgodnie z przepisami BHP i zaleceniami producenta.

3.2.Odpowiednie warunki pracy urządzenia

Oprócz zapewnienia ochrony w postaci odpowiednich osłon na obrabiarce i odzieży dla operatora, same pomieszczenia, w których znajdują się obrabiarki laserowe powinny odpowiadać określonym standardom. Aby obróbka laserowa odbywała się w sposób bezpieczny, w pomieszczeniach, gdzie znajdują się urządzenia emitujące nieosłonięte wiązki laserowe należy spełnić szereg wymagań, takich jak [9]:

- Oznakowanie wejścia do miejsca pracy obrabiarki stosowaną tabliczką informującą o zagrożeniu (rys. 3.1);
- zastosowanie rolet, żaluzji bądź inny zasłon na szyby przeciwdziałających ewentualnemu przedostaniu się promieniowania laserowego na zewnątrz;
- oświetlenie o odpowiednio wysokim poziomie natężenia, co ogranicza rozszerzenie źrenic i w konsekwencji ich możliwość absorpcji promieniowania laserowego, co prowadzi do zmniejszenia szkodliwości ewentualnych skutków kontaktu oka z wiązką lasera;
- wykończenie ścian pozwalające na uniknięcie przypadkowych odbić zwierciadlanych.



Rys. 3.1 Tabliczka informująca o zagrożeniu związanym z urządzeniami laserowymi [8]

Dodatkowo, gdy w zakładzie wykorzystuje się urządzenia oparte o lasery klasy 3B i 4 wyznaczyć należy zakładowego inspektora do spraw bezpieczeństwa laserowego.

3.3.Usuwanie par ze strefy obróbki i filtracja zanieczyszczeń

Jak zostało wcześniej wspomniane w niniejszym artykule, napawanie laserowe wiąże się z powstawaniem w strefie obróbki par metali o niekorzystnym oddziaływaniu na środowisko naturalne i zdrowie operatora.

Wraz ze wzrostem znaczenia obróbki laserowej w przemyśle, obecność szkodliwych par w zakładach wykorzystujących ten rodzaj obróbki staje się realnym problemem. . Efektywne usuwanie oparów jest konieczne zarówno aby chronić personel, jak i utrzymywać obrabiarki laserowe w stanie ciągłej sprawności. W związku z tym opracowany został szereg rozwiązań służących do oczyszczania powietrza w strefie obróbki laserowej. W niniejszym rozdziale na przykładzie urządzenia Lasorex brytyjskiego producenta Purex International zaprezentowany zostanie jeden z takich systemów.



Rys. 3.2 Urządzenie Laserex 400i [10]

Tradycyjne systemy oczyszczania powietrza działają na zasadzie filtracji „z góry na dół” (top down). Takie podejście niekoniecznie jest najbardziej optymalnym w aspekcie oczyszczania powietrza oraz eksploatacji samego filtra. Systemy ekstrakcji oparów i oczyszczania powietrza działają na ogół w oparciu o filtry HEPA (High Efficiency Particle Arrestor) o zdolności odfiltrowywania cząstek na poziomie 99.997% dla cząstek o średnicy $0,3\mu\text{m}$ oraz 95% w przypadku zanieczyszczeń o wielkości $0,1\mu\text{m}$. W klasycznym niskociśnieniowym urządzeniu filtracyjnym zanieczyszczone powietrze wpływa doń przez górny otwór, gdzie drogą najmniejszego oporu trafia przy wysokiej prędkości na filtr HEPA. Prowadzi to do jedynie częściowego wykorzystania potencjału systemu, a także odbiegającym od najkorzystniejszego możliwego do uzyskania czasem przepływu powietrza przez urządzenie. Praca filtra w takich warunkach skutkuje skróceniem jego żywotności, a więc w konsekwencji wzrostem kosztów utrzymania instalacji dla użytkownika końcowego. Natomiast same zanieczyszczenia, szczególnie w warunkach wysokiej wilgotności, mogą odkładać się na filtrze HEPA, prowadząc do jego rozerwania i uwolnienia szkodliwych cząstek do środowiska pracy [5].

System Laserex uznać należy za warty opisanie, ponieważ jego działanie oparte jest o inne założenia, mające na celu eliminację wyżej wymienionych wad tradycyjnych urządzeń. Opisane urządzenie zostało zaprojektowane w taki sposób, aby operować na zasadzie odwróconego przepływu powietrza (reverse air flow). W odróżnieniu od filtracji top down, w systemie Laserex strumień zanieczyszczonego powietrza wpływa doń od dołu i ulega zwolnieniu i zakrzywieniu pod kątem 90° . W ten sposób zanieczyszczenia o większej średnicy wypadają ze strumienia powietrza, co zapobiega przedwczesnemu zapchaniu filtra. Napływ powietrza od dołu urządzenia posiada jeszcze jedną istotną zaletę. Uniemożliwia on nadmierne gromadzenie się zanieczyszczeń na filtrze, co przeciwdziała jego rozerwaniu. Konstrukcja urządzenia jest opracowana w taki sposób, aby powietrze wpływało do filtra z najbardziej korzystną prędkością, to jest taką, przy której osiągnany jest pełny potencjał filtracji oraz całkowite wykorzystanie powierzchni filtra. Dodatkowo w systemie Laserex wykorzystany został filtr wstępny wyłapujący cząstki o średnicy $1\mu\text{m}$. Z powodu przepisów BHP przy wymianie filtra konieczne jest zatrzymanie produkcji, co prowadzi do strat wynikających z przestojów.



Rys. 3.3 Filtr wstępny stosowany w urządzeniach serii Laserex firmy Purex International [11]

Widoczny na rys. 3.3 filtr wstępny o opatentowanej przez Purex International konstrukcji cechuje się dziesięciokrotnie wyższą w porównaniu do filtrów o konstrukcji tradycyjnej żywotnością, co jest zasługą zwiększonej powierzchni filtra. Ostatnią unikatową dla systemu Laserex cechą jest recyrkulacja oczyszczonego powietrza, które w przeciwieństwie do tradycyjnych systemów nie jest wypompowywane do atmosfery, lecz po pełnym oczyszczeniu wraca na halę produkcyjną. Powietrze po filtracji posiada tę samą temperaturę oraz parametry jak przed filtracją, co pozwala zaoszczędzić na kosztach ogrzewania i klimatyzacji w zakładzie produkcyjnym. Oprócz oczywistych oszczędności ekonomicznych, obniżenie zużycia energii na ogrzewanie i klimatyzację jest korzystne w aspekcie ochrony środowiska [5].

4. Podsumowanie

Analiza poruszonego zagadnienia wykazała występowanie następujących zagrożeń dla człowieka i środowiska naturalnego związanych z obróbką laserową:

- Występowanie szkodliwych oparów przybierających postać pyłów i dymów;
- Zagrożenia związane z oddziaływaniem promieniowania laserowego na oczy i skórę;
- Zagrożenie pożarem i wybuchem materiałów palnych;
- Niebezpieczeństwo porażenia prądem związane z wysokim napięciem pracy obrabiarek laserowych;
- Wypadki związane z niewłaściwą obsługą i serwisowaniem urządzeń laserowych, brakiem odzieży ochronnej i poszanowaniem dla przepisów BHP.

Większość zagrożeń i wypadków w miejscu pracy związanych z obróbką laserową jest wynikiem niewłaściwego ustawienia i obsługi maszyny bądź zaniedbań w zakresie serwisowania, szkolenia personelu i przestrzegania przepisów BHP. Dlatego też przy zachowaniu odpowiednich środków ostrożności, odzieży ochronnej oraz obsługi urządzeń przez przeszkolony personel obróbka laserowa jest bezpieczna dla człowieka. Odpowiednie systemy filtracji par i dymów znacznie ograniczają negatywny wpływ obróbki laserowej na środowisko naturalne. Również wykorzystanie procesów napawania laserowego do regeneracji części maszyn charakteryzuje się mniejszą energochłonnością i ilością niepożądanych emisji do środowiska niż w przypadku wytwarzania nowych części. W związku z tym zasadnym wydaje się stwierdzenie, iż obróbka laserowa może w pewnych przypadkach pozytywnie wpływać na ochronę środowiska.

Literatura

- [1] Librera, E., Riva, G., Safarzadeh, H., Previtali, B., On the use of Areal Roughness Parameters to Assess Surface Quality in Laser Cutting of Stainless Steel with CO₂ and Fiber Sources, *Procedia CIRP*, Elsevier, 33, 2015, str. 533-538;
- [2] Wilson, J. M., Piya, C., Shin, Y. C., Zhao, F., Ramani, K, *Remanufacturing of turbine blades by laser direct deposition with its energy and environmental impact analysis*, *Journal of Cleaner Production*, Elsevier, 80, 2014, str. 170-178;
- [3] Liu, Z., Jiang, Q., Li, T., Dong, S., Yan, S., Zhang, H., Xu, B, (2016). *Environmental benefits of remanufacturing: A case study of cylinder heads remanufactured through laser cladding*, *Journal of Cleaner Production*, Elsevier, 133, 2016, str. 1027-1033;
- [4] Zhang, H. C., Liu, S., Lu, H., Zhang, Y., Hu, Y, (2015). *Remanufacturing and Remaining Useful Life Assessment*, *Handbook of Manufacturing Engineering and Technology*, Springer London, 2015, 4, str. 3137-3193;
- [5] Young, J., *Laserex air purification system ensures work environments remain free of LGACs*, *Filtration & separation*, Elsevier, 2002, 39(8), str. 22-24;
- [6] Konieczny, P., Wolska, A., *Ochrona przed promieniowaniem laserowym*, *Bezpieczeństwo Pracy: nauka i praktyka*, Wydawnictwo CIOP-PIB, 2006, 2, str. 8-13;
- [7] Wolska, A., Konieczny, P., *Promieniowanie laserowe- skutki zdrowotne i aspekty bezpieczeństwa*. *Prace Instytutu Elektrotechniki*, 2006, 52, str. 283-296;
- [8] PN-EN 60825-1:2005 *Bezpieczeństwo urządzeń laserowych. Część 1: klasyfikacja sprzętu, wymagania i przewodnik użytkownika*;
- [9] Owczarek, G., Wolska, A., *Aspekty bezpieczeństwa przy obsłudze urządzeń laserowych*, *Bezpieczeństwo Pracy: nauka i praktyka*, Wydawnictwo CIOP-PIB, 2008, 11, str. 2-5;
- [10] Fume Extraction Systems from Purex [2016], <http://www.purex.co.uk/shop/systems/digital-systems/400i/p-74-75-134/>
- [11] Direct Industry [2016], http://img.directindustry.com/images_di/photo-mg/23069-9269425.jpg

Wpływ Efektywnych Mikroorganizmów na jakość produkcji rolnej

Marcelina Jureczko¹, Katarzyna Zofińska¹;

¹ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Biotechnologii Środowiskowej, ul. Akademicka 2A, 44-100 Gliwice, e-mail: Marcelina.Jureczko@polsl.pl; k.zofinska@gmail.com

Streszczenie

We współczesnym rolnictwie nadużywa się agrochemikaliów, które są szkodliwe dla środowiska. Z tego powodu poszukuje się sposobów by zmniejszyć zużycie środków chemicznych, bez negatywnego skutku ubocznego w postaci zmniejszenia produktywności plonów. Jednym z nich jest wykorzystanie Efektywnych Mikroorganizmów (EM), czyli mieszanki różnego rodzaju drobnoustrojów. Ze stosowania technologii EM, jak przekonuje jej wynalazca oraz jego zwolennicy, wynika szereg korzyści zarówno dla roślin jak i gleby. Jednak liczne badania oprócz plusów wykorzystywania EM ukazują także szereg minusów tej metody, poddając pod wątpliwość jej skuteczność.

Słowa kluczowe: biopreparaty, Efektywne Mikroorganizmy, ekologiczna uprawa roślin, środowisko glebowe

1. Wstęp

We współczesnym rolnictwie przywiązuje się dużą wagę, by zmaksymalizować produkcję rolną oraz ulepszyć plony. W tym celu wykorzystuje się wiele agrochemikaliów, które niestety wpływają negatywnie na stan gleby oraz zdrowie konsumentów [1]. Ponadto skażenie środowiska przyrodniczego może nastąpić również w wyniku pozostałości substancji aktywnych preparatów chemicznych, które w środowisku glebowym mogą ulegać kumulacji [2]. Niebezpieczeństwo niesie też fakt ich trwałości w ekosystemach [3]. Niepokój budzi również zanotowany w ostatnim czasie wzrost zużycia środków chemicznych oraz zwiększenie powierzchni, na jakiej przeprowadzane są zabiegi z wykorzystaniem tych preparatów [4]. Nie bez echa przechodzą liczne badania wskazujące na bardzo negatywny wpływ agrochemikaliów na populację ludzką. Zwiększają one ryzyko wystąpienia nowotworów, ze szczególnym uwzględnieniem raka prostaty i płuc. Środki te wpływają także na układ nerwowy, zwiększając ryzyko rozwoju choroby Parkinsona i Alzheimera. Zaobserwowano także ich negatywny wpływ na system immunologiczny oraz układ hormonalny. Istnieją również przesłanki, że efektem kontaktu z agrochemikaliami w okresie płodowym i niemowlęcym są wady wrodzone, nowotwory u dzieci. Środki chemiczne stosowane w rolnictwie być może przyczyniają się także do poronień i przedwczesnych porodów [5].

Aby wytwarzanie produktów było jak najmniej inwazyjne dla środowiska, w rolnictwie powoli wdraża się metody biologiczne, których zadaniem jest ograniczenie stosowania chemii i przywracanie bioróżnorodności. Jednym ze stosunkowo nowych sposobów, by zmniejszyć zużycie środków chemicznych, jest wykorzystanie Efektywnych Mikroorganizmów (EM). Celem niniejszej pracy jest przegląd doniesień literaturowych na temat mieszanki EM oraz analiza jej wpływu na jakość plonów roślin jadalnych.

2. Działanie Efektywnych Mikroorganizmów

2.1. Skład mieszanki Efektywnych Mikroorganizmów

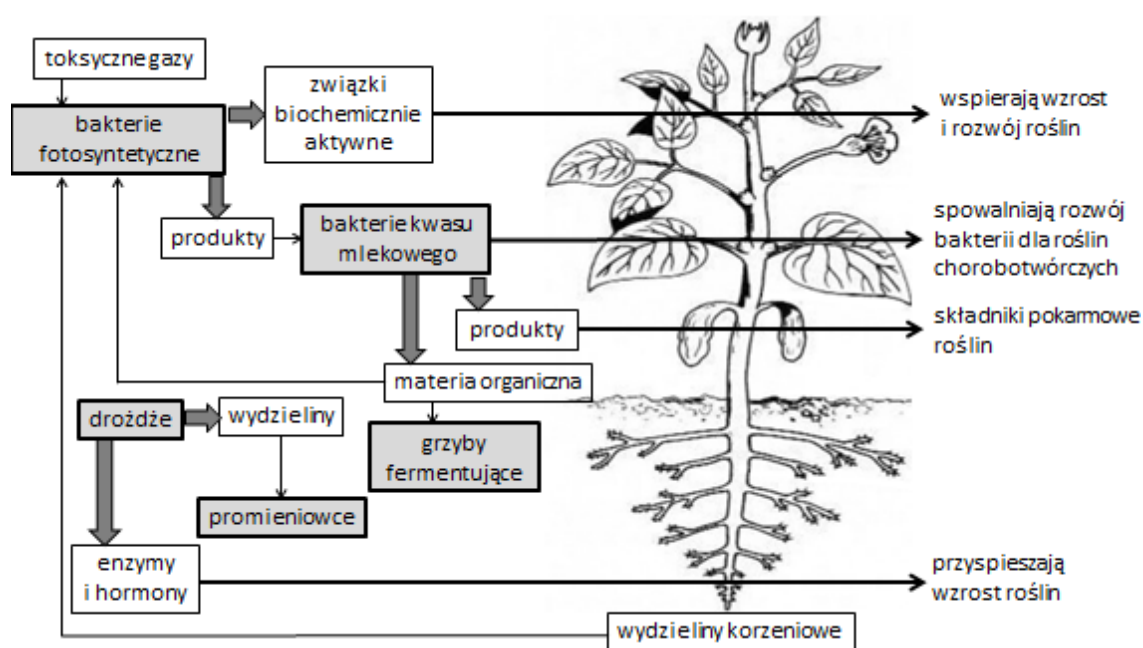
Efektywne Mikroorganizmy to mieszanka różnego rodzaju drobnoustrojów, które nie zostały poddane żadnym modyfikacjom genetycznym oraz, które są nieszkodliwe dla ludzi, zwierząt i środowiska lub wręcz niezbędne do ich prawidłowego funkcjonowania. Ta kompozycja ponad 80 różnych szczepów mikroorganizmów została opracowana w 1980 r. przez japońskiego naukowca - Teruo Higa, profesora ogrodnictwa z Akademii Rolniczej Uniwersytetu Ryukyus na Okinawie w Japonii [6]. W skład *inoculum* wchodzi takie mikroorganizmy jak:

- bakterie mlekowe (*Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus casei*, *Streptococcus lactis*);
- fototroficzne (*Rhodospseudomonas Palustris*, *Rhodobacter sphaeroides*);

- inne bakterie beztlenowe (fotosyntetyczne) oraz tlenowe (azotobacter);
- drożdże (*Saccharomyces cerevisiae*, *Candida utilis*, *Streptomyces griseus*);
- grzyby (*Aspergillus oryzae*, *Mucor hiemalis*, *Penicillium sp.*);
- promieniowce (*Streptomyces albus*) [6, 7].

2.2. Zależności pomiędzy głównymi mikroorganizmami występującymi w mieszance Efektywnych Mikroorganizmów oraz ich wpływ na roślinę

Efektywne Mikroorganizmy działają na różne sposoby. Na Rys 2.1 przedstawiono zależności pomiędzy głównymi mikroorganizmami występującymi w mieszance EM oraz efekty ich symbiotycznego działania, poprzez zaprezentowanie wpływu na roślinę.



Rys. 2.1 Zależności pomiędzy głównymi mikroorganizmami występującymi w mieszance Efektywnych Mikroorganizmów oraz ich wpływ na roślinę (opracowanie własne na podstawie opisu [6] oraz rysunku [www1])

Bakterie fotosyntetyzujące (fototroficzne) stanowią bazę EM. Bakterie te wykorzystują wydzieliny korzeniowe, materię organiczną i toksyczne gazy, syntezując aminokwasy, kwasy nukleinowe, cukry, substancje aktywne biologicznie, czerpiąc energię promieniowania słonecznego i ciepła gleby. Metabolity tych bakterii są wchłaniane przez rośliny bezpośrednio, co zapewnia wymagania odżywcze flory, wspierając wzrost i rozwój roślin, ale są także wykorzystywane jako substraty dla innych bakterii. Takie synergistyczne działanie zwiększa różnorodność biologiczną mikroflory i przynosi wiele pozytywnych skutków, np. dochodzi do zwiększenia mikoryzy wezykularno-arbuskularnej (ze względu na dostępność związków azotowych np. aminokwasów, syntezowanych przez bakterie fototroficzne). Mikoryza ta zwiększa z kolei rozpuszczalność fosforanów w glebie, co dostarcza roślinom tego niezbędnego do ich wzrostu pierwiastka.

Drugą ważną grupą EM są bakterie kwasu mlekowego, które wytwarzają kwas mlekowy z cukrów. Kwas ten negatywnie wpływa na rozwój mikroorganizmów dla roślin szkodliwych np. tłumi propagację grzybów z rodzaju *Fusarium*, które to z kolei promują wzrost szkodliwych nicieni. Co więcej bakterie kwasu mlekowego zwiększają rozkład substancji organicznych, jak ligniny i celulozy poprzez ich fermentację. Wytwarzane przez te bakterie substancje służą roślinom, jako składniki pokarmowe.

Z kolei drożdże, również będące ważnym komponentem mieszanki, są w stanie syntetyzować substancje przeciwbakteryjne, co zmniejsza ilość mikroorganizmów chorobotwórczych dla flory.

Co więcej, z substancji wydzielanych przez fotosyntetyzujące bakterie (jak aminokwasy i cukry), a także z materii organicznej oraz wydzielin korzeniowych syntetyzują one substancje bioaktywne, przyspieszające

wzrost roślin. Są to np. hormony i enzymy, które promują aktywny podział komórek korzeniowych. Wydzieliny drożdży są również przydatne dla innych Efektywnych Mikroorganizmów tj. bakterii kwasu mlekowego i promieniowców.

Kolejną grupą mikroorganizmów, wchodzących w skład EM są promieniowce. Podobnie jak drożdże wytwarzają one substancje przeciwbakteryjne z aminokwasów wydzielanych przez fotosyntetyzujące bakterie oraz z substancji organicznych. Substancje te tłumią wzrost i rozwój szkodliwych grzybów oraz bakterii, co przyczynia się do poprawy jakości środowiska glebowego.

Ostatnią z 5 najważniejszych grup Efektywnych Mikroorganizmów są grzyby fermentujące. Mają one zdolność do szybkiego rozkładu materii organicznej, produkując przy tym alkohol, estry i substancje przeciwbakteryjne. Ponadto zapobiegają one inwazji szkodliwych owadów i robaków oraz neutralizują nieprzyjemne zapachy [6, 8].

2.3. Korzyści płynące ze stosowania Efektywnych mikroorganizmów

Podstawowym działaniem EM jest zwiększenie wydajności zbiorów poprzez maksymalizację biologicznego zróżnicowania mikroflory [8]. Podkreślane przez prof. Higa oraz innych zwolenników tej technologii korzyści z jej stosowania, to:

- inhibicja rozwoju szkodliwych dla roślin mikroorganizmów;
- oczyszczanie powietrza i wody znajdujących się w glebie;
- przyspieszanie procesów kiełkowania, kwitnienia i dojrzewania roślin, a także intensyfikacja ich wzrostu, np. poprzez wytwarzanie substancji niezbędnych do rozwoju flory (aminokwasów, kwasów organicznych, polisacharydów i witamin);
- przyspieszenie mineralizacji materii organicznej do prostych związków, będących niezbędnymi dla rozwoju roślin;
- rozpuszczanie trudno dostępnych dla roślin składników mineralnych np. fosforu;
- spulchnianie gleby oraz tworzenie próchnicy;
- wspomaganie procesu fotosyntezy;
- wzrost rozwoju korzystnych drobnoustrojów poprzez produkcję przeciwutleniaczy;
- zwalczanie degradacji gleb, poprzez eliminację stosowania nawozów sztucznych, środków chemicznych i pestycydów oraz rozkład pozostałości tych ostatnich, a także wiązanie metali ciężkich;
- zwiększanie pojemności powietrznej i wodnej gleby [6];
- zwiększenie żyzności gleby, a co za tym idzie zwiększenie ilości i jakości plonów [8].

3. Przeprowadzone badania wpływu stosowania technologii Efektywnych Mikroorganizmów na jakość plonów roślin jadalnych

Analizując badania wykonane przez Abbas'a i wsp. (2014) przeprowadzone na ziemniaku (*Solanum tuberosum*), można zauważyć, że stosowanie mieszaniny kompostu ze słomy ryżowej i EM daje lepsze rezultaty niż zastosowanie samego kompostu czy mieszanki kompostu z substancjami humusowymi. Stanowi to dowód, że EM rzeczywiście przyspieszają procesy mineralizacji nawozów organicznych, które z kolei zwiększają walory użytkowe materii organicznej. Wynika to z faktu, że EM składają się między innymi z mikroorganizmów fotosyntetyzujących, które mają zdolność mocowania wiązań azotu oraz uwalniania fosforu. Wyniki tych samych badań dotyczące jakości otrzymanych plonów prezentują, że jakość bulw po zastosowaniu mieszanki kompostu z EM osiąga wyniki zbliżone do mieszanki kompostu z nawozem mineralnym.

Może to być spowodowane tym, że drobnoustroje żyjące w EM potrafią wpływać na tempo fotosyntezy roślin. Wyniki dotyczące zawartości azotu, fosforu i potasu w ziemniakach po raz kolejny ukazują, że użycie kompostu z EM lepiej wpłynęło na plony, aniżeli zastosowanie samego kompostu. Stało się tak prawdopodobnie dlatego, że dzięki zastosowaniu EM przepuszczalność wody ulega zmianie, a więc następuje poprawa dostarczenia składników odżywczych w strefie korzeniowej [9]. Niestety inne badania wykonywane również na ziemniaku, w których mieszanekę EM stosowano bez kompostu, a jedynie spryskano nią glebę nie przyniosły zbyt optymistycznych wyników. Okazało się, że stosowanie preparatu nie wpłynęło ani korzystnie, ani negatywnie na

otrzymaną biomasę roślin. Wyniki jakości bulwy ziemniaczanej w żadnym wypadku nie wykazały istotnych różnic w porównaniu z kontrolą [7].

Większym optymizmem wobec technologii EM napawają wyniki otrzymane przez Olle'go i Williams'a (2015), w którym użyto ogórka (*Cucumis sativus*), dyni (*Cucurbita maxima*) i dyni piżmowej (*Cucurbita moschata*). U wszystkich badanych roślin, które rosły na podłożu ze zroszonym preparatem EM, średnice łodyg były większe w porównaniu z kontrolą. Grubsza łodyga ma pozytywny wpływ na roślinę, ponieważ substancje odżywcze są łatwiej przez nią transportowane. W szczególności dotyczy to wapnia, który przepływa przez rośliny na drodze transpiracji, a jego wysoka zawartość wpływa korzystnie, ze względu na mniejsze występowanie szkodników, czy chorób roślinnych [10]. Równie dobrze technologię EM prezentuje doświadczenie Wielgosza i wsp. (2009), którego celem była ocena oddziaływania biopreparatu na plonowanie pszenicy jarej i środowisko glebowe. Pod wpływem Efektywnych Mikroorganizmów wystąpił wyraźny wzrost zarówno plonu ziarna jak i słomy, z czego większy przyrost odnotowano w przypadku ziarna. Miało to odzwierciedlenie w liczbie i masie nasion rośliny oraz obsadzie kłosów. Technologia EM nie wpłynęła znacząco na odczyn badanej gleby [11]. Z kolei w badaniu przeprowadzonym przez Wachowską i wsp. (2010) sprawdzającym zdrowotność żyta ozimego uprawianego w systemie konwencjonalnym i ekologicznym z wykorzystaniem Efektywnych Mikroorganizmów zaobserwowano, że wskaźniki zakażeń grzybiczych wywołanych przez *Rhynchosporium secalis* i *Puccinia recondita f. sp. recondita*, były niższe w systemie z biopreparatem [12].

Z drugiej strony w przytoczonym eksperymencie Olle'go i Williams'a (2015) przeprowadzonym na ogórku, dyni i dyni piżmowej u wszystkich badanych warzyw łodyga była krótsza, w porównaniu z kontrolą, a zawartość azotanów w badanych roślinach była niższa niż w kontroli, co może oznaczać niższą dostępność azotu dla roślin ze względu na immobilizację azotanów przez EM [10]. Z kolei Martyniuk i Książak (2011) po analizie przeprowadzonego przez siebie doświadczenia wpływu EM na jakość plonów kukurydzy polnej doszli do wniosku, że preparat nie miał istotnego wpływu ani na jakość plonów kukurydzy, ani na jakość gleby. Co więcej autorzy uważają, że stosowanie EM nie ma jakichkolwiek podstaw naukowych, a sam preparat nazywają pseudomikrobiologicznym [13]. W podobnym tonie prezentują się wyniki badań Dziamby i wsp. (2009), w których określano wpływ jednorocznego stosowania technologii EM na uprawę jęczmienia jarego na glebie płowej wytworzonej z pyłu. W eksperymencie tym nie stwierdzono istotnych zmian w odczynie gleby i jej zasobności w makro- i mikroelementy. Plon ziarna jęczmienia jarego również nie wykazywał istotnej różnicy w porównaniu z kontrolą. Co więcej zaobserwowano spadek zawartości węgla organicznego, niekorzystną zmianę stosunku C : N i liczebności bakterii do grzybów, a także pogorszenie stanu fizycznego badanej gleby [14]. Na kilka interesujących faktów związanych z badaniami nad technologią EM w swoim artykule zwrócili uwagę Córdor-Golec i wsp. (2007). Doszukali się oni wielu przykładów badań źle przeprowadzonych lub zanalizowanych, co ostatecznie dawało fałszywy obraz skuteczności. Wśród nakreślonych przez nich błędów znalazły się brak jednorodności gleby poddanej uprawie między próbą kontrolną, a ziemią zaszczerpioną EM, brak analiz statystycznych, niewspółmierne koszty porównywanych prób, jak np. w 26 tygodniowym eksperymencie porównującym efektywność chemicznych środków nicieniobójczych takim samym działaniem technologii EM, który zakończył się dziesięciokrotnie lepszym wynikiem stosowania Efektywnych Mikroorganizmów, przy jednoczesnym dziesięciokrotnie wyższym koszcie stosowania tej technologii. Ponadto Córdor-Golec i wsp. zwrócili uwagę na fakt, że wiele z badań pochylających się nad tematyką EM i których wyniki są pochwałą dla tej technologii zostało przeprowadzonych w krajach orientalnych. Co więcej wiele artykułów na ten temat zostało opublikowanych w czasopiśmie o niskim Impact Factorze lub materiałach pokonferencyjnych, co może świadczyć o ich stopniu wiarygodności, co jednak nie przeszkodziło w wykorzystywaniu ich w kampaniach reklamowych. Podsumowaniem tego, mogą być badania przeprowadzone na Wageningen University, których główny wniosek brzmiał: technologia EM nie jest warta użycia [8].

4. Podsumowanie

Trudno jest określić skuteczność preparatów EM na podstawie tak różnych wyników. Z jednej strony, technologia Efektywnych Mikroorganizmów jest zachwalana przez ekologów. Na licznych forach internetowych można przeczytać o cudownym działaniu tej mieszanki drobnoustrojów, która ma poprawiać strukturę każdej gleby. Z drugiej strony nie trudno natrafić na wyniki wielu doświadczeń nieudanych, źle przeprowadzonych lub analizowanych. U każdej osoby chcącej zapoznać się z tematyką Efektywnych Mikroorganizmów budzi to

zmieszanie oraz trudności w określeniu, którym badaniom wierzyć. Dlatego konieczne jest stawianie swoich własnych tez, które następnie trzeba obalić lub potwierdzić przy pomocy własnych eksperymentów. Rozbieżności, w przeanalizowanych artykułach mogły być również efektem przeprowadzania doświadczeń na różnych rodzajach gleb i w różnych warunkach klimatycznych. Dlatego wskazane byłoby przeprowadzenie badań czy jakość plonów rosnących w glebie zaszczepionej uprzednio preparatem EM zależy od czynników klimatycznych takich jak: temperatura, wilgotność bądź nasłonecznienie.

Literatura

- [1] Łozowicka B. Bułatowicz A., *Wybrane aspekty chemicznej ochrony zbóż i rzepaku w północno-wschodniej Polsce*, Postępy w Ochronie Roślin, 49 (3), 2009, 1547-1552
- [2] Kucharski M., Badowski M., *Pozostałości herbicydów w glebie i nasionach gorczycy białej (Sinapis alba)*, Rośliny oleiste – Oilseed crops, 1, 2006, 89-94
- [3] Beyer A., Biziuk M., *Methods of determination of residues of pesticides and polychlorinated biphenyls in food samples- a review*, Ecological Chemistry and Engineering 14, S3, 2007, 35- 58
- [4] Zalewski A., *Ewolucja zużycia środków ochrony roślin w Polsce*. Roczniki Naukowe tom IX, 1, 2007, 567-570
- [5] Kędzierska-Zaporowska M., Skotnicki K., Jagiełło K., Hoszowska M., *Negatywny wpływ pestycydów na zdrowie - rosnący problem*, RESEARCH LABORATORIES Greenpeace, Warszawa 2015
- [6] Kolasa-Więcek A., *Czy efektywne mikroorganizmy zrewolucjonizują świat?* Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego, 1, 2010, 66 – 69
- [7] Mayera J., Scheida S., Widmera F., Fließbach A., Oberholzera H., *How effective are 'Effective microorganisms® (EM)'? Results from a field study in temperate climate*, Applied Soil Ecology, 46, 2010, 230–239
- [8] Córdor_Golec A. F., Pérez P. G., Lokare C., *Effective Microorganisms: Myth or reality?*, Rev. peru. biol., 14, 2, 2007, 315-319
- [9] Abbas M.S., El-Ghamry A.M., Selim El-M.M., Gaber El-S.I., Bazeed A.H., *Influence of Composting of Rice Straw with Effective Microorganisms and Humic Acid on Quality and Quantity of Potato Plants (Solanum tuberosum L.) Through Fertigation System under Sandy Soil Conditions*, Middle East Journal of Applied Sciences, 2, 2014, 484-493
- [10] Olle M., Williams I., *The Influence of Effective Microorganisms on the Growth and Nitrate Content of Vegetable Transplants*, Journal of Advanced Agricultural Technologies, 2, 2015, 25 – 28
- [11] Wielgosz E. , Dziamba S. , Dziamba J., *Wpływ biopreparatu EM na plonowanie pszenicy jarej oraz mikroorganizmy glebowe*, Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, 542, 2, 2009, 593–601
- [12] Wachowska U. , Rychcik B. , Sadowski T. , Stasiulewicz-Paluch A.D., *Zdrowotność żyta ozimego uprawianego w systemie konwencjonalnym i ekologicznym z wykorzystaniem biopreparatu efektywne mikroorganizmy (EM)*, Progress in Plant Protection, 50, 2, 2010, 902-906
- [13] Martyniuk S., Książak J., *Ocena pseudomikrobiologicznych biopreparatów stosowanych w uprawie roślin*, Polish Journal of Agronomy, 6, 2011, 27-33
- [14] Dziamba S., Pranagal J., Wielgosz E. *Niektóre właściwości gleby pólowej po jednorocznym stosowaniu technologii efektywnych mikroorganizmów (EM)*, Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, 542, 1, 2009, 139-145

Źródła internetowe

[www1] <https://pl-static.z-dn.net/files/dd0/be6d01641a3980f25970fb910d0304c7.jpg>

Fotolityczny i fotokatalityczny rozkład mikrozanieczyszczeń organicznych w różnych matrycach wodnych

Edyta Kudlek¹, Mariusz Dudziak¹, Gabriela Kamińska¹, Jolanta Bohdziewicz¹;

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, mariusz.dudziak@polsl.pl, Gabriela.kaminska@polsl.pl, jolanta.bohdziewicz@polsl.pl,

Streszczenie

W pracy oceniono stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń organicznych z grupy związków farmaceutycznych – diklofenak, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych – antracen i benzo(a)piren oraz ksenoestrogenów – oktylofenol, obecnych w środowisku wodnym w procesie fotolizy i fotokatalizy. Roztwory modelowe zawierające wybrane mikrozanieczyszczenia sporządzono na bazie wody zdejonizowanej oraz modelowego i rzeczywistego odpływu z komunalnej oczyszczalni ścieków. Intensywność degradacji farmaceutyków badano w oparciu o analizę stężenia związków techniką chromatografii cieczowej poprzedzonej ekstrakcją do fazy stałej. Wykazano, że rozkład związków zachodził najskuteczniej w procesie heterogenicznej fotokatalizy, a uzyskane stopnie usunięcia mikrozanieczyszczeń sięgały 98%. Skład matrycy wodnej odgrywał znaczną rolę w procesie utleniania i redukcji mikrozanieczyszczeń. Obecność związków organicznych i nieorganicznych intensyfikowała rozkład badanych związków pozwalając na wzrost stopnia ich usunięcia.

Słowa kluczowe: mikrozanieczyszczenia, fotoliza, fotokataliza, roztwory wodne

1. Wstęp

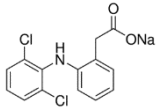
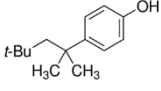
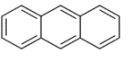
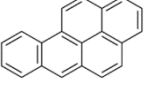
Naturalny proces biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym zachodzi głównie przy udziale promieniowania słonecznego [1] oraz mikroorganizmów zdolnych do ich rozkładu [2,3]. Intensywność rozkładu zanieczyszczeń uzależniona jest ponadto ściśle od ich budowy chemicznej prognozującej o podatności związku na rozkład biochemiczny oraz od obecności innych substancji, zarówno pochodzenia naturalnego, jak i syntetycznego, które mogą stymulować lub hamować proces degradacji [4-6]. Liczna grupa związków organicznych cechuje się jednak słabą podatnością na naturalny rozkład biochemiczny. Ich usunięcie ze środowiska wodnego wymaga wspomagania procesów ich dekompozycji zarówno metodami biologicznymi jak i fizykochemicznymi. Na uwagę zasługują zaawansowane procesy utleniania wykorzystujące promieniowanie UV, jako czynnik prowadzący do wytwarzania utleniaczy posiadających znaczny potencjał oksydacyjno-redukcyjny. Do najbardziej reaktywnych utleniaczy zaliczane są rodniki hydroksylowe OH[•] jak również O₂[•], HO₂[•] oraz rodniki nadtlenkowe ROO[•] [7]. Przebiegające przy udziale rodników reakcje hydroksylacji lub dehydroksylacji prowadzą do mineralizacji zanieczyszczeń organicznych do CO₂ oraz H₂O. Dlatego też zaawansowane procesy utleniania, takie jak fotoliza i heterogeniczna fotokataliza znajdują szerokie zastosowanie w trakcie rozkładu trudnobiodegradowalnych i niejednokrotnie toksycznych mikrozanieczyszczeń, wśród których wymieniamy m.in. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, pestycydy, farmaceutyki i szeroką gamę ksenoestrogenów [8-12]. Badania prowadzone w warunkach laboratoryjnych na roztworach modelowych zawierających jedynie wybrane mikrozanieczyszczenia nie odzwierciedlają jednak składu fizykochemicznego rzeczywistych strumieni wodnych. Uzyskane rezultaty niejednokrotnie nie znajdują przełożenia na stopnie usunięcia związków odnotowywane w trakcie prowadzenia procesów w skali technicznej.

W pracy dokonano analizy wpływu składu roztworu wodnego na efektywność fotolitycznego i fotokatalitycznego rozkładu wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych klasyfikowanych jako substancje priorytetowe lub potencjalnie toksyczne tj. diklofenaku (DCL), antracenu (ANT), benzo(a)pirenu (BaP) oraz oktylofenolu (OP). Roztwory wodne sporządzono na bazie wody zdejonizowanej oraz modelowych i rzeczywistych ścieków po mechaniczno-biologicznym ciągu ich oczyszczania. Intensywność degradacji

związków badano przy użyciu analizy jakościowo-ilościowej stężenia mikrozanieczyszczeń techniką chromatografii cieczowej HPLC poprzedzonej ekstrakcją do fazy stałej SPE.

2. Materiały i metody

Badania prowadzono na trzech roztworach wodnych zawierających mikrozanieczyszczenia organiczne firmy Sigma-Aldrich o czystości >99% (tabela 1). Stężenia poszczególnych związków w roztworach wodnych ustalono na poziomie 0,5 mg/dm³. Pierwszy roztwór sporządzono na bazie wody zdejonizowanej o przewodności poniżej 0,1 μS/cm, z dodatkiem roztworów wzorcowych mikrozanieczyszczeń przygotowanych w metanolu (roztwór diklofenaku i oktylofenolu) lub acetonie (roztwór antracenu i benzo[a]pirenu). Roztwór modelowych ścieków oczyszczonych przygotowany został w oparciu o normę PN-72/C-04550.09 dla syntetycznych surowych ścieków komunalnych i rozcieńczony dziesięciokrotnie w celu zamodelowania 90% stopnia usunięcia wszystkich substratów roztworu. Po rozcieńczeniu roztwór ten zaszczipiano mieszaniną badanych mikrozanieczyszczeń. Natomiast rzeczywiste ścieki oczyszczone pobierano z oczyszczalni ścieków zlokalizowanej w województwie śląskim, oczyszczającej ścieki stanowiące mieszaninę ścieków bytowo-gospodarczych oraz przemysłowych. Stężenia przedmiotowych zanieczyszczeń przed zaszczipieniem odpływu rzeczywistego wzorcami kształtowały się poniżej granicy detekcji stosowanych metod analitycznych. Odczyn roztworu sporządzonego na bazie wody zdejonizowanej oraz roztworu ścieków modelowych korygowano do wartości pH 7 przy użyciu 0,1 mol/dm³ HCl lub 0,1 mol/dm³ NaOH. Charakterystykę fizykochemiczną badanych roztworów wodnych po zaszczipieniu mikrozanieczyszczeniami zestawiono w tabeli 2. Tab. 1. Właściwości fizyko-chemiczne mikrozanieczyszczeń

Mikrozanieczyszczenie	Sól sodowa diklofenaku	4- <i>tert</i> -Octylofenol	Antracen	Benzo[a]piren
Wzór strukturalny				
Wzór molekularny	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂	C ₁₄ H ₂₂ O	C ₁₄ H ₁₀	C ₂₀ H ₁₂
Skrót	DCL	OP	ANT	BaP
Masa cząsteczkowa, g/mol	318,13	206,32	178,23	252,31
Rozpuszczalność w H ₂ O, mg/dm ³	50	7,0	0,044	0,00147
log K _{ow}	4,51	4,80	4,45	5,97

Tab. 2. Charakterystyka fizyko-chemiczna roztworów wodnych

Wskaźniki zanieczyszczeń	Roztwór na bazie wody zdejonizowanej	Modelowe ścieki oczyszczone	Rzeczywiste ścieki oczyszczone
pH	7,00	7,00	7,00
Przewodność, μS/cm	7,63	772,12	925,45
Absorbancja (λ=254 nm), cm ⁻¹	0,050	0,095	0,105
ChZT, mg O ₂ /dm ³	n.b.	30,97	32,14
BZT ₅ mg O ₂ /dm ³	n.b.	5,10	5,05
N-NH ₄ , mg/dm ³	n.b.	1,52	1,56
N-NO ₃ , mg/dm ³	n.b.	3,50	3,61
N _{og.} , mg/dm ³	n.b.	6,60	6,89
P-PO ₄ , mg/dm ³	n.b.	0,40	0,37
OWO, mg/dm ³	4,58	22,01	25,41
OWN, mg/dm ³	0,15	50,42	53,47

n.b. – nie badano

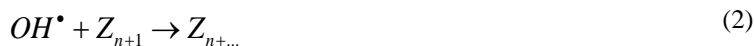
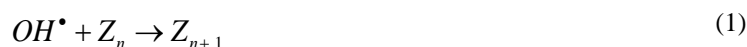
Procesy fotochemicznego utleniania tj. fotolizę i heterogeniczną fotokatalizę prowadzono w szklanym porcjowym reaktorze firmy Heraeus. Jako źródło promieniowania UV zastosowano zanurzeniową średniociśnieniową rtęciową lampę UV o mocy 150 W, emitującą promieniowanie o długościach fali λ_{exc} z zakresu od 313 do 578 nm. Naświetlanie prowadzono w sposób ciągły, pobierając próbki w różnym czasie tj. 5, 10, 15, 20, 30, 45 oraz 60 min. Lampę umieszczono w płaszczu chłodzącym, co umożliwiło utrzymanie temperatury procesu na stałym poziomie wynoszącym $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Mieszaniny reakcyjne w reaktorze napowietrzano przy pomocy pompki napowietrzającej o wydajności 4 dm^3 powietrza na minutę, doprowadzającej do układu tlen w stężeniu 21%. Wyznaczone w trakcie badań średnie stężenie tlenu rozpuszczonego w mieszaninach plasowało się na poziomie $6,21 \text{ mg/dm}^3$. W procesie heterogenicznej fotokatalizy, jako fotokatalizator zastosowano komercyjny ditlenek tytanu (TiO_2) firmy Evonik Degussa GmbH oznaczony symbolem producenta P25, będący mieszaniną anatazu i rutyłu w stosunku wagowym 75:25. Dawkę półprzewodnika ustalono na $100 \text{ mgTiO}_2/\text{dm}^3$. Czas kontaktu fotokatalizatora z matrycami wodnymi przed rozpoczęciem procesu naświetlania wynosił 15 min. Do separacji półprzewodnika z mieszanin poreakcyjnych wykorzystano zestaw filtracyjny z pompą próżniową firmy AGA Labor wyposażony w filtr z włókien szklanych ($0,45 \mu\text{m}$) firmy Millipore. W ramach badań wstępnych ustalono, że żadne z badanych mikrozanieczyszczeń nie podlega procesowi sorpcji na stosowanym filtrze.

Efektywność procesów fotochemicznych oceniono poprzez oznaczenie stężenia mikrozanieczyszczeń w badanych matrycach wodnych przed i po procesie naświetlania za pomocą analizy jakościowo-ilościowej techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC poprzedzonej ekstrakcją do fazy stałej SPE. Ekstrakcję SPE analitów wykonano przy użyciu jednorazowych kolumniek Supelclean™ ENVI-18 o objętości 6 cm^3 ($1,0 \text{ g}$) zgodnie z procedurą przedstawioną w pracy [13]. Oznaczenia wykonywano za pomocą chromatografu HPLC firmy Varian wyposażonego w detektor UV-Vis. W trakcie analizy wykorzystano kolumnę Hypersil GOLD firmy Thermo Scientific o długości 25 cm, średnicy 4,6 mm i uziarnieniu $5 \mu\text{m}$, natomiast jako fazę ruchomą zastosowano mieszaninę acetonitryl/woda w proporcjach 95:5 (v/v).

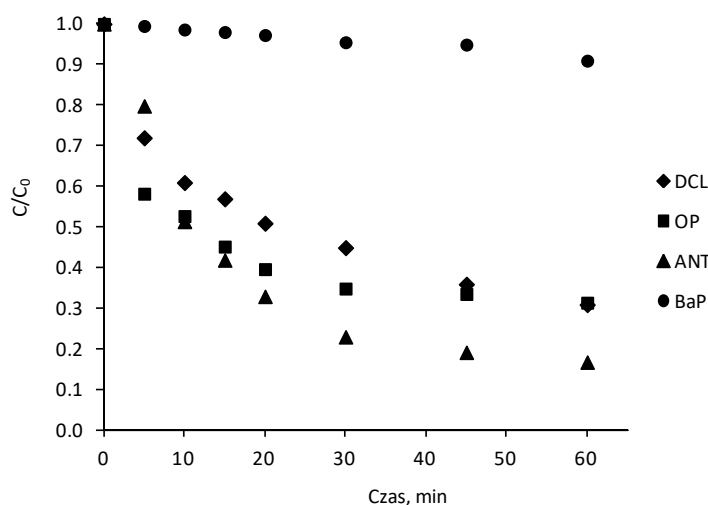
Rozkład mikrozanieczyszczeń organicznych w procesie fotolizy i heterogenicznej fotokatalizy następuje głównie w wyniku reakcji ich utleniania rodnikami hydroksylowymi, generowanymi w trakcie naświetlania cząsteczek H_2O promieniami UV bez lub przy udziale katalizatora [14]. Niskie stężenie zanieczyszczeń wprowadzanych do mieszanin reakcyjnych pozwala na założenie stałego poziomu stężenia wytwarzanych rodników OH^\bullet . Dlatego dla obu procesów opis kinetyki rozkładu mikrozanieczyszczeń wyznaczono w oparciu o równanie Langmuira – Hinshelwooda, przy założeniu, że proces degradacji związków organicznych przyjmuje postać reakcji pseudo-pierwszorzędowej.

3. Wyniki

W pierwszym etapie badań określono efektywność rozkładu mikrozanieczyszczeń w procesie fotolizy. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem czasu naświetlania matryc wodnych zawierających mieszaninę mikrozanieczyszczeń wzrastała efektywność dekompozycji związków (rys. 3.1, rys. 3.2, rys. 3.3). Dla przykładu stężenie DCL, OP, ANT i BaP po 5 minutach naświetlania roztworu sporządzonego na bazie wody zdejonizowanej obniżyło się kolejno o 28, 42, 20 oraz 0,5% (rys. 3.1). Natomiast po 60 minutach naświetlania tej mieszaniny odnotowano ponad 68% obniżenie stężenia DCL i OP oraz 83% usunięcie ANT. Najniższy stopień usunięcia zaobserwowano w przypadku BaP, którego stężenie obniżyło się zaledwie o 9%. W badaniach fotolitycznego rozkładu mikrozanieczyszczeń w wodzie zdejonizowanej [15] prowadzonych, jako oddzielne eksperymenty wykazano znacznie wyższe stopnie usunięcia związków, które w przypadku DCL sięgały 80%, a dla OP i ANT przekraczały wartość 98%. Uproszczony mechanizm procesu fotolizy zakłada rozkład zanieczyszczeń (Z) obecnych w wodzie zdejonizowanej przy udziale rodników hydroksylowych zgodnie z równaniami od (1) do (2).



Obecność większej liczby zanieczyszczeń, bądź składników roztworu wodnego ingeruje w przebieg fotodegradacji pojedynczego związku. Można zatem przypuszczać, że rozkład przedmiotowych mikrozanieczyszczeń organicznych obecnych w roztworze w mieszaninie następuje w sposób konkurencyjny, co obniża efektywność ich eliminacji ze środowiska wodnego.

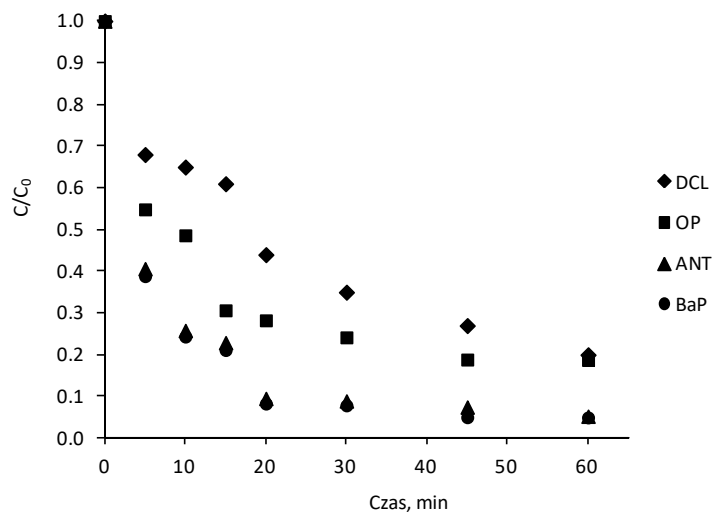


Rys. 3.1. Obniżenie stężenia mikrozanieczyszczeń organicznych obecnych w wodzie zdejonizowanej poddawanej procesowi fotolizy

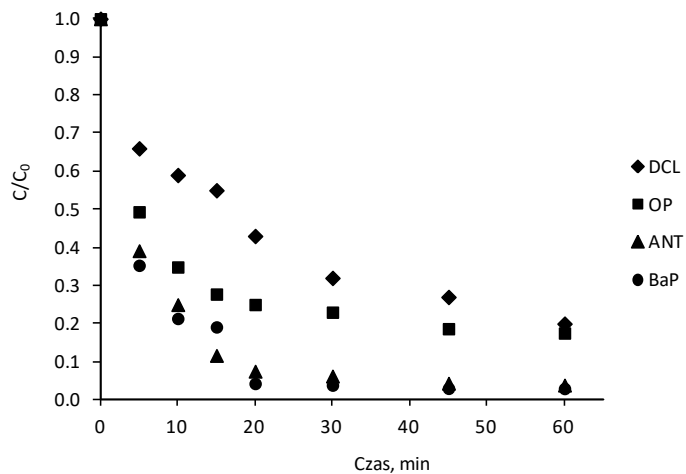
Obecność w mieszaninie reakcyjnej innych związków chemicznych, w tym wysokocząsteczkowych związków organicznych, wpłynęło na wzrost stopnia usunięcia mikrozanieczyszczeń w procesie fotolizy (rys. 3.2, rys. 3.3). Stężenie OP w obu roztworach po 60 minutach naświetlania obniżyło się o ponad 81% natomiast stopień usunięcia ANT i BaP przekraczał 94%. Związane jest to ze zdolnością sorbowania się zanieczyszczeń na powierzchni innych związków organicznych, co było główną przyczyną obniżenia stężenia obu WWA lub też wytwarzaniem dodatkowych utleniaczy wspomagających rozkład zanieczyszczeń takich jak: CO_3^{2-} , HCO_3^- , HPO_4^{2-} oraz SO_4^{2-} [16]. Rodniki $\text{SO}_4^{\cdot -}$ wykazują znaczną skuteczność w rozkładzie mikrozanieczyszczeń organicznych posiadających kilka atomów azotu cząsteczce [17] lub grupy karboksylowe [18].

Zróznicowany skład fizykochemiczny wpływał natomiast niekorzystnie na rozkład DCL w roztworze modelowych ścieków oczyszczonych, co było szczególnie wyraźne w początkowym czasie prowadzenia procesu tj. do 15 min. Stężenie leku po tym czasie naświetlania obniżyło się zaledwie o 39%. Dalsze naświetlanie mieszaniny wpłynęło natomiast korzystnie na dekompozycję zanieczyszczenia, a jego stężenie po 60 minutach naświetlania zarówno w roztworze modelowych jak i rzeczywistych ścieków oczyszczonych obniżyło się o 80%.

Proces degradacji mikrozanieczyszczeń przebiegał najintensywniej w początkowym etapie prowadzenia procesu naświetlania mieszanin reakcyjnych promieniami UV, dlatego interpretację kinetyki procesu wykonano dla pierwszych 30 min fotolizy i zestawiono w tabeli 3. Uzyskane współczynniki korelacji R^2 przekraczające 0,79 świadczą o dobrym dopasowaniu modelu opisu kinetycznego do prowadzonego procesu fotolizy. Zaobserwowano, że BaP charakteryzował się najdłuższym czasem połowicznego rozkładu, który dla naświetlania roztworu wody zdejonizowanej przyjmował wartość 461 min. W mieszaninach o zróżnicowanym składzie fizykochemicznym czas połowicznego rozkładu tego związku był natomiast najkrótszy i nie przekraczał 13 min. Wzrost intensywności przebiegu reakcji dekompozycji BaP potwierdza również wartość stałej szybkości reakcji, która dla roztworu rzeczywistych ścieków oczyszczonych jest ponad 73-krotnie wyższa niż dla roztworu wody zdejonizowanej. W przypadku pozostałych mikrozanieczyszczeń nie zaobserwowano tak wyraźnych zmian czasu połowicznego rozkładu, jedynie w przypadku DCL czas $t_{1/2}$ uległ 10 min skróceniu w roztworach modelowych i rzeczywistych ścieków oczyszczonych względem rezultatów uzyskanych dla wody zdejonizowanej.



Rys. 3.2. Obniżenie stężenia mikrozanieczyszczeń w modelowych ściekach oczyszczonych w trakcie fotolizy

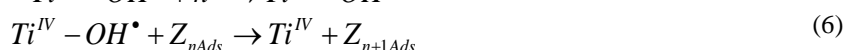


Rys. 3.3. Obniżenie stężenia mikrozanieczyszczeń w rzeczywistych ściekach oczyszczonych w trakcie fotolizy

Tab. 3. Stała szybkości rozkładu oraz czas połowicznego rozkładu mikrozanieczyszczeń organicznych w procesie fotolizy

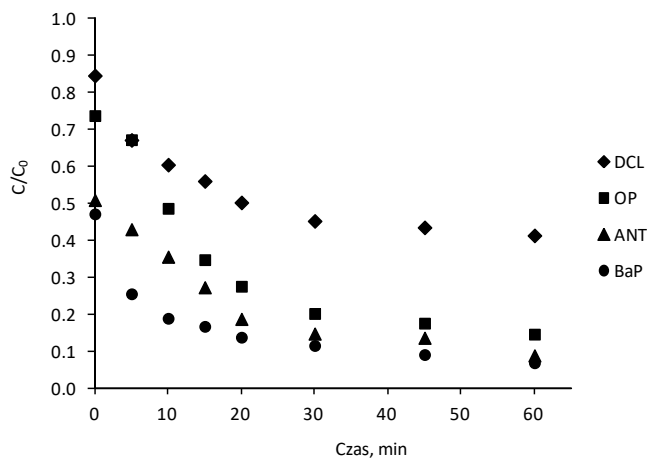
Matryca wodna	Mikrozanieczyszczenie	Stała szybkości reakcji k , min^{-1}	R^2	Czas połowicznego rozkładu $t_{1/2}$, min
Roztwór wody zdejonizowanej	DCL	0,0246	0,88	34,2
	OP	0,0315	0,84	29,6
	ANT	0,0500	0,97	15,0
	BaP	0,0015	0,99	461,0
Modelowe ścieki oczyszczone	DCL	0,0328	0,94	24,0
	OP	0,0457	0,87	20,8
	ANT	0,0795	0,89	13,2
	BaP	0,0839	0,89	12,7
Rzeczywiste ścieki oczyszczone	DCL	0,0350	0,95	23,6
	OP	0,0454	0,78	23,3
	ANT	0,0935	0,90	11,6
	BaP	0,1099	0,91	9,1

W kolejnym etapie badań zdecydowano o wprowadzeniu do mieszaniny reakcyjnej fotokatalizatora (proces fotokatalizy) w celu intensyfikacji procesu fotochemicznego utleniania mikrozanieczyszczeń. Proces heterogenicznej fotokatalizy poprzedzono oceną stopnia zaadsorbowania się mikrozanieczyszczeń organicznych na powierzchni fotokatalizatora po 15 minutowym czasie ekspozycji. Stopień zaadsorbowania mikrozanieczyszczeń na powierzchni cząsteczek półprzewodnika ma wpływ na efektywność katalizowanego przez niego procesu fotochemicznego rozkładu [19]. Utlenianie i redukcja zanieczyszczeń przebiega w tym procesie nie tylko w wyniku reakcji z rodnikami OH^\bullet wytwarzanymi w trakcie bezpośredniego naświetlania cząsteczek wody promieniami UV, ale również w trakcie reakcji z rodnikami generowanymi na powierzchni półprzewodnika zgodnie z równaniem reakcji od (4) do (6) [20-22].

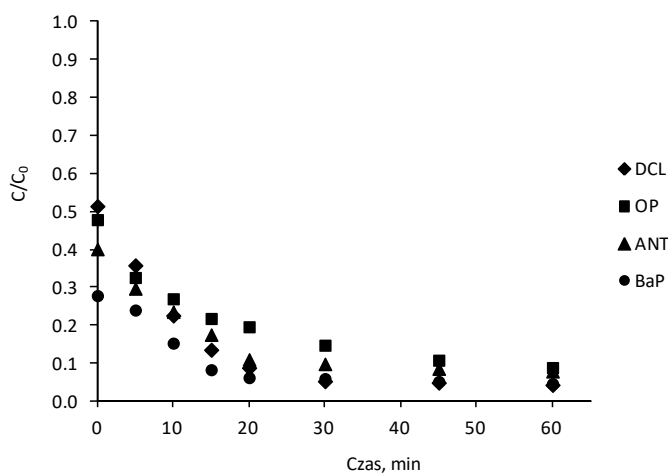


Uzyskane wyniki stopnia zaadsorbowania się mikrozanieczyszczeń dla wody zdejonizowanej przedstawiono na rysunku 3.4 (czas 0 min). Najwyższy stopień usunięcia w wyniku procesu sorpcji odnotowano w przypadku BaP, który przekraczał 52%. Związane jest to z znaczną hydrofobowością związku i wysoką wartością współczynnika podziału oktanol/woda wynoszącą dla tego związku 5,97. Najniższy stopień zaadsorbowania się odnotowano dla DCL posiadającego ujemny ładunek elektrostatyczny. Badania prowadzono przy odczynie obojętnym roztworów, a więc przy pH powyżej pH_{zpc} , czyli wartości pH, przy której ładunek całkowity cząsteczki stosowanego fotokatalizatora wynosi zero [23]. Wartość ta dla TiO_2 będącego mieszaniną anatazu i rutyłu wynosi 6,25 [24]. Dla takich warunków powierzchnia półprzewodnika przyjmuje ładunek ujemny odpychając związki anionowe, co uniemożliwiało uzyskanie wyższego stopnia zaadsorbowania się cząsteczek farmaceutyku. Podobną zależność obserwowano również w przypadku roztworu modelowych (rys. 3.5) i rzeczywistych ścieków oczyszczonych (rys. 3.6), dla których stopień zaadsorbowania farmaceutyku oscylował około wartości 50%. Natomiast usunięcie obu WWA, tj. ANT i BaP przekraczało dla modelowych ścieków oczyszczonych 40%, a dla rzeczywistych ścieków oczyszczonych 35%. Wyższe wartości obniżenia stężenia mikrozanieczyszczeń uzyskane w roztworach charakteryzujących się zróżnicowanym składem fizykochemicznym związane są ze zdolnością adsorbowania się zanieczyszczeń zarówno na powierzchni półprzewodnika, jak również wysokocząsteczkowych związków organicznych, których obecności w roztworach ścieków oczyszczonych potwierdzono przez pomiar OWO (tab. 2).

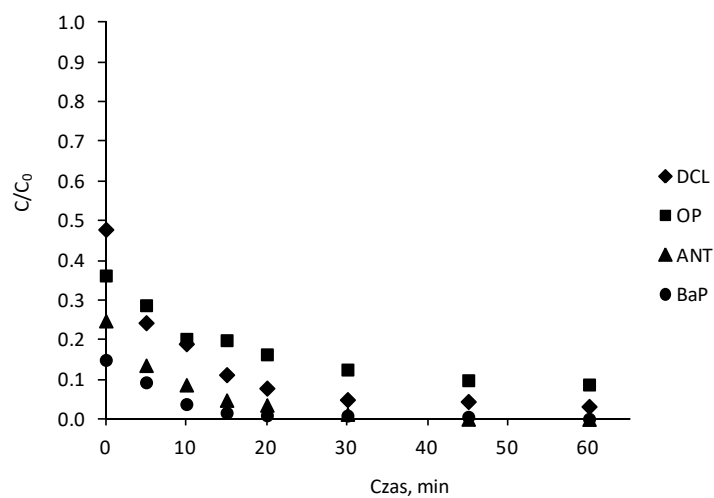
Rozpoczęcie procesu naświetlania promieniami UV zapoczątkowało fotochemiczną dekompozycję zanieczyszczeń. Najwyższe obniżenie stężenia mikrozanieczyszczeń zaobserwowano po pierwszych 20 min prowadzenia procesu we wszystkich trzech matrycach wodnych. Stopień usunięcia DCL w wodzie zdejonizowanej obniżył się po 20 min o 50%, natomiast stopień usunięcia OP sięgał 72% (rys. 3.4). Stężenie zarówno ANT jak i BaP, który w znikomym stopniu ulegał rozkładowi w procesie fotolizy, obniżyło się o ponad 81%. Również stopnie usunięcia mikrozanieczyszczeń odnotowane w przypadku naświetlania modelowego i rzeczywistego roztworu ścieków oczyszczonych przyjmowały znacznie wyższe wartości w porównaniu do procesu fotochemicznego prowadzonego bez dodatku półprzewodnika. Obecność związków organicznych i nieorganicznych odgrywa decydujący wpływ na przebieg procesu fotokatalizy. Związki te w zależności od swojego stężenia i warunków prowadzenia procesu mogą pełnić rolę inhibitorów rozkładu zanieczyszczeń lub fotosensybilizatorów, czyli związków posiadających zdolność do pochłaniania energii promieniowania UV i przekazywania jej substratom biorącym udział w reakcji fotochemicznej. Stopień usunięcia DCL dla obu roztworów ścieków oczyszczonych po 60 min naświetlania sięgał 96%, a stężenie OP obniżyło się o 91%. Najwyższy stopień usunięcia odnotowano w przypadku rozkładu ANT i BaP w roztworze rzeczywistych ścieków oczyszczonych przekraczający 99% (rys. 3.6)



Rys. 3.4. Obniżenie stężenia mikrozanieczyszczeń w roztworze wody zdejonizowanej w trakcie procesu fotokatalizy



Rys. 3.5. Obniżenie stężenia mikrozanieczyszczeń w modelowych ściekach oczyszczonych poddanych procesowi fotokatalizy



Rys. 3.6. Obniżenie stężenia mikrozanieczyszczeń w rzeczywistych ściekach oczyszczonych w trakcie fotokatalizy

Analizę kinetyki procesu fotokatalizy, podobnie jak w przypadku fotolizy, wykonano dla pierwszych 30 minut prowadzenia procesu. Wykazano, że pomimo uzyskania w procesie katalizowanym przez obecność TiO_2 wyższych stopni obniżenia stężenia mikrozanieczyszczeń, wzrastał czas ich połowicznego rozkładu (tab. 4). Zależność ta potwierdza, że usunięcie mikrozanieczyszczeń nie następowało wyłącznie w wyniku reakcji utleniania i redukcji związków, ale również w wyniku ich sorbowania się na powierzchni półprzewodnika lub innych substancji obecnych w oczyszczanych matrycach wodnych. Jedynie w przypadku BaP obecnego w wodzie zdejonizowanej odnotowano skrócenie czas połowicznego rozkładu z 461 do 40 min. Obniżeniu ulegała natomiast wartość stałej szybkości reakcji k , co świadczy o intensyfikacji przebiegających procesów utleniania i redukcji mikrozanieczyszczeń. Wyjątek stanowią tylko wartości tego parametru odnotowane dla BaP w roztworze sporządzonym na bazie wody zdejonizowanej oraz dla DCL obecnego w roztworze modelowych rzeczywistych ścieków oczyszczonych. Najwyższą wartość k wynoszącą $0,1013 \text{ min}^{-1}$ zaobserwowano w przypadku degradacji BaP w rzeczywistych ściekach oczyszczonych.

Tab. 4. Stała szybkości rozkładu oraz czas połowicznego rozkładu mikrozanieczyszczeń w procesie fotokatalizy

Matryca wodna	Mikrozanieczyszczenie	Stała szybkości reakcji k , min^{-1}	R^2	Czas połowicznego rozkładu $t_{1/2}$, min
Roztwór wody zdejonizowanej	DCL	0,0197	0,93	48,2
	OP	0,0465	0,98	20,7
	ANT	0,0438	0,98	30,7
	BaP	0,0429	0,86	40,4
Modelowe ścieki oczyszczone	DCL	0,0788	0,98	17,7
	OP	0,0372	0,95	42,1
	ANT	0,0498	0,95	33,5
	BaP	0,0587	0,88	34,3
Rzeczywiste ścieki oczyszczone	DCL	0,0746	0,97	21,7
	OP	0,0345	0,95	52,0
	ANT	0,0960	0,99	22,5
	BaP	0,1013	0,88	27,8

4. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań dotyczących oceny wpływu rodzaju matrycy wodnej na fotolityczny i fotokatalityczny rozkład wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych sformułowano następujące wnioski:

- Wraz ze wzrostem czasu naświetlania roztworów wodnych promieniami UV wzrastał stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń. Degradacja związków zachodziła najintensywniej w pierwszych 30 minutach prowadzenia procesu fotolizy i fotokatalizy.
- Wprowadzenie do mieszanin reakcyjnych fotokatalizatora w postaci ditlenku tytanu skutkowało intensyfikacją procesu utleniania i redukcji mikrozanieczyszczeń, których stopnie usunięcia przekraczały 91%.
- Przeprowadzona analiza kinetyki procesów fotochemicznego utleniania wykazała, że czasy połowicznego rozkładu mikrozanieczyszczeń były krótsze w procesie fotolizy, wyjątek stanowiła jedynie wartość tego parametru odnotowana dla BaP w roztworze wody zdejonizowanej.
- W trakcie prowadzenia fizyko-chemicznych procesów oczyszczania strumieni wodnych istnieje ryzyko niecałkowitego rozkładu zanieczyszczeń i generowania ubocznych produktów ich rozkładu mogących znacznie pogorszyć jakość roztworów poprocesowych pod względem ekotoksykologicznym.

Podziękowanie

Praca naukowa wykonana w ramach projektu własnego UMO-2013/11/B/ST8/04391 „Mechanizm i skuteczność usuwania substancji aktywnych biologicznie z odpływu z oczyszczalni komunalnych w wybranych procesach fizykochemicznych”, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Literatura

- [1] Y. Luo, W. Guo, H.H. Ngo, L.D.Nghiem, F.I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X.C. Wang, *A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment*, Science of the Total Environment, 473-474 (2014) 619-641;
- [2] A. Langenhoff, N. Inderfurth, T. Veuskens, G. Schraa, M. Blokland, K. Kujawa-Roeleveld, H. Rijnaarts, *Microbial removal of the pharmaceutical compounds ibuprofen and diclofenac from wastewater*, BioMed Research International, 2013 (2013), Article ID 325806;
- [3] J. Margot, S. Lochmatter, D. A. Barry, C. Holliger, *Role of ammonia-oxidizing bacteria in micropollutant removal from wastewater with aerobic granular sludge*, Water Science and Technology, 73 (2016) 564-575;
- [4] Y. Zhang, X. Ji, H. Li, J. Chen, Y. Wang, *Investigation of photocatalytic activity of nano-sized TiO₂ with the presence of various inorganic anions*, Journal for Nanoscience and Nanotechnology, 9 (2009) 3639-3643;
- [5] N. Bouanimba, N. Laid, R. Zouaghi, T. Sehili, *Effect of pH and inorganic salts on the photocatalytic decolorization of methyl orange in the presence of TiO₂P25 and PC500*, Desalination and Water Treatment, 2015, 53, 951-963,
- [6] Egerton, T. A. The Influence of Surface Alumina and Silica on the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *Catalysts*, 3 (2013) 338-362;
- [7] C.C. A. Loures, M.A. K. Alcântara, H. J. Izário Filho, A. C. S. C. Teixeira, F. T. Silva, T.C. B. Paiva, G.R. L. Samanamud, *Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications*, International Review of Chemical Engineering, 5 (2013) 102-120;
- [8] J. Bohdziewicz, E. Kudlek, M. Dudziak, *Influence of the catalyst type (TiO₂ and ZnO) on the photocatalytic oxidation of pharmaceuticals in the aquatic environment*, Desalination and Water Treatment, 57 (2016) 1552-1563;
- [9] A. Rey, J. Carbajo, C. Adan, M. Faraldos, A. Bahamonde, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, *Improved mineralization by combined advanced oxidation processes*, Chemical Engineering Journal, 174 (2011) 134-142;
- [10] A.C. Affam, M. Chaudhuri, *Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis*. Journal of Environmental Management, 130 (2013) 160-165;
- [11] J.-C. Sin, S.-M. Lam, A. R. Mohamed, K.-T. Lee, *Degrading Endocrine Disrupting Chemicals from Wastewater by Photocatalysis: A Review*, International Journal of Photoenergy, 2012 (2012), Article ID 185159;
- [12] N. Vela, M. Martínez-Menchón, G. Navarro, S. Navarro, *Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from groundwater by heterogeneous photocatalysis under natural sunlight*, Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry, 232 (2012) 32-40;
- [13] J. Bohdziewicz, M. Dudziak, G. Kamińska, E. Kudlek, *Chromatographic determination and toxicological potential evaluation of selected micropollutants in aquatic environment-analytical problems*, Desalination and Water Treatment, 57 (2016) 1361-1369;
- [14] J. Wang, C. Yang, C. Wang, W. Han, W. Zhu, *Photolytic and photocatalytic degradation of micro pollutants in a tubular reactor and the reaction kinetic models*, Separation and Purification Technology, 122 (2014) 105-111;
- [15] J. Bohdziewicz, M. Dudziak, E. Kudlek, G. Kamińska, *Toksykologiczna ocena procesu fotolitycznego oczyszczania strumieni wodnych zawierających wybrane substancje priorytetowe oraz związki farmaceutyczne*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 54 (2015) 67-68;
- [16] R.S. Zhu, F. Tian, W.Y. Dong, F. Ouyang, L.L. Zhang, *Effects of Inorganic Anions on TiO₂ Photocatalytic Reduction of BrO₃*, Advanced Materials Research, 428 (2012) 69-72;
- [17] Y. Ji, C. Ferronato, A. Salvador, X. Yanga, J.-M. Chovelon, *Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics*, Science of The Total Environment, 472 (2014) 800-808;
- [18] H. Hori, A. Yamamoto, E. Hayakawa, S. Taniyasu, N. Yamashita, S. Kutsuna, *Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant*, Environmental Science and Technology, 39 (2005) 2383-2388;

-
- [19] J. Nawrocki, *Zaawansowane procesy utleniania w oczyszczaniu wody*, *Ochrona Środowiska*, 3 (1999) 31-36;
- [20] D.S. Bhatkhande, V.G. Pangarkar, A.A.C.M. Beenackers, *Photocatalytic degradation of nitrobenzene using titanium dioxide and concentrated solar radiation: Chemical effects and scaleup*, *Water Research*, 37 (2003) 1223-1230;
- [21] U. I. Gaya, A. H. Abdullah, *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems*, *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 9 (2008) 1-12;
- [22] H. Choi, S. R. Al-Abed, D. D. Dionysiou, E. Stathatos, P. Lianos, *TiO₂-based advanced oxidation nanotechnologies for water purification and reuse*, *Sustainability Science and Engineering*, 2 (2010) 229-254;
- [23] B. Czech, K. Rubinowska, *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of diclofenac, metoprolol, estrone and chloramphenicol as endocrine disruptors in water*, *Adsorption*, 19 (2013) 619-630;
- [24] H. Yang, T. An, G. Y. Li, W. Song, W. J. Cooper, H. Luo, X. Guo, *Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: a case of β -blockers*, *Journal of Hazardous Materials*, 179 (2010) 834-839.

Biotest Microtox® w ocenie toksyczności roztworów zawierających bisfenol A poddanych naświetlaniu w obecności różnych katalizatorów

Piotr Zawadzki ¹, Edyta Kudlek ², Mariusz Dudziak ³

¹ Politechnika Śląska; Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Studenckie Koło Naukowe „Techniki Membranowe”, adres: Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel.: 32 237 16 98, e-mail: zawadzki.piotr@onet.eu,

² Politechnika Śląska; Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, adres: Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel.: 32 237 16 98, e-mail: edyta.kudlek@polsl.pl,

³ Politechnika Śląska; Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, adres: Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel.: 32 237 16 98, e-mail: mariusz.dudziak@polsl.pl

Streszczenie

Celem pracy była ocena toksyczności roztworów wodnych zawierających bisfenol A poddanych działaniu promieniowaniem UV w obecności ditlenku tytanu (TiO₂), mieszaniny TiO₂ i węgla aktywnego oraz modyfikowanych kompozytów otrzymanych na bazie tlenku tytanu (IV). Toksyczność roztworów badano w oparciu o biotest MICROTOX®, wykorzystujący bioluminescencyjne bakterie *Aliivibrio fischeri*. Podczas naświetlania roztworów wodnych, mimo wysokiego stopnia rozkładu bisfenolu A, zauważono wzrost inhibicji bioluminescencji wraz z czasem napromieniowania wody. Udokumentowano mniejszą toksyczność przypadku zastosowania modyfikowanych kompozytów niż w przypadku komercyjnego ditlenku tytanu czy też mieszaniny TiO₂ – węgiel aktywny.

Słowa kluczowe: biotest Microtox®, bisfenol A, toksyczność, modyfikowane kompozyty

1. Wstęp

Ostatnie dziesięciolecie, oprócz olbrzymiego postępu technologicznego, przyniosły także wynikający z niego, stale pogłębiający się problem dostępu do czystej i taniej wody pitnej. Obecność człowieka w środowisku determinuje wprowadzanie do ekosystemów wodnych substancji stanowiących zagrożenie dla zdrowia i życia ludzi [1]. Związki te, z uwagi na występowanie na niskim poziomie stężeń (ng/dm³, µg/dm³) nazywane są mikrozanieczyszczeniami. Wykazują one działanie toksyczne, które występuje po krótkim czasie narażenia. Mikrozanieczyszczenia rozważane są również pod względem odległych skutków zdrowotnych, takich jak możliwe działanie kancerogenne, teratogenne oraz embriotoksyczne, a także zaburzające funkcjonowanie układu rozrodczego [2].

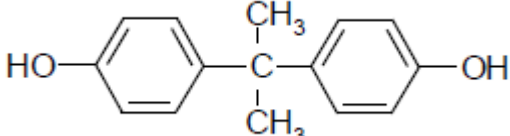
2. Mikrozanieczyszczenia w wodach powierzchniowych

W wodach obecne są różne substancje nadające jej określone właściwości. W postaci domieszek są to substancje trafiające do wód w wyniku naturalnych procesów. Na skutek działalności antropogenicznej, na przykład wraz z nieoczyszczonymi ściekami, do wód powierzchniowych uwalniane są tak zwane mikrozanieczyszczenia, stanowiące poważne zagrożenie zdrowotne. W środowisku wodnym, substancje te występują w stężeniach rzędu nanogramów lub mikrogramów, a ponadto w postaci skumulowanej na cząstkach stałych lub w organizmach, pobierane są wraz z pokarmem przez ludzi [3]. Wśród tych związków można wyróżnić wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), metale ciężkie, pestycydy, detergenty a także związki farmaceutyczne oraz syntetyczne substancje hormonalne. Wszystkie te substancje są przykładami mikrozanieczyszczeń, mogących zakłócać prawidłowe funkcjonowanie organizmów żywych [4], ale przede wszystkim są trudnusuwalne z wody.

2.1. Bisfenol A

Wśród mikrozanieczyszczeń wyróżnić można substancje oddziałujące na układ hormonalny organizmów żywych, a przykładem zanieczyszczenia należącego do tej grupy jest 2,2-bis(4-hydroksyfenilo)propan, powszechnie znany jako bisfenol A (BPA). Bisfenol A jest związkiem należącym do grupy fenoli. Związek ten został opisany oraz zsyntetyzowany już na przełomie XIX i XX wieku [5]. Właściwości chemiczne oraz charakterystyka bisfenolu A zostały przedstawione w tabeli 1.

Tab. 1 Charakterystyka fizykochemiczna bisfenolu A. Źródło: opracowanie własne na podstawie [6 – 8].

Struktura cząsteczkowa	Parametr	
	Numer CAS	80 – 05 – 7
	Wzór sumaryczny	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
	Masa cząsteczkowa, g/mol	228,28
	Rozpuszczalność w wodzie	nierozpuszczalny
	Gęstość, g/cm ³	1,060 – 1,195
	Prężność par (20 ÷ 25 °C), mmHg	0,0008
	logK _{ow}	2,2 ÷ 3,82
	Stała dysocjacji (pK _a)	9,0 ÷ 10,2

2.1.1. Źródła

Bisfenol A jest wykorzystywany w produkcji tworzyw sztucznych (np. butelki dla noworodków), żywic epoksydowych (np. opakowania żywności) oraz talerzy w mikrofalówkach [9]. Wśród krajów dominujących w produkcji bisfenolu A wyróżnić można Chiny. Państwo to znajduje się w rankingu pięciu największych producentów BPA na świecie, a sama Azja wytwarza niemal połowę światowej produkcji tego związku (około 2,4 mln ton) [10].

Głównym źródłem bisfenolu A w środowisku są procesy związane z przetwarzaniem oraz produkcją BPA. Efektem takiego stanu rzeczy jest przenikanie tego związku do żywności oraz wód powierzchniowych, a przeciętne stężenia bisfenolu A wahają się od tysięcznych do dziesiętnych części miligrama w 1 m³ wody. Średnie stężenia bisfenolu A w wodach powierzchniowych na świecie zaprezentowano w tabeli 2.

Tab. 2 Średnia zawartość bisfenolu A w wodach powierzchniowych na świecie. Źródło: [5, 11].

Kraj	Bisfenol A, mg/dm ³	Źródło
Dania	<1·10 ⁻⁶ ÷ 4,4·10 ⁻⁴	[12]
Niemcy	9·10 ⁻⁶ ÷ 7,76·10 ⁻⁴	[13]
	<5·10 ⁻⁵ ÷ 2,72·10 ⁻⁴	[14]
Holandia	8,8·10 ⁻⁶ ÷ 1·10 ⁻³	[15]
Portugalia	28,7·10 ⁻⁶ ÷ 98,4·10 ⁻⁶	[16]
Stany Zjednoczone	<1·10 ⁻³ ÷ 8·10 ⁻³	[17]
Chiny	1·10 ⁻³ ÷ 1,6·10 ⁻²	[5]

Stężenia bisfenolu A w wodach powierzchniowych są zwykle poniżej 1 mg/m³, jednak w przypadku silnie rozwiniętych i dużych miast, wartość ta może być kilkukrotnie wyższa. Badania przeprowadzone

w Chinach dowiodły, że w wyniku zrzutu ścieków z fabryk związanych z przetwarzaniem tego związku, stężenia BPA sięgały poziomu 4 mg/m^3 [18].

2.1.2. Toksyczność i potencjał estrogenny

Powszechność występowania BPA w środowisku i różne drogi jego narażenia, determinują konieczność poznania efektów zdrowotnych oraz sposobów migracji bisfenolu A wśród organizmów żywych.

Zawarte w strukturze bisfenolu A ugrupowania fenolowe powodują, że związek ten może wchodzić w interakcje z receptorami estrogenowymi komórek, w wyniku czego obserwuje się zmiany w funkcjonowaniu układów hormonalnych ludzi i zwierząt. BPA wykazuje również działanie toksyczne w wyniku krótkotrwałego kontaktu z organizmem żywym, a widocznymi skutkami toksycznego narażenia na bisfenol A mogą być: choroby skórne, bóle głowy, kaszel, zaburzenia oddychania, uszkodzenia organów [19].

Najwięcej badań poświęca się temu związkowi z punktu widzenia szkodliwego działania na układ dokrewny. Wykazano, że BPA zachowuje się podobnie jak naturalny estrogen: 17β -estradiol [20] i początkowo został zaklasyfikowany, jako słaby estrogen. Jednak dalsze badania wykazały, że bardzo niskie jego stężenia w negatywny sposób wpływają na funkcjonowanie komórek. Zaobserwowano także, że większość metabolitów BPA wywiera silniejsze działania estrogenne niż związek wyjściowy [21].

W eksperymentach przeprowadzonych przez Meeker et al. [22] udokumentowano, że wśród grupy składającej się z 167 mężczyzn, BPA w moczu został wykryty w 89% przypadków w zakresie stężeń $<0,4 - 36,4 \text{ ng/cm}^3$. Zaobserwowano między innymi odwrotną zależność pomiędzy stężeniem bisfenolu A w moczu a stosunkiem testosteronu do 17β -estradiolu. Inne prace [23] dowiodły także, że istnieje wpływ dużego stężenia BPA na wzmocnienie aktywności receptorów estrogenowych.

W przypadku badań przeprowadzonych na organizmach zwierzęcych zaobserwowano zmiany w układzie rozrodczym skorupiaków oraz ryb, w tym między innymi [24]:

- pojawianie się żeńskich cech płciowych u samców żab,
- redukcja męskich hormonów,
- deformacje kijanek,
- hamowanie spermatogenezy i produkcji jaj u Strzebly grubogłowej.

Na podstawie przeglądu literaturowego dotyczącego toksykologicznych aspektów bisfenolu A Crain et al. [25] stwierdzili, że zmiany w układzie dokrewnym wśród licznych gatunków wodnych pojawiają się już przy stężeniach związku w wodzie wynoszących $21 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$ lub mniejszych.

2.1.3. Normatywy

Pomimo, że BPA jest substancją powszechnie występującą w wodach powierzchniowych [5] jak do tej pory mikrozanieczyszczenie to nie zostało uwzględnione w obowiązujących przepisach prawnych dotyczących jakości wody i ścieków zarówno w Polsce, jak i zagranicą.

Obecność coraz większej ilości związków chemicznych sprawia, że część z nich umieszczonych jest w Dyrektywie 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. w zakresie substancji priorytetowych [26]. Dyrektywa ta obejmuje 33 substancje priorytetowe stanowiące nadzwyczajne zagrożenie dla wód powierzchniowych. Chociaż w poprzedniej wersji Dyrektywy [27] bisfenol A został wyszczególniony, jako „substancja podlegająca przeglądowi w celu ewentualnego uznania za substancję priorytetową lub niebezpieczną substancję priorytetową” to obecna wersja tego dokumentu nie kwalifikuje BPA jako substancji priorytetowej. Nie określono także stężenia dopuszczalnego dla tej substancji w wodach powierzchniowych.

3. Zaawansowane procesy utleniania

Konsekwencją występowania w wodach mikrozanieczyszczeń jest poszukiwanie nowych, skutecznych metod eliminujących te związki ze strumieni wodnych. Jedną z proponowanych metod są zaawansowane techniki utleniania (AOPs), oparte o reakcje chemiczne z rodnikami wodorotlenowymi (OH^\bullet) obejmujące takie układy jak: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foto-Fenton, a także procesy fotokatalityczne z udziałem półprzewodników, w tym ditlenku tytanu [28].

Rodniki hydroksylowe charakteryzują się wysoką nieselektywnością, co oznacza, że reagują one z wieloma związkami obecnymi w wodach powierzchniowych oraz ściekach przemysłowych i komunalnych zróżnicowanych stężeniach. Ponadto ich zaletą jest wysoki potencjał utleniający ($E^0 = 2,8 \text{ V}$) [29].

Wiele badań dowodzi, że procesy zaawansowanego utleniania są skutecznymi technikami eliminacji takich zanieczyszczeń jak metale ciężkie oraz substancje farmaceutyczne, czy też inne substancje aktywne biologicznie [30 – 32]. Metody pogłębionego utleniania oparte są o fizykochemiczne procesy umożliwiające eliminację niebezpiecznych substancji przez ich mineralizację do obojętnej dla środowiska CO_2 i wody oraz innych, niegroźnych substancji [28]. Metody pogłębionego utleniania umożliwiają, więc kompletne usunięcia zanieczyszczenia bez przenoszenia ich do innej fazy.

Generowanie rodników hydroksylowych może zachodzić w układach hetero- i homogenicznym z i bez wykorzystania promieniowania ultrafioletowego. Pierwsza z wymienionych technik opiera się o reakcję z udziałem fotokatalizatora, a najczęściej jest to układ TiO_2/UV . W drugiej grupie wyróżnić można między innymi współdziałanie nadtlenu wodoru (H_2O_2) i O_3 oraz mieszaniny H_2O_2 z jonami żelaza Fe^{2+} . Powyższe kombinacje często wspomagają się promieniowaniem ultrafioletowym otrzymując układy: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ oraz $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Przedstawione metody różnią się między sobą rodzajem wykorzystanego utleniacza czy też sposobem napromieniowania roztworów wodnych oraz innymi, dodatkowymi aplikacjami (np. ultradźwięki).

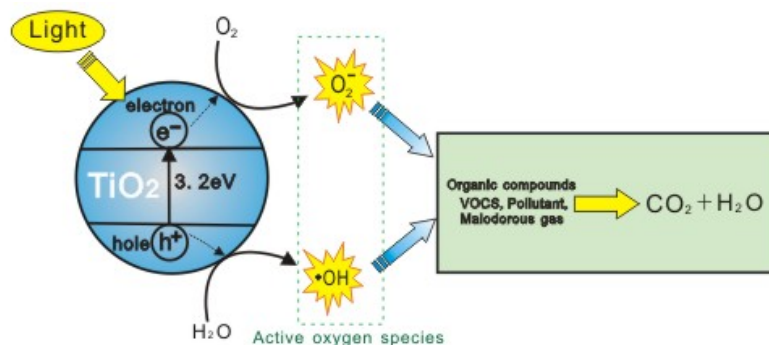
3.1. Fotokataliza z udziałem tlenku tytanu (IV)

Fotokataliza została zdefiniowana przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), jako proces inicjacji lub zmiany szybkości reakcji w obecności fotokatalizatora pochłaniającego promieniowanie UV, VIS lub IR [33]. Oznacza to więc konieczność wprowadzenia do środowiska reakcji katalizatorów takich jak: ditlenku tytanu (TiO_2), tlenku cynku (ZnO), ditlenku cyny (SnO_2) czy też tlenku żelaza (III) – Fe_2O_3 , przy czym najczęściej stosowanym półprzewodnikiem, z uwagi na swoje liczne zalety jest tlenek tytanu (IV). Istotnymi cechami TiO_2 jest jego fotostabilność oraz nierozpuszczalność w roztworach wodnych. Ditlenek tytanu jest ponadto łatwo dostępny oraz tani, a także nietoksyczny [34].

Proces heterogenicznego procesu utleniania zanieczyszczeń w obecności promieniowania UV polega na skierowaniu na powierzchnię ziarna katalizatora promieniowania, którego energia jest równa lub większa niż energia pasma wzbronionego (tabela 3). Dzięki temu możliwe jest generowanie aktywnych kompleksów przejściowych, generujących rodniki wodorotlenowe (rysunek 3.1). Następuje wówczas absorpcja fotonów i tworzy się para dziura-elektron. Ładunki dodatnie (hole) wędrują do pasma podstawowego (walencyjnego), natomiast foto-elektrony (elektron) dysocjują do pasma przewodnictwa [28, 35]. Reakcja dziur elektronowych (h^+) z cząsteczkami wody powoduje wytwarzanie reaktywnych rodników hydroksylowych umożliwiających eliminację zanieczyszczeń obecnych w ściekach oraz wodach powierzchniowych.

Tab. 3 Energia pasma wzbronionego wybranych fotokatalizatorów. Źródło: [34, 36].

Półprzewodnik	Pasma wzbronione [eV]	Długość fali odpowiadająca energii pasma wzbronionego [nm]
CuO	1,7	730
Fe_2O_3	2,2	565
ZnO	3,2	390
SnO_2	3,7	335
TiO_2	3,23	384



Rys. 3.1 Mechanizm utleniania związku organicznego na powierzchni cząsteczki tlenku tytanu (IV) w procesie TiO_2/UV . Źródło: [37].

Wzbudzenie katalizatora prowadzone jest najczęściej w oparciu o promieniowanie ultrafioletowe, przy czym przez ostatnie lata poszukiwane są tak zwane półprzewodniki drugiej generacji, aktywne w świetle widzialnym Vis ($\lambda > 400 \text{ nm}$) [38 – 40].

Powszechnymi źródłami promieniowania są wysoko- i średniociśnieniowe (promieniowanie w zakresie UV/Vis) oraz niskociśnieniowe ($\lambda \approx 254 \text{ nm}$) lampy rtęciowe. W procesach opartych o TiO_2 wykorzystuje się lampy wysoko- i średniociśnieniowe, a lampy ksenonowe czy sodowe stosowane są rzadko [41 – 42]. Zastosowanie promieniowania ultrafioletowego wiąże się z zastosowaniem energochłonnych lamp UV, co jest poważnym utrudnieniem w aplikacji tych metod do eliminacji mikrozanieczyszczeń [43].

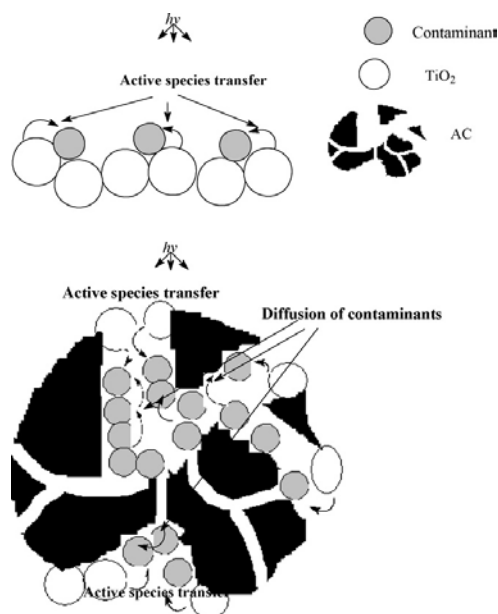
3.1.1. Modyfikacja tlenku tytanu (IV) materiałami węglowymi

Ditlenek tytanu jest efektywnym fotokatalizatorem mającym zastosowanie w uzdatnianiu wód i oczyszczaniu ścieków, jednak wprowadzane w strukturę komercyjnych (i nie tylko) półprzewodników dodatkowe komponenty (modyfikacje) zwiększają ich aktywność oraz zdolność do absorpcji promieniowania widzialnego, a także poprawiają efektywność fotoutleniania zanieczyszczeń. Wśród materiałów stosowanych w preparowaniu nowych katalizatorów wyróżnia się między innymi: węgiel aktywny, alkohole, cukry oraz inne źródła węgla, przy czym wykorzystywane są nie tylko materiały węglowe, lecz także jony niemetalu takie jak: siarka, azot czy fosfor [44].

Wprowadzanie tak zwanych „domieszek” ma na celu polepszenie właściwości półprzewodników, w tym na przykład [44]:

- poszerzenie zakresu absorpcji światła widzialnego przez tlenek tytanu (IV),
- zwiększenie przewodności TiO_2 ,
- zwiększenie adsorpcji zanieczyszczeń oraz usuwania niektórych zanieczyszczeń.

Węgiel aktywny (AC) z uwagi na silne właściwości adsorbujące zarówno naturalne substancje organiczne (NOM) jak i mikrozanieczyszczenia, okazał się najbardziej atrakcyjnym nośnikiem, zwiększającym efektywność procesu fotokatalizy. Materiał ten charakteryzuje się silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą ($700 - 1800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [45], jest łatwo dostępny i tani. Zastosowanie AC wiąże się również z uzyskaniem synergistycznego efektu eliminacji zanieczyszczeń (rysunek 3.2), neutralizując pośrednie produkty utleniania, które wraz z cząsteczkami ditlenku tytanu mogą przyczynić się do formowania aglomeratów TiO_2 -produkty rozpadu [46].



Rys.3.2 Rola węgla aktywnego w foto-degradacji zanieczyszczeń. Źródło: [47].

Metodyka preparowania modyfikowanych kompozytów opartych o komercyjny tlenek tytanu (IV), ale również i jego prekursory (np. siarczan (VI) tytanu) jest bardzo zróżnicowana. Wśród nich wyróżnić można najprostsze metody modyfikacji przez mechaniczne mieszanie katalizatora z węglem aktywnym, czy bardziej skomplikowane metody takie jak [48 – 50]: zol-żel, MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition) oraz metody hybrydowe (kopolimeracja, sonikacja).

Pomimo dostępu do licznych danych literaturowych opisujących metodykę wytwarzania modyfikowanych kompozytów oraz zastosowanie tych materiałów w procesach rozkładu zanieczyszczeń metodami AOPs [38, 51 – 52], niewiele źródeł porusza tematykę toksyczności roztworów po procesach fotokatalitycznego utleniania opartych o zmodyfikowane fotokatalizatory. Należy zatem zwrócić uwagę, że oprócz skuteczności w rozkładzie mikrozanieczyszczeń, w przypadku stosowania modyfikowanych półprzewodników konieczne jest, aby roztwory poprocesowe zostały przebadane pod kątem ich toksyczności, gdyż niezależnie od siły utleniaczy stosowanych w procesach mineralizacji zanieczyszczeń, każdy z nich, w mniejszym bądź większym stopniu, może generować uboczne produkty utleniania, które są często bardziej niebezpieczne niż związki pierwotne [53 – 54].

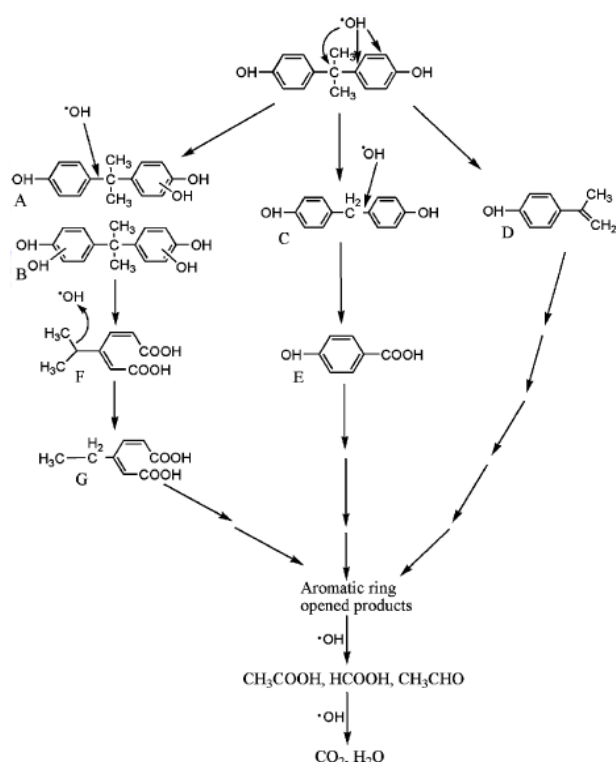
3.2. Uboczne produkty pogłębionego utleniania

Pomimo dużej skuteczności w degradacji wielu zanieczyszczeń, a także licznych zalet jakimi cechują się techniki zaawansowanego utleniania, zbyt mało uwagi poświęca się ryzyku powstawania szkodliwych i toksycznych ubocznych produktów pogłębionego utleniania [1, 45, 55] a dokładnie przemianom jakim ulegają utlenianie związki. O ile w przypadku ubocznych produktów dezynfekcji (UPD) istnieje wiele pozycji literaturowych [56 – 57] traktujących o wpływie tych substancji na zdrowie i życie człowieka, to w przypadku związków powstających w wyniku procesów pogłębionego utleniania, między innymi w obecności katalizatorów i promieniowania słonecznego, informacje te są ograniczone. Na dodatkową uwagę zasługuje fakt, że powstające w ten sposób związki, często charakteryzują się toksycznością większą niż związki pierwotne [54, 58 – 59]. Z tego powodu roztwory poprocesowe należy poddawać ocenie pod kątem toksyczności próbek. Ponadto, przy wyborze skutecznej metody eliminacji zanieczyszczeń z wód i ścieków, należy wziąć pod uwagę takie aspekty jak dawka utleniacza i jego rodzaj, czy czas kontaktu z medium. Jednak w warunkach technicznych nie zawsze możliwe jest sterowanie procesem tak, aby doprowadzić proces do końca i uniknąć powstawania produktów ubocznych utleniania, które są często słabiej podatne na eliminację niż związek pierwotny [55].

W badaniach dotyczących możliwości generowania produktów ubocznych rozkładu mikrozanieczyszczeń, bardzo często wykorzystuje się analizę chromatograficzną za pomocą chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem masowym (GC-MS). Zastosowanie tej techniki umożliwia analizę widm masowych produktów pośrednich powstałych po procesie fotokatalitycznego utleniania, w tym identyfikację powstałych związków czy określenie wzoru strukturalnego danego związku [60]. W innych eksperymentach wykorzystuje się ponadto wysokosprawną chromatografię cieczową opartą o aparat chromatograficzny sprzężony ze spektrometrią mas (HPLC-MS) [61] oraz spektrometrię mas z jonizacją poprzez przeniesienie protonu PTR-MS (Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry) [62].

W pracy Kudlek [63] zaproponowano szlak fotokatalitycznego rozkładu soli sodowej diklofenaku potwierdzający fakt powstawania licznych pośrednich produktów utleniania, które niejednokrotnie są bardziej toksyczne niż związek wyjściowy. Wykazano również wzrost toksyczności roztworu wodnego zawierającego dwa wybrane farmaceutyki (ibuprofen oraz diklofenak) wraz z czasem naświetlania.

W badaniach Guo et al. [61] przedstawiono ścieżkę fotodegradacji bisfenolu A podczas heterogenicznego utleniania z wykorzystaniem tlenku tytanu (IV) oraz promieniowania UV (rysunek 3.3).



Rys. 3.3 Szlak fotodegradacji bisfenolu A. Źródło: [61]

Rysunek 3 ilustruje ścieżkę degradacji BPA, która swój początek bierze od reakcji zapoczątkowanych przez wygenerowane reaktywne rodniki hydroksylowe (OH^\bullet). Za pomocą analizy HPLC-MS i/lub chromatografii jonowymiennej (IEC), zidentyfikowano następujące produkty pośrednie: fenol, p-hydrochinon, p-hydroksybenzaldehyd oraz między innymi 4-hydroksy-fenilo-2 propanol. Ze względu na niskie stężenia innych związków w mieszaninie poreakcyjnej nie zostały one uwzględnione na powyższym rysunku.

Jak wynika z wyżej przedstawionego szlaku przemian (rysunek 3), proces fotodegradacji kończy się całkowitą mineralizacją BPA, zatem konieczne jest zapewnienie długiego czasu naświetlania w celu całkowitego rozkładu usuwanego związku.

Generowanie ubocznych produktów utleniania mikrozanieczyszczeń oraz ich wpływ na wzrost toksyczności roztworów poprocesowych nie zawsze jest regułą. W badaniach przedstawionych przez Chiang et al. [65] udokumentowano obniżenie toksyczności roztworów poreakcyjnych dla bakterii *Aliivibrio fischeri*, mimo powstawania produktów ubocznych. Z kolei w pracy Olmez-Hanciet al. [66] zaobserwowano obniżenie toksyczności po 90 minutach fotoutleniania bisfenolu A na skutek degradacji pośrednich produktów oksydacji.

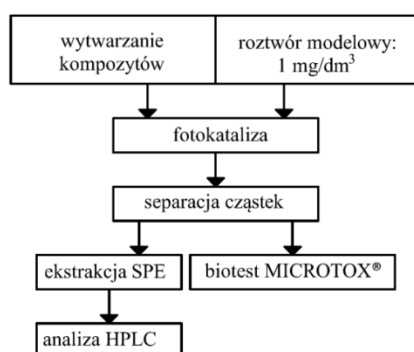
Konieczne jest zatem objęcie monitoringiem wód poddanych oczyszczaniu technikami pogłębionego utleniania, jako elementu strategii oceniającej skuteczność tych procesów w eliminacji między innymi mikrozanieczyszczeń, gdyż oprócz wysokiej skuteczności w rozkładzie substancji ksenobiotycznych, ważne jest także stwierdzenie, czy wybrana metoda będzie bezpieczna dla zdrowia i życia ludzi.

4. Testy toksyczności

Ocenę toksyczności roztworów poreakcyjnych wyznaczyć można w oparciu o komercyjne biotesty toksykologiczne takie jak: MICROTOX[®] (bakterie *Aliivibrio fischeri*), DAPHTOXKIT[®] (skorupiaki *Daphnia magna*) czy też ARTOXKIT M[®] (skorupiaki *Artemia salina*). Testy toksyczności prowadzone są także z wykorzystaniem słodkowodnych ryb *Danio rerio* (ISO 15088:2007) oraz rzęsy wodnej *Lemnasp.* (Growth Inhibition Test). Przydatne, w ocenie aktywności estrogennej lub androgennej ewentualnych produktów pośrednich powstających w roztworach poprocesowych, okazują się testy in-vitro zwane YES (Yeast Estrogen Screen) oraz YAS (Yeast Androgen Screen) [53], wykorzystujące szczepy drożdży *Saccharomyces cerevisiae*. Na potrzeby badań własnych autorów przedstawionych w poniższej pracy wykorzystano komercyjny biotest MICROTOX[®], a analizę wykonano przy użyciu analizatora Microtox Model 500 firmy Tigret sp. z o. o. (Warszawa).

5. Metodyka badań

Schemat procesu analitycznego zaprezentowano na rysunku 5.1.



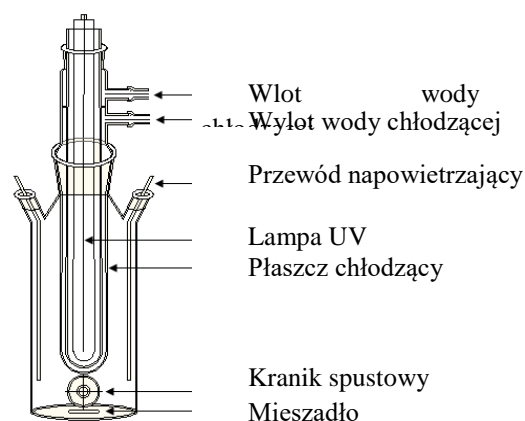
Rys. 5.1. Metodyka postępowania analitycznego. Opracowanie własne.

5.1. Roztwór modelowy

Badaniu poddano wodne roztwory sporządzone na bazie wody zdejonizowanej z dodatkiem bisfenolu A (Sigma-Aldrich, Poznań, Polska) o stałym stężeniu 1 mg/dm³.

5.2. Aparatura

Fotokatalizę prowadzono w reaktorze porcjowym firmy Heraeus (rysunek 5.2) o pojemności 0,7 dm³. Reaktor laboratoryjny wyposażono w średniociśnieniową lampę zanurzeniową o mocy 150 W ($\lambda = 200 - 580$ nm). Podczas mineralizacji zanieczyszczeń, możliwe było utrzymywanie stałej temperatury roztworu (20 °C), dzięki chłodzeniu reaktora za pomocą wody wodociągowej przepływającej w płaszczu wodnym. Do napowietrzania układu reakcyjnego zastosowano pompkę o wydajności 4 dm³ powietrza na minutę. Wprowadzanie tlenu do układu reakcyjnego ma na celu wymieszanie zawartości fotoreaktora oraz zwiększa efektywność rozkładu zanieczyszczeń.



Rys. 5.2 Schemat fotoreaktora laboratoryjnego. Źródło: [63].

5.3. Oznaczanie związku

Skuteczność procesu fotokatalizy w rozkładzie bisfenolu A oceniono za pomocą analizy chromatograficznej poprzedzonej ekstrakcją do fazy stałej (SPE). Cząstki węgla aktywnego oraz tlenku tytanu (IV) przed procesem ekstrakcji odseparowano na filtrze membranowym o średnicy 0,45 μm firmy Millipore. Ekstrakcję przeprowadzono na kolumnkach SupelcleanTM ENVI-18 (faza stała 1,0 g). Acetonitryl (5 cm^3) i metanol (5 cm^3) zostały użyte do kondycjonowania złoża, z kolei woda destylowana (5 cm^3) w celu jego przepłukania. Wydzielony związek wymyło 3 cm^3 mieszaniny acetonitrylu i alkoholu metylowego (60:40, v/v).

Badane ekstrakty poddano analizie chromatograficznej. Analizę jakościowo-ilościową wykonano na wysokosprawnym chromatografie cieczowym HPLC firmy Varian (detektor UV, $\lambda = 218 \text{ nm}$). Fazę stacjonarną stanowiła kolumna Hypersil GOLD firmy Thermo Scientific (długość kolumny 25 cm, średnica 4,6 mm, uziarnienie 5 μm), natomiast rolę cieczy nośnej pełnił metanol.

5.4. Materiały

Proces fotokatalitycznego utleniania prowadzono w obecności komercyjnego katalizatora $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (Evonik Degussa GmbH), pylistego węgla aktywnego (CWZ-30, Gryfskand), a także modyfikowanych fotokatalizatorów otrzymanych na bazie tlenku tytanu (IV).

Tab. 4 Techniki wytwarzania modyfikowanych katalizatorów. Źródło: opracowanie własne.

Metoda otrzymywania	Warunki otrzymywania		Symbol	Preparatyka	
	Źródło węgla	Kalcynacja			
		Czas [h]			Temperatura [°C]
mieszanie mechaniczne	komercyjny węgiel aktywny	-	-	$\text{TiO}_2\text{-AC}$	zmieszanie TiO_2 z AC
mieszanie mechaniczne, kalcynacja	komercyjny węgiel aktywny	8	300	TiO_2/AC	zmieszanie TiO_2 z AC, kalcynacja
mieszanie mechaniczne, kalcynacja	komercyjny węgiel aktywny, metanol			$\text{C}_{\text{metanol}}\text{-TiO}_2/\text{AC}$	do zawiesiny $\text{TiO}_2\text{-AC}$ wprowadzono metanol, kalcynacja
mieszanie mechaniczne, kalcynacja	komercyjny węgiel aktywny, etanol			$\text{C}_{\text{etanol}}\text{-TiO}_2/\text{AC}$	do zawiesiny $\text{TiO}_2\text{-AC}$ wprowadzono etanol, kalcynacja
mieszanie mechaniczne, impregnacja, kalcynacja	komercyjny węgiel aktywny, dekstran			$\text{C}_{\text{dekstran}}\text{-TiO}_2/\text{AC}$	rozpuszczenie dekstranu w zawieszynie $\text{TiO}_2\text{-AC}$, kalcynacja

Skrócona metodyka preparowania kompozytów przedstawiona została w tabeli 4. Proces utleniania bisfenolu A prowadzono stosując porównawczą dawkę katalizatorów tj. 100 mg/dm³.

Fotokatalizę z wykorzystaniem czystego ditlenku tytanu oznaczono jako UV/TiO₂, mieszaninę TiO₂ oraz węgla aktywnego jako TiO₂-AC. W przypadku modyfikowanych kompozytów zastosowano następujące oznaczenia: TiO₂/AC, C_{metanol}-TiO₂/AC, C_{etanol}-TiO₂/AC oraz C_{dekstran}-TiO₂/AC.

5.5. Biotest Microtox®

Oceniono inhibicję bioluminescencji po każdym z przeprowadzonych procesów utleniania dla różnych fotokatalizatorów. Do analizy wykorzystano biotest MICROTOX® wykorzystujący luminescencyjne bakterie *Aliivibrio fischeri*. Analizę wykonano przy użyciu analizatora Microtox Model 500 firmy Tigret sp. z o.o. (Warszawa). Microtox składa się z analizatora, oprogramowania zbierającego i przetwarzającego dane, odczytników i roztworów testowych.

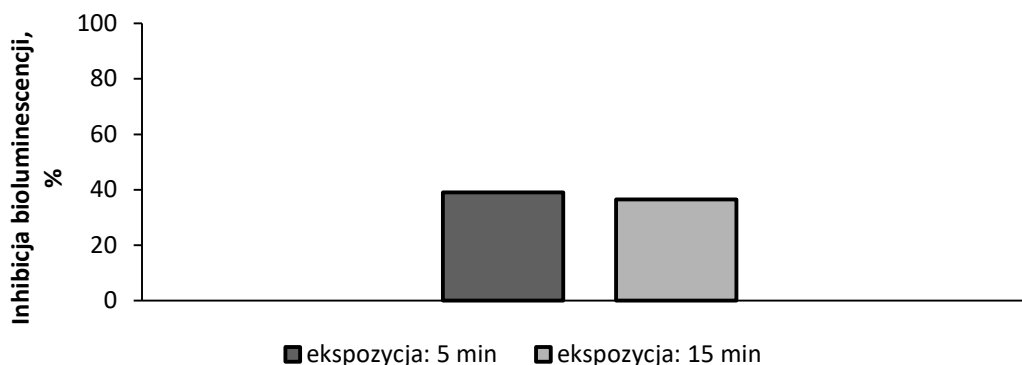
Biotest MICROTOX® wybrany został ze względu na wrażliwość wymienionych organizmów na szerokie spektrum skażeń i substancji toksycznych. Kontakt bakterii z zanieczyszczeniami wywołuje reakcje, w wyniku których obserwowana jest inhibicja bioluminescencji [67]. Inhibicję bioluminescencji (%) zmierzono po 5 i 15 minutowym czasie ekspozycji. Toksyczność roztworów wodnych określono na podstawie systemu klasyfikacji toksyczności (tabela 5).

Tab. 5 System klasyfikacji toksyczności roztworów wodnych. Źródło: [68 – 70].

Inhibicja bioluminescencji, %	Klasa toksyczności
<25	Nietoksyczna
25 – 50	Niska toksyczność
50,1 – 75	Toksyczna
75,1 – 100	Wysoka toksyczność

6. Wyniki i ich dyskusja

Na podstawie biotestu MICROTOX® dokonano oceny toksyczności roztworów poprosesowych powstałych po zastosowaniu wyłącznie samego katalizatora, mieszaniny tlenku tytanu (IV) oraz węgla aktywnego (TiO₂-AC), a także modyfikowanych kompozytów zawierających, oprócz węgla aktywnego, dwa źródła węgla pierwiastkowego: alkohol oraz cukier. Kompozyty te oznaczono jako TiO₂/AC, C_{metanol}-TiO₂/AC, C_{etanol} TiO₂/AC oraz C_{dekstran}-TiO₂/AC. W roztworze modelowym określono procent inhibicji bioluminescencji bakterii *Aliivibrio fischeri* zmierzony po 5 i 15 minutowym czasie ekspozycji (rysunek 6.1). Nie zaobserwowano znaczącej różnicy wartości badanego parametru pomiędzy 5 a 15 minutą, dlatego w celu uproszczenia dalszej analizy, wybrano 5 minutowy czas ekspozycji.

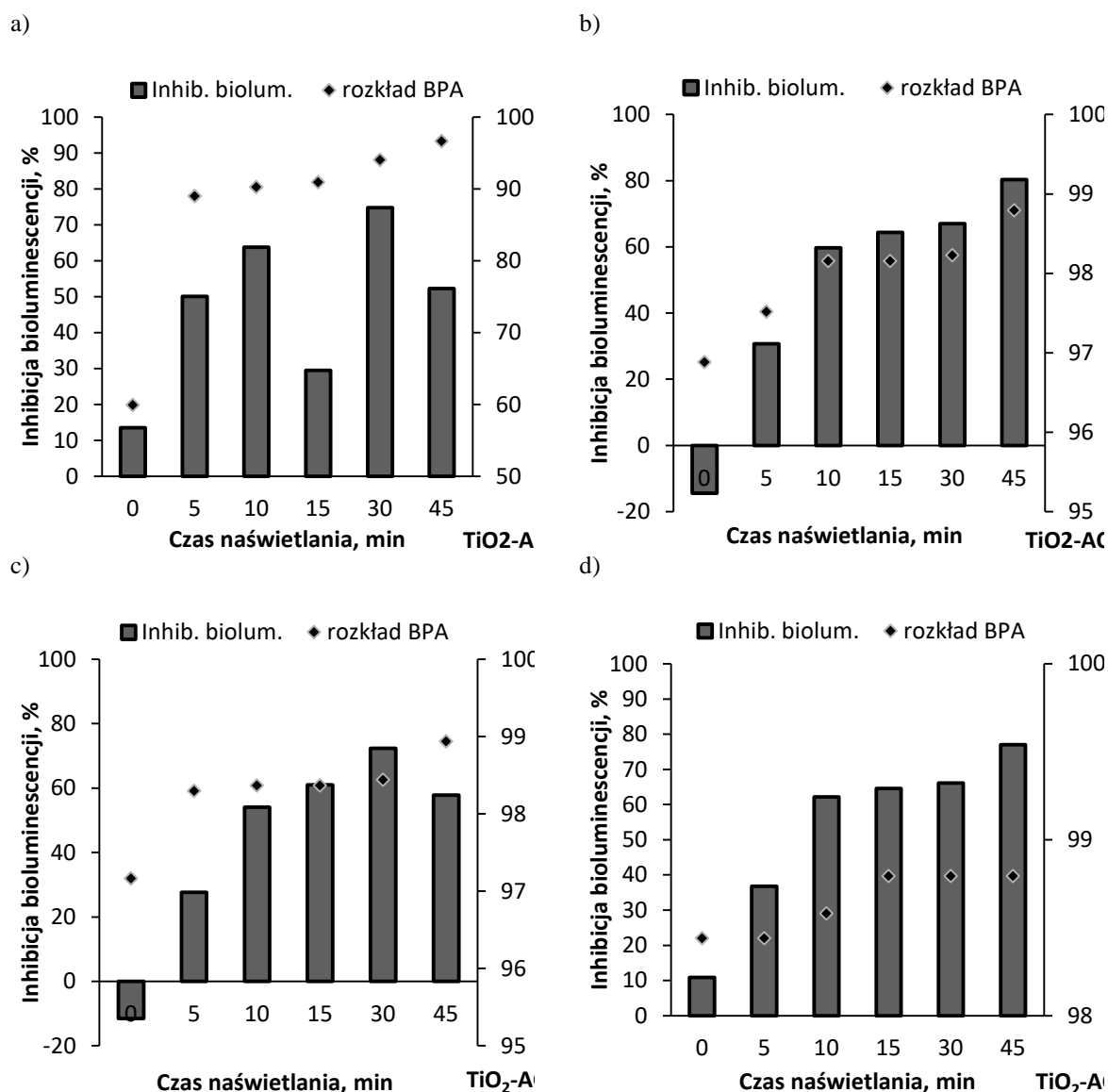


Rys. 6.1. Zmiana inhibicji bioluminescencji roztworu modelowego z bisfenolem A (stężenie 1 mg/dm³) nie poddanego naświetlaniu promieniowaniem UV. Źródło: opracowanie własne.

Podczas doświadczenia odnotowano wpływ czasu naświetlania roztworów wodnych bisfenolu A na jego rozkład. Teoretycznie rzecz biorąc, rozkład badanego ksenobiotyku powinien spowodować równoczesne obniżenie toksyczności roztworów po procesie fotokatalizy. Obserwacje w tym zakresie były zaskakujące. Wyniki te zostały przedstawione w podrozdziałach 6.1. – 6.2. z uwzględnieniem wykorzystanych katalizatorów.

6.1. Mieszanina $\text{TiO}_2\text{-AC}$

Toksyczność wodnych roztworów bisfenolu A oceniono po procesie sorpcji oraz naświetlania roztworu promieniowaniem UV zawierającego cztery dawki węgla aktywnego w zakresie $12,5 - 50 \text{ mg/dm}^3$ oraz stałej dawki katalizatora wynoszącej 100 mg/dm^3 (rysunek 6.2). Układ oznaczony symbolem AC_1 zawierał najmniejszą dawkę węgla aktywnego wynoszącą $12,5 \text{ mg/dm}^3$, układy AC_2 oraz AC_3 odpowiednio 25 i $37,5 \text{ mg/dm}^3$. Symbol AC_4 oznaczał największą zastosowaną dawkę węgla wynoszącą 50 mg/dm^3 .



Rys.6.2. Rozkład bisfenolu A oraz poziom inhibicji bioluminescencji w procesie utleniania dla mieszaniny $\text{TiO}_2\text{-AC}_1 - \text{TiO}_2\text{-AC}_4$. Opracowanie własne na podstawie [39].

Podczas procesu sorpcji w roztworach zawierających mieszaninę tlenku tytanu (IV) oraz węgla aktywnego zaobserwowano wartość inhibicji bioluminescencji poniżej 15%, co zgodnie z klasyfikacją toksyczności oznaczało próbkę nietoksyczną. Po 5 minutach od włączenia źródła promieniowania toksyczności roztworów

poprocesowych, z wyjątkiem układu $\text{TiO}_2\text{-AC}_1$, charakteryzowały się wartościami mniejszymi niż roztworu modelowego. Dalsze naświetlanie pomimo obniżenia stężenia BPA spowodowało wzrost wartości inhibicji bioluminescencji. W przypadku mieszaniny $\text{TiO}_2\text{-AC}_1$ w 15 minucie trwania procesu odnotowano obniżenie toksyczności roztworu poprocesowego. Sytuację tę tłumaczyć można prawdopodobnie częściowym utlenieniem toksycznych produktów pośrednich reakcji utleniania, które powstały w wyniku reakcji rodników OH^\bullet z rozkładanym bisfenolem A.

Największą wartością inhibicji bioluminescencji odznaczały się konfiguracje oznaczone jako $\text{TiO}_2\text{-AC}_2$ oraz $\text{TiO}_2\text{-AC}_4$ (w tym przypadku roztwory poprocesowe charakteryzowały się blisko 80% inhibicją bioluminescencji), natomiast najmniejszą, mieszanina $\text{TiO}_2\text{-AC}_1$ (inhibicja bioluminescencji na poziomie ok. 52%).

Przebadane próbki roztworów cechowały się wysokim rozkładem bisfenolu A wynoszącym w większości przypadków ponad 99%, jednak mimo tego toksyczność roztworów nie została obniżona. Świadczy to o powstawaniu pośrednich produktów utleniania, które można wyeliminować wydłużając czas trwania procesu do około 90 minut [66].

W przypadku niektórych próbek roztworów wodnych bisfenolu A (rys. 8b – c) można zaobserwować toksyczność poniżej wartości dodatnich. Zakładając, że nie doszło do zanieczyszczenia badanych roztworów, a próbka nie została naświetlona promieniowaniem UV oraz Vis, zjawisko to prawdopodobnie związane jest z obecnością w roztworach substancji katalizujących aktywność bakterii *Aliivibrio fischeri*, którą w tym przypadku był wyłącznie bisfenol A. Badania przeprowadzone przez Terouchi et al. [71] potwierdziły, że w pewnych zakresach stężeń ($0,01 - 0,1 \text{ mg/dm}^3$), BPA ma zdolności stymulujące wzrost organizmów żywych.

6.2. Procesy fotokatalizy z udziałem kompozytów

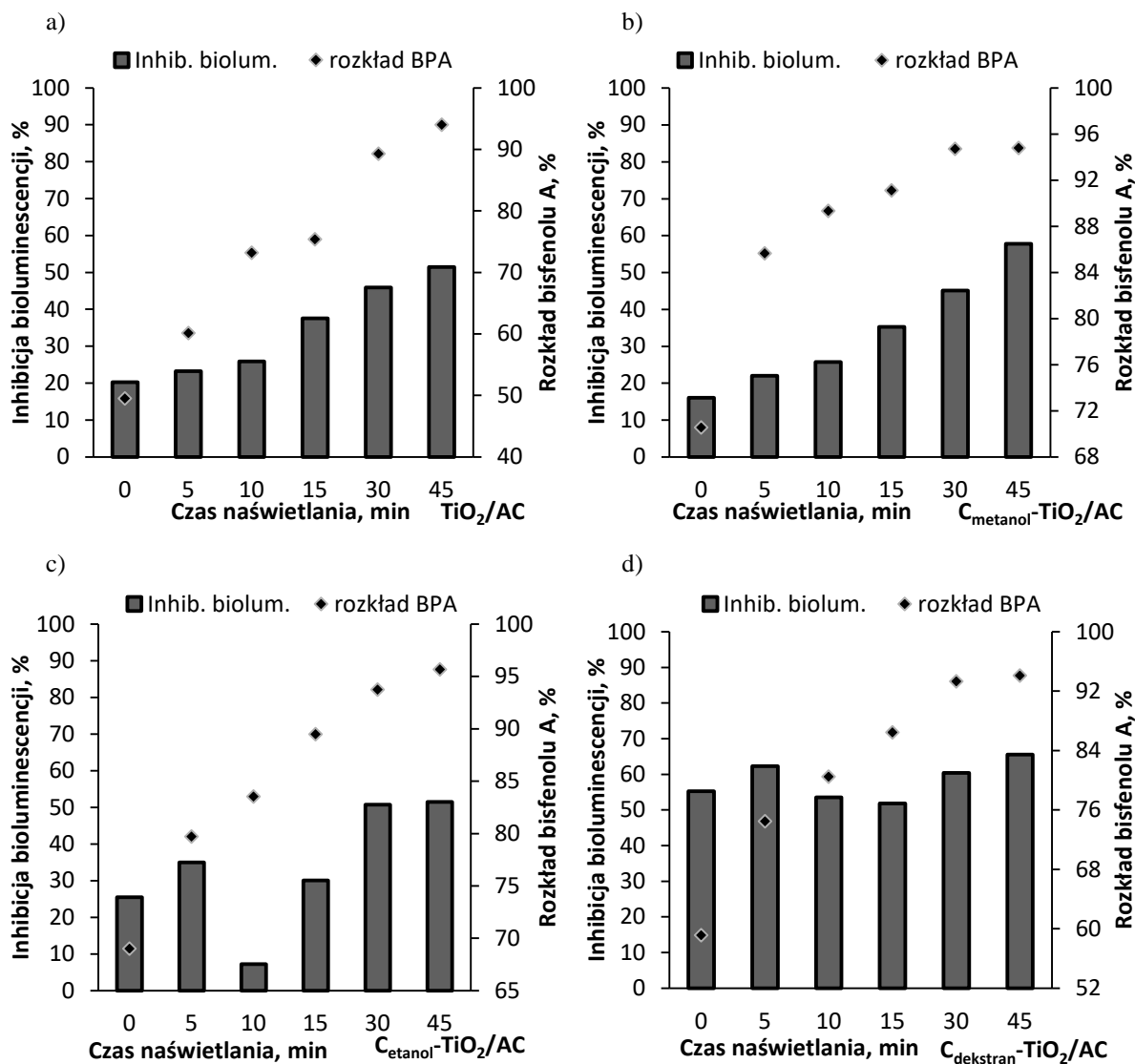
Na rysunku 6.3 zaprezentowano wyniki dotyczące rozkładu bisfenolu A i zmian inhibicji bioluminescencji dla roztworów poprocesowych po przeprowadzonej fotokatalizie realizowanej z użyciem kompozytów.

W przypadku fotokatalizatorów modyfikowanych materiałami węglowymi wyniki analizy chromatograficznej oraz biotestu MICROTOX[®] okazały się zróżnicowane. Największe różnice w eliminacji bisfenolu A w porównaniu do mieszaniny $\text{TiO}_2\text{-AC}$ zaobserwowano w procesie sorpcji badanego mikrozanieczyszczenia. Świadczą o tym wyniki z „0 min”, czyli przed włączeniem źródła promieniowania przedstawione na wykresie 8. Obniżenie początkowego stężenia BPA w procesie adsorpcji, w zależności od kompozytu, wahało się pomiędzy 50 a 70%. Badanie potwierdziło również wzrost inhibicji bioluminescencji pomimo obniżenia stężenia BPA w roztworze. Jednak na skutek adsorpcji eliminowanego mikrozanieczyszczenia toksyczność roztworów obniżyła się do wartości mniejszych od oznaczonej dla roztworu modelowego (poniżej 40%). Wyjątek stanowił kompozyt oznaczony jako $\text{C}_{\text{dekstran}}\text{-TiO}_2/\text{AC}$ dla którego wartość inhibicji bioluminescencji przed procesem naświetlania wynosiła 55%.

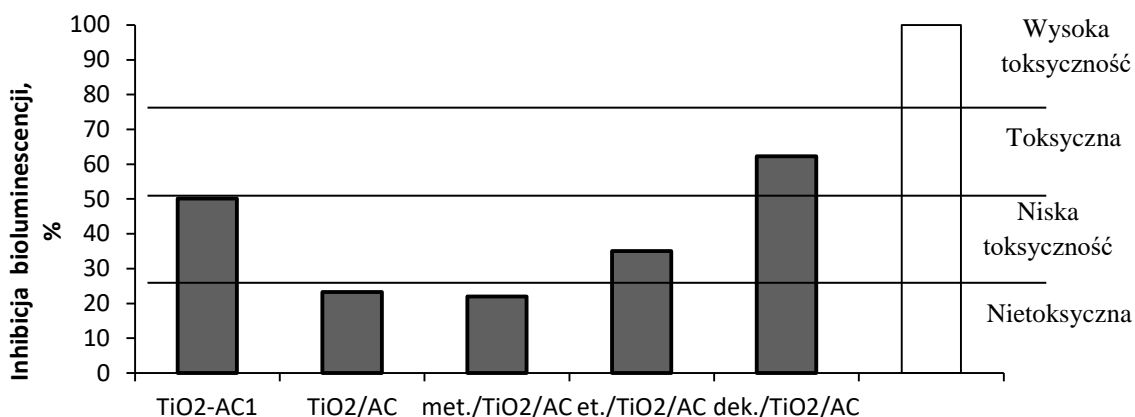
Najmniejszą wartość inhibicji bioluminescencji charakteryzowały się próbki w pierwszych 15 minutach trwania procesu fotoutleniania. Przy rozkładzie bisfenolu A w zakresie 75% - 91% próbki w dalszym ciągu odznaczały się małą toksycznością.

Na rysunku 6.4 oraz 6.5 przedstawiono zależność inhibicji bioluminescencji od dwóch wybranych czasów naświetlania (5 oraz 45 minut) i różnych katalizatorów wraz z określeniem klasy toksyczności roztworów poprocesowych.

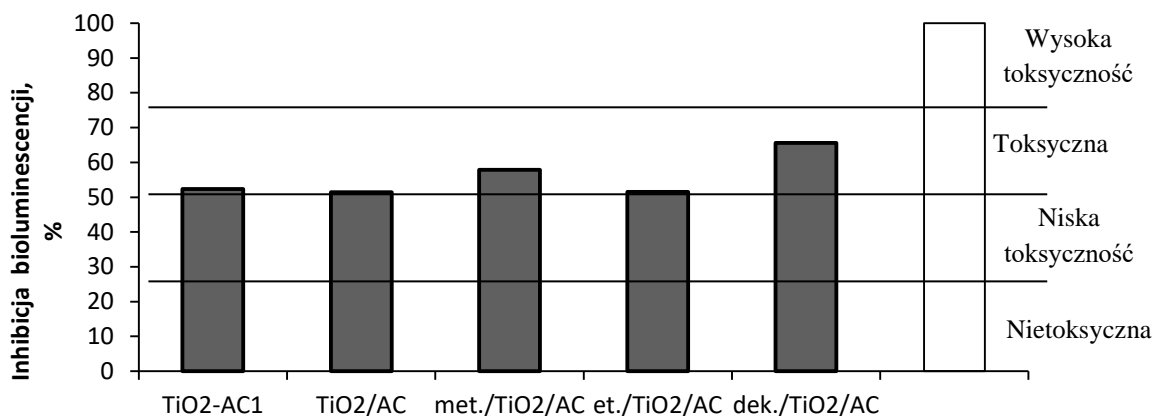
Zaobserwować można, że wprowadzenie materiałów węglowych w strukturę i/lub na powierzchnię katalizatorów spowodowało obniżenie inhibicji bioluminescencji w porównaniu do roztworu modelowego oraz mieszaniny $\text{TiO}_2\text{-AC}$. Za wyjątkiem kompozytu modyfikowanego cukrem, roztwory po 5 minutach naświetlania charakteryzowały się niską toksycznością lub brakiem toksyczności. Po 45 minutach trwania procesu, niezależnie od rodzaju kompozytu, inhibicja bioluminescencji roztworów poddanych napromieniowaniu zawierała się w zakresie 50,1% - 75,1%, co zgodnie z zastosowanym systemem klasyfikacji próbek oznacza, że roztwory były toksyczne.



Rys. 6.3. Rozkład bisfenolu A i zmiana inhibicji bioluminescencji charakteryzującej roztwory wodne podczas fotokatalizy prowadzone z użyciem kompozytów. Źródło: opracowanie własne.



Rys. 6.4. Inhibicja bioluminescencji dla badanych układów po 5 minutach naświetlania.



Rys.6.5. Inhibicja bioluminescencji dla badanych układów po 45 minutach naświetlania.

7. Wnioski

Przeprowadzone prace doświadczalne pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków dotyczących procesu fotokatalizy realizowanego z wykorzystaniem różnych katalizatorów ocenionego pod kątem rozkładu bisfenolu A:

- rozkład związku wzrastał wraz z czasem naświetlania;
- pomimo wysokiego stopnia rozkładu związku, powstające pośrednie produkty fotokatalizy bisfenolu A wykazują toksyczne właściwości;
- pośrednie produkty utleniania pojawiają się już po 5 minutach od włączenia źródła promieniowania, powodując wzrost toksyczności badanych roztworów, który utrzymuje się na wysokim poziomie pomimo długiego czasu naświetlania;
- modyfikowane katalizatory nie zawsze umożliwiają uzyskanie znacznego rozkładu związku, ale toksyczność mieszanin poreakcyjnych odznacza się mniejszymi wartościami inhibicji bioluminescencji, niż w przypadku komercyjnego tlenku tytanu (IV) lub mieszaniny TiO₂-węgiel aktywny;
- przy wyborze najkorzystniejszego fotokatalizatora należy kierować się nie tylko wysoką efektywnością rozkładu mikrozanieczyszczeń, ale należy również brać pod uwagę aspekty toksyczności roztworów poprocesowych.

Literatura

- [1] Anielak A. M.: Wysokoefektywne metody oczyszczania wody. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 2015, str. 10;
- [2] Włodarczyk-Makuła M.: Wybrane mikrozanieczyszczenia organiczne w wodach i glebach. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2013, str. 9;
- [3] Świdarska-Bróz M.: Mikrozanieczyszczenia wód i możliwości ich usuwania, Ochrona Środowiska, nr 3, 1993, str. 23 – 28;
- [4] Bodzek M., Konieczny K.: Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody. Oficyna Wydawnicza Projprzem-Eko, Bydgoszcz 2005;
- [5] Huang Y.Q., Wong C.K.C., Zheng J.S., Bouwman H., Barra R., Wahlström B., Neretin L., Wong M.H.: Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts, Environment International, Vol. 42, July 2012, Pages 91–99;
- [6] Jadwiga A. Szymańska J.A., Frydrych B.: 2,2-Bis(4-hydroksyfenylo)-propan. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego, Podstawy i metody oceny środowiska pracy, 2006, nr 3(49), str. 101–117;
- [7] Staples C. A., Dorn P. B., Klecka G. M., O'Block S. T., Harris L. R.: A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A, Chemosphere, Vol. 36(10), 1998, Pages 2149 – 2173;

- [8] Wikimedia, [dostęp: 03.10.2016r.], https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/07/Synthesis_Bisphenol_A.svg/500px-Synthesis_Bisphenol_A.svg.png;
- [9] Toxicological and health aspects of Bisphenol A. World Health Organization. Ottawa, Canada, 2011;
- [10] Prweb [dostęp: 03.10.2016r.], <http://www.prweb.com/releases/2014/04/prweb11761146.htm>;
- [11] Dudziak M., Bodzek M.: Badania zawartości ksenoestrogenów w wodzie metodą ekstrakcji sorpcyjnej, *Ochrona Środowiska*, nr 1(31), 2009, str. 9 – 14;
- [12] Winther-Nielsen M., Helweg C.: Feminisation of fish. The effect of estrogenic compounds and their fate in sewage treatment plants and nature. Danish Environmental Protection Agency, Denmark, Vol. 729, 2002;
- [13] Heemken O.P., Reincke H., Stache B., Theobald N.: The occurrence of xenoestrogens in the Elbe river and the North Sea, *Chemosphere*, 2001, Vol. 45(3), Pages 245–259;
- [14] U. Bolz, H. Hagenmaier, W. Korner: Phenolic xenoestrogens in surface water, sediments, and sewage sludge from Baden-Württemberg, south-west Germany, *Environmental Pollution*, Vol. 115(2), 2001, Pages 291–301;
- [15] Vethaak A.D., Rijs G.B.J., Schrap S.M., Ruiter H., Gerritsen A., Lahr J.: Estrogens and xeno-estrogens in the aquatic environment of the Netherlands. Occurrence, potency and biological effects. Riza/RikZ – report, 2002;
- [16] Rocha S., Domingues V., Pinho C., Fernandes V., Delerue-Matos C., Gameiro P., Mansilha C.: Occurrence of bisphenol A, Estrone, 17β - Estradiol and 17α -Ethinylestradiol in Portuguese Rivers, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* Vol. 90(1), 2013, Pages 73–78;
- [17] Staples C.A., Dorn P.B., Klecka G.M., O'block S.T., Branson D.R., Harris L.R.: Bisphenol A concentrations in receiving waters near US manufacturing and processing facilities, *Chemosphere*, Vol. 40 (5), 2000, Pages 521–525;
- [18] Lee Ch-Ch., Jiang L-Y., Kuo Y-L., Hsieh Ch-Y., Chen C., Tien Ch,J.: The potential role of water quality parameters on occurrence of nonylphenol and bisphenol A and identification of their discharge sources in the river ecosystems, *Chemosphere*, Vol. 91(7), 2013, Pages 904–911;
- [19] Cheminfo. Canadian Centre for Occupational Health and Safety. Database, 2002;
- [20] Iso T., Watanabe T., Iwamoto T., Shimamoto A., Furuichi Y.: DNA damage caused by bisphenol A and estradiol through estrogenic activity, *Biol. Pharm. Bull.*, Vol. 29(2), 2006, Pages 206 – 210;
- [21] Alonso-Magdalena P., Ropero A., Rosiano S., Garcia-Arevalo M., Ripolli C., Fuentes E., Quesada I., Nadal A.: Bisphenol-A acts as a potent estrogen via non-classical estrogen-triggered pathways, *Mol. Cell. Endocrinol.*, Vol. 355(2), 2012, Pages 201 – 207;
- [22] Meeker, J., Calafat, A., Hauser, R.: Urinary bisphenol A concentration in relation to serum thyroid and reproductive hormones in men from an infertility clinic, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 44, 2010, Pages 1458 – 1463;
- [23] Melzer, D., Harries, L., Cipelli, R., Henley, W., Money, C., McCormack, P., Young, A., Guralnik, J., Ferrucci, L., Bandinelli, S., Corsi, A., Galloway, T.: Bisphenol A exposure is associated with in vivo estrogenic gene expression in adults, *Environ. Health Perspect.*, Vol. 119, 2011, Pages 1788–1793;
- [24] Toxicological Profile for bisphenol A, Office of Environmental Health Hazard Assessment, United States, 2009;
- [25] Crain D. A., Eriksen M., Iguchi T., Jobling S., Laufer H., LeBlanc G. A. and Guillette L. J.: An ecological assessment of bisphenol-A: Evidence from comparative biology, *Reproductive Toxicology*, Vol. 24(2), 2007, Pages 225 – 239;
- [26] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej;
- [27] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej, zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy Rady 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG i 86/280/EWG oraz zmieniająca dyrektywę 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady;
- [28] Zarzycki R., Imbierowicz M., Stelmachowski M.: Wprowadzenie do inżynierii i ochrony środowiska. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2007, str. 9, 298 – 299, 305;

- [29] Barbusiński K.: Zaawansowane utlenianie w procesach oczyszczania wybranych ścieków przemysłowych. Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013, str. 12, 17 – 18;
- [30] Bohdziewicz J., Kudlek-Jelonek E., Dudziak M.: Analytical control of diclofenac removal in the photocatalytic oxidation process, *Architecture Civil Engineering Environment*, Vol. 6, no. 3, 2013, Pages 71 – 75;
- [31] Dudziak M., Burdzik-Niemiec E.: Comparative studies on elimination of estrogens and xenoestrogens by the oxidation processes, *Ecol. Chem. Eng. A.*, Vol. 21(2), 2014, Pages 189 – 198;
- [32] Lenoble V., V Deluchat B., Serpaud J., Bollinger J.: Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method, *Talanta*, Vol. 61(3), 2003, Pages 267–276;
- [33] IUPAC. Gold Book, [dostęp: 04.10.2016r.], <http://goldbook.iupac.org/P04580.html>;
- [34] Bzdon S., Perkowski J., Szadkowska-Nicze M.: Zastosowanie modyfikowanego TiO₂ w procesach fotokatalizacyjnego utleniania związków organicznych w roztworach wodnych, *Prace Instytutu Elektrotechniki*, nr 228, 2006, str. 204 – 222;
- [35] Herrmann J.: Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, *Topics in Catalysis*, Volume 34(1), 2005, Pages 49–65;
- [36] Pelizzetti E., Minero C.: Metal Oxides as Photocatalyst for Environmental Detoxification, *Comments on Inorg. Chem.*, Vol. 15(5-6), 1994, Pages 297 – 337;
- [37] Supesolar, [dostęp: 04.10.2016r.], <http://www.supesolar.com/images/mosquito-trap-killer/principle-05.jpg>;
- [38] Janus M., Inagaki M., Tryba B., Toyoda M., Morawski A.W.: Carbon-modified TiO₂ photocatalyst by ethanol carbonisation, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 63(3-4), 2006, Pages 272–276;
- [39] Yun S.-M., Palanivelu K., Kim Y.-H., Kang P.-H., Lee Y.-S.: Preparation and characterization of carbon covered TiO₂ using sucrose for solar photodegradation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 14(5), 2008, Pages 667–671;
- [40] Cheng Y., Sun H., Jin W., Xu N.: Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with combustion synthesized TiO₂ under visible light irradiation, *Chem. Eng. J.*, Vol. 128, 2007, Pages 127 – 133;
- [41] Gilbert A., Baggot J.: *Essentials of Molecular Photochemistry*. Blackwell Scientific Publications, London, 1999;
- [42] Suppan P.: *Chemia i światło*. Wyd. PWN, Warszawa, 1997;
- [43] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W.: Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, Vol. 95, 1995, Pages 69 – 94;
- [44] Dong F., Guo S., Wang H., Li X., Wu Z.: Enhancement of the visible light photocatalytic activity of C-doped TiO₂ nanomaterials prepared by a green synthetic approach, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 115(27), 2011, Pages 13285–13292;
- [45] *Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne. Część 1*. Pod red. Nawrocki J. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 2010, str. 2, 371;
- [46] Kusiak-Nejman E.: *Preparatyka i badania fotokatalizatorów TiO₂/C do oczyszczania wody i ścieków*. Praca doktorska;
- [47] Liu S.X., Chen X.Y., Chen X.: A TiO₂/AC composite photocatalyst with high activity and easy separation prepared by a hydrothermal method, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 143(1-2), 2007, Pages 257–263;
- [48] Torimoto T., Okawa Y., Takeda N., Yoneyama H.: Effect of activated carbon content in TiO₂-loaded activated carbon on photodegradation behaviors of dichloromethane, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 103(1-2), 1997, Pages 153 – 157;
- [49] Kuo C.-S., Tseng Y.-H., Huang C.-H., Li Y.-Y.: Carbon-containing nano-titania prepared by chemical vapor deposition and its visible-light-responsive photocatalytic activity, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 270(1-2), 2007, Pages 93–100;
- [50] Zhang L., Liu P., Su Z.: A new route for preparation of TiO₂/C hybrids and their photocatalytic properties, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 248(1-2), 2006, Pages 189–197;
- [51] Liu Y., Yang S., Hong J., Sun Ch.: Low-temperature preparation and microwave photocatalytic activity study of TiO₂-mounted activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 142(1-2), 2007, Pages 208–215;
- [52] Cordero T., Chovelon J.-M., Duchamp Ch., Ferronato C., Matos J.: Surface nano-aggregation and photocatalytic activity of TiO₂ on H-type activated carbons, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 73(3-4), 2007, Pages 227–235;

- [53] Plahuta M., Tišler T., Toman M. J., Pintar A.: Efficiency of advanced oxidation processes in lowering bisphenol A toxicity and oestrogenic activity in aqueous samples, *Arh. Hig. Rada Toksikol.*, Vol. 65(1), 2014, Pages 77 – 87;
- [54] Kudlek E., Bohdziewicz J., Dudziak M.: Rozkład wybranych związków farmaceutycznych w procesie UV bez i z dodatkiem TiO₂, *EKO-DOK 2015. VII Konferencja doktorantów i młodych pracowników nauki. Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska. Zeszyt abstraktów*, Boguszów-Gorce, 2015, str. 28 – 29;
- [55] Kowal A. L., Świdarska-Bróz M.: *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*, Wyd. naukowe PWN, Warszawa, 2009;
- [56] Richardson S. D.: Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 22(10), 2003, Pages 666 – 684;
- [57] Sadiq R., Rodriguez M. J.: Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review, *Science of The Total Environment*, Vol. 321(1-3), 2004, Pages 21 – 46;
- [58] Dudziak M.: Change of toxicity of water containing bisphenol A during its treatment by complex oxidation process, *Ecol. Chem. and Eng. A*, nr 3(21), 2014, str. 269 – 277;
- [59] Dudziak M.: Próba oceny wpływu składu roztworu modelowego na rozkład wybranych ksenobiotyków w procesie utleniania z wykorzystaniem promieni nadfioletowych i nadtlenu wodoru, *Ochrona Środowiska*, Vol. 37, Nr 2, 2015, str. 21 – 25;
- [60] Dojlido J., Zerbe J.: *Instrumentalne metody badania wody i ścieków*, Wyd. Arkady, Warszawa, 1997, str. 176;
- [61] Guo Ch., Ge M., Liu L., Gao G., Feng Y., Wang Y.: Directed synthesis of mesoporous TiO₂ microspheres: catalysts and their photocatalysis for bisphenol A degradation, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 44, 2010, Pages 419 – 425;
- [62] Mo J., Zhang Y., Xu Q., Zhu Y., Lamson J. J., Zhao R.: Determination and risk assessment of by-products resulting from Photocatalytic oxidation of toluene, *Appl. Cat. B: Environmental*, Vol 89, 2009, Pages 570 – 576;
- [63] Kudlek E.: Układ sekwencyjny fotokataliza – ciśnieniowa filtracja membranowa w pogłębionym oczyszczaniu odpływów z oczyszczalni komunalnych zawierających związki aktywne farmaceutycznie. *Praca doktorska*, Gliwice, 2016;
- [64] Bohdziewicz J., Kudlek E., Dudziak M.: Zmiany toksyczności wody zawierającej wybrane farmaceutyki w procesie utleniania fotokatalitycznego, *Proceedings of ECOpole*, Vol. 8(1), 2014;
- [65] Chiang K., Lim T. M., Tsen L., Lee C.C.: Photocatalytic degradation and mineralization of bisphenol A by TiO₂ and platinumized TiO₂, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 261(2), 2004, Pages 225 – 237;
- [66] Olmez-Hanci T., Arslan-Alaton I., Genc B.: Bisphenol A treatment by the hot persulfate process: Oxidation products and acute toxicity, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 263(2), 2013, Pages 283–290;
- [67] Wilk P., Szalińska E.: Microtox jako narzędzie do oceny toksyczności osadów dennych, *Czasopismo techniczne. Środowisko*, Zeszyt 6, 2011, str. 247 – 263;
- [68] Hsieh Ch.Y., Meng-Hsiun T., Ryan K., Pancorbo O.: Toxicity of the 13 priority pollutant metals to *Vibrio* fisheri in the Microtox[®] chronic toxicity test, *The Science of the Total Environment*, Vol.320(1), 2004, Pages 37-50;
- [69] Werle S., Dudziak M.: Ocena toksyczności osadów ściekowych oraz produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania, *Przemysł Chemiczny*, nr 7, t. 92, 2013, str. 1350-1353;
- [70] Cwalina B., Wiącek-Rosińska A.: Testy toksyczności ostrej wykorzystujące bioluminescencję bakterii w ocenie efektów skażenia i remediacji środowiska, *Archiwum Ochrony Środowiska*, Vol.29(4), 2003, str.107-114;
- [71] Terouchi N., Takano K., Nakamura Y., Enomoto K., Hosoya N., Nishinari N.: Bisphenol A stimulates growth and shoot differentiation in plants, *Plant Biotechnology*, Vol. 21(4), 2004, Pages 307 – 308.

Aspekty mikrobiologiczne w kompostowaniu osadów ściekowych

Piotr Jachimowicz¹, Adriana Osińska¹, Natalia Zawrotna¹;

¹Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Wydział Nauk o Środowisku, Katedra Mikrobiologii Środowiskowej, Naukowe Koło Mikrobiologów Molekularnych "Coccus"

Streszczenie

Efektom wzrostu ilości oczyszczanych ścieków w Polsce jest wzrost produkcji osadów ściekowych, które stają się w coraz większym stopniu problemem ekologicznym, technicznym oraz ekonomicznym. Problem ten dotyczy przede wszystkim zagospodarowania powstających na terenie oczyszczalni ścieków osadów ściekowych. Ze względu na dużą zawartość substancji organicznych w osadach jednym ze sposobów ich zagospodarowania jest kompostowanie. Kompostowanie jest procesem tlenowym, w którym przy pomocy bakterii, grzybów oraz promieniowców otrzymujemy gotowy nawóz. Mechanizm ten pozwala na higienizację, zmniejszenie koncentracji metali ciężkich w osadach oraz na ostateczne ich zagospodarowanie.

Słowa kluczowe: kompostowanie, osady ściekowe, mikroorganizmy, biodegradacja

1. Komunalne osady ściekowe

Według Ustawy o odpadach z dnia 14 grudnia 2012 roku, komunalnymi osadami ściekowymi nazywamy pochodzący z oczyszczalni ścieków osad z komór fermentacyjnych oraz innych instalacji służących do oczyszczania ścieków komunalnych oraz innych ścieków o składzie zbliżonym do składu ścieków komunalnych. Wśród osadów komunalnych wyróżnić możemy trzy typy ze względu na miejsce powstawania w oczyszczalni ścieków: wstępny, nadmierny oraz mieszany [1,2]. Wzrastająca liczba ludności oraz rozbudowa sieci kanalizacyjnej, zwłaszcza na terenach wiejskich, powoduje wzrost Ilości dopływających ścieków do oczyszczalni, a co się z tym wiąże także większą ilość osadów ściekowych (Tab.1). Ilość powstających osadów ściekowych jest ściśle powiązana z zawartością zanieczyszczeń w ściekach, technologią oczyszczania, stosowaniem reagentów oraz sposobem przeróbki osadów w celu ich stabilizacji [2].

Tab. 1 Ilość wytworzonych osadów ściekowych w latach 2011-2014 [3]

Rok	2011	2012	2013	2014
Wytworzone ogółem (t. s.m)	519,2	533,3	540,3	556,0

Powstające osady komunalne muszą być wstępnie podane procesowi przeróbki, które zmieniają ich właściwości fizykochemiczne. Procesami takimi są zagęszczanie, stabilizacja oraz odwadnianie lub suszenie.

Zagęszczanie polega na oddzieleniu fazy stałej od ciekłej (następuje zmniejszenie objętości osadów). Usuwana jest tylko woda wolna metodą grawitacyjną lub mechaniczną przy pomocy różnego rodzaju zagęszczarek (sitowo-taśmowe, sitowo-bębnowe, flotacyjno-wirowe, śrubowe).

Stabilizacja ma na celu zmniejszenie podatności osadów ściekowych na zagniwanie oraz zmniejszenie liczebności organizmów chorobotwórczych. W tym celu poddawane są one procesom biologicznym (fermentacji, kompostowaniu lub stabilizacji tlenowej), chemicznym (wapnowanie) lub termicznym (mokre spalanie, piroliza, spalanie, termokondycjonowanie). Efektom końcowym jest zmniejszenie objętości osadów, obniżenie zawartości związków organicznych, higienizacja osadów oraz przygotowanie osadów do ostatecznego zagospodarowania lub unieszkodliwienia [2,3].

1.1.Uwarunkowanie prawne

Podstawowymi aktami prawnymi dotyczącymi zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych są:

- Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 roku o odpadach,

- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach,
- Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001r. Prawo ochrony środowiska,
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych.

Ostatni wymieniony powyżej akt prawny dokładnie opisuje warunki jakie muszą być spełnione przy wykorzystywaniu komunalnych osadów ściekowych na różne cele oraz zakres, częstotliwość i metody referencyjne badań komunalnych osadów ściekowych oraz gruntów na których osady te mają być stosowane [4].

Komunalne osady ściekowe mogą być stosowane jeśli spełnią warunki dotyczące zawartości metali ciężkich w osadach (Tab. 2) oraz ilości metali ciężkich w wierzchniej warstwie gruntu, na którym te osady mają być stosowane (Tab.3) aby ich stosowanie nie powodowało pogorszenia jakości gleby [5,6].

Tab.2 Dopuszczalna zawartość metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych [4]

Metale	Zawartość metali ciężkich w mg/kg suchej masy osadu nie większa niż przy stosowaniu osadów komunalnych:		
	W rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów przeznaczonych na cele rolnicze	Do rekultywacji gruntów na cele nie rolne	do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz
Kadm (Cd)	20	25	50
Miedź (Cu)	1000	1200	2000
Nikiel (Ni)	300	400	500
Ołów (Pb)	750	1000	1500
Cynk (Zn)	2500	3500	5000
Rtęć (Hg)	16	20	25
Chrom (Cr)	500	1000	2500

Tab. 3 Wartość dopuszczalna ilości metali ciężkich w wierzchniej warstwie gruntów (0-20cm) przy stosowaniu komunalnych osadów ściekowych w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne [4]

Metale	Wartość dopuszczalna ilości metali ciężkich w mg/kg suchej masy gruntu nie większa niż przy gruntach:		
	lekkih	Średnich	ciężkich
Kadm (Cd)	1	2	3
Miedź (Cu)	25	50	75
Nikiel (Ni)	20	35	50
Ołów (Pb)	40	60	80
Cynk (Zn)	80	120	180
Rtęć (Hg)	0,8	1,2	1,5
Chrom (Cr)	50	75	100

W Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 roku w sprawie komunalnych osadów ściekowych podano także parametry mikrobiologiczne określające jakość osadów, które mówią, że w przypadku osadów ściekowych przeznaczonych na cele rolnicze w 100 g osadów przeznaczonych do badań nie mogą występować bakterie z rodzaju *Salmonella*. W przypadku żywych jaj pasożytów *Ascaris* sp., *Toxocara* sp. oraz *Trichuris* sp. w 1 kg suchej masy osadów ściekowych przeznaczonych na cele rolnicze organizmy te nie powinny występować. Natomiast w przeznaczonych na inne cele poza rolnicze liczebność może się wahać do 300 jednostek [4].

1.2. Mikroorganizmy chorobotwórcze w osadach ściekowych

Ze względu na właściwości fizykochemiczne a zwłaszcza dużą zawartość substancji organicznej osady ściekowe są środowiskiem życia różnych grup mikroorganizmów autochtonicznych jak i allochtonicznych. Biocenozę osadów ściekowych tworzą różnego rodzaju bakterie, grzyby, wirusy czy pasożyty i ich jaja [7].

Bakteriami patogenne występującymi w osadach ściekowych (Tab.4), które w niewłaściwy sposób poddane są procesowi higienizacji, mogą potencjalnie doprowadzać do skażenia ujęć wody i stać się zagrożeniem dla zdrowia zwierząt i ludzi [8].

Tab.4 Gatunki bakterii występujące w osadach ściekowych

<i>Enterobacteriaceae</i> i inne pałeczki Gram-ujemne	Paciorkowce	Gronkowce i mikrokoki
<i>Escherichia coli</i>	<i>Enterococcus faecalis</i>	<i>Staphylococcus lentus</i>
<i>Citrobacter freundii</i>	<i>Enterococcus faecium</i>	<i>Staphylococcus hominis</i>
<i>Enterobacter cloacae</i>	<i>Enterococcus durans</i>	<i>Staphylococcus sciuri</i>
<i>Proteus vulgaris</i>	<i>Streptococcus uberis</i>	<i>Staphylococcus xylosus</i>
<i>Serratia odorifera</i>	<i>Streptococcus sanguis</i>	<i>Staphylococcus haemolyticus</i>
<i>Serratia marcescens</i>	<i>Streptococcus salivarius</i>	<i>Staphylococcus simulans</i>
<i>Serratia liquefaciens</i>	<i>Streptococcus pneumoniae</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
<i>Pantoea spp.</i>	<i>Streptococcus pyogenes</i>	<i>Staphylococcus epidermidis</i>
<i>Shigella spp.</i>	<i>Lactococcus lactis</i>	<i>Staphylococcus warnerii</i>
<i>Salmonella spp.</i>	<i>Aerococcus viridans</i>	<i>Staphylococcus capitis</i>
<i>Klebsiella ozaenae</i>	<i>Gemella haemolysans</i>	<i>Staphylococcus caprae</i>
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Gemella morbillorum</i>	<i>Micrococcus spp.</i>
<i>Klebsiella oxytoca</i>	<i>Leuconostoc spp.</i>	
<i>Vibrio fluvialis</i>	<i>Listeria monocytogenes</i>	
<i>Yersinia enterocolitica</i>		
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>		
<i>Pseudomonas fluorescens</i>		
<i>Aeromonas hydrophila</i>		

Innymi niebezpiecznymi mikroorganizmami występującymi w osadach ściekowych są grzyby (*Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicilium*, *Mucor*, *Rhizopus*, *Phialophora richardsiae*, *Geotrichum candidum*, *Epidermophyton*, *Cryptococcus neoformans*, *Trichosporon*), które powodować mogą różnego rodzaju alergie i infekcje [9]. Najbardziej niebezpieczne są wytwarzane przez grzyby *Aspergillus flavus*, *Aspergillus fumigatus* czy *Aspergillus ochraceus* mikotoksyny (aflatoksyny, ochratoksyny, trichoteceny czy zearalenon), które mają właściwości rakotwórcze i mutagenne [10]. W osadach ściekowych można często także spotkać drożdżaki, które powodować mogą u człowieka schorzenia skóry, błony śluzowej i narządów wewnętrznych [11].

Pod względem sanitarnym problemem są także wirusy (*Polio*, *Coxsackie*, *Echo*). Ich badania napotykają jednak trudności związane z ilościowym izolowaniem ze środowiska oraz oznaczeniem. Mikroorganizmy te charakteryzują się dużą odpornością na działanie środków dezynfekujących oraz długą aktywnością infekcyjną w środowisku [12]. Według literatury wirusy bytujące w osadach mogą powodować różnego typu choroby związane z zapaleniem mięśnia sercowego, mózgu czy mięśni [13].

Należy także pamiętać o pasożytach takich jak tasiemce, nicienie i przywry, które stanowią zagrożenie epidemiologiczne związane z przenoszeniem chorób układu pokarmowego [14].

1.3. Metale ciężkie w osadach ściekowych

Metale ciężkie w nieodpowiednich ilościach zagrażają zdrowiu roślin, zwierząt i ludzi. Raz wprowadzone do środowiska naturalnego są trudne do usunięcia, ze względu na długi okres persistencji

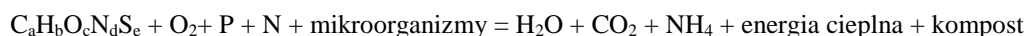
(trwałości) [15]. Ich źródłem w osadach są ścieki przemysłowe oraz spływy powierzchniowe. Głównymi gałęziami przemysłu o zwiększonej emisji metali ciężkich do osadów są: przemysł metalowy, maszynowy, garbarski, chemiczny oraz celulozowo-papierniczy. Stopień gromadzenia na drodze wymiany jonowej, adsorpcji czy strącania w osadach ściekowych wynosi 80-90% z całkowitej dopływającej ilości metali ciężkich ze ścieków [16,17]. Natomiast w suchej masie osadów, metale mogą stanowić 0,5-2% [18].

Ogólna zawartość metali ciężkich w osadach nie jest miarodajną metodą oceny biodostępności tych pierwiastków, jedyną możliwością oznaczania biodostępności jest ocena ilości metali związanych przez poszczególne frakcje (wymenną, węglanową, redukcyjną utleniającą oraz rezydualną) osadów ściekowych [19]. Materia organiczna i nieorganiczna odpowiada w osadach ściekowych za wiązanie się z metalami ciężkimi. Materia nieorganiczna w osadach to głównie węglany, fosforany, siarczki, a także niekryształiczne tlenki i wodorotlenki żelaza, glinu oraz manganu. Natomiast materia organiczna to żywe mikroorganizmy (bakterie, grzyby, protozoa) oraz detrytus (martwe szczątki mikroorganizmów) doskonale sorbujące cynk, miedź, ołów, chrom czy mangan [20,21].

Formy metali ciężkich w osadach ściekowych zależą głównie od właściwości osadów takich jak: pochodzenie, odczyn, przewodnictwo elektryczne, zawartość materii organicznej, czy właściwości oksydacyjno-redukcyjne [22].

2. Kompostowanie

Kompostowanie polega na naturalnym mikrobiologicznym rozkładzie substancji organicznych (częściowa mineralizacja oraz humifikacja) z udziałem głównie bakterii (*Micrococcus*, *Streptococcus*, *Lactobacillus*, *Pseudomonas*, *Bacillus*), pleśni (*Penicillium*, *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Mucor*) oraz promieniowców (*Thermoactinomyces*, *Thermomonospora*, *Saccharomonospora*, *Streptomyces*). Na drodze przemian egzotermicznych, aerobowych i biochemicznych powstaje produkt, który w wypadku spełnienia określonych wymagań jakościowych może zostać wykorzystany do nawożenia [23]. Przebieg sumaryczny reakcji zachodzących podczas procesów kompostowania niezależnie od substancji organicznej można przedstawić następująco [24]:

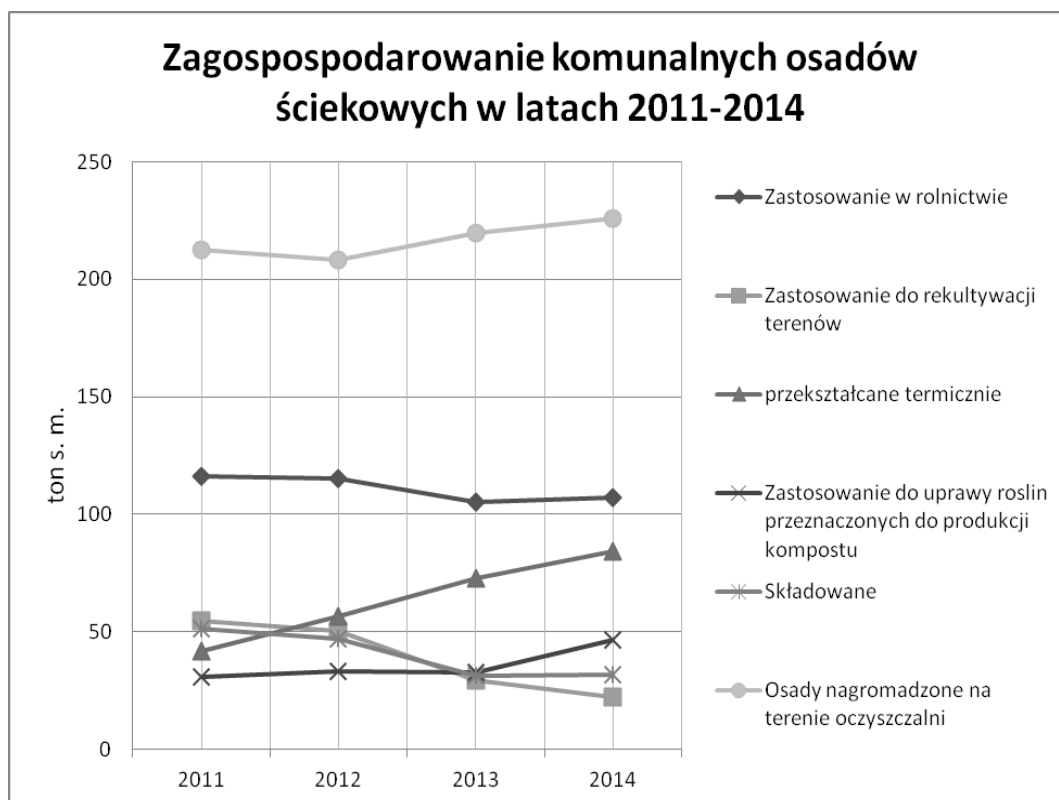


Proces kompostowania przebiega w dwóch etapach:

Kompostowanie intensywne (faza termofilna) – część procesu kompostowania, w trakcie którego z odpadów organicznych jest otrzymywany kompost świeży; materiał ulega higienizacji (wysoka temperatura zabija mikroorganizmy patogenne oraz nasiona chwastów), substancje łatwo rozkładalne (tłuszcze, białka oraz węglowodory) zostają praktycznie rozłożone, maleje emisja odorów.

Dojrzewanie (faza mezofilna) – w tym etapie z kompostu świeżego uzyskuje się kompost dojrzały; rozkładane są substancje trudno rozkładalne (np. ligniny, celuloza, hemiceluloza), powstają natomiast stabilne struktury próchnicze, zawierające substancje odżywcze, odporne na działanie czynników zewnętrznych [25].

Zasadniczym celem tego procesu jest zmniejszenie objętości, zmniejszenie zagniwalności, higienizacja, likwidacja nieprzyjemnych zapachów oraz doprowadzenie kompostu do ostatecznej formy zagospodarowania (Rys.2.1) [26].



Rys.2.1. Formy zagospodarowania osadów ściekowych

2.1. Parametry kompostu

Wiele parametrów wpływa na odpowiedni proces kompostowania osadów czynnych m.in. struktura, wilgotność, temperatura, odczyn, ilość tlenu oraz stosunek C/N.

Struktura kompostowanej masy dotyczy wymiaru pojedynczych grudek odpadu i w sposób bezpośredni wpływa na ilość zawartej w porach wody oraz powietrza. Udział przestrzeni wolnej w stosunku do całkowitej objętości porów powinien wynosić 25-35%. Mniejsza porowatość skutkuje zajmowaniem wolnych przestrzeni przez wodę co utrudnia przepływ powietrza. Taka sytuacja może doprowadzić do powstania lokalnych warunków beztlenowych. Materiałem strukturotwórczym bardzo wysokiej jakości może być słoma pszenna oraz trociny, najlepiej z drzew liściastych. Zbyt duże wymiary poszczególnych grudek ograniczają powierzchnię kontaktu z mikroorganizmami przeprowadzającymi ich rozkład.

Wilgotność jest czynnikiem limitującym intensywność przemian biochemicznych, czego wynikiem jest utrzymująca się na odpowiednim poziomie, w trakcie tych przemian temperatura. Optymalny stopień wilgotności kompostu to 40-60%.

Temperatura jest ważnym czynnikiem wpływającym na wydajność kompostowania i kluczowym parametrem charakteryzującym jego przebieg. Zmiany temperatury zależą od szybkości i stopnia mineralizacji materii organicznej oraz od aktywności procesów mikrobiologicznych.

Utrzymanie właściwej wartości pH zapewnia dogodne warunki środowiska dla rozwoju mikroorganizmów oraz zabezpiecza masę kompostową przed stratami azotu, a także może być dobrym wskaźnikiem przebiegu procesu dojrzwania.

Niedostateczna ilość tlenu powoduje spadek aktywności mikroorganizmów aerobowych, które wykorzystują tlen w procesie przemiany materii. Na jego zużycie wpływa pośrednio uwilgotnienie masy kompostowej. Im wyższy % wilgotności, tym wykorzystanie tlenu spada. W celu optymalizacji napowietrzenia materiału kompostowanego jego zagęszczenie powinno wynosić poniżej 500kg/m³. Natomiast intensywne dostarczanie powietrza może wpływać ujemnie na proces kompostowania poprzez wychładzanie. Szczególnie zjawisko to jest niepożądane w fazie termofilnej.

Stosunek C/N jest regulowany przez odpowiedni dobór części składowych kompostowanej masy. Odpowiedni balans na etapie przygotowania mieszaniny komponentów do kompostowania jest kluczowym elementem procesu. Odpady o przeciwnym odczynie, skrajnych zawartościach suchej masy (zawartości wody), odmiennym składzie ziarnowym (rozdrobnieniu), nadają się do tworzenia mieszanek glebotwórczych i nawozowych o dużej użyteczności [27,28].

2.2. Pozytywny wpływ kompostu z osadów ściekowych na gleby

Zastosowanie wskaźników mikrobiologicznych w analizie środowiska glebowego pozwala odzwierciedlić rzeczywisty ekologiczny stan gleb, jej aktywność biologiczną oraz żyzność i urodzajność. Parametry mikrobiologiczne, tj. aktywność oddechowa, enzymatyczna, są ponadto bardziej czułe i lepiej opisują stan środowiska glebowego niż właściwości fizykochemiczne. Stopień rozwoju drobnoustrojów w glebie zależy od właściwości fizykochemicznych (zasobności w materię organiczną), nawożenia, warunków klimatycznych oraz czynników agrotechnicznych [29].

Nawożenia kompostem z osadów ściekowych przynosi wiele korzyści między innymi poprawia wilgotność gleby, poprawia stosunki wodno-powietrzne oraz polepsza odczyn. Kompost tym samym stanowi dodatkowe źródło węgla i azotu. Według wielu wykonanych badań po zastosowaniu kompostów z osadów ściekowych na badanym terenie wzrosła liczebność bakterii, promieniowców i grzybów. Zaobserwowano także istotny proporcjonalny wzrost mikroorganizmów wraz z rosnącą dawką kompostu [30].

Pobudzeniu rozwoju mikroorganizmów towarzyszy również stymulacja aktywności biochemicznej gleby. Wprowadzenie osadów do gleby powoduje wyraźny wzrost aktywności enzymatycznej takich enzymów jak dehydrogenaz, proteaz, czy ureaz które świadczą o wzroście żyzności gleb [31].

3. Podsumowanie

Przedstawiony przegląd literatury dotyczący wpływu aspektów mikrobiologicznych w kompostowaniu osadów ściekowych pokazuje, że ich aplikacja może przyczynić się do poprawy właściwości fizykochemicznych gleby, wyniku czego polepszy się wzrost i rozwój roślin. Przemiany mikrobiologiczne polegają głównie na transformacji materii organicznej wniesionej do gleby między innymi z osadem ściekowym. Mikroorganizmy glebowe odgrywają ważną rolę w produktywności i wzroście roślin, ponieważ są odpowiedzialne za obieg pierwiastków biogennych w biosferze. Kompost z osadów ściekowych po wprowadzeniu do gleby staje się źródłem dostępnego węgla organicznego i makroelementów stymulującym rozwój mikroorganizmów i aktywność enzymatyczną. Zastosowanie kompostu niesie za sobą jednak zagrożenie skażenia mikrobiologicznego. Dotychczasowe obserwacje pokazują jednak, że większość organizmów chorobotwórczych jest efektywnie eliminowana podczas kompostowania.

Literatura

- [1] *Ustawa z dnia 14 grudnia 2012r. o odpadach*
- [2] Kosicka-Dziechciarek D., *Kompostowanie osadów ściekowych komunalnych i przydomowych* [w:] *Technologia Wody*, Nr 2, 2016, str. 56.
- [3] Bień J., Neczaj E., Worwąg M., Grosser A., Nowak D., Milczarek M., Janik M., *Kierunki zagospodarowania osadów w Polsce po roku 2013* [w:] *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, Nr 14, 2011, str. 375-384
- [4] *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych*
- [5] Oleszczuk P., *Phytotoxicity of municipal sewage sludge composts related to physico-chemical properties, PAHs and heavy metals* [w:] *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Nr 69, 2008, str. 496-505
- [6] Shrivastava S., Banerjee D., *Speciation of metals in sewage sludge and sludge – amended soils* [w:] *Water, Air and Soil Pollution* Nr 152, 2004, str. 219 – 232.
- [7] Gantzer C., Gaspard P., Galvez L., Huyard A., Dumouthier N., Schwartzbrod J., *Monitoring of bacterial and parasitological contamination during various treatment of sludge* [w:] *Wat. Res.*, Nr 35, 2001, str. 3763-3770
- [8] Chroni C., Kyriacou A., Georgaki I., Manios T., Kotsou M., Lasaridi K.: *Microbial characterization during composting of biowaste* [w:] *Waste Manag.*, Nr 29, 2009, str. 1520-1525

- [9] Bauza-Kaszewska J., Paluszak Z., Skowron K., Wpływ kompostowania osadów ściekowych na liczebność wybranych grup drobnoustrojów autochtonicznych [w:] Woda - Środowisko - Obszary Wiejskie, Nr 10, 2010, str. 19-27
- [10] Budzińska K., Rzepczyk B., Michalska M., Mikologiczna ocena osadów surowych i składowanych z oczyszczalni ścieków bytowych [w:] Mat. Konf. Nauk. "Kompleksowe i szczegółowe problem inżynierii środowiska", Ustronie Morskie, 2003, 495-506,
- [11] Szejniuk B., Badania mikologiczne kompostu z odpadów komunalnych [w:] Pr. Kom. Nauk Roln. I Biol. BTN, Nr 46, 2000, 121-127,
- [12] Zamorska J., Organizmy patogenne w osadach ściekowych [w:] Zeszyty naukowe Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego Oddział w Rzeszowie, Nr 9; 2007, str. 91-98
- [13] Gołofit-Szymczak M., Zapór L. Zagrożenia biologiczne w oczyszczalniach ścieków komunalnych. [w:] Bezpieczeństwo pracy, Nr 3, 2007, str. 26-28.
- [14] James E., Mirella G., Robaki pasożytnicze [w:] Mikrobiologia i choroby zakaźne red P B. Heczko. Wrocław: Wydaw. Med. Urban & Partner; 2000, 435-449.
- [15] Babel S., Del Mundo Dacera D., Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: a review [w:] Waste Management, Nr 26, 2006, str. 988-1004.
- [16] Czekala J., Jakubus M., Metale ciężkie oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne integralnymi składnikami osadów ściekowych [w:] Folia Univers. Agricult. Stetinensis Agricultura, Nr 77, 1999, str. 33-44
- [17] Fernández Alborés A., Pérez Cid B., Fernández Gómez E., Falque López E., Comparison between sequential extraction procedures and single extractions for metal partitioning in sewage sludge samples [w:] Analyst, Nr 125, 2000, str. 1353 - 1357
- [18] Jalali M., Khanlari Z., Mobility and Distribution of Zinc, Cadmium and Lead in Calcareous Soils Receiving Spiked Sewage Sludge [w:] Soil & Sediment Contamination, Nr 15, 2006, str. 603 - 620
- [19] Dąbrowska L., Speciation of heavy metals in sewage sludge, in: "Pathways of pollutants and migration strategies of their impact on the ecosystems, 2004, str. 38-47
- [20] Merrington G., Oliver I., Smernik R., McLaughlin M., The influence of sewage sludge properties on sludge - borne metal availability [w:] Advances in Environmental Research, Nr 8, 2003, str. 21-36
- [21] Ščančar J., Milači R., Stražar M., Burica O., Bukovec P., Environmentally safe sewage sludge disposal: The impact of liming on the behaviour of Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn [w:] J. Environ. Monit. Nr 3, 2001, 226-231.
- [22] Szulc W., Rutkowska B., Ocena możliwości wykorzystania w rolnictwie osadu ściekowego z miejskiej oczyszczalni ścieków [w:] Acta Agrophysica, Nr 70, 2002, 317-323.
- [23] Czyżyk F., Kozdraś M., Właściwości chemiczne i kompostowanie osadów z wiejskich oczyszczalni ścieków [w:] Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie, Nr 4, 2004, str. 559-569
- [24] Pilarski K., Pilarska A., Parametry procesu kompostowania [w:] Technika Roln. i Leśna, Nr 1, 2009, str. 23-24.
- [25] Kucharczak, K., Stepien, W., Gworek B., (2010). Kompostowanie odpadów komunalnych jako metoda odzysku substancji organicznej [w:] Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, Nr 42, 2010
- [26] R., Agrawal M., Potential benefits and risks of land application of sewage sludge [w:] Waste Management, Nr 28, 2008, str. 347-358
- [27] Sidelko R., Kompostowanie- optymalizacja procesu i prognoza jakości produktu, Koszalin, 2005
- [28] Siuta J., Wasiak G., Kompostowanie odpadów i użytkowanie kompostu, Warszawa, 2000
- [29] Augustynowicz J., Pietkiewicz S., Kalaji M., Russel S., Wpływ nawożenia osadem ściekowym na wybrane parametry biologii gleby oraz wydajności aparatu fotosyntetycznego ślazuwca pensylwańskiego *Sida Hermaphrodita* (L.) Rusby, {w:] Nauka Przyroda Technologie, Nr 4, 2010, str. 1-10
- [30] Sullivan T., Stromberger M., Paschke M., Ippolito J., Long-term impacts of infrequent biosolids applications on chemical and microbial properties of semi-arid rangeland soil [w:] Biology and Fertility of Soils, Nr 42, 2005, str. 258-266
- [31] Nowak M., Kacprzak M., Grobelak A., Osady ściekowe jako substytut glebowy w procesach remediacji i rekultywacji terenów skażonych metalami ciężkimi [w:] Inżynieria i Ochrona Środowiska, Nr 13, 2010, 121-131.

Immobilizacja mikroorganizmów w promowaniu wzrostu roślin

Joanna Hiller¹, Anna Grobelak¹

¹ Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska, adres: ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, tel.: 794162798, e-mail: hillerjoanna@gmail.com

Streszczenie

Immobilizacja to nowoczesna technika unieruchamiania różnorodnych biokomponentów wykorzystywana w różnych gałęziach przemysłu. Wyróżnia się 3 główne rodzaje: unieruchomienie bez nośnika, wewnątrz lub na zewnątrz nośnika, wykorzystując odpowiednie w tym celu materiały. Technika immobilizacji może być wykorzystywana również w inżynierii środowiska w celu zwiększenia żywotności mikroorganizmów, w szczególności bakterii PGPB (Plant Growth Promoting Bacteria). Bakterie te w naturalny sposób oddziałują na roślinę, rosnącą w warunkach stresowych poprzez bezpośrednie lub pośrednie promowanie jej wzrostu.

Słowa kluczowe: immobilizacja, promowanie wzrostu roślin, bakterie ryzosferowe

1. Wstęp

Zwiększająca się populacja ludzi na Ziemi, a co za tym idzie zwiększony popyt na żywność i mechanizacja rolnictwa oraz rozwój przemysłowy przyczyniły się do degradacji terenów zielonych. W celu rekultywacji tych terenów stosuje coraz bardziej nowoczesne i skuteczniejsze metody. Coraz więcej uwagi poświęca się bakteriom ryzosferowym (tzw. PGPB - ang. Plant Growth Promoting Bacteria), które naturalnie kolonizują strefę ryzosferową roślin, jednocześnie wspomagając ich wzrost i rozwój w warunkach stresowych. Bakterie PGPB działają bezpośrednio na roślinę zwiększając biodostępność pierwiastków niezbędnych dla rozwoju roślin, wzbogacając glebę w mikro- i makroelementy, zwiększając ich biodostępność, a także zmniejszając szkodliwe działanie metali ciężkich na roślinę, natomiast pośrednie metody promowania przyczyniają się do zwiększenia odporności roślin na patogeny, działając na nie w sposób antagonistyczny. Efektywność działań mikroorganizmów w glebie można zwiększyć wykorzystując nowoczesne metody immobilizacji mikroorganizmów, unieruchamiając drobnoustroje na powierzchni lub wewnątrz nośników.

2. Immobilizacja

Immobilizacja inaczej zwana unieruchomieniem jest to zespół technik prowadzących do częściowego lub całkowitego ograniczenia mobilności cząsteczek, substancji lub materiałów biologicznych poprzez związanie ich z nośnikiem [1]. Immobilizacja jest zjawiskiem naturalnie występującym w środowisku. Przykładem jej występowania są biofilmy (powierzchniowo związane zbiorowiska mikroorganizmów składające się z wielu warstw komórek osadzonych w uwodnionej macierzy). Powszechne występowanie tego zjawiska w środowisku naturalnym i różnorodnych ekosystemach skłoniło ludzi do wykorzystania procesu immobilizacji w przemyśle [2]. Pierwszym procesem z wykorzystaniem immobilizacji była produkcja kwasu octowego w roku 1820. W procesie tym wykorzystano bakterie z rodzaju *Acetobacter*, które zaadsorbowane zostały na wiórach bukowych, jednak pierwsze procesy na skalę przemysłową w których użyto unieruchomionych cząsteczek wprowadzono dopiero w latach 60 XX w., a w latach późniejszych nastąpił ich dynamiczny rozwój [3,4]. Immobilizowane biokomponenty wykorzystywane w przemyśle wymagają użycia odpowiednio dobranych nośników w celu ich unieruchomienia, które powinny posiadać odpowiednie cechy:

- być obojętne w stosunku do immobilizowanych biokomponentów,
- posiadać wysoką zdolność do zatrzymywania komórek,
- zapewniać odpowiednią dyfuzję substratu oraz produktu,
- zapewniać wysoką żywotność i stabilność immobilizowanych biokatalizatorów przez dłuższy czas,
- być wysoce stabilne mechanicznie, chemicznie, biologicznie i termicznie,
- być łatwo dostępne oraz stosunkowo tanie [5].

Materiały wykorzystywane do immobilizacji mikroorganizmów oraz innych biokomponentów organicznych można podzielić na 2 grupy:

1. Nośniki nieorganiczne- nośniki te są wysoce odporne fizycznie, chemicznie, a także biologicznie, jednakże ich główną wadą jest występowanie zbyt małej liczby grup funkcyjnych uniemożliwiają tym samym odpowiednie związanie biokomponentu. Wśród nośników nieorganicznych można wyróżnić: tlenki metali, ceramikę, szkło porowate, krzemionkę oraz zeolity [1, 6].

2. Nośniki organiczne- nośniki należące do tego rodzaju posiadają wiele grup funkcyjnych, wpływając na stabilizację biokomponentów w strukturach żelowych, są one łatwo dostępne, a koszty ich uzyskania są stosunkowo niskie. Wadą tego rodzaju nośników jest niska odporność mikrobiologiczna, wrażliwość na rozpuszczalniki oraz wąski zakres pH w którym są one stabilne. Najczęściej stosowanymi nośnikami organicznymi są: agar, chitozan, karageny, pochodne celulozy oraz alginian [1]. Chitozan jest wykorzystywany w immobilizacji ze względu na występowanie pierwszorzędowych grup aminowych, które są podatne na sprzężenia. Ponadto porowata kulista forma chitozanu jest łatwo dostępna i umożliwia kowalencyjne lub niekowalencyjne przyłączanie enzymów. W celu wykorzystania dekstranu i agarozu w procesie immobilizacji muszą one przejść proces usieciowania (np. za pomocą epichlorohydryny) w celu poprawy ich właściwości mechanicznych i ściśliwości. Są one łatwo dostępne i stosunkowo tanie. Celuloza jest nośnikiem organicznym również wykorzystywanym w procesie immobilizacji. Zdolność wiązania cząsteczek jest niższa w porównaniu z innymi organicznymi nośnikami jednak jest ona najtańszą alternatywą jako nośnik [7]. Jednym z najczęściej wykorzystywanych polimerów naturalnych są alginiany. Pozyskuje się je ze ścian komórkowych brunatnic (*Phaeophyceae*) za pomocą procesu ekstrakcji. Alginian wapnia jest to jeden z najlepszych nośników wykorzystywanych w immobilizacji biokomponentów ze względu na jego hydrofilowość, naturalne pochodzenie, dobrą wytrzymałość chemiczną, obecność grup karboksylowych, bardzo tanią i łatwą procedurę otrzymywania nietoksycznego żelu [1].

W ostatnich latach coraz więcej uwagi poświęca się wykorzystaniu syntetycznych polimerów. Ich największą zaletą jest możliwość regulacji ich struktury na poziomie molekularnym, tzn. doboru odpowiedniej masy cząsteczkowej, struktury oraz sposobu i kolejności usieciowania grup funkcyjnych. Dodatkowo nośniki te mogą przybierać różne kształty takie jak rurki, czy membrany, są też łatwo dostępne. Posiadają jednak ograniczoną zdolność regeneracji, nie są one biodegradowalne, a w trakcie procesu sieciowania wykorzystywany jest toksyczny odczynnik sieciujący powodujący 90% śmiertelność komórek. Najczęściej stosowanymi są pochodne poliamin, polimetakrylanów, poliakrylany [1].

2.1. Techniki immobilizacji

Istnieje wiele metod klasyfikacji metod immobilizacji, jednak najpopularniejsza wyróżnia ich 3 rodzaje [7]:

- a) Unieruchomienie bez nośnika- flokulacja oraz sieciowanie przestrzenne

W procesie flokulacji wykorzystuje się naturalną zdolność mikroorganizmów do chemicznego lub fizycznego oddziaływania z grupami funkcyjnymi ścian komórkowych co przyczynia się do ich połączenia- tzw. samoagregacji [1,7]. Zdolność komórek do samoagregacji może być zwiększona poprzez zmianę warunków środowiska, takich jak: pH, temperatura, stężenie tlenu, zastosowanie odpowiednich podłoży oraz dodatek polielektrolitów. Manipulacja warunkami środowiska w celu wytworzenia skupisk mikroorganizmów nazywana jest flokulacją indukowaną [3].

Kolejną metodą unieruchamiania bez nośnika jest sieciowanie przestrzenne, polegające na wiązaniu komórek substancjami, które mogą reagować z grupami funkcyjnymi ich osłon komórkowych (np. heksametylocyaniną). Sieciowanie międzykomórkowe daje dość trwałe biomateriały, prowadzi on jednak do częściowej utraty aktywności biokomponentów i może utrudniać dyfuzję substratów [7].

- a) Unieruchomienie na powierzchni nośnika- adsorpcja, adhezja, wiązanie kowalencyjne

Metody adsorpcji i adhezji opierają się na słabych oddziaływaniach międzycząsteczkowych, m.in.: wiązaniach jonowych, hybrydowych, wodorowych, siłach van der Waalsa, siłach elektrostatycznych lub też kombinacji tych sił [7]. Metody te polegają na wprowadzeniu nośników do roztworu z materiałem biologicznym i pozostawieniu na określony czas w celu osadzenia się komórek, a nośnikami mogą być: szkło porowate, pochodne celulozy,

drewno, syntetyczne polimery [5, 7]. Skuteczność tych metod zależy od matrycy (nośnika), typu materiału biologicznego, jego wieku, metabolizmu oraz warunków środowiska [5, 7]. Istotną wadą metod wykorzystujących adsorpcję i adhezję jest uzyskiwanie niskiego stężenia biomasy na jednostkę objętości reaktora [7].

Immobilizacja wykorzystująca wiązania kowalencyjne polega na wytworzeniu trwałych wiązań chemicznych (np. wiązania estrowe, wiązania peptydowe) powodujących stabilność i trwałość układu ze względu na zwiększoną siłę przyczepu biokomponentu do nośnika w porównaniu do adsorpcji czy adhezji [1, 7]. Jako nośniki w tej metodzie wykorzystuje się ziemię okrzemkową, szkło porowate, pochodne celulozy, skały wulkaniczne, bawełnę, akrylany oraz czynniki wiążące np. aldehyd glutarowy, bromocyjan.

W metodach unieruchamiania na powierzchni nośnika istotna jest stabilizacja warunków środowiskowych (spadek pH może spowodować odrywanie się materiału biologicznego). Ponadto można zaobserwować uwalnianie się komórek do roztworu, co związane jest z autolizą komórek z niższych warstw, przepływem fazy ciekłej oraz turbulencjami w reaktorach [7].

a) Unieruchomienie wewnątrz nośnika- nanokapsułkowanie, mikrokapsułkowanie, makrokapsułkowanie

Metody te opierają się na wykorzystaniu materiałów, które tworzą porowate, półprzepuszczalne membrany umożliwiające dyfuzję substratów na zewnątrz do roztworu, z unieruchomionych w ich środku mikroorganizmów [1,7]. Jako nośniki najczęściej stosowane są: alginiany, chitozan, agar, pektyna [5]. Kapsułkowanie jest metodą szeroko wykorzystywaną w medycynie, przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym, chemicznym oraz konstruowaniu sztucznych organów. Metoda ta polega na utworzeniu kapsułek wielkości 10-100 μm z otoczonym w rdzeniu materiałem biologicznym. Rdzeń stanowi 10-90% masy kapsułki i może być nim substancja lub mieszanina w postaci ciekłej, stałej lub gazowej [7]. Kolejna warstwa to otoczka wokół rdzenia powstała z żelowego polimeru lub półprzepuszczalnej membrany [1]. Kapsułki zwykle zapobiegają uwalnianiu się komórek z nośnika, a tym samym nie zahamowują przepływu substratów i produktów [7]. Kapsułkowanie niecałkowicie spełnia się w przypadku unieruchamiania mikroorganizmów, ze względu na ograniczanie przez kapsułkę ich wzrostu i aktywności. Dodatkowo część komórek mikroorganizmów przenika do pożywki z kapsułek. Sam proces sieciowania wykazuje toksyczność w stosunku do immobilizowanych mikroorganizmów, a w przypadku półprzepuszczalnych membran tylko małowcząsteczkowe substancje mogą przez nią przenikać, co powoduje zahamowanie przepływu metabolitów komórkowych [1]. Wśród metod kapsułkowania wyróżnia się makrokapsułkowanie, mikrokapsułkowanie i nanokapsułkowanie.

Makrokapsułki inaczej zwane membranami kapilarnymi mają kształt cylindryczny, długość 1- 8 cm i średnicę 0,5-1,5 mm. Materiałami wykorzystywanymi do wytwarzania makrokapsułek jest polipropylen, polichlorek winylu, czy polisulfon.

Mikrokapsułki mają kształt kulisty o średnicy 0,2- 5000 μm . Stosuje się membrany silikonowe, nylonowe, liposomowe lub wytworzone z pochodnych celulozy, natomiast przegrody membranowe otrzymywane są z polimerów, takich jak polichlorek winylu lub polipropylen. Mikrokapsułkowanie na skalę przemysłową rzadko stosowane jest w celu immobilizacji całych komórek, najczęściej unieruchamiane są w ten sposób enzymy [3].

Nanokapsułki są to zwykle warstwy polimeru otaczające pojedynczą komórkę bakteryjną o średnicy nie przekraczającej 0,2 μm . Wykorzystanie nanokapsułek eliminuje niewykorzystaną przestrzeń w rdzeniu, co korzystnie wpływa na wymianę cząsteczek, jednocześnie zmniejszając rozmiary wszczepu [7].

Wykorzystanie immobilizowanych drobnoustrojów w przemyśle niesie wiele zalet związanych z wykorzystaniem różnych nośników, jak i również wad i ograniczeń. Wśród zalet można wyróżnić [1-5]:

- zminimalizowanie zakażeń spowodowanych mikroorganizmami patogennymi,
- kontrolę uwalniania produktów,
- efektywne prowadzenie hodowli o dużej gęstości komórek,
- zmniejszenie kosztów produkcji,
- zmniejszenie pracochłonności procesu- wielokrotne użycie biokatalizatora,
- zwiększoną wydajność procesu,
- wielokrotne użycie zimmobilizowanych biokomponentów,
- przeprowadzenie procesów w hodowli ciągłej,
- zwiększone stężenie pożądanego produktu w bioreaktorach,

- zwiększoną reaktywność, aktywność i stabilność immobilizowanego biokomponentu,
- ochronę immobilizowanych mikroorganizmów przed napowietrzaniem lub mieszaniem,
- stosunkowo proste wydzielenie biomasy od produktu finalnego,
- możliwość ko-immobilizacji różnych mikroorganizmów.
- Wadami wykorzystania immobilizowanych biokomponentów w przemyśle są:
- zmniejszone przemieszczanie się produktów i substratów w bioreaktorze,
- ograniczona trwałość nośników,
- zmiana aktywności biokomponentów w trakcie trwania procesu,
- możliwość uwalniania się biokomponentów do środowiska z nośnika,
- zmiany genetyczne i metaboliczne mikroorganizmów spowodowane długotrwałym procesem.

Immobilizacja komórek, enzymów jak i innych biokomponentów jest zastosowane w wielu gałęziach przemysłu. Immobilizowane biokomponenty znalazły szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu: do produkcji leków do celów terapeutycznych (glukoza zależna insulina), w otrzymywaniu biokomponentów do testu immunoenzymatycznego – ELISA, w produkcji antybiotyków, leczeniu chorób w tym leukemii oraz fenylketonurii (immobilizowane enzymy), przetwarzaniu odpadów skażonych pestycydami, neutralizowaniu niebezpiecznych gazów i oparów, oczyszczaniu białek, usuwaniu metali ciężkich ze środowiska naturalnego, produkcji biosensorów, produkcji biodiesla, w przemyśle spożywczym (m. in. do produkcji kwasu octowego). Immobilizacja znalazła ona również szerokie zastosowanie w inżynierii środowiska, w procesach rekultywacyjnych oraz fitoremediacji gleb [2].

3. Bakterie promujące wzrost roślin

Gleba jest środowiskiem, gdzie występuje różnorodność organizmów żywych. Rozwijają się w niej rośliny, zwierzęta oraz mikroorganizmy w tym bakterie i grzyby, tworząc wspólną niszę ekologiczną i żyjąc między sobą w zależności międzygatunkowej. W strefie korzeniowej roślin bytują zarówno patogeny roślinne, jak i mikroorganizmy wspomagające ich wzrost i rozwój, do których zaliczymy bakterie i grzyby mikoryzowe [8]. Na szczególną uwagę zasługują bakterie promujące wzrost i rozwój roślin, tzw. PGPB (ang. Plant Growth Promoting Bacteria) [9]. Do bakterii ryzosferowych zaliczyć można m. in.: *Arthrobacter*, *Alcaligenes*, *Agrobacterium*, *Azotobacter*, *Azospirillum*, *Bacillus*, *Pseudomonas fluorescens*, *Rhizobium*, *Serratia*.

Bakterie promujące wzrost PGPB wpływają na rośliny w sposób pośredni jak i bezpośredni. Pozytywne oddziaływanie bakterii może przyczynić się do zwiększenia przyswajalności związków pokarmowych z gleby i zwiększenia ich biodostępności, a także zahamowaniu pobierania przez roślinę związków działających niekorzystnie (działanie bezpośrednie), a także ograniczeniu rozwojowi fitopatogenów (działanie pośrednie) [10].

3.1. Bezpośredni wpływ bakterii PGPB na wzrost i rozwój roślin

Bezpośrednie promowanie wzrostu roślin przez mikroorganizmy bytujące w ich sferze ryzosferowej oraz przez endofity, polega na wzbogaceniu gleby w mikro i makroelementy, zwiększeniu ich biodostępności, a także zmniejszeniu szkodliwego działania metali ciężkich na roślinę [10] poprzez wytworzone mechanizmy:

a) Produkcję fitohormonów

Fitohormony takie jak auksyny, cytokininy, gibereliny, etylen, czy kwas abscysynowy odgrywają istotną rolę w regulacji wzrostu i rozwoju roślin. Gdy roślina nie rozwija się w warunkach optymalnych, zahamowane zostaje wydzielanie hormonów, w celu zmniejszenia wpływu czynników stresowych. Przyczynia się do zmniejszenia ilości hormonów wzrostu, których ilość w rezultacie może okazać się niewystarczająca dla prawidłowego rozwoju rośliny [11, 12]. Pewne grupy bakterii PGPB (zarówno endofity jak i bakterie zewnętrzne) posiadają zdolność do produkcji hormonów roślinnych, tym samym zwiększając ich stężenie w roślinie [13]. Fitohormony produkowane przez bakterie PGPB produkowane są w strefie korzeniowej roślin, a następnie wiązkami przewodzącymi są transportowane w różne części roślin, działając na nie nawet w bardzo małym stężeniu [14].

Badania dowodzą zdolność ok. 80% bakterii PGPR do wytwarzania auksyn (w tym IAA- kwas indolilo-3-octowy) i zwiększania stężenia endogennych hormonów roślinnych [11, 15].

Bakterie z rodzaju *Azospirillum*, *Rhizobium*, *Bacillus*, *Pseudomonas* posiadają zdolność syntezy cytokinin, natomiast gibereliny wytwarzają: *Azotobacter*, *Arthrobacter*, *Azospirillum*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Acinetobacter*, *Flavobacterium*, *Micrococcus*, *Agrobacterium*, *Clostridium*, *Rhizobium*, *Burkholderia*, i *Xanthomonas*. Bakterie ryzosferowe mogą powodować wzrost stężenia giberelin w roślinie poprzez produkcję hormonu jak i w wyniku aktywacji chemicznej nieaktywnych giberelin [12].

Zdolność syntezy hormonu- kwasu jasmonowego zaobserwowano jedynie u endofitów roślinnych [16].

a) Wiązanie azotu cząsteczkowego

Zdolność wiązania azotu cząsteczkowego charakteryzuje tylko niektóre bakterie (zwane diazotrofami), promieniowce i sinice. Do diazotrofów mających zdolność wiązania azotu atmosferycznego należą bakterie z rodziny *Rhizobiaceae*. Do rodziny tej zaliczamy: *Rhizobium*, *Mesorhizobium*, *Bradyrhizobium*, *Azorhizobium*, *Allorhizobium* i *Sinorhizobium* [17].

Najbardziej rozpowszechnionym rodzajem symbiozy jest zależność pomiędzy roślinami motylkowymi, a *Rhizobium*. *Rhizobia* są Gram-ujemnymi, urzęsionymi tlenowymi (mogą również rozwijać się w środowisku mikrotlenowym) pałeczkami, które nie tworzą form przetrwalnikowych. Bakterie te są heterotroficznymi tlenowcami rozwijającymi się wewnątrz korzeni roślin, posiadającymi zdolność do przekształcania azotu cząsteczkowego z powietrza atmosferycznego w formę przyswajalną dla roślin [18].

Przemiany azotowe zachodzą dzięki syntezie przez *Rhizobium* enzymu - nitrogenazy. Nitrogenaza składa się z dwóch komponentów białkowych zawierających metale (Fe oraz kompleks Mo-Fe) w swych centrach aktywnych. Redukcja azotu cząsteczkowego wymaga przejściowego połączenia dwóch białkowych komponentów, a następnie przeniesione zostają elektrony do kofaktora Mo-Fe, gdzie wiązany jest azot i następnie redukcja jego cząsteczki. Ważną właściwością nitrogenazy jest jej aktywność jedynie w warunkach beztlenowych lub o niewielkim stężeniu tlenu. Wykazano, że nitrogenaza uaktywnia się dopiero po rozpoczęciu syntezy leghemoglobiny w komórkach roślinnych, której rola jest dwojaka. Z jednej strony chroni ona nitrogenazę przed nadmiernym stężeniem tlenu (dzięki wysokiemu powinowactwu), z drugiej strony ułatwia dyfuzję tlenu do bakterii, który jest jej potrzebny do produkcji energii [19].

Wiązanie wolnego azotu cząsteczkowego i przekształcanie go w formę przyswajalną jest możliwe jedynie dzięki korelacji pomiędzy rośliną a mikroorganizmami [20]. Symbioza pomiędzy rośliną a bakteriami (tzw. bakterioryza) zachodzi w ryzosferze, czyli zewnętrznej części korzenia [21]. Najczęściej spotykanym przykładem jest symbioza pomiędzy roślinami motylkowatymi, a bakteriami *Rhizobia*, dzięki której wytworzone zostają specyficzne organy- brodawki. Wyróżnia się trzy rodzaje brodawek biorąc pod uwagę ich kształt, aktywność merystemu i substancję azotową transportowaną do komórek rośliny: a) brodawki niezdeteminowane, b) brodawki zdeterminowane, a także c) brodawki kołnierzykowate [22]:

- a) Brodawki niezdeteminowane mają kształt cylindryczny, ich merystem funkcjonuje przez cały okres wegetacyjny, tkanka bakteroidalna wykazuje strefowość (obok dojrzałej tkanki bakteroidalnej występuje tkanka niedojrzała), zakończenia wiązek przewodzących tworzą system otwarty stale się rozrastając. Tego typu brodawki transportują azot w postaci amidów. Rośliny u których występują tego typu brodawki są: lucerna, groch oraz wyka.
- b) Brodawki zdeterminowane mają kształt sferyczny, a merystem funkcjonuje jedynie kilka dni. Zainfekowane, młode komórki brodawek posiadają zdolność podziałów, która zanika, a ich tkanka bakteroidalna nie wykazuje strefowości (przypomina komórki merystemu wierzchołkowego korzenia) Wiązki przewodzące tworzą system zamknięty, natomiast azot transportowany jest w postaci ureidów. Rośliną u której zaobserwowano tego typu brodawki jest soja.
- c) Brodawki kołnierzykowate obrastające korzeń, ich merystem funkcjonuje przez cały okres wegetacyjny, a dodatkowo zainfekowane młode komórki mają zdolność podziałów. Tkanka bakteroidalna wykazuje strefowość, a azot transportowany jest w postaci amidów. Rośliną dla której charakterystyczny jest ten rodzaj brodawek jest łubin.

W zamian za dostarczenie roślinie niezbędnego dla niej azotu, endofityczne diazotrofy wykorzystują zmniejszoną konkurencję o pokarm, zwiększone zaopatrzenie w substraty oraz ochronę przed nadmierną

koncentracją tlenu (produkcja śluzu, duże tempo oddychania, związanie enzymu z membranami) będącego czynnikiem działającym destrukcyjnie na nitrogenazę [23, 20].

Wykazano negatywny wpływ pewnych czynników na wiązanie azotu cząsteczkowego przez bakterie brodawkowe. Poza pestycydami i metalami ciężkimi, negatywny wpływ na wiązanie azotu mają nadmierne ilości azotu amonowego powodującego zahamowanie syntezy nitrogenazy [23].

a) Synteza sideroforów

Żelazo jest cennym mikroelementem potrzebnym organizmom żyjącym w warunkach tlenowych do wielu istotnych funkcji życiowych m. in. do redukcji prekursorów DNA, jako składnik grupy hemowej, jako składnik wielu enzymów i białek w procesach oksydacyjno-redukcyjnych, a także uczestniczy w procesie redukcji tlenu podczas wytwarzania ATP podczas oddychania komórkowego [24].

Siderofory są definiowane jako związki małowcząsteczkowe, chelatujące jony żelaza, wytwarzane przez bakterie i grzyby bytujące w środowisku stresowym spowodowanym brakiem dostępności żelaza [24]. Wyróżnia się 500 różnych rodzajów sideroforów, które oprócz wiązania żelaza z środowiska, posiadają również zdolność do wiązania metali ciężkich (Cd, Cu, Ga, Pb i Zn) i radionuklidów (U), dzięki czemu znalazły one zastosowanie w fitoremediacji metali ciężkich [10].

Pod względem budowy chemicznej bakteryjne siderofory to polipeptydy, których masa cząsteczkowa nie przekracza 1500 D i syntetyzowane są przez nierybosomowe peptydowe syntetazy [20]. Znanych jest trzy rodzaje tych związków:

- siderofory katecholowe- należą do fenoli, są wytwarzane przez bakterie,
- siderofory hydroksamowe- pochodne kwasu hydroksamowego, są wytwarzane przez bakterie oraz grzyby,
- siderofory hydroksykarboksylowe- wytwarzane są jedynie przez kilka gatunków bakterii (*Rhizobium meliloti*, *Staphylococcus hyicus*) oraz grzyby należące do rodzaju *Mucorales*.

Wszystkie mikroorganizmy żyjące w warunkach tlenowych są zdolne do produkcji określonego rodzaju sideroforów, a jedynie u mikroorganizmów będących ściśle anaerobami została zahamowana ich synteza. Przyczyną braku wydzielania tych związków jest prawdopodobnie występowanie żelaza na stopniu utlenienia (II), który jest biodostępny dla mikroorganizmów w odpowiedniej ilości i w środowisku beztlenowym nie zachodzi potrzeba produkcji tych związków [25].

Siderofory wytworzone zostają wewnątrz komórek mikroorganizmów, a następnie transportowane są w kierunku błony komórkowej i wydzielane na zewnątrz organizmu do ryzosfery. W środowisku łączą się z jonami żelaza Fe^{3+} w stosunku 1:1. Przyłączone żelazo wraz z białkiem chelatującym transportowane jest w kierunku błony komórkowej, gdzie związek ten transportowany jest do wnętrza organizmu, a następnie w cytoplazmie żelazo oddzielone zostaje od ligandu i zredukowane do Fe^{2+} , a następnie wykorzystane w procesach metabolizmu komórki.

Siderofory produkowane przez bakterie ryzosferowe odgrywają również ważną rolę w zahamowaniu rozwoju niektórych patogenów roślinnych poprzez zmniejszenie ogólnej puli biodostępnego żelaza w środowisku [9]. Mikroorganizmy patogenne mają mniejsze powinowactwo do wytworzonych sideroforów niż bakterie ryzosferowe oraz rośliny, w ten sposób ograniczony zostaje ich rozwój w strefie korzeniowej [26].

b) Rozpuszczanie związków fosforu

Fosfor jest drugim po azocie najważniejszym pierwiastkiem niezbędnym dla prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin zielonych. W glebie fosfor występuje głównie w postaci fosforanów, a jego biodostępność uzależniona jest od odczynu gleby. W glebach zasadowych ($pH > 7$) dominuje fosforan wapnia, natomiast w glebach kwaśnych ($pH < 5,5$) fosforan glinu. W formach tych fosfor jest w formie mineralnej nie dostępnej dla roślin. W zakresie pH 5,5-7,0 obserwuje się największą biodostępność fosforu dla roślin. W glebie wyróżnia się trzy „pule” fosforu: fosfor zawarty w roztworze glebowym (solution P), fosfor aktywny (active P) i fosfor trwale związany (fixed P). Ilość fosforu w roztworze glebowym jest bardzo mała, fosfor ten występuje głównie w postaci ortofosforanów i fosforu organicznego. Fosfor aktywny jest stosunkowo łatwo uwalniany do roztworu glebowego i stanowi główne źródło fosforu przyswajalnego przez organizmy. Fosfor

trwale związany zawiera związki trudno rozpuszczalne oraz związki organiczne odporne na mineralizację przez mikroorganizmy [27].

Wśród bakterii ryzosferowych najbardziej efektywnymi mikroorganizmami rozpuszczającymi fosfor są: *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Rhizobium*, *Enterobacter*, natomiast wśród grzybów wyróżnić można *Penicillium* oraz *Aspergillus*. [28] Bakterie rozpuszczające fosfor są powszechniej spotykane w strefie ryzosferowej roślin w porównaniu do innych stref gleby [29].

Rozpuszczanie nieorganicznych związków fosforu przez mikroorganizmy jest determinowane ich zdolnością do wytwarzania metabolitów, takich jak kwasy organiczne (zawierające grupy hydroksylowe i karboksylowe) chelatujących kationy metali związane z fosforanami przekształcając je w jony dostępne dla roślin. Głównie kwasy organiczne wydzielane do podłoża to kwas glukonowy oraz keto-glukonowy. Kolejnym mechanizmem jest wydzielanie przez bakterie jonów wodorowych w celu zmniejszenia pH gleby. Bakterie mogą wytwarzać również kwasy nieorganiczne (HCl), jednak w porównaniu do kwasów organicznych są one mniej efektywne [28].

3.2. Pośrednie mechanizmy wspomagające wzrost i rozwój roślin

Pośrednie metody promowania wzrostu roślin polegają na zahamowaniu wzrostu patogenów roślinnych poprzez syntezę różnych metabolitów bakteryjnych oraz zwiększenie odporności roślin na patogeny [16, 30] poprzez mechanizmy:

a) Indukcja systemicznej odporności

Niepatogenne mikroorganizmy ryzosferowe mają zdolność do przeciwdziałania chorobom roślin poprzez wspomaganie mechanizmów odpornościowych, tzw. indukowaną systemiczną odporność (ISR- ang. Induced Systemic Resistance) [31]. ISR jest definiowane jako „stan zwiększonej, niespecyficznej odporności roślin na patogeny: bakterie, grzyby, wirusy, nicienie, owady roślinożerne” [32]. ISR jest efektywną odpowiedzią roślin na patogeny roślin, nie wywołują jednak lokalnej nekrozy u roślin oraz obejmującą szeroki zakres odporności nie tylko w stosunku do zainfekowanych pierwotnie roślin, ale również tych niezainfekowanych, gdzie obserwuje się podwyższenie ich naturalnej odporności [28]. Zmiany odpornościowe objawiają się: wzmocnieniem ścian komórkowych w epidermie oraz pojawieniem się pewnych barier zawierających związki- ligniny, fenole i kalozę. Poprzez zmiany te utrudnione zostaje zakażenie rośliny przez patogen, jednocześnie umożliwiając roślinie uruchomienie innych mechanizmów obronnych, uodparniając ją na szerokie spektrum czynników chorobotwórczych [33].

Większość bakterii wywołujących ISR to wolnożyjące bakterie, jednakże zaobserwowano, że pewne endofity również posiadają zdolność indukowania odporności roślin [34]. Szczególną uwagę zwrócono na bakterie z rodzaju *Bacillus*, *Pseudomonas* oraz *Serratia* [31, 32]. Indukowana odporność u roślin może być również wywołana przez grzyby, w szczególności te wchodzące w symbiozę poprzez mikoryzę arbuskularną oraz syntetyczne krótkie lipopeptydy [32]. Najważniejszymi cząsteczkami sygnałowymi wywołującymi odporność indukowaną są kwas jasmonowy i etylen, które stymulują odporność roślin na szeroką gamę patogenów [11].

b) Synteza antybiotyków oraz enzymów litycznych

Bakterie PGPB intensywnie zasiedlają strefę ryzosferową roślin, konkurując o niszę ekologiczną oraz składniki pokarmowe między sobą oraz z patogenami roślin. Kolonizacja strefy korzeniowej przez PGPB jest możliwa, dzięki wytwarzaniu pewnych substancji, takich jak antybiotyki, czy enzymy lityczne, działające antagonistycznie na patogeny [33]. Antybiotyki obejmują niejednorodną grupę związków organicznych o niskiej masie cząsteczkowej, szkodliwych dla wzrostu i metabolizmu innych mikroorganizmów patogennych [31]. Bakterie PGPB w szczególności należące do rodzaju *Pseudomonas* i *Bacillus* mają zdolność zapobiegania rozwojowi patogenów poprzez zewnątrzkomórkowe wydzielanie jednego lub więcej metabolitów- antybiotyków. Antybiotyki produkowane przez PGPB mają właściwości: przeciwwirusowe, antibakteryjne, cytotoksyczne, przeciwtleniające, przeciwnowotworowe, przeciw owadom, przeciw robakom oraz promujące wzrost roślin [31, 35]. Wyizolowane bakteryjne oraz grzybowe antybiotyki w różny sposób wpływają na patogeny roślin poprzez zahamowanie syntezy ściany komórkowej, zahamowanie łączenia się małej jednostki rybosomu lub też wpływają na struktury błony komórkowej [31]. Do antybiotyków

wydzielanych przez mikroorganizmy zaliczamy m.in.: oomycynę A, 2,3-diacetylofloroglucynol, oligomycynę A, kanosaminę, azomycynę, pioluteorynę, pirolnitynę, wiskosinamid, butyrolakton, kanozaminę, zwitermycynę itp. [28, 35].

Wiele mikroorganizmów glebowych ma zdolność atakowania patogenów roślinnych poprzez wydzielanie enzymów hydrolitycznych i rozkład ściany komórkowej mikrobów [34]. Chityna patogenów (grzybów, pierwotniaków, nicieni, skorupiaków, owadów) jest rozkładana przez chitynazy, rozkładające łańcuch β -1,4 - glikozydowy. Bakterie ryzosferowe: *Bacillus*, *Clostridium*, *Pseudomonas* oraz *Vibrio* charakteryzują się syntezą chitynaz, odpowiedzialnych za hamowanie rozwoju patogenów poprzez rozkład i lizę strzępek grzybów, hamowanie kiełkowania zarodników [28].

c) Produkcja witamin i cyjanowodoru

Witaminy są ważnymi składnikami niezbędnymi dla rozwoju, syntetyzowanymi przez większość roślin zielonych i bakterii. Przynajmniej 11 witamin jest produkowanych przez bakterie ryzosferowe i endofityczne wchodzące w symbiozę z roślinami, do najważniejszych należą: biotyna (witamina B7), niacyna (witamina B3 lub PP), tiamina (witamina B1), kwas pantotenowy (witamina B5), ryboflawina (witamina B2), kobalamina (witamina B12), kwas askorbinowy (witamina C), pirodyksyna (witamina B6) oraz pirolochinolinochinon (PQQ). Obecnie rola witamin w interakcji pomiędzy rośliną, a bakteriami PGPB nie jest dokładnie poznana, jednak naukowcy przypuszczają pewien pozytywny wpływ jaki wywołują one na roślinę:

- tiamina- kofaktor w procesach metabolizmu komórkowego, synteza hormonów roślinnych, mechanizmy obronne roślin, antyoksydant, wspomaganie wzrostu roślin;
- ryboflawina-kofaktor w procesach metabolizmu komórkowego, mechanizmy obronne roślin, wspomaganie wzrostu roślin, *quorum sensing*- cząsteczka sygnałowa, łagodzenie stresu solnego;
- pirodyksyna- kofaktor w procesach metabolizmu, antyoksydant, mechanizmy obronne roślin;
- kobalamina- kofaktor w procesach metabolizmu, wspomaganie wzrostu roślin;
- biotyna- kofaktor w procesach metabolizmu, *quorum sensing*- cząsteczka sygnałowa;
- kwas pantotenowy- kofaktor w procesach metabolizmu;
- niacyna- antyoksydant, mechanizmy obronne roślin, łagodzenie stresu solnego;
- kwas askorbinowy- mechanizmy obronne roślin, antyoksydant;
- PQQ- kofaktor w procesach metabolizmu, wspomaganie wzrostu roślin [36].

Kolejnym metabolitem produkowanym przez bakterie ryzosferowego jest cyjanek icyjanowodor. Cyjanek jest to lotny związek przeciwdziałający rozrostowi chwastów w pobliżu rośliny, ma on właściwości toksyczne, ale również odgrywa rolę inhibitora metabolicznego. Na roślinę w ryzosferze, w której rozwijają się bakterie PGPB, cyjanek nie ma negatywnego wpływu i odgrywa rolę biologicznego związku przeciw innym konkurencyjnym roślinom - chwastom. Kolejnym metabolitem powszechnie produkowanym przez bakterie z rodzaju *Pseudomonas* i *Bacillus* jest cyjanowodor, który zaliczany jest do antybiotyków, jednak działanie jego jest odmienne. Negatywnie oddziałuje on na metabolizm komórkowy korzeni i jest on uznawany jako biologiczny czynnik zwalczający chwasty [37]. Synteza cyjanowodoru wymaga obecności glicyny, gdzie odgrywa rolę prekursora jego syntezy u bakterii *P. aeruginosa*. Cyjanowodor wpływa również negatywnie na rozwój patogenów roślinnych. Efektywnie blokuje on szlak cytochromów w oddychaniu komórkowym, będąc wysoce toksycznym dla wszystkich aerobów już w niewielkim stężeniu (10^{-12}) [37].

4. Podsumowanie

Stan środowiska naturalnego, w tym gleb w Polsce i na świecie ulega pogorszeniu. Niezbędne są metody rekultywacji terenów zdegradowanych, a także zwiększenie plonowania roślin na wyjałowionych glebach. Stosowane nawozy sztuczne mogą być zastępowane przez inokulację naturalnych dodatków glebowych, w tym bakterii PGPB, które naturalnie oddziałują na rośliny w sposób korzystny zwiększając ich wzrost i plonowanie. Wykorzystanie bakterii PGPB w fitoremediacji terenów zdegradowanych jest obecnie głównym trendem w badaniach inżynierii środowiska. Żywotność inokulowanych mikroorganizmów w niekorzystnym środowisku można zwiększyć, wykorzystując nowoczesne metody immoblizacji drobnoustrojów, tym samym zwiększając efektywność fitoremediacji.

Źródło finansowania:

Praca zrealizowana w ramach badań statutowych BS/PB -401/304/11

Literatura

- [1] Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, http://www.cbimo.zut.edu.pl/download/dydaktyka/nowe_technologie_i_tehniki_produkcyj_dodatkow_funkcjonalnych_do_zywnosci_tz_v/cw1%20-%20Immobilizacja.pdf, 30.04.2016r.
- [2] Elnashar M. M. M., *Review Article: Immobilized Molecules Using Biomaterials and Nanobiotechnology*, Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, 2010, 1, str. 61-77.
- [3] Bonin S., Mikroorganizmy immobilizowane, Agro Przemysł 6/2008, str. 20-23.
- [4] LMP- Immobilizacja www.pg.gda.pl/chem/Katedry/Mikrobiologia/LMP-Immobilizacja.doc, 30.04.2016
- [5] Bonin S., *Zastosowanie mikroorganizmów immobilizowanych w winiarstwie*, ŻYWNOSĆ.Nauka. Technologia. Jakość, 2006, 3 (48), str. 5-15.
- [6] Tischer W., Wedekind F., *Immobilized Enzymes: Methods and Applications*, Biocatalysis- From Discovery to Application, 200, 1999, str. 95-126.
- [7] Bakula Z. i inni, *Immobilizacja komórek- znaczenie biomedyczne*, Post. Mikrobiol. 2013, 52, 3, str. 233- 245.
- [8] R. Z. Sayyed, M.D. Badgajar, H.M. Sonawane, M.M.Mhaske and S.B.Chincholkar. *Production of microbial iron chealtora (siderophores) by fluorescent Pseudomonas*. Indian Journal of Biotechnology vol. 4, October 2005, str. 484-490.
- [9] T. Meera and P. Balabaskar, *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 (1) January-April, str. 113-120.
- [10] Rabęda I. i inni, *Bakterie i grzyby mikoryzowe zwiększają wydajność roślin w fitoremediacji metali śladowych*, Kosmos. Problemy nauk przyrodniczych, tom 60 (2011), numer 3-4 (292-293), str. 423-433.
- [11] Glick B. R., *Plant growth promoting bacteria: mechanizm and applications*, Hindaw Publishing Corporation Scientifica, volume 2012.
- [12] Gamalero E., Glick B. R. *Mechanisms used by plant growth- promoting bacteria*, Bacteria I Agrobiology: Plant Nutrient Management. 2011. DOI 10.1007/978-3-642-21061-7_2.
- [13] Pisarska M., *Analiza zróżnicowania bakterii endofitycznych zasiedlających różne odmiany kukurydzy (Zea mays L.)*, Praca doktorska, Wrocław, 2013.
- [14] Aszraf M i inni, *Crop Production for Agricultural Improvement*, Springer Science+ Business Media B. V. 2012, rozdział 22- An overview of plant growth promoting rhizobacteria (PGPR) for sustainable agriculture, str. 557-579.
- [15] Ahemad M., Kibret M., *Mechanisms and applications of plant growth promoting rhizobacteria: Current perspective*, Journal of King Saud University- Science (2014) 26, str. 1-20.
- [16] Napora A. i inni, *Wpływ bakterii endofitycznych na promowanie wzrostu roślin w warunkach stresowych*, Postępy Biochemii 61 (4) 2015.
- [17] Kołwzan B., Adamiak W., Grabas K., Pawełczyk A., *Podstawy mikrobiologii w ochronie środowiska*, 2005, str. 17-18.
- [18] Pac M., *Bioróżnorodność bakterii brodawkowych tworzących symbiozę z roślinami motylkowatymi*, Postępy w naukach przyrodniczych, Lublin 2013, str. 22- 31.
- [19] Martyniuk S., *Znaczenie procesu biologicznego wiązania azotu atmosferycznego w rolnictwie ekologicznym*, Journal of Research and Applications in Agricultural in Engineering 2008, vol 53(4), str. 9-14.
- [20] Klama J., *Współżycie endofitów bakteryjnych z roślinami*, Acta Sci Pol., Agricultura 3(1) 2004, str. 19-28.
- [21] Hiller J. i inni, *Znaczenie bakterii z rodziny Rhizobiaceae w promowaniu wzrostu roślin*, Współczesne Problemy Ochrony Środowiska III 2015, str. 117- 122.
- [22] Borucki W., *Struktura i funkcjonowanie brodawek korzeniowych roślin motylkowatych*, Wiadomości botaniczne 42 (1), 1998, str. 41- 61.
- [23] Krzyśko- Łupicka T., Grata K., *Ekologiczne skutki działania herbicydu fosforoorganicznego na diazotrofy glebowe w okresie jesiennym*. Część 1., Ecological chemistry and engineering, vol 15, No.1, 2008, str. 95-102.

-
- [24] Oswald A. i inni., *Evaluating soil rhizobacteria for their ability to enhance plant growth and tuber yield in potato*, Annals Applied Biology 157 (2010), 2590271.
- [25] Wittenwiler M., *Mechanisms of iron mobilization by siderophores*, Term paper on Biogeochemistry and Pollutant Dynamics, HS 07, Master Studies in Environmental Sciences ETH Zurich December 2007.
- [26] Maleshwari D. K. (ed.) *Plant Growth Promoting Rhizobacteria: Fundamentals and Applications Plant Growth and Health Promoting Bacteria*, Microbiology Monographs 18, 2010, str. 21- 43.
- [27] Sapek B., *Nagromadzenie i uwalnianie fosforu w glebach- źródła, procesy, przyczyny*, Woda- Środowisko- Obszary wiejskie 2014 (I-III). T. 14. Z. 1 (45), str. 77-100.
- [28] Khan A.A. I inni, *Phosphorus Solubilizing Bacteria: Occurrence, Mechanisms and their Role in Crop Production*, J. Agric. Biol. Sci. 1(1), 2009, str. 48- 58.
- [29] Rodrigez H., Fraga R., *Phosphate solubilizing bacteria and their role in plant growth promotion*, Biotechnology advances 17, 1999, str. 319- 339.
- [30] Pocijowska M., i inni, *Stymulacja wzrostu roślin przez bakterie PGPR*, Kosmos 63.4, 2014, str. 603-610.
- [31] Beneduzi A. i inni, *Plant growth- promoting rhizobacteria (PGPR): Their potential as antagonists and biocontrol agents*, Genetics and Molecular Biology, 35, 4, 2012, str. 1044-1051.
- [32] Kacprzak P. I inni, *Indukowana odporność systemiczna (ISR) w ochronie roślin przed patogennymi grzybami*, Postępy biologii komórki tom 38, 2011, nr 1, str. 129- 142.
- [33] Szczech M. I inni, *Zdrowa żywność: mikrobiologiczne bezpieczeństwo w produkcji rolniczej*, Skierniewice 2014.
- [34] Compant S. i inni, *Use of plant growth- promoting bacteria of biocontrol of plant diseases: principles, mechanisms of action and future prospects*, Applied and environmental microbiology, Sept. 2005, str. 4951- 4959.
- [35] Siddiqui Z. A. (edytor), *Chapter 3 Biosynthesis of antibiotics by PGPR and its relation in biocontrol of plant diseases, PGPR: Biocontrol and Biofertilization*, Springer, The Netherlands 2005, str. 67- 109.
- [36] Palacios O. A. I inni, *Proven and potential involvement of vitamins in interactions of plants with plant growth- promoting bacteria- an overview*, Biol Fertil Soils, 2014, 50: str. 415- 432.
- [37] Pająk M., Jasik M., *Poziom akumulacji cynku, kadmu I ołowiu w wierzchniej warstwie gleb leśnych w sąsiedztwie huty cynku "Miasteczko Śląskie"*, Uniwersytet Zielonogórski, Zeszyty Naukowe, 2010, nr 137, str. 112-122.

Porównanie wpływu różnych stężeń soli kadmu na wybrane parametry fizjologiczne *Arabidopsis arenosa* z populacji z terenów skażonych przez górnictwo cynkowo-ołowiowe i terenów nieskażonych – badania modelowe

Natalia Odziemek¹, Katarzyna Lenart¹, Andrzej Waloszek¹, Anna Kowalczyk^{1,2}, Monika Bojko^{1*};

¹Zakład Fizjologii i Biochemii Roślin, Wydział Biochemii Biofizyki i Biotechnologii, Uniwersytet Jagielloński, adres: ul. Gronostajowa 7, 30-387 Kraków, Polska,

²AGH Akademia Górniczo – Hutnicza, Katedra Ochrony Środowiska, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

e-mail: nat.odziemek@gmail.com, k.lenart@uj.edu.pl, andrzej.waloszek@uj.edu.pl, kowalczyk_anna@onet.eu, M.Bojko@uj.edu.pl

*Autor korespondencyjny:

Monika Bojko, tel.: +48 12 6646368, fax : +48 12 6646902, e-mail: M.Bojko@uj.edu.pl

Streszczenie

Arabidopsis arenosa posiada mechanizmy, które pozwalają jej na wzrost i rozwój w obecności metali ciężkich, którymi są zanieczyszczone hałdy galmanowe terenów pogórnicznych. W tym artykule zaprezentowano wpływ różnych stężeń kadmu na kiełkowanie nasion, porównano efektywność kiełkowania nasion z terenów pogórnicznych i obszarów niezanieczyszczonych, przedstawiono wyniki badań nad wpływem różnych stężeń kadmu na indeksy tolerancji i wybrane parametry fizjologiczne roślin na różnym etapie wzrostu i rozwoju. Nasiona z populacji hałdowych kiełkowały wolniej niż nasiona z terenów nieskażonych. Rośliny hałdowe charakteryzowały się redukcją świeżej masy w obecności wyższych stężeń kadmu i wysokim indeksem tolerancji. Wraz ze wzrostem stężenia kadmu w pożywce obniżało się stężenie chlorofilu w roślinach i zmieniały się proporcje między stężeniem chlorofilu i karotenoidów. Wyniki wskazują, że nasiona *A. arenosa* mogą być wykorzystane w rekultywacji obszarów zanieczyszczonych metalami ciężkimi.

Słowa kluczowe: *Arabidopsis arenosa*, kadm, indeks tolerancji (IT), kiełkowanie, hałdy pogórniczne, barwniki fotosyntetyczne

1. Wstęp

Działalność człowieka determinowana zaspokajaniem rosnących potrzeb nieodłącznie związana jest z ingerencją w środowisko naturalne. Obecnie wśród działań, które w znacznym stopniu wpływają na stan środowiska wyróżnić można rolnictwo, pozyskiwanie energii, oraz przemysł.

Przemysł na terenach Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej mieszczącej się w południowej części Polski przez długi czas oparty był na działalności wydobywczej rud metali. Pierwsze wzmianki dotyczące eksploatacji rud ołowiu i srebra na terenach Wyżyny datowane są na XII wiek, następnie rozpoczęto również wydobywanie rud cynku [1]. Złóża rud cynku i ołowiu na Wyżynie Krakowsko – Częstochowskiej ciągną się w dwóch pasmach o długości około 80 km ułożonych niemal równolegle względem siebie – pierwsze pasmo od Siewierza aż po Krzeszowice, drugie natomiast od Bibieli, aż po Alwernię [2]. Złóża te zalegają w warstwach triasowych dolomitów kruszonośnych, przy czym podstawowymi minerałami kruszonośnymi są siarczki cynku (blendy cynkowa) i siarczki ołowiu (galena) z wysoką zawartością srebra [1], [2], którym złóża zawdzięczają zawartość galmanów i cerusytu. Ponadto obecne są minerały żelaza – markazyt i limonit, oraz w mniejszych ilościach kadm, srebro i tal.

Otwieranie kopalni związanych z wydobywaniem rud cynku i ołowiu na obszarze Wyżyny Krakowsko - Częstochowskiej skutkowało znaczną ingerencją w środowisko naturalne i krajobraz szczególnie poprzez usypywanie hałd [2]. Hałdy pogórniczne często stanowią poważne zagrożenie dla środowiska ze względu na wysoką zawartość metali ciężkich, zwłaszcza w przypadku gdy hałda nie jest pokryta roślinnością.

W przypadku hałd pogórnich po kopalniach rud cynku i ołowiu na Wyżynie Krakowsko – Częstochowskiej zawartość metali ciężkich w górnych warstwach gleby w zależności źródła danych wynosi od 1,5 do 5,2% cynku, od 0,31 do 3,3% ołowiu i od 0,01 do 0,018% kadmu [2, 3]. Hałdy stare Wyżyny Krakowsko - Częstochowskiej, liczące kilkadziesiąt lat, w wyniku sukcesji zostały pokryte roślinnością, która ogranicza niekorzystne skutki występowania hałd, to jest pylenie i powodowane przez nie skażenie wód podziemnych i zbiorników wodnych. W przypadku hałd młodszych (kilkunastoletnich), roślinność (gatunki pionierskie) jest na etapie wkraczania na pogórnice zwałowiska, natomiast w przypadku hałd nowych nie ma jej wcale [2].

Warunki panujące na hałdach Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej – silne nasłonecznienie, niska wilgotność podłoża, niska zawartość substancji odżywczych przy wysokiej zawartości metali ciężkich sprawiają, iż najczęściej występującą grupą roślin są rośliny termofilne, rośliny siedlisk ubogich i metalofity. Rośliny porastające hałdy należą do specyficznej grupy zwanej roślinnością galmanową. Do gatunków dominujących szczególnie na starych hałdach w Bolesławiu należą: *Silene vulgaris* (lepnica rozdęta), *Dianthus carthusianorum* (goździk kartuzek) i *Biscutella laevigata* (pleszczotka górską). Są to gatunki roślin, które trwale przystosowały się do trudnych warunków panujących na hałdach. [4, 5].

Jednym z gatunków, którego siedlisko stanowią również hałdy Wyżyny Krakowsko – Częstochowskiej, jest rzeżusznik piaskowy *Arabidopsis arenosa* L. Gatunek ten należy do rodziny *Brassicaceae* i jest blisko spokrewniony z hiperakumulatorami cynku i kadmu – rzeżusznikiem Hallera *Arabidopsis Halleri* i tobołkami alpejskimi *Thlaspi caerulescens* [6]. Ponadto, jest ona bliskim krewnym rzodkiewnika pospolitego *Arabidopsis thaliana* L., który jest rośliną modelową w genetyce, fizjologii i biochemii roślin. Rzeżusznik piaskowy (*Arabidopsis arenosa* L.) jest powszechnie występującą w centralnej Europie rośliną jednoroczną lub dwuletnią. Jej siedliska stanowią suche, piaszczyste obszary, łąki, a także przydroża oraz trakty kolejowe [6].

Należy zauważyć, iż *A. arenosa* często wchodzi w skład roślinności gleb skażonych metalami ciężkimi, wykazując pewne tolerancje na ich obecność [6][7]. Badania nad roślinami pochodzącymi z siedlisk skażonych metalami ciężkimi wykazały zdolność adaptacji do podwyższonego stężenia tych metali poprzez wykształcenie mechanizmów tolerancji. Na poziom tolerancji rośliny na metale ciężkie istotny wpływ mają między innymi ograniczenie pobierania metalu ze środowiska, zwłaszcza przez korzeń, który jest poddany największej ekspozycji na metale, usuwanie nadmiaru metalu przez organy rośliny, czy system detoksykacji metalu w komórce roślinnej [8]. Mechanizm tolerancji rośliny zależy będzie od jej gatunku, fazy wzrostu, rodzaju metalu jego stężenia i czasu ekspozycji [8].

Celem przeprowadzonych badań było porównanie wpływu jednego z metali ciężkich kadmu zawartego w podłożu hałd cynkowo – ołowiowych na kiełkowanie, wzrost, rozwój i wybrane parametry fizjologiczne *A. arenosa*. W badaniach użyto nasiona pozyskane z terenów skażonych i niezanieczyszczonych metalami ciężkimi. Kadm jest pierwiastkiem, którego nawet niewielka dawka powoduje negatywne skutki w organizmie. Co więcej, jest on pobierany przez system korzeniowy rośliny i w łatwy sposób transportowany i wiązany w komórce [9]. Bliskie pokrewieństwo do rośliny modelowej *A. thaliana* oraz tolerancja na podwyższoną zawartość metali ciężkich w glebie uzasadniają wybór *A. arenosa* jako obiektu badań nad określeniem tolerancji i fizjologii roślin w obecności kadmu w podłożu.

2. Materiały i metody

2.1. Materiał roślinny

Obiektem badań były nasiona i kiełkujące z nich rośliny *Arabidopsis arenosa* (L) Java (rzodkiewnik piaskowy) synonim *Cardaminopsis arenosa* (L) Hayek (rzeżusznik piaskowy). Nasiona zebrano z roślin z populacji rosnących na terenie wysypisk pogórnich obszaru pokopalnianych Zakładów Górniczo-Hutniczych „Bolesław” w Bolesławiu koło Olkusza, charakteryzujących się podwyższonymi stężeniami metali ciężkich. Nasiona oznaczone AHE zebrano z roślin rosnących na stanowiskach mocno nasłonecznionych o wczesnym stadium sukcesji ekologicznej, natomiast nasiona AHC zebrano na stanowiskach o pośredniej sukcesji ekologicznej, gdzie *A. arenosa* porasta ściany i leje powstałe w czasie prac górniczych. Doświadczenia przeprowadzono również na nasionach zebranych z terenów o naturalnym stężeniu metali ciężkich z terenów Kampusu Uniwersytetu Jagiellońskiego stanowiących kontrolę oznaczonych AZ0.



Rys. 2.1 *Arabidopsis arenosa* z terenukontrolnego - nieskażonego (po lewej) i z terenów z okolicy Bolesławia rosnące na usypiskach pogórnich obszarów pokopalnianych Zakładów Górniczo-Hutniczych „Bolesław” w Bolesławiu koło Olkusza (po prawej).

2.2. Hodowla roślin

Nasiona *A. arenosa* wysiewano na sterylną pożywkę Gamborg 5 (sole mineralne i witaminy, Duchefa Biochemie) zestaloną 1,2% agarem. Pożywki po sterylizacji były suplementowane różnymi ilościami CdSO_4 w celu otrzymania końcowych stężeń od 5 poprzez 50, 150 aż do 500 μM . Standardowa (0 μM CdSO_4) pożywka stanowiła warunki kontrolne. Po wylaniu pożywki na szalki Petriego i po zestaleniu podłoża w zależności od przeznaczenia hodowli nakładano sterylne nasiona (hodowla w pozycji poziomej) lub połowę wycinano i usuwano (hodowla w pozycji pionowej) i nakładano na otrzymaną powierzchnię [10, 11, 15]. Sterylizację nasion przeprowadzano zmodyfikowaną metoda Matsubayashi i Sakagami z 1996 [12] poprzez inkubację w 70% etanolu, następnie w 20% roztworze podchlorynu sodu i płukanie sterylną destylowaną wodą [10, 11, 15]. Sterylnie zamknięte szalki umieszczano pionowo w stojakach. W 10 dniu od założenia hodowli, siewki znajdujące się na poziomych szalkach pasażowano po dwie do słoików zawierających pożywki z analogicznymi stężeniami soli kadmu. Rośliny hodowano w termostatowanych pomieszczeniach hodowlanych w 20°C stosując fotoperiod 16 godzin światła, 8 godzin ciemności. Natężenie światła padającego wynosiło około 60 μmol fotonów $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$. Hodowlę prowadzono przez 6 tygodni [10], eksperyment powtórzono dwa razy.

2.3. Obserwacja kiełkowania nasion

Obserwację faz kiełkowania nasion prowadzono codziennie pod mikroskopem stereoskopowym (ProLab Q02-3590). Obserwowano fazę pęcznienia i pęknięcia łupiny nasiennej, etap pojawienia się korzonka zarodkowego, jego wydłużania i rozwoju strefy włośnikowej i końcową fazę pojawienia się widocznych, zielonych liści [10].

2.4. Wyznaczanie indeksów tolerancji

Indeksy tolerancji wyznaczono na podstawie długości korzenia 14 dniowej siewki (ITA) oraz na podstawie pomiarów świeżej masy części nadziemnych 14 dniowych siewek i 42 dniowych roślin (ITB).

Pionowy sposób hodowli roślin na podłożu stałym umożliwia swobodny przyrost korzenia i ułatwia pomiar długości korzenia bezpośrednio w stosowanym podłożu bez naruszania siewek. Pomiary długości korzenia przeprowadzono obserwując korzeń pod mikroskopem stereoskopowym, z dokładnością do 0,5 mm. Indeks tolerancji ITA obliczono dla 4 różnych stężeń CdSO_4 w 14 dniu hodowli według wzoru [13, 14, 10, 11, 15]:

$$ITA = \frac{\text{długość korzenia rośliny na podłożu z } \text{CdSO}_4 \times 100\%}{\text{długość korzenia rośliny na podłożu kontrolnym}} \quad (1)$$

Pomiary świeżej masy siewek (14 dniowych) przeprowadzono na tych samych osobnikach co pomiary długości korzenia, oraz 42 dniowych roślin po uprzednim usunięciu korzenia i resztek agaru z dokładnością do 0,5 mg. Indeks tolerancji obliczono według wzoru [11, 15, 16]:

$$ITB = \frac{\text{ś.m.rośliny na podłożu z CdSO}_4 \times 100\%}{\text{ś.m.rośliny na podłożu kontrolnym}} \quad (2)$$

2.5. Pomiar maksymalnej wydajności kwantowej fotosyntezy

Pomiary wydajności kwantowej przeprowadzono na 3 losowo wybranych roślinach rosnących na pożywkach z dodatkiem poszczególnych stężeń soli kadmu oraz dla prób kontrolnych. Przed pomiarem rośliny przenoszono na wilgotny ręcznik jednorazowy w celu zapewnienia odpowiedniej wilgotności i zaciemniano na 15 min. Następnie liście umieszczano w pojedynczej warstwie na powierzchni miernika. Wydajność kwantowa fotosyntezy była mierzona metodą wzbudzenia impulsowego (PAM-210, Walz, Niemcy) i rejestracji fluorescencji wzbudzonej modulowanymi impulsami o niskim natężeniu. Pomiary wykonywano w trzech powtórzeniach według procedur przyrzędu [17, 10, 11, 15].

2.6. Oznaczenie stężenia barwników fotosyntetycznych

W celu oznaczenia stężenia barwników wybierano po 2 liście, ważono, przenoszono do probówek Eppendorfa i ucierano w ciekłym azocie a następnie ekstrahowano w 1ml 80% roztworu acetonu. Po odwirowaniu w ekstrakcie oznaczano stężenie barwników metodą Lichtenthalera [18], mierząc absorbancję (Jasco V-650) przy długościach fali : 662, 645, 470 nm względem 80% acetonu. Stężenia Chl a, Chl b i karotenoidów obliczono według wzorów:

$$C_{Chl\ a} = 11,75 \times A_{662} - 2,35 \times A_{645} \quad [\mu g/ml] \quad (3)$$

$$C_{Chl\ b} = 18,61 \times A_{645} - 3,96 \times A_{662} \quad [\mu g/ml] \quad (4)$$

$$C_{kar} = (1000 \times A_{470} - 2,27 \times C_{Chl\ a} - 81,4 \times C_{Chl\ b})/227 \quad [\mu g/ml] \quad (5)$$

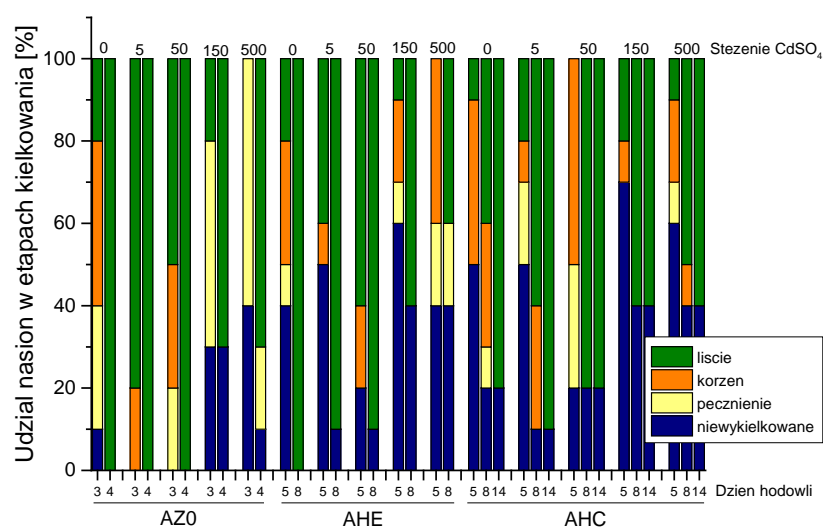
2.7. Opracowanie statystyczne wyników

Do opracowania statystycznego wyników wykorzystano program Statistica, w którym wykonano analizę ANOVA (test Scheffego).

3. Wyniki i dyskusja

Od dłuższego czasu wzrasta zainteresowanie wpływem metali ciężkich na organizmy żywe, które dostają się do środowiska poprzez czynniki naturalne ale głównie poprzez działalność człowieka. Ze względu na swoje właściwości metale ciężkie wpływają na wiele funkcji życiowych roślin, powodując zaburzenia w procesach biochemicznych i fizjologicznych. Ich wysoka toksyczność jest związana z mechanizmami działania poprzez blokowanie grup funkcyjnych ważnych molekuł takich jak enzymy, lipidy, polinukleotydy, hamowanie transportu, zastępowanie jonów niezbędnych w określonych miejscach komórki lub w inny sposób zmieniając ich funkcję, lub wywołując powstawanie wolnych rodników i stres oksydacyjny itp. [19, 20, 21, 20].

Kadm należy do grupy metali ciężkich o najwyższym stopniu toksyczności i może hamować wytwarzanie, wzrost i rozwój korzeni bocznych, wywoływać chlorozę, karłowatość, więdnienie i opad liści [19, 21, 22, 20, 23]. Jednak tereny o podwyższonych stężeniach metali ciężkich są zasiedlane przez gatunki roślin siedlisk ubogich, metalolubnych i metalo-tolerancyjnych [5, 7, 8, 24]. Wśród nich jest roślina jednoroczna *Arabidopsis arenosa*, która jest hemikryptofitem, gatunkiem powszechnie występującym zarówno na terenach ubogich w sole mineralne, wolnych od zanieczyszczeń, jak i skażonych przez sole metali ciężkich [7]. Roślina ta została wybrana do badań, których wyniki prezentowane są w niniejszej publikacji.

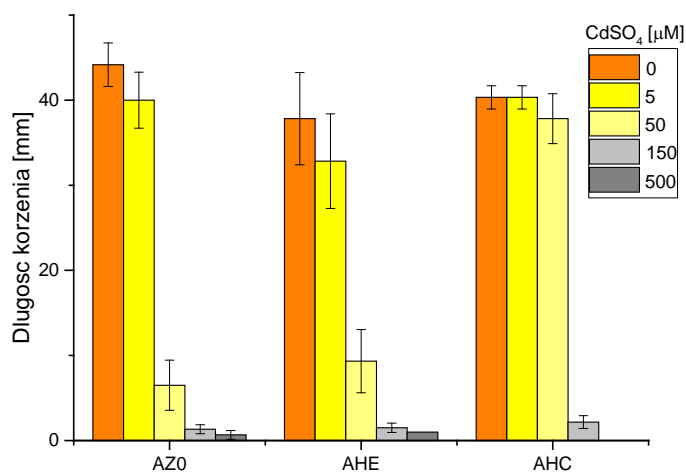


Rys. 3.1 Wpływ różnych stężeń kadmu na wybrane etapy kiełkowania *A. arenosa* populacji kontrolnej AZO w 3 i 4 dniu hodowli, populacji hałdowej AHE w 5 i 8 dniu hodowli i AHC w 5, 8, i 14 dniu hodowli. Nad wykresem podano stężenia stosowanego CdSO₄ [µM], pod wykresem podano dzień hodowli, odpowiednie kolory odpowiadają etapom kiełkowania- legenda w okienku.

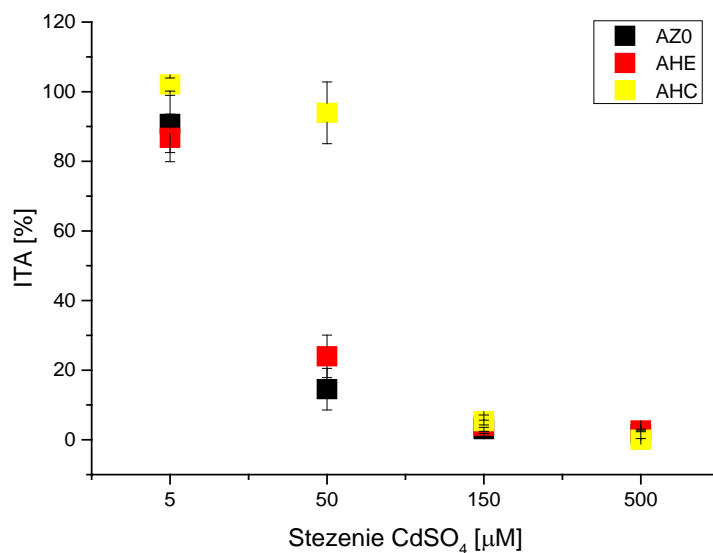
Nasiona *A. arenosa* zostały zebrane z terenów o naturalnym stężeniu metali ciężkich (AZO) oraz z terenów pogórnicych z hałd o wczesnym (AHE) i pośrednim (AHC) stadium sukcesji ekologicznej. Są to obszary górniczej eksploatacji rud cynkowo-ołowiowych, gdzie w górnych warstwach gleby (0 – 5 cm) występuje od 1,5 do 5,2% cynku, 0,31 do 3,3% ołowiu, 5,5% żelaza i od 0,01 do 0,018% kadmu [2, 3]. Zebrane do badań nasiona z terenów pogórnicych różniły się wyglądem i budową od nasion z terenów o naturalnym stężeniu metali ciężkich. Prawdopodobnie taką uwagę zwrócili również inni naukowcy [24, 7, 10]. Nasiona AZO kiełkowały najszybciej oraz z wysoką efektywnością, już w 3 i 4 dniu osiągały ostatni etap kiełkowania czyli wytworzenie liścieni (Rys.3.1). Wraz ze wzrostem stężenia CdSO₄ w pożywce, zauważono, że nasiona kiełkowały wolniej i coraz mniejszy procent rozwijał liścienie. Nasiona z terenów hałd cynkowo-ołowiowych (AHE i AHC) kiełkowały wolniej niż z terenów nieskażonych (AZO). Nasiona AHE i AHC osiągały z podobną wydajnością ostatni etap kiełkowania. Wraz ze wzrostem stężenia metalu podobnie jak AZO nasiona z hałd kiełkowały z coraz większym opóźnieniem i coraz niższą wydajnością. Zaobserwowano również, że w obecności wyższych stężeń Cd²⁺ (50 i 150 µM) w pożywce, zwiększał się procent nasion, które nie kiełkowały lub nie osiągały ostatniego etapu kiełkowania. U nasion hałdowych AHE i AHC w obecności 500 µM a u nasion z terenów kontrolnych AZO w obecności 150 µM CdSO₄ w podłożu również obserwowano pojawienie się liścieni jednak wysokie stężenia uniemożliwiały dalszy rozwój, powodując zamieranie siewek do 14 dnia hodowli. Podobnie ok. 170 mM ograniczało proces kiełkowania u lucerny [25]. Opóźnienie kiełkowania nasion z terenów o podwyższonym stężeniu metali ciężkich może być związane z ich budową. Nasiona te są większe, mają grubą łupinę nasienną o innej strukturze i kolorze, a te cechy mogą opóźnić proces pęcznienia (imbibicję) jak i kolejne etapy kiełkowania [10 i 24, 7]. Dla wielu roślin w fazie kiełkowania bardzo skuteczną barierą przed wnikaniem metali ciężkich stanowi właśnie okrywa nasienna [26, 8].

Metale ciężkie nie tylko mogą wpływać na kiełkowanie, ale również na anatomię siewek. Analizowano średnią długość korzeni siewek (Rys. 3.2) rozwijających się z nasion zbieranych z roślin na różnych terenach, hodowanych na podłożach pozbawionych i w obecności różnych stężeń siarczanu kadmu. Stwierdzono, że warunkach kontrolnych i 5 µM CdSO₄ długości korzeni roślin z nasion z terenów nieskażonych i galmanowych są podobne, a różnice nie są statystycznie istotne. Gdy w podłożu znajdowało się ok 50 µM siarczanu kadmu długość korzeni siewek z terenów o pośredniej sukcesji ekologicznej była nadal porównywalna z kontrolą, ale korzenie siewek terenów kontrolnych i z terenów o wczesnej sukcesji są o 75 do 80 % krótsze. Wraz ze wzrostem

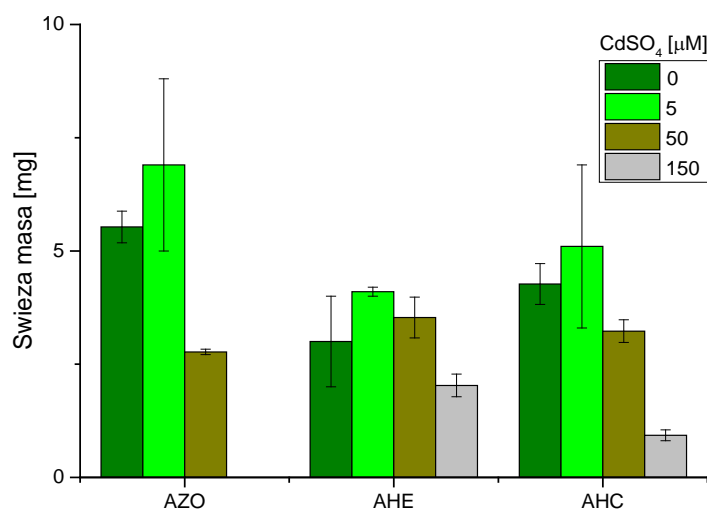
stężenia toksycznej soli (powyżej $50 \mu\text{M}$) w podłożu, badane rośliny wytwarzały coraz krótsze korzenie o mniej rozbudowanych systemach włókników lub całkowicie ich pozbawionych (Rys. 3.2, 3.6). Opisane obserwacje są charakterystyczne dla podwyższonych stężeń Cd^{2+} [19, 7, 21, 22, 25], ponieważ metale ciężkie są pobierane głównie przez system korzeniowy, a dodatkowo kadm akumuluje się w korzeniach, działa poprzez indukcję inkorporacji ligniny co powoduje usztywnienie ścian i hamowanie rozrostu korzenia [19, 16, 21, 22].



Rys. 3.2 Wpływ różnych stężeń kadmu na długość korzenia *A. arenosa* populacji kontrolnej AZO i populacji hańdowych AHE i AHC w 14 dniu hodowli. Stężeniom CdSO_4 [μM] odpowiadają na wykresie wybrane kolory słupków - legenda w okienku z prawej strony wykresu.



Rys. 3.3 Wpływ różnych stężeń kadmu na współczynnik tolerancji ITA *A. arenosa* populacji kontrolnej AZO i populacji hańdowych AHE i AHC w 14 dniu hodowli.



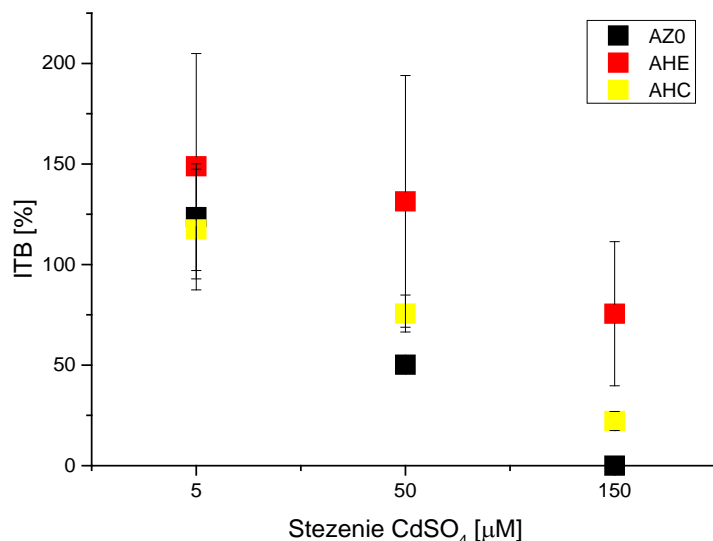
Rys. 3.4 Wpływ różnych stężeń kadmu na świeżą masę *A. arenosa* populacji kontrolnej AZO i populacji hałdowych AHE i AHC w 14 dniu hodowli. Stężeniom CdSO_4 [μM] odpowiadają na wykresie wybrane kolory słupków - legenda w okienku z prawej strony wykresu.

Obserwowano również wpływ kadmu na części nadziemne roślin. W 14 dniu hodowli masy części nadziemnych siewek kontrolnych rosnących na podłożu bez CdSO_4 były odpowiednio o ok. 40 i 20% większe od siewek rozwijających się z nasion zbieranych na terenach pogórnicych AHE i AHC (Rys. 3.4). Podobne różnice zaobserwowano pomiędzy roślinami, z których zbierano nasiona: rośliny z terenów nieskażonych były większe a z terenów pogórnicych mniejsze (Rys. 2.1). Podobne różnice zostały również zaobserwowane dla innych gatunków, u których liście roślin populacji hałdowych były mniejsze i osiągały o ok. 20% mniejszą biomasa niż rośliny populacji terenów nieskażonych metalami ciężkimi [4, 5, 10, 7]. Pomiary wykazały również, że w obecności najniższego stężenia kadmu średnie wartości tego parametru są nieco wyższe u wszystkich roślin, niż w przypadku roślin rosnących na podłożach bez kadmu, natomiast różnice między osobnikami były większe.

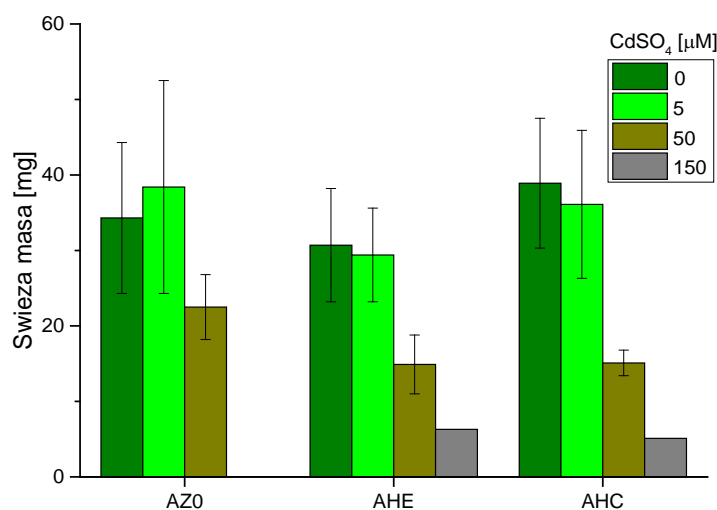
W obecności wyższego stężenia tego metalu ciężkiego obserwowano bardzo wyraźny (ok. 60%) spadek świeżej masy roślin AZO a w obecności 150 μM kadmu mimo szczątkowego korzenia zarodkowego pod koniec drugiego tygodnia od wysiania nasion siewki tych roślin zamierały. Natomiast u roślin rozwijających się z nasion z terenów o podwyższonych stężeniach metali ciężkich w obecności 50 μM CdSO_4 obserwowano spadek świeżej masy o niecałe 30% roślin AHC lub o 15% roślin AHE. Podobną zależność można było stwierdzić obserwując wielkość siewek (Rys. 3.8). Dopiero w obecności 150 μM CdSO_4 świeża masa siewek była wyraźnie niższa od kontroli i siewek z hodowli z 50 μM CdSO_4 . Różnice pomiędzy roślinami z różnych populacji w 6 tygodniu wzrostu nie są już tak wyraźne mimo, że średnie masy siewek z terenów pogórnicych o wczesnej sukcesji są niższe, ale różnice są statystycznie nieistotne. Podobnie jak u 14 dniowych siewek stwierdzono wzrost lub brak zmiany w świeżej masie 42 dniowych roślin, dopiero wyższe stężenia CdSO_4 wywołują wyraźny jej spadek.

Opierając się na wynikach pomiaru długości korzenia i świeżej masy roślin obliczono indeksy tolerancji roślin na kadm ITA i ITB (Rys. 3.3, i 3.5) i stwierdzono, że niskie stężenia tego toksycznego metalu ciężkiego są bardzo dobrze tolerowane przez *A. arenosa*. Wraz ze wzrostem stężenia kadmu współczynniki tolerancji spadają najbardziej dla roślin z terenów nieskażonych metalami ciężkimi szczególnie ITA obliczany na podstawie długości korzenia, który w pierwszej kolejności jest wystawiony na kontakt z toksycznym metalem. Porównując ITA roślin wyraźnie widać, że system korzeniowy roślin nasion terenów o bardziej zaawansowanej sukcesji, jest bardziej odporny na badany metal ciężki. Bardzo wysokie wartości ITB roślin AHE sugerują wprowadzić najwyższą tolerancję roślin na wysokie stężenia kadmu, ale duże różnice w świeżej masie pomiędzy roślinami i

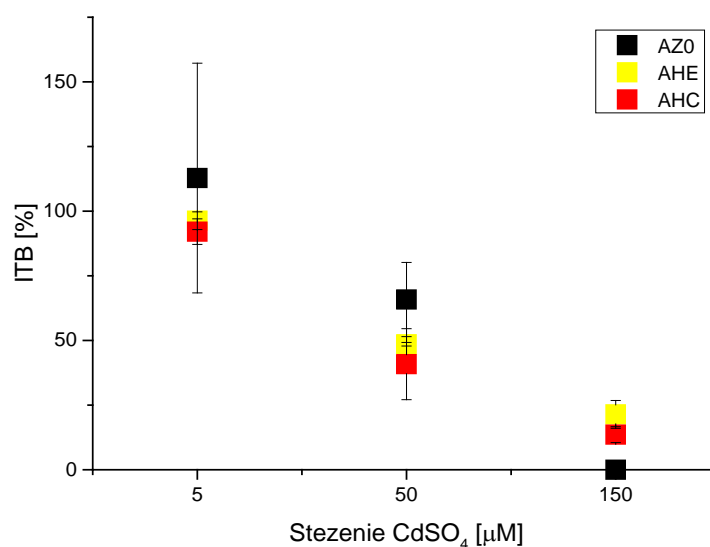
wysokie odchylenia standardowe sugerują duże różnice w tolerancji Cd^{2+} roślin z terenów o wczesnej sukcesji (o niskim przystosowaniu i krótkiej ekspozycji). Uzyskane wyniki potwierdzają również, że tolerancja części nadziemnych i podziemnych na dany metal może być różna i związana z różnymi mechanizmami tolerancji [19]. Również wyraźnie widać, że siewki roślin obu populacji z terenów pogórnicych tolerują w różnym stopniu wysokie stężenia metalu ciężkiego ($150 \mu\text{M}$), a rośliny AZ0 nie. Na poziom tolerancji danego czynnika stresowego może mieć również wiek rośliny. Wcześniejsze prace sugerują, że rośliny młodsze są bardziej narażone na toksyczny wpływ metalu, a na rozwinięte liście ma on znikomy wpływ [19]. W naszych doświadczeniach rośliny były jednak narażone na kadm od etapu kiełkowania nie przez pewien okres ekspozycji.



Rys. 3.5 Wpływ różnych stężeń kadmu na współczynnik tolerancji ITB *A. arenosa* populacji kontrolnej AZ0 i populacji łąkowych AHE i AHC w 14 dniu hodowli.



Rys. 3.6 Wpływ różnych stężeń kadmu na świeżą masę *A. arenosa* populacji kontrolnej AZ0 i populacji łąkowych AHE i AHC w 42 dniu hodowli. Stężeniom CdSO_4 [μM] odpowiadają na wykresie wybrane kolory słupków - legenda w okienku z prawej strony wykresu.



Rys. 3.7 Wpływ różnych stężeń kadmu na współczynnik tolerancji ITB *A. arenosa* populacji kontrolnej AZO i populacji hańdowych AHE i AHC w 42 dniu hodowli.

Porównanie współczynników tolerancji ITB siewek i 6 tygodniowych roślin (Rys. 3.5, 3.7) dowodzi, że rośliny starsze są mniej odporne na obecność kadmu mimo że współczynniki szczególnie w obecności niższych stężeń są stosunkowo wysokie. Jest to prawdopodobnie związane z długotrwałą ekspozycją na działanie metalu ciężkiego i zależną od wieku akumulacją metalu [19]. Różnice w poziomie tolerancji na określony metal w naszych doświadczeniach mają również charakter międzypopulacyjny podobnie jak wcześniej wykazano dla innych gatunków roślin porastających hańdy: *Biscutella laevigata*, *Silene vulgaris* i *Dianthus carthusianorum* [5, 24, 27]. Autorzy prac na temat przystosowania roślin do warunków podwyższonych stężeń metali ciężkich podają, że u wielu populacji roślin tolerujących metale ciężkie ich wzrost jest słabszy w porównaniu z roślinami z terenów nieskażonych i tłumaczą to jako koszt energetyczny jaki muszą ponieść rośliny utrzymujące mechanizmy tolerancji [5]. W naszych doświadczeniach przeprowadziliśmy pomiary wydajności kwantowej jasnej fazy fotosyntezy – pierwszego etapu procesu polegającego na wykorzystaniu energii światła do wytworzenia związków bogatych energią potrzebnych do różnych procesów przebiegających w roślinie [28, 16].

Tab.1 Wpływ różnych stężeń kadmu na wydajność kwantową fotosyntezy (Fv/Fm) *A. arenosa* populacji kontrolnej AZO i populacji hańdowych AHE i AHC w 14 dniu hodowli.

Stężenie CdSO ₄ [µM]	AZO	AHE	AHC
0	0,598 (±0,084)	0,656 (±0,034)	0,6 (±0,094)
5	0,535 (±0,101)	0,601 (±0,036)	0,574 (0,041)
50	0,648 (±0,065)	0,545 (±0,107)	0,426 (±0,083)
150	0,613 (±0,054)	0,534 (±0,075)	0,473 (±0,86)

Pomiary fluorescencji chlorofilu a są często stosowanym narzędziem w badaniach długotrwałego wpływu metali ciężkich lub innych czynników stresowych na fotosyntezę [17, 29, 30, 10]. Uzyskane wyniki wskazują, że różnice otrzymanych wartości Fv/Fm są widoczne u 14 dniowych roślin AHE i AHC obniżając się o ok 10% wraz z wzrostem stężenia kadmu. U roślin AZO nie zaobserwowano takiego spadku [Tab. 1], podobnie jak u roślin, u których mierzono Fv/Fm w 42 dniu hodowli [Tab. 3.2], więc efekt był słabszy w porównaniu z niektórymi danymi literaturowymi [17].

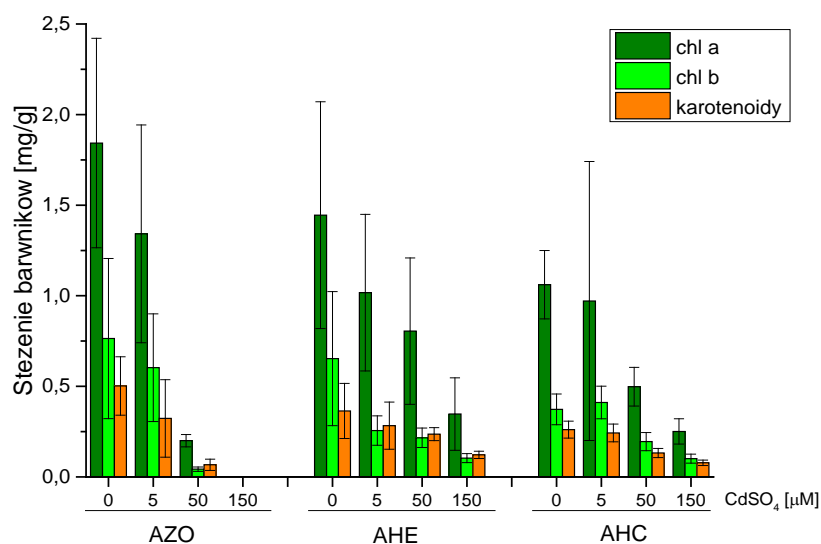
Tab.2 Wpływ różnych stężeń kadmu na wydajność kwantową fotosyntezy (Fv/Fm) *A. arenosa* populacji kontrolnej AZO i populacji hańdowych AHE i AHC w 42 dniu hodowli.

Stężenie CdSO ₄ [μM]	AZO	AHE	AHC
0	0,564 (±0,093)	0,618 (±0,050)	0,638 (±0,049)
5	0,653 (±0,044)	0,625 (±0,100)	0,650 (±0,086)
50	0,582 (±0,051)	0,563 (±0,102)	0,584 (±0,078)



Rys.3.8A. *arenosa* populacji AHC hodowanych na pożywkach suplementowanych (od lewej) 0, 5, 15, 50 i 150 μM CdSO₄.

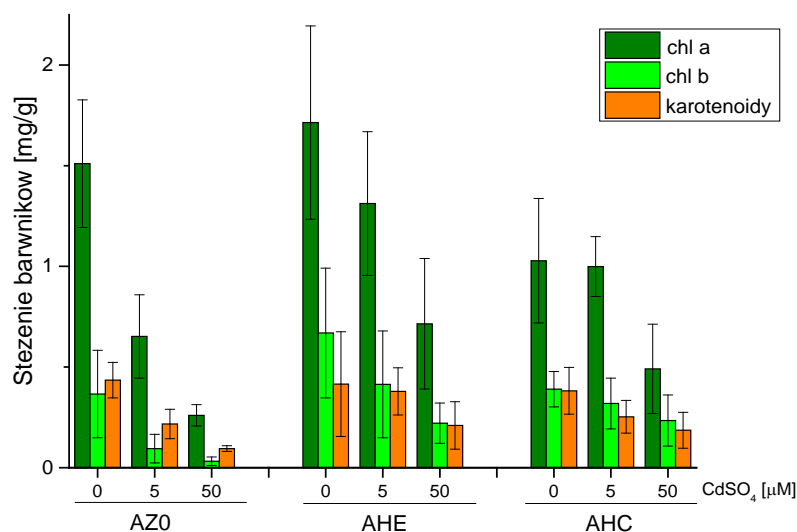
Kadm jest pierwiastkiem, który jest znany jako hamujący przebieg fotosyntezy. W obecności kadmu w roślinach następuje obniżenie aktywności fotosystemu II (PSII), układu rozkładającego wodę, obniżeniem aktywności oksydoreduktazy NADP⁺, obniżeniem redukcji Q_A, aktywnością plastocyaniny i obniżeniem aktywności PSI [19, 20, 31, 32, 33] jak również poprzez hamowanie biosyntezy chlorofilu [19, 34].



Rys. 3.9 Wpływ różnych stężeń kadmu na stężenie chlorofilu a (chl a), chlorofilu b (chl b) i karotenoidów [mg/g świeżej masy] w *A. arenosa* populacji kontrolnej AZO i populacji hańdowych AHE i AHC w 14 dniu hodowli.

Do przebiegu jasnej fazy fotosyntezy niezbędne są barwniki fotosyntetyczne, które biorą udział w etapie absorpcji światła w zakresie widzialnym i nadają barwę liściom [28, 16]. Wykazaliśmy,

że w młodych siewkach (14-dniowych) wraz ze wzrostem stężenia CdSO_4 stężenia chlorofilu a (chl a), chlorofilu b (chl b) i karotenoidów spadają w siewkach AZ0 i AHE, natomiast w siewkach z nasion z populacji pośredniej są porównywalne w warunkach kontrolnych i w obecności najniższego stężenia metalu ciężkiego i obniżają się dopiero znacznie w obecności $50 \mu\text{M}$ kadmu [Rys. 3.9]. U 42-dniowych roślin AZ0 i AHE (Rys 3.10), podobnie zaobserwowano spadek stężeń barwników fotosyntetycznych, ale szczególnie niskie wartości w porównaniu z kontrolą zaobserwowano już w $5 \mu\text{M}$ CdSO_4 u roślin z nasion z terenów nieskażonych (ponad 60%), pomimo wysokich wartości F_v/F_m i świeżej masy (Tab. 2, Rys. 3.6). Wpływ kadmu na zawartości chlorofili i karotenoidów stwierdzono u różnych gatunków roślin [19]. Zaobserwowano również zmianę stosunku zawartości karotenoidów w stosunku do zawartości chlorofili (szczególnie są wyraźne względem chl b, (Rys 3.9, 3.10). Najwyższe wartości stosunku stężeń karotenoidów względem chlorofili są u roślin eksponowanych na wyższe stężenia CdSO_4 , rozwijających się z nasion z terenów nieskażonych (AZ0). U roślin z nasion z populacji w wczesnej sukcesji ekologicznej jest również podwyższony, ale stężenia karotenoidów nie przewyższają stężeń chlorofilu b jak dla roślin AZ0. Brak zmian w proporcji natomiast stwierdzono dla 14 dniowych siewek i nieznaczne różnice dla 6 tygodniowych roślin AHC. Zmiany stosunku karotenoidów do chlorofili opisano u roślin w obecności Cu, Ni and Al. [19, 34] natomiast bardzo mało wiadomo o zmianach proporcji w obecności Cd, którą wyżej przedstawiono. Zwiększone stężenia karotenoidów i zmian proporcji pomiędzy karotenoidami i chlorofilami mogą być związane z hamowaniem syntezy chlorofili przez kadm jako wzrastającym stresem oksydacyjnym wywoływanym przez ten pierwiastek [19, 35]. Świadczy to wraz z innymi wynikami o wyższym stopniu przystosowania do warunków stresowych roślin AHC niż AHE o wczesnej sukcesji ekologicznej i populacji z terenów nieskażonych AZ0.



Rys. 3.10 Wpływ różnych stężeń kadmu na stężenie chlorofilu a (chl a), chlorofilu b (chl b) i karotenoidów [mg/g świeżej masy] w *A. arenosa* populacji kontrolnej AZ0 i populacji hałdowych AHE i AHC w 42 dniu hodowli.

4. Podsumowanie

Na terenach pogórnicych kopalni Bolesław rosną rośliny, które przystosowały się do życia na terenach silnie skażonych metalami ciężkimi i różnią się znacznie poziomem tolerancji na działanie tych pierwiastków. Rośliny te zwane roślinnością galmanową zostały dość dobrze opisane przez botaników, natomiast jest bardzo mało informacji na temat ich fizjologii. Do doświadczeń wybrano jedną z nich *Arabidopsis arenosa*, która porasta hałdy,

a do doświadczeń zebrano nasiona z hałd o różnej sukcesji ekologicznej i porównano kiełkowanie tych nasion i wybrane parametry fizjologiczne roślin w warunkach *in vitro* w obecności różnych stężeń kadmu.

Przedstawione wyniki dowodzą, że populacje *A. arenosa* z terenów niezanieczyszczonych metalami ciężkimi i z terenów pogórnicych o wysokich zawartościach metali ciężkich różnią się w różnym stopniu przedstawionymi parametrami świadczącymi o ich rozwoju jak i wydajnością procesów fizjologicznych.

Wysokie stężenia Cd szczególnie są toksyczne dla systemu korzeniowego siewek z terenów o naturalnych stężeniach kadmu i z terenów o wczesnej sukcesji ekologicznej, ale są tolerowane przez rośliny z terenów zanieczyszczonych o pośredniej sukcesji ekologicznej. Rośliny rosnące na terenach pogórnicych są mniejsze od roślin z terenów o naturalnych stężeniach metali ciężkich, podobnie rośliny rozwijające się w warunkach laboratoryjnych z nasion zbieranych na terenach pogórnicych są mniejsze od roślin z nasion zbieranych z roślin rosnących na terenach nieskażonych. Niskie stężenia kadmu (5 μM) nie mają widocznego wpływu na *A. arenosa* zarówno z terenów hałd galmanowych jak i niezanieczyszczonych metalami ciężkimi co ma odzwierciedlenie w wysokich wartościach współczynników tolerancji ITA i ITB. Kadm w wysokich stężeniach obniża wydajność kwantową fotosyntezy (do 10%) szczególnie u roślin z terenów skażonych. Równocześnie obniża stężenia chlorofili obliczane na świeżą masę roślin i podwyższa stosunek karotenoidów do chlorofili w obecności wszystkich badanych stężeń tego pierwiastka, szczególnie u roślin z terenów niezanieczyszczonych. Proporcje tych barwników dla roślin z terenów o wyższym stopniu sukcesji ekologicznej są przybliżone.

Otrzymane wyniki jak i wcześniejsze dane literaturowe dowodzą, że *A. arenosa* wykazuje wyższą tolerancję na kilka metali ciężkich w tym na kadm. Wysokie współczynniki tolerancji na kadm i wysoka efektywność kiełkowania sugerują, że *A. arenosa* może być stosowana do rekultywacji terenów skażonych metalami ciężkimi.

Literatura

- [1] Cabała J., Sutkowska K., *Wpływ dawnej eksploatacji i przeróbki rud Zn-Pb na skład mineralny gleb industrialnych, rejon Olkusza i Jaworzna*, Prace Naukowe Instytutu Górniczego Politechniki Wrocławskiej. Studia i Materiały, 2006, tom 117, nr 32, str. 13 – 22.
- [2] Grodzińska K., Szarek-Łukaszewska G., *Haldy cynkowo – ołowiowe w okolicach Olkusza – przeszłość, teraźniejszość i przyszłość*, Kosmos. Problemy nauk biologicznych, 2002, tom 51, nr 2, str. 127-138.
- [3] Babst-Kostecka A. A., *Adaptacje Arabidopsis halleri do siedlisk bogatych w metale ciężkie w Polsce południowej*, [20.10.2016], http://www.statsoft.pl/Portals/0/Downloads/Adaptacje_arabidopsis_halleri.pdf;
- [4] Wierzbicka M., Rostański A., *Microevolutionary changes in ecotypes of calamine waste heaps vegetation near Olkusz*, Acta Polonica Cracoviensia, Botanica, 2002, tom 40, str. 7 – 19;
- [5] Wierzbicka M., *Przystosowania roślin do wzrostu na hałdach cynkowo-olowiowych okolic Olkusza*, Kosmos 2002, tom 51, nr 2, str. 139 – 150;
- [6] Clauss M. J., Koch M. A., *Poorly known relatives of Arabidopsis thaliana*, Trends of Plant Science, 2006, tom 11, str. 449–459.
- [7] Przedpełska E., Wierzbicka M., *Arabidopsis arenosa (Brassicaceae) from a lead–zinc waste heap in southern Poland – a plant with high tolerance to heavy metals*, Plant Soil, 2007, tom 299, str 43 – 53.
- [8] Baranowska-Morek A., *Roślinne mechanizmy tolerancji na toksyczne działanie metali ciężkich*, Kosmos. Problemy nauk biologicznych, 2003, tom 53, nr 2-3, str. 283 – 298.
- [9] Kaczyńska A., Zajączkowski M., Grzybiak M., *Toksyczny wpływ kadmu na rośliny i człowieka*, Annales Academiae Medicae Gedanensis, 2015, nr 45, str. 65 – 70;
- [10] Bojko M., Waloszek A., Treska E., Kozłowska N., Strzałka K., *Wpływ miedzi na kiełkowanie nasion Cardaminopsis arenosa z populacji z terenów skażonych przez górnictwo cynkowo-olowiowe, dawnej kopalni miedzi oraz nieskażonych w hodowli in vitro, Innowacyjne rozwiązania rewitalizacji terenów zdegradowanych*, Wydawca : Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych, Katowice 2014, str.: 165 – 179;
- [11] Bojko M., Lenart K., Warkiewicz E., Kalicka B., Chyc M., Latowski D., *New soil additive. Beneficial or toxic effects of soot on the plants – model research*, Archives of Waste Management and Environmental Protection, 2016, tom 18, nr. 2, 81-92;
- [12] Matsubayashi Y., Sakagani Y., *Photosulphphkine, sulfated peptyde that induce the proliferation of single mesophyll cells Asparagus Officinalis L.*, PNAS, 1996, tom 93, str. 7623 – 7627;

-
- [13] Wilkins D.A., *A technique for the measurement of lead tolerance in plants*, Nature, 1957, tom 180, str.37-38;
- [14] Wilkins D.A., *The measurement of tolerance to edaphic factors by means of root growth*, New Phytol, 1978, tom:80, str.: 623 – 633;
- [15] Kozłowska N.A., *Ocena wpływu wybranych stężeń soli kadmu na kiełkowanie i wybrane parametry fizjologiczne *Cardaminopsis arenosa* (L.) H i *Cardaminopsis halleri* z populacji z terenów skażonych przez górnictwo cynkowo-olowiowe oraz nieskażonych w hodowli in vitro*, Praca Magisterska (382014722(1), 2014;
- [16] Kopcewicz J., Lewak S., *Fizjologia roślin*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012;
- [17] Kalaji M.H., Łoboda T., *Fluorescencja chlorofili w badaniach stanu fizjologicznego roślin*, Wydawnictwo SGGW 2010;
- [18] Lichtenthaler H.K., *Chlorophylls and carotenoids: Pigments of Photosynthetic Biomembranes*, Methods in Enzymology, 1987, tom 148, str.: 350 – 381;
- [19] Prasad M.N.V., Strzałka K., *Physiology and biochemistry of metal toxicity and tolerance in plant*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London 2002;
- [20] Benavides M.P., Gallego S.M., Tomaro M.L., *Cadmium toxicity in plants*, Braz. J. Plant Physiology, 2005, tom 17, nr 1, str. 21-34;
- [21] Siwek M., *Rośliny w skażonym metalami ciężkimi środowisku przemysłowym. Część I. Pobieranie, transport i toksyczność metali ciężkich (śladowych)*, Wiadomości Botaniczne, 2008, tom 52, str. 7-22;
- [22] Siwek M., *Rośliny w skażonym metalami ciężkimi środowisku przemysłowym. Część II. Mechanizmy detoksyfikacji i strategie przystosowania roślin do wysokich stężeń metali ciężkich*, Wiadomości Botaniczne, 2008, tom 52, nr 3-4, str. 7 – 23;
- [23] Ociepa-Kubicka A., Ociepa E., *Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny zwierzęta i ludzi*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2012, tom 15, nr 2, str. 169 – 180;
- [24] Wierzbicka M., Panufnik D., *The adaptation *Silene vulgaris* to growth on calamine waste heap (S. Poland)*, Environ. Poll. 1998, tom 101, str. 415-426;
- [25] Aydinalp C., Marinova S., *The effects of heavy metals on seed germination and plant growth on alfalfa plant (*Medicago sativa*)*, Bulgarian Journal of Agricultural Science, 2009, tom 15, nr. 4, str 347 – 350;
- [26] Wierzbicka M., Obidzińska J., *The effect of lead on seed inhibition and germination in different plant species*, Plant Science, 1998, tom 137, str. 155 – 171;
- [27] Załęcka R., Wierzbicka M., *The adaptation of *Dianthus carthusianorum* (Caryophyllaceae) to growth on a zinc-leadheap in southern Poland*. Plant and soil, 2002, tom 246, str. 249-257;
- [28] Hall D.O., Rap K.K., *Photosynthesis*, 1995, Cambridge University Press, London;
- [29] Burzyński M., Kłobuz G., *Changes of photosynthetic parameters in cucumber leaves under Cu, Cd and Pb stress*, Photosynthetica, 2004, tom 42, nr 4, str 505 – 510;
- [30] Wodala B., Eitel G., Gyula T.N., Ördög A., Horváth F., *Monitoring moderate Cu and Cd toxicity by chlorophyll fluorescence and P_{700} absorbance in pea leaves*. Photosynthetica, 2012, tom 50, str. 380-386;
- [31] Grzyb J., Waloszek A., Latowski D., Więckowski S., *Effect of cadmium on ferredoxin: NADP+ oxidoreductase activity*, J. Inorg. Biochem. 2004, tom 98, nr 3, str. 1338 – 1346;
- [32] Grzyb J., Gagos M., Mysliwa-Kurdzie B., Bojko M., et al., *Cadmium inhibitory action leads to changes in structure of ferredoxin:NADP(+) oxidoreductase*, Journal of Biological Physics, 2012, tom 38, nr 3, str.415-428;
- [33] Grzyb J., Bojko M., Waloszek A., et al., *Ferredoxin: NADP+ oxidoreductase as a target of Cd²⁺ inhibitory action - Biochemical studies*, Phytochemistry, 2011, tom 72, nr 1, str. 14-20;
- [34] Prasad M.N.V., Malec P., Waloszek A., Bojko M., Strzałka K., *Physiological response of *Lemna trisulca* L. (duck-weed) to cadmium and copper bioaccumulation*, Plant Science, 2001, tom 161, str. 881 – 889;
- [35] Latowski D., Kuczyńska P., Strzałka K., *Xanthophyll cycle – a mechanism protecting plants against oxidative stress*, Redox Report, 2011, tom 16, str. 78-90;

Fizjologia *Arabidopsis halleri* w obecności kadmu – badania modelowe

Katarzyna Lenart¹, Natalia Odziemek¹, Andrzej Waloszek¹, Monika Bojko^{1*};

¹ Zakład Fizjologii i Biochemii Roślin, Wydział Biochemii Biofizyki i Biotechnologii, Uniwersytet Jagielloński, adres: ul. Gronostajowa 7, 30-387 Kraków, Polska, e-mail: k.lenart@uj.edu.pl, nat.odziemek@gmail.com, andrzej.waloszek@uj.edu.pl, M.Bojko@uj.edu.pl

*Autor korespondencyjny:

Monika Bojko, tel.: +48 12 6646368, fax: +48 12 6646902, e-mail: M.Bojko@uj.edu.pl

Streszczenie

Celem pracy było zbadanie wpływu wybranych stężeń kadmu na rośliny z gatunku *Arabidopsis halleri* (synonim: *Cardaminopsis halleri*), które znane są ze zdolności akumulacji szczególnie Zn, w hodowlach *in vitro*. CdSO₄ dodawano do pożywek hodowlanych (dokorzeniowo) i analizowano parametry takie jak: długość korzenia, świeża masa, wydajność kwantowa fotosyntezy (F_v/F_m), stężenie barwników fotosyntetycznych i indeksy tolerancji (IT). Otrzymane wyniki dowodzą, że w badanym zakresie stężeń kadmu opóźnia, a w wysokich stężeniach hamuje kiełkowanie większości nasion. Obecność kadmu obniża stężenia wszystkich barwników fotosyntetycznych, ale prawie nie zmienia F_v/F_m. Części nadziemne roślin charakteryzują się wysoką tolerancją nawet na wysokie stężenia kadmu, natomiast tolerancja kadmu przez korzenie jest dużo niższa. Młode siewki są bardziej odporne na obecność kadmu w podłożu niż starsze.

Słowa kluczowe: *Arabidopsis halleri*, hiperakumulatory, kadmu, barwniki fotosyntetyczne, indeks tolerancji

1. Wstęp

Termin „metale ciężkie” z biologicznego punktu widzenia odnosi się do grupy metali i półmetali, które nawet w najniższych stężeniach mogą wywołać negatywne skutki dla organizmu, zarówno zwierząt, jak i roślin. W przypadku roślin niektóre z nich, takie jak miedź, żelazo, mangan, czy molibden są niezbędne do zapewnienia prawidłowego rozwoju i metabolizmu. Inne, takie jak rtęć, ołów, selen czy kadmu nie pełnią żadnej istotnej funkcji i są dla organizmu zbędne [1]. Obecne w środowisku metale ciężkie występujące w glebie w podwyższonym stężeniu, pobierane są pod postacią kationów przez korzenie roślin i stanowią czynnik stresowy dla roślin. Toksyczne ich działanie w komórkach to zaburzenia w funkcjonowaniu błon (peroksydacja lipidów), w fotosyntetycznym i mitochondrialnym transporcie elektronów, inaktywacja wielu enzymów, zaburzenie regulacji metabolizmu podstawowego komórki, co prowadzi do zmniejszenia bilansu energetycznego w komórce, zaburzeń w żywieniu mineralnym i w końcu w redukcji wzrostu [2, 3, 4, 5]. Jednakże, niektóre rośliny przystosowały się do życia na terenach silnie skażonych metalami ciężkimi. Należy zauważyć, iż ich poziom tolerancji na działanie metali ciężkich zależy od gatunku, czasem od populacji, a przede wszystkim od metalu ciężkiego. Rośliny te często nazywane są metalofitami [5, 6, 7, 8]. Wśród nich jest grupa o szczególnych właściwościach – hiperakumulatory, które wykazują nie tylko tolerancję na wysoką zawartość metali ciężkich. Termin „hiperakumulator” początkowo odnosił się do roślin zdolnych do akumulacji ilości powyżej 1 mg niklu na gram suchej masy pędu [1]. Dalsze badania dostarczały kolejnych wartości progowych zawartości metalu ciężkiego w roślinie z uwzględnieniem ich fitotoksyczności, dzięki czemu za roślinę będącą hiperakumulatorem uznano taką, która na 1 gram suchej masy części nadziemnych akumuluje bez skutków fitotoksycznych kolejno: powyżej 10 mg cynku lub manganu, lub powyżej 1 mg arsenu, kobaltu, chromu, ołowiu, miedzi, niklu, antymonu, seleniu lub talu, lub powyżej 0,1 mg kadmu [1]. Bioakumulacja metali ciężkich jest często spotykanym i niekorzystnym zjawiskiem szczególnie u roślin użytkowych i jadalnych np. kadmu akumulują w różnym stopniu koniczyna, lucerna, pszenica, soja, kukurydza, kapusta, burak cukrowy, oraz sałata w zakresie od 10 do 60 mg/kg s.m [5]. Hiperakumulatory, w porównaniu do tych roślin nie wykazujących tej cechy, wyróżniają się znacznie większą zdolnością do pobierania metali ciężkich z podłoża, szybszego mechanizmu translokacji metali ciężkich z korzenia do pędu

i o wiele większą zdolnością do detoksykacji i akumulacji metali ciężkich w liściach [1]. Przykładami hiperakumulatorów są *Alyssum murale* (Ni), *Alyssum bertolonii* (Ni), *Thlaspi caerulescens* (Ni, Zn, Mn i Cd), *Thlaspi goesingense* (Ni), *Thlaspi rotundifolium* (Pb), *Berkheya coddii* (Ni), *Arabidopsis halleri* (*Cardaminopsis halleri*, Zn), *Biscutella laevigata* (Pb), *Minuartia verna* (Pb), *Pteris vittata* (As), *Haumaniastrum robertii* (Co), *Ipomoea alpina* (Cu), *Macadamia neurophylla* (Mn) i *Iberis intermedia* (Ti) [4, 9].



Rys. 1.1 *Arabidopsis halleri* z terenów z okolicy Bolesławia rosnące na usypiskach pogórnich obszarów pokopalnianych Zakładów Górniczo-Hutniczych „Bolesław” w Bolesławiu koło Olkusza.

Jednym z przykładów roślin wykazujących zdolność hiperakumulacji jest rzeżusznik Hallera – *Arabidopsis halleri* L. Rzeżusznik Hallera jest wieloletnią rośliną należącą do rodziny *Brassicaceae*. Jest to roślina kwitnąca od kwietnia do października, o kwiatach w barwie od białej do lawendowej. *A. halleri* najczęściej rozmnaża się wegetatywnie poprzez rozłogi, co wpływa na strukturę genetyczną naturalnych populacji w odległościach do 1 metra. Zasięg występowania *A. halleri* obejmuje Europę i wschodnią Azję, gdzie zasiedla obszary trawiaste, łąki, oraz skaliste stoki. Zdolność tolerancji na wysokie stężenia metali ciężkich i hiperakumulacji jest najczęściej badaną cechą *A. halleri* [10, 11]. Rzeżusznik Hallera został uznany wręcz za gatunek modelowy w badaniach dotyczących tolerancji i hiperakumulacji metali ciężkich, zwłaszcza kadmu i cynku [12]. Obszary w Polsce, na których stwierdzono obecność *A. halleri*, są to Tatry, Puszcza Niepołomska, okolice Bukowa, Wełnowca, Miasteczka Śląskiego, Bibieli i Ustrzyk Górnych gdzie rzeżusznik Hallera występuje zarówno na hałdach pogórnich, których podłoże wykazuje wysoką zawartość metali ciężkich, jak i na obszarach nieskażonych. Populacje zostały dokładnie opisane ze względu na pierwiastek i stopień akumulacji (cynk, ołów i kadm) w odniesieniu do fizykochemicznej analizy gleb i ze względu na tolerancję głównie cynku [12,13].

Obiekt niniejszych badań stanowiły rośliny *A. halleri* hodowane z nasion zbieranych z populacji Tatrzańskiej. Celem przeprowadzonych doświadczeń było opisanie wpływu różnych stężeń kadmu na kiełkowanie nasion, fizjologię roślin, oraz oszacowanie tolerancji na ten metal ciężki.

2. Materiały i metody

2.1. Materiał roślinny

Do doświadczeń wybrano rzeżusznik Hallera (*Arabidopsis halleri* L., *Brassicaceae*, synonim: *Cardaminopsis halleri*), którego nasiona zebrano w dolinie Miętusiej w Tatrach, terenów o stosunkowo niskiej zawartości metali ciężkich (109-125 Zn, 49-56 Pd i 1,4-0,8 Cd mg/kg [12]), wykluczając możliwość aklimatyzacji lub adaptacji roślin do warunków o podwyższonych stężeniach tych pierwiastków.

Rys. 2.1 *Arabidopsis halleri* z Doliny Miętusiej, Tatry

2.2. Hodowla roślin

A. halleri wysiewano i hodowano na standardowej pożywce Gamborg B5 zestawionej 1,2% agarom z dodatkiem różnych stężeń kadmu suplementowanego do pożywki pod postacią CdSO_4 (Gamborg sole mineralne i witaminy, Duchefa Biochemie). Doświadczenie przeprowadzono w obecności 4 różnych końcowych stężeń Cd: 5, 50, 150 i 500 μM . Standardowa (0 μM CdSO_4) pożywka stanowiła warunki kontrolne. Po wylaniu pożywki na szalki Petriego i po zestaleniu podłoża w zależności od przeznaczenia hodowli nakładano sterylne nasiona. Hodowlę prowadzono w pozycji pionowej (przez 14 dni) i w pozycji poziomej, które następnie (po 10 dniach) pasażowano do słoików hodowlanych [14, 15]. Sterylizację nasion przeprowadzono zmodyfikowaną metodą Matsubayashi i Sakagami z 1996 [16] poprzez inkubację w 70% etanolu, następnie w 20% roztworze podchlorynu sodu i płukanie sterylną wodą destylowaną [14, 15].

Sterylnie zamknięte szalki umieszczano pionowo w stojakach. Rośliny hodowano w termostatowanych pomieszczeniach hodowlanych w 20°C stosując fotoperiod 16 godzin światła, 8 godzin ciemności. Natężenie światła padającego wynosiło około 60 μmol fotonów $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$. Hodowlę prowadzono przez 6 tygodni [14], eksperyment powtórzono dwa razy.

2.3. Obserwacja kiełkowania nasion

Obserwację faz kiełkowania nasion prowadzono codziennie pod mikroskopem stereoskopowym (ProLab Q02-3590). Obserwowano etapy kiełkowania podzielone na fazę pęcznienia i pęknięcia łupiny nasiennej, etap pojawienia się korzonka zarodkowego, jego wydłużania i rozwoju strefy włósnikowej i końcową fazę pojawienia się widocznych, zielonych liścieni [14], ale uproszczony podział zastosowano do opisu wyników (etap nasion, które nie wykiełkowały, etap korzenia, etap liścieni).

2.4. Wyznaczanie indeksów tolerancji

Wyznaczano dwa indeksy tolerancji na podstawie długości korzenia siewki (ITA) oraz na podstawie pomiarów świeżej masy części nadziemnych siewek i starszych roślin (ITB).

Pionowy sposób hodowli roślin na podłożu stałym umożliwia swobodny przyrost korzenia i ułatwia pomiar długości korzenia bezpośrednio w stosowanym podłożu bez naruszania siewek. Pomiar długości korzenia przeprowadzono poprzez obserwację i pomiarów pod mikroskopem stereoskopowym, z dokładnością do 0,5 mm. Indeks tolerancji ITA obliczono dla 4 różnych stężeń CdSO_4 w 14 dniu hodowli według wzoru [17, 18, 14, 15] :

$$ITA = \frac{\text{długość korzenia rośliny na podłożu z CdSO}_4 \times 100\%}{\text{długość korzenia rośliny na podłożu kontrolnym}} \quad (1)$$

Pomiary świeżej masy siewek (14 dniowych) przeprowadzono na tych samych osobnikach co pomiary długości korzenia, oraz 42 dniowych roślin po uprzednim usunięciu korzenia i resztek agaru, z dokładnością do 0,5 mg. Indeks tolerancji obliczono według wzoru [5, 14, 15] :

$$ITB = \frac{\text{ś.m.rośliny na podłożu z CdSO}_4 \times 100\%}{\text{ś.m.rośliny na podłożu kontrolnym}} \quad (2)$$

2.5. Pomiar maksymalnej wydajności kwantowej fotosyntezy

Pomiary wydajności kwantowej przeprowadzono na 3 losowo wybranych roślinach rosnących na pożywkach z dodatkiem zastosowanych stężeń CdSO_4 oraz dla prób kontrolnych. Przed pomiarem rośliny zaciemniano na 15 min zapewniając odpowiednią wilgotność. Następnie liście umieszczano w pojedynczej warstwie na powierzchni miernika na powierzchni światłowodu. Wydajność kwantowa fotosyntezy była mierzona metoda wzbudzenia impulsowego (PAM-210, Walz, Niemcy) i rejestracji fluorescencji wzbudzonej modulowanymi impulsami o niskim natężeniu. Pomiary wykonywano w 3 powtórzeniach według procedur przyrządu [19, 14, 15].

2.6. Oznaczenie stężenia barwników fotosyntetycznych

W celu oznaczenia stężenia barwników wybierano po 2 liście, ważono, przenoszono do probówek Eppendorfa i ucierano w ciekłym azocie a następnie ekstrahowano w 1 ml 80% roztworze acetonu. Po odwirowaniu mierzono absorbancję (Jasco V-650) przy długościach fali: 662 nm, 645 nm, 470 nm względem 80% acetonu. Stężenie barwników oznaczano metodą Lichtenthalera [20] według wzorów:

$$C_{Chl a} = 11,75 \times A_{662} - 2,35 \times A_{645} [\mu\text{g/ml}] \quad (3)$$

$$C_{Chl b} = 18,61 \times A_{645} - 3,96 \times A_{662} [\mu\text{g/ml}] \quad (4)$$

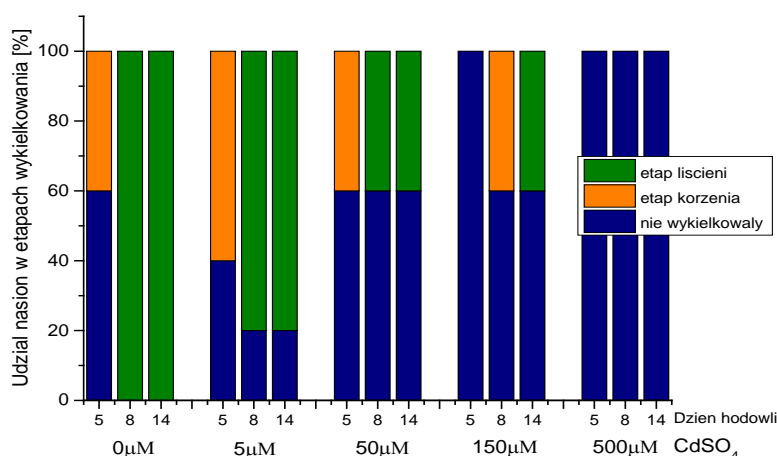
$$C_{kar} = (1000 \times A_{470} - 2,27 \times C_{Chl a} - 81,4 \times C_{Chl b})/227 [\mu\text{g/ml}] \quad (5)$$

3. Wyniki i dyskusja

Arabidopsis halleri jest niepozorną byliną, rzadką, występującą na terenach wyżynnych i górskich, często wzdłuż rzek. Jej występowanie często jest związane z terenami bogatymi w metale ciężkie i kopalniami metali. Ta drobna roślina o charakterystycznych rozłogach ma rzadko spotykaną cechę, która pozwala jej rosnąć i rozwijać się w środowisku, w którym stężenie metali ciężkich jest znacznie podwyższone – jest to tolerancja na metale ciężkie takie jak kadm czy cynk. Jest to zjawisko rzadkie u roślin naczyniowych. Dodatkowo ta niezwykła roślina posiada jeszcze jedną rzadko spotykaną cechę - zdolność akumulacji jonów metali ciężkich w stopniu wyższym niż inne rośliny (10 do 1000 razy wyższe) i to nie w korzeniach, ale w częściach nadziemnych: tkankach łodyg i liści [21, 7, 22, 12, 23, 13]. Tolerancja *A. halleri* na obecność cynku została szeroko zbadana w połączeniu z analizą ilościową występujących na terenie poszczególnych populacji metali ciężkich. Opisano nie tylko indeksy tolerancji ale i różnice morfologiczne jak i genetyczne pomiędzy populacjami [12, 13, 24]. Nasze doświadczenia natomiast pokazują wpływ różnych stężeń kadmu na kiełkowanie nasion, wzrost i wybrane parametry fizjologiczne gęsiówki jak również porównują indeksy tolerancji w różnym wieku roślin.

Pierwszy etap doświadczeń był obserwacją kiełkowania nasion od etapu pęcznienia przez pęknięcie łupiny nasiennej i wytworzenie korzenia zarodkowego z włóśnikami, do pojawienia się zielonych liścieni [14]. Obserwację faz kiełkowania nasion prowadzono codziennie, na Rys. 3.1 przedstawiono wyniki z wybranych dni obserwacji (po uproszczeniu etap korzenia i etap liścieni), które wyraźnie pokazują różnice w kinetyce kiełkowania nasion na podłożach z różnymi stężeniami CdSO_4 . Najszybciej i wszystkie nasiona badane kiełkowały na podłożach kontrolnych osiągając etap zielonych liścieni już w 8 dniu hodowli. Wraz ze zwiększającym się stężeniem kadmu obserwowano spadek ilości kiełkujących nasion. W obecności 50 μM kadmu kiełkowało tylko 40 % nasion w 8 dniu a w obecności 150 μM tyle samo

ale o 3 dni później. W opisany sposób jeszcze nie analizowano kiełkowania *A. halleri*, natomiast spadek ilości kiełkujących nasion i opóźnienie czasowe postępu procesu kiełkowania zaobserwowano również w obecności wysokich stężeń soli kadmu u *A. arenosa* [25], podobnie jak w wyższych stężeniach soli miedzi [14].

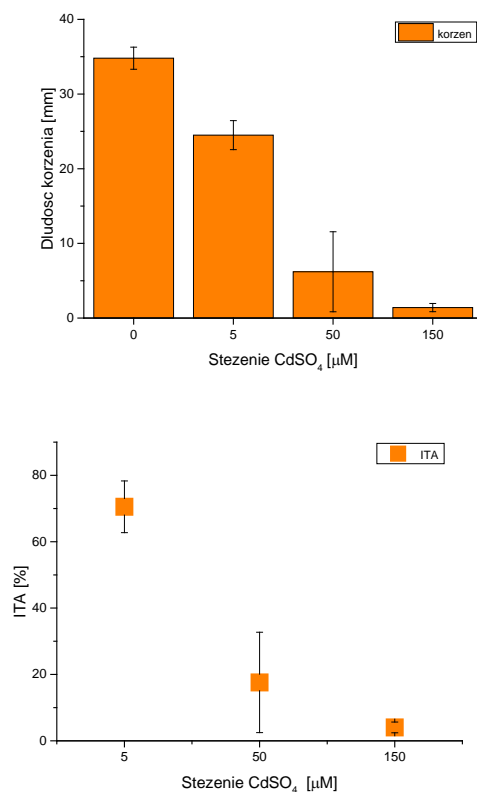


Rys. 3.1 Wpływ różnych stężeń kadmu na wybrane etapy kiełkowania *A. halleri* w 5, 8, i 14 dniu hodowli.

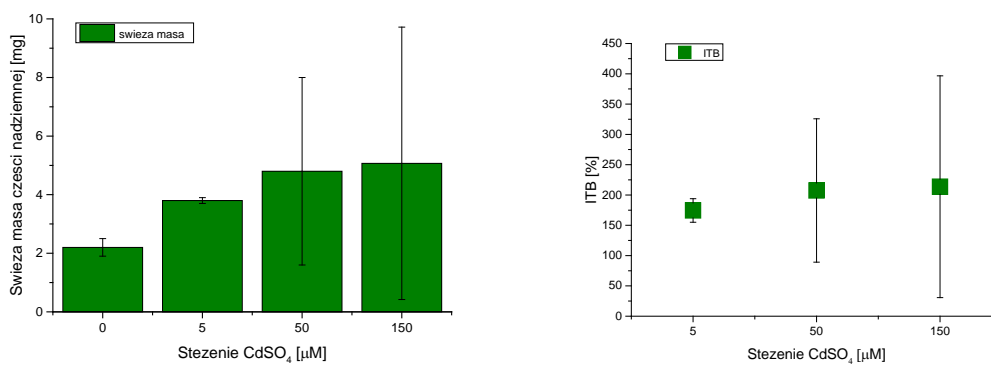
Korzonek zarodkowy w pękającej łupinie pojawiał się już w 5 dniu w warunkach kontrolnych i w obecności 5 i 50 µM CdSO₄, natomiast w 8 dniu w obecności 150 µM CdSO₄. W wyższym stężeniu nasiona nie kiełkowały (Rys. 3.1). Pomiar długości korzenia (Rys. 3.2) wykonano w 14 dniu hodowli i stwierdzono spadek długości wraz ze wzrostem stężenia metalu ciężkiego średnio od 35 mm do 2 mm w obecności najwyższego stężenia, w którym kiełkowały nasiona. Równocześnie oznaczono świeżą masę 14 dniowych siewek (Rys. 3.3). Świeża masa siewek również zmieniała się wraz ze wzrostem stężenia kadmu, ale zależność była odwrotna: wraz ze wzrostem stężenia CdSO₄ w podłożu masa siewek wzrastała od 2 mg w kontroli do 5 mg w obecności 150 µM CdSO₄. Korzeń jest organem, który jako pierwszy ma kontakt z toksycznym metalem ciężkim i pobierającym metal z roztworu glebowego czy pożywki [8, 3, 4, 5, 26]. Nasze wyniki dowodzą, że korzeń jest w szczególności narażony na ich toksyczne działanie. Obserwowane wyraźne skrócenie korzenia jest proporcjonalne do obserwowanego u *A. arenosa* w tych samych warunkach eksperymentalnych [25], jak i u innych gatunków [27]. Większość roślin w warunkach skażenia metalami ciężkimi utrzymuje niski poziom metalu w pędzie poprzez jego akumulację w organach podziemnych. Wynikiem takiego działania jest zmniejszająca się zawartość metalu w kolejności od korzenia poprzez liści, łodygi po nasiona [8].

A. halleri jednak jest specyficzną rośliną, która akumuluje szczególnie Zn i Cd w częściach nadziemnych [22, 13]. Niniejsze pomiary wykazały wyraźny wzrost masy części nadziemnej nie obserwowany u *A. arenosa* czy *A. thaliana* w warunkach podwyższonych stężeń metali ciężkich [14, 25, 15,]. Dowodzi to, że podawany kadm skutecznie akumulowany jest w komórkach tkanek organów nadziemnych (np. opisano detoksykację przez fotohelatyny i magazynowanie w ścianie komórkowej, [8]), tak że jego obecność nie wpływa negatywnie na wzrost rośliny. W naturalnym środowisku obserwuje się również bardzo wyraźne różnice w wielkości roślin, ilości gałązek, kwiatów, liści, długości i szerokości liści, co jest związane z miejscem (zanieczyszczeniem metalami ciężkimi terenów) występowania populacji [12].

Znając zmieniające się długości korzenia i masy części nadziemnej obliczono indeksy tolerancji siewek dla wybranych stężeń CdSO₄ (Rys. 3.2, 3.3). Indeks ITA dla 14 dniowych siewek spada podobnie jak długość korzenia i osiąga najniższe wartości w obecności 150 µM kadmu. Dowodzi to, że kadm jest stosunkowo źle tolerowany przez korzenie siewek podobnie jak i nasiona, których obniżał lub opóźniał kiełkowanie. Możliwe, że dlatego *A. halleri* będąc byliną tak chętnie rozmnaża się przez rozłogi (wegetatywnie) [28, 29, 30]. Dodatkowo analizując ITB obliczany dla części nadziemnej stwierdzono bardzo wysokie jego wartości nawet w 150 µM CdSO₄ (od ok. 150 do 200). Dowodzi to, że części nadziemne siewek bardzo dobrze tolerują obecność wysokich stężeń kadmu mimo dużych różnic pomiędzy osobnikami, na co wskazują duże wartości odchyień standardowych [12].

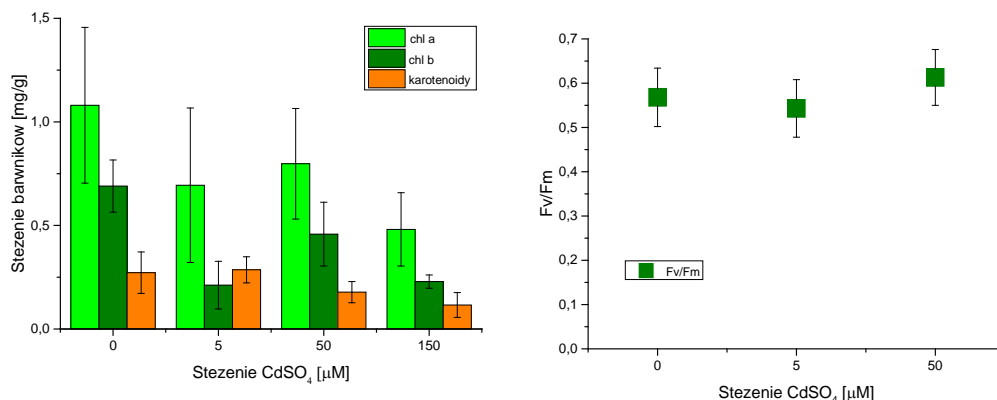


Rys. 3.2 Wpływ różnych stężeń kadmu na długość korzenia (po lewej) i współczynnik tolerancji ITA (po prawej) obliczony dla siewki *A. halleri* w 14 dniu hodowli.



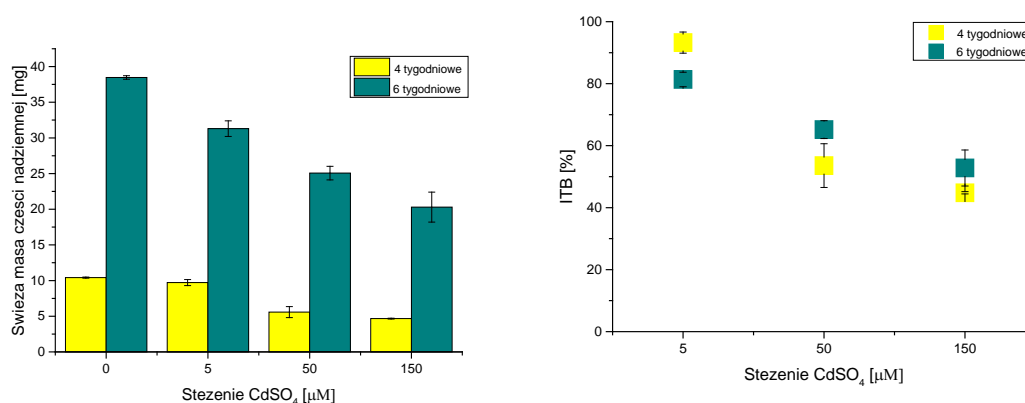
Rys. 3.3 Wpływ różnych stężeń kadmu na świeżą masę części nadziemnej siewki (po lewej) i współczynnik tolerancji ITB (po prawej) obliczony dla siewki *A. halleri* w 14 dniu hodowli.

W siewkach zbadano również zawartości barwników fotosyntetycznych i Fv/Fm (Rys. 3.4). Stwierdzono, że wraz z wzrostem stężenia spadają również stężenia barwników, ale w wartościach wydajności kwantowej nie zaobserwowano takiej tendencji i utrzymuje się na prawie stałym poziomie.



Rys. 3.4 Wpływ różnych stężeń kadmu na stężenie chlorofilu a (chl a), chlorofilu b (chl b), karotenoidów (po lewej) i na wydajność kwantową fotosyntezy Fv/Fm (po prawej) siewek *A. halleri* w 14 dniu hodowli.

Celem badań było również zbadanie wpływu różnych stężeń kadmu na rośliny w różnym wieku. Dlatego obserwacje i pomiary przeprowadzono dla 4 i 6 tygodniowych roślin hodowanych w takich samych warunkach, po pasażu do większych pojemników hodowlanych. Zbadano takie same parametry fizjologiczne jak u siewek. Stwierdzono, że świeża masa roślin wraz z wiekiem rośnie, a różnice pomiędzy osobnikami są mniejsze (mniejsze wartości odchyłek standardowych) (Rys. 3.5). Stwierdzono również spadek, a nie wzrost świeżej masy części nadziemnych jak obserwowano u siewek, wraz z wzrostem stężenia CdSO₄ w podłożu. Redukcja masy 4 tygodniowych roślin pomiędzy kontrolą a najwyższym stężeniem metalu jest ok. 50 %, podobnie jak u 6 tygodniowych osobników. Podobne różnice stwierdzono po obliczeniu ITB, u którego najwyższe stężenie kadmu wywołuje spadek indeksu do ok. 60% a najniższe stężenie kadmu nie ma wpływu na świeżą masę roślin. Te wyniki potwierdzają, że tolerancja kadmu jest związana z wiekiem roślin [25]. Obserwowany spadek tolerancji *A. halleri* w obecności 150 μM CdSO₄ z ITB *A. arenosa*, rośliną żyjącą na terenach o wysokich stężeniach kadmu, jest mniejszy lub porównywalny do ITB w obecności 50 μM CdSO₄ [25]. Na podstawie wyników oceny tolerancji badanej inną metodą (slice test) ekspozując liście na działanie kadmu w krótkim okresie czasu, wykazano tolerancję *A. halleri* na 40 mM i *A. thaliana* na 1,9 mM stężenie kadmu [24]. Natomiast jak porównamy *A. halleri* z *P. sativum*, to w obecności 5 μM kadmu indeks wynosił od 80 do 95% w zależności od wieku dla gęsiówki i 9,5 % dla groszku [27].

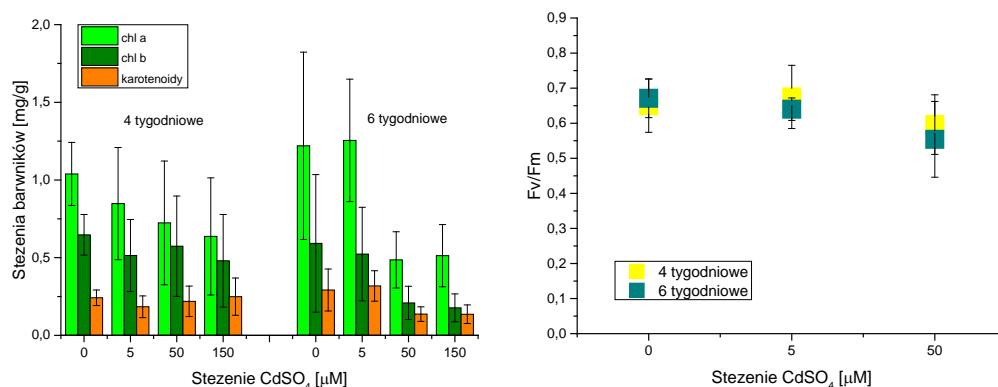


Rys. 3.5 Wpływ różnych stężeń kadmu na świeżą masę części nadziemnej *A. halleri* (po lewej) i współczynnik tolerancji ITB (po prawej) obliczony dla 4 i 6 tygodniowej rośliny.

Porównano również zmiany stężenia chlorofilu i karotenoidów (Rys. 3.6). Podobnie jak u 14 dniowych siewek wraz ze wzrostem stężenia CdSO₄ w pożywkach, stężenia barwników są coraz niższe, ale nie zaobserwowano jak u *A. arenosa* zmian w proporcji stężenia chlorofilu do karotenoidów, które mogłyby wskazywać na podwyższenie stężeń karotenoidów i odpowiedź rośliny na generowanie reaktywnych form tlenu [3, 4, 2, 31, 25, 26, 32]. U

rośliny wodnej *Lemna trisulca* również będącej bioakumulatorem Cd, ale i Cu, nie stwierdzono spadku stężeń barwników aż do 5mM Cd w pożywce natomiast minimalnie wzrosły stężenia karotenoidów [31]. Zmierzono maksymalną wydajność kwantową 4 i 6 tygodniowych *A. halleri* nie stwierdzono różnic w wartościach pomiędzy roślinami badanymi w różnym wieku. Zaobserwowano natomiast ok. 8 % spadek w obecności 50 μ M kadmu. Podobne różnice zaobserwowano dla *A. arenosa* w takich samych warunkach eksperymentalnych [25].

Otrzymane wyniki parametrów fizjologicznych, wysoka tolerancja na kadm jak i wysoki współczynnik akumulacji kadmu S/R (stosunek akumulacji w części nadziemnej do akumulacji w korzeniu) od 0,33 do 0,67 [12] *A. halleri* dowodzą unikalności tego gatunku i wysokich możliwości bioremediacji terenów skażonych.



Rys. 3.6 Wpływ różnych stężeń kadmu na stężenie chlorofilu a (chl a), chlorofilu b (chl b), karotenoidów (po lewej) i na wydajność kwantową fotosyntezy Fv/Fm (po prawej) dla 4 i 6 tygodniowej *A. halleri*.

4. Podsumowanie

Duże zainteresowanie wśród naukowców budzą rośliny żyjące na terenach silnie skażonych metalami ciężkimi, glebach rudonośnych lub skażonych przez działalność człowieka terenach pokopalnianych. Szczególnie ciekawą grupę wśród nich stanowią rośliny zwane hiperakulatorami. *A. halleri* jest rośliną o unikalnych możliwościach życia na terenach skażonych wysokimi stężeniami metali ciężkich, jak i jedną z niewielu, które mają właściwość akumulacji w swoich organach kadmu i cynku.

Przeprowadzone doświadczenia na *A. halleri* pokazują bardzo wysoką tolerancję części nadziemnej rośliny (tam gdzie głównie akumulowany jest ten pierwiastek) na obecność wysokich stężeń kadmu w pożywce, ale porównywalną tolerancję przez części podziemne do innych gatunków *Arabidopsis*. Rośliny młodsze są bardziej odporne na kadm niż starsze, ale różnice pomiędzy poszczególnymi osobnikami są mniejsze. Stosowane stężenia CdSO₄ mają mały wpływ na wydajność kwantową fotosyntezy siewek, jak i roślin starszych. Stężenie barwników fotosyntetycznych natomiast maleje wraz ze wzrostem stężenia kadmu w pożywce.

Wysoka tolerancja kadmu, jak i możliwość akumulacji metalu ciężkiego mimo, że *A. halleri* jest małą rośliną sugerują, że może być wykorzystywana do remediacji terenów skażonych kadmem.

Literatura

- [1] Rascio N., Navari-Izzo F., Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting?, *Plant Science* (2011), vol. 180, p. 169 – 181.
- [2] Prasad M.N.V., Strzałka K., *Physiology and biochemistry of metal toxicity and tolerance in plant*. Kluwer academic Publishers, Dordrecht/Boston/London 2002;
- [3] Siwek M., *Rośliny w skażonym metalami ciężkimi środowisku przemysłowym. Część I. Pobieranie, transport i toksyczność metali ciężkich (śladowych)*, Wiadomości Botaniczne, 2008, tom 52, str. 7-22;
- [4] Siwek M., *Rośliny w skażonym metalami ciężkimi środowisku przemysłowym. Część II. Mechanizmy detoksyfikacji i strategie przystosowania roślin do wysokich stężeń metali ciężkich*, Wiadomości Botaniczne, 2008, tom 52, nr 3-4, str. 7 – 23;

- [5] Kopcewicz J., Lewak S., *Fizjologia roślin*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012;
- [6] Wierzbicka M., *Przystosowania roślin do wzrostu na hałdach cynkowo-olowiowych okolic Olkusza*, Kosmos 2002, tom 51, nr 2, str. 139 – 150;
- [7] Wierzbicka M., Rostański A., *Microevolutionary changes in ecotypes of calamine waste heaps vegetation near Olkusz*, Acta Polonica Cracoviensia, Botanica, 2002, tom 40, str. 7 – 19;
- [8] Baranowska–Morek A., *Roślinne mechanizmy tolerancji na toksyczne działanie metali ciężkich*. Kosmos, 2003, tom 52, str. 283-298;
- [9] Hiperakumulacja 31.10.2016], <https://pl.wikipedia.org/wiki/Hiperakumulacja>
- [10] Rzeżusznik Hallera [02.11.2016], https://pl.wikipedia.org/wiki/Rze%C5%BCusznik_Hallera
- [11] Clauss M. J., Koch M. A., *Poorly known relatives of Arabidopsis thaliana*, Trends in Plant Science (2006), vol. 11, no. 9, p. 449 – 459.
- [12] Babst-Kostecka A. A., *Adaptacje Arabidopsis halleri do siedlisk bogatych w metale ciężkie w Polsce południowej*, W: Zastosowania metod statystycznych w badaniach naukowych IV, StatSoft Polska, Kraków 201, [20.10.2016], http://www.statsoft.pl/Portals/0/Downloads/Adaptacje_arabidopsis_halleri.pdf;
- [13] Fiałkiewicz B., Rostański A., *Morfological variability of cardaminopsis halleri (L.) Hayek from selected habitats in Silesien Upland (Southern Poland)*, Biodiv. Res. Conserv., 2006, tom 1-2, str. 37 – 44;
- [14] Bojko M., Waloszek A., Treska E., Kozłowska N., Strzałka K., *Wpływ miedzi na kiełkowanie nasion Cardaminopsis arenosa z populacji z terenów skażonych przez górnictwo cynkowo-olowiowe, dawnej kopalni miedzi oraz nieskażonych w hodowli in vitro, Innowacyjne rozwiązania rewitalizacji terenów zdegradowanych*, Wydawca : Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych, Katowice 2014, str.: 165 – 179;
- [15] Bojko M., Lenart K., Warkiewicz E., Kalicka B., Chyc M., Latowski D., *New soil additive. Beneficial or toxic effects of soot on the plants – model research*, Archives of Waste Management and Environmental Protection, 2016, tom 18, nr. 2, 81-92;
- [16] Matsubayashi Y., Sakagani Y., *Photosulphphkine, sulfated peptode that induce the proliferaton of single mesophyll cells Asparagus Officinalis L.*, PNAS, 1996, tom 93, str. 7623 – 7627;
- [17] Wilkins D.A., *A technique for the measurement of lead tolerance in plants*, Nature, 1957, tom 180, str.: 37 – 38;
- [18] Wilkins D.A., *The measurement of tolerance to edaphic factors by means of root growth*, New Phytol, 1978, tom:80, str.: 623 – 633;
- [19] Kalaji M.H., Łoboda T., *Fluorescencja chlorofili w badaniach stanu fizjologicznego roślin*, Wydawnictwo SGGW 2010;
- [20] Lichtenthaler H.K., *Chlorophylls and carotenoids: Pigments of Photosynthetic Biomembranes*, Methods in Enzymology, 1987, tom 148, str.: 350 – 381;
- [21] Wójcik M., *Fitoremediacja – sposób oczyszczania gleby*, Kosmos, 2000, tom 49, nr. 1-2, str. 135 – 147;
- [22] Małkowski E., Kurtyka R., *Mechanizmy hiperakumulacji cynku i kadmu w roślinach*, Postępy Biologii Komórki, 2003, tom30, nr. 3, str. 483 – 496;
- [23] Wąsowicz P., [20.10.2016],
- [24] http://supgow.us.edu.pl/index.php?option=com_content&view=article&id=1145:gsiowka-hallera-niewielka-rolina-z-wielkim-potencjaem&catid=65:artykuy-popularno-naukowe&Itemid=165;
- [25] Cho M., Chardonnens A.N., Dietz K.J., *Differential heavy metal tolerance of Arabidopsis halleri and Arabidopsis thaliana: a leaf slice test*, New Phytologist, 2003, tom 158, str. 287 – 293;
- [26] Kozłowska N.A., *Ocena wpływu wybranych stężeń soli kadmu na kiełkowanie I wybrane parametry fizjologiczne Cardaminopsis arenosa (L.) H i Cardaminopsis halleri z populacji z terenów skażonych przez górnictwo cynkowo-olowiowe oraz nieskażonych w hodowli in vitro*, Praca Magisterska (382014722(1), 2014;
- [27] Benavides M.P., Gallego S.M., Tomaro M.L., *Cadmium toxicity in plants*, Braz. J. Plant Physiology, 2005, tom 17, nr 1, str. 21-34;
- [28] Wodala B., Eitel G., Gyula T.N., Ördög A., Horváth F., *Monitoring moderate Cu and Cd toxicity by chlorophyll fluorescence and P₇₀₀ absorbance in pea leaves*. Photosynthetica, 2012, tom 50, str. 380-386;
- [29] Wirtualny atlas roślin: Rzeżusznik Hallera / Arabidopsis halleri, [26.10.2016], <http://atlas.roslin.pl/plant/6362>;

-
- [30] Hallera – Rośliny Polski,
[26.10.2016],<http://kwiatypolski.mintshost.com/flora/index.php?strona=opis&id=1467>
- [31] Szweykowska A., Szweykowski J., *Botanika*, Polskie Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002, tom 1, *Morfologia*;
- [32] Prasad M.N.V., Malec P., Waloszek A., Bojko M., Strzałka K., *Physiological response of Lemna trisulca L. (duck-weed) to cadmium and copper bioaccumulation*, Plant Science, 2001, tom 161, str. 881 – 889;
- [33] Latowski D., Kuczyńska P., Strzałka K., *Xanthophyll cycle – a mechanism protecting plants against oxidative stress*, Redox Report, 2011, tom 16, str. 78-90;

Charakterystyka wybranych antybiotyków i mechanizmów bakteryjnej lekooporności

Adriana Osinska¹, Piotr Jachimowicz¹, Natalia Zawrotna¹; Sebastian Niestępski¹;

¹ Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Wydział Nauk o Środowisku, Katedra Mikrobiologii Środowiskowej, Naukowe Koło Mikrobiologów Molekularnych Coccus, ul. Oczapowskiego 2, 10-719 Olsztyn, e-mail: adriana.osinska@uwm.edu.pl

Streszczenie

Antybiotyki są powszechnie stosowanymi od wielu lat lekami przeciwdrobnoustrojowymi wykorzystywanymi w medycynie i weterynarii. Ich nadużywanie doprowadziło do zjawiska antybiotykooporności bakterii, które stanowi poważne zagrożenie dla zdrowia ludzi oraz zwierząt. Zjawisko to jest od kilku lat rosnącym problemem na całym świecie, dotyczy ono zarówno szczepów bakteryjnych pochodzenia klinicznego, jak i środowiskowego. Bakterie, w wyniku selektywnej presji antybiotyków, wykształciły mechanizmy oporności, które są różne dla poszczególnych klas tych leków. Jako najczęściej stosowane klasy antybiotyków wymienia się beta-laktamy, tetracykliny i fluorochinolony. Ich wysokie zużycie wynika z ich szerokiego spektrum działania oraz łatwej dostępności. W artykule skupiono się na charakterystyce tych 3 klas antybiotyków oraz przedstawieniu mechanizmów lekooporności u bakterii.

Słowa kluczowe: tetracykliny, beta laktamy, fluorochinolony, antybiotykooporność

1. Wstęp

Antybiotyki stosowane są od wielu lat i nadal pozostają skutecznym narzędziem w walce z chorobami zakaźnymi występującymi u ludzi i zwierząt. Występowanie zjawiska lekooporności bakterii jest naturalnym zjawiskiem biologicznym, wywołanym w wyniku selektywnej presji środowiska, będącej skutkiem stosowania leków przeciwdrobnoustrojowych [1]. Zjawisko to przyczynia się do rosnących problemów zdrowotnych w Europie i na świecie. Według danych szacunkowych, co roku na terenie Unii Europejskiej notuje się śmierć ok. 25 tys. pacjentów w wyniku zakażeń wywołanych przez bakterie antybiotykooporne. Za główny czynnik odpowiedzialny za rozwój tego zjawiska uważa się masowe wykorzystanie antybiotyków w medycynie. Kolejnym, równie ważnym czynnikiem jest stosowanie leków przeciwdrobnoustrojowych u zwierząt domowych i gospodarskich. Obserwowane jest to zwłaszcza w systemach, w których zwierzęta są szczególnie narażone na infekcje bakteryjne, a więc w monokulturach występujących w rolnictwie i w hodowli wodnej. Warto również wspomnieć, iż antybiotyki często stosowano, jako dodatki do pasz w celu stymulacji przybierania masy u zwierząt. Jednakże od 1 stycznia 2006 roku w Unii Europejskiej został wprowadzony całkowity zakaz stosowania modulatorów wzrostu zwierząt za pomocą pożywek antybiotykowych [19].

Na rozwój zjawiska oporności na środki przeciwdrobnoustrojowe ma wpływ wiele czynników, a wśród nich działalność człowieka. Bakterie należą do organizmów, które cechują się ogromną plastycznością genetyczną, dzięki czemu mogą one w łatwy sposób przystosować się do zmieniających się warunków środowiska [20]. Przeważnie wyróżnia się dwa typy antybiotykooporności: wrodzoną i nabytą, które są warunkowane różnymi mechanizmami. Oporność wrodzona (ang. *intrinsic*) to naturalna niewrażliwość niektórych gatunków czy rodzajów bakterii na pewne antybiotyki. Jest to zjawisko uwarunkowane strukturą komórki, uniemożliwiająca wnikanie antybiotyku do jej wnętrza. Zjawisko to obserwowane jest u większości bakterii Gram-ujemnych. Natomiast antybiotykooporność nabyta (ang. *acquired*) polega na uzyskaniu niewrażliwości na określony antybiotyk lub grupę antybiotyków poprzez spontaniczne mutacje genomu. Bakterie posiadające geny oporności na antybiotyki mogą przeżyć i zaadaptować się do środowiska dzięki działaniu selektywnej presji środowiska, będącej skutkiem powszechnego i nadmiernego stosowania antybiotyków w medycynie ludzi, weterynarii lub rolnictwie [5]. Antybiotykooporność u większości bakterii jest uwarunkowana istnieniem ruchliwych składników genomu (R-plazmidów, transpozonów), które są nośnikami genów oporności.

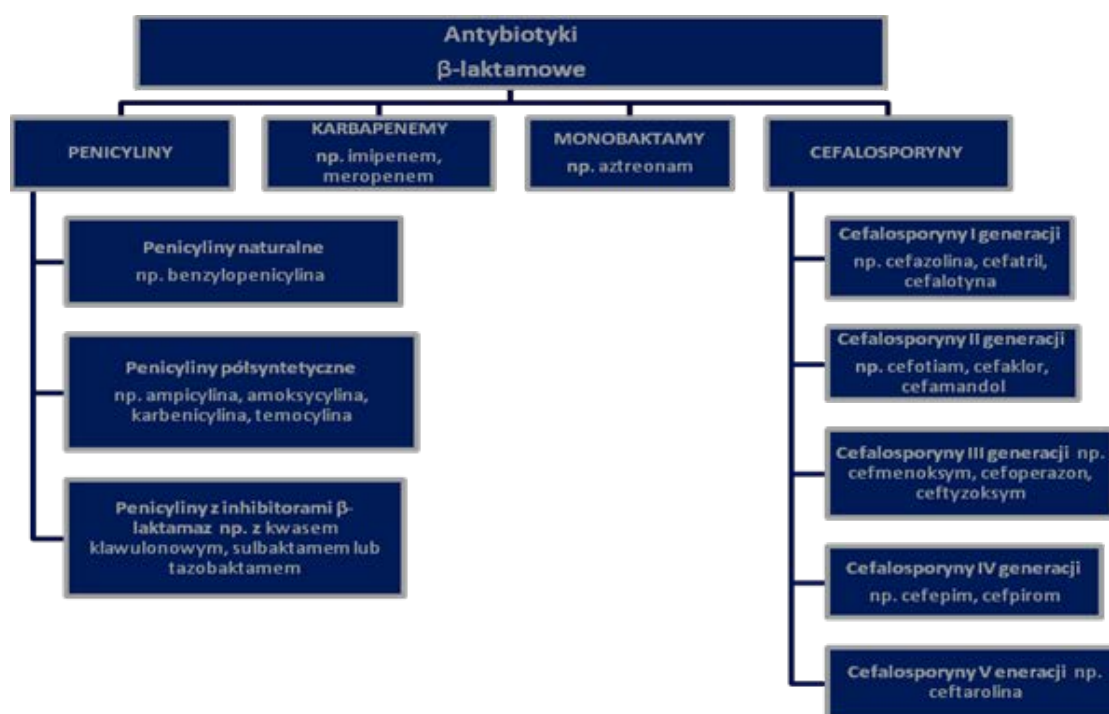
Geny te mogą być przekazywane przez bakterie pionowo do potomstwa lub poziomo- są one wtedy przekazywane kolejnym pokoleniom bakterii nie tylko w obrębie jednego gatunku, ale także pomiędzy różnymi gatunkami bakterii [2, 20]. Obecny w środowisku antybiotyków powoduje eliminację bakterii wrażliwych, a tym samym ułatwia namnożenie się bakterii opornych. Ten tzw. pionowy transfer genów oporności powoduje powstanie populacji bakterii opornych na antybiotyki. Poziome przeniesienie genów oporności z odpornej komórki bakteryjnej na wrażliwe na antybiotyki komórki bakteryjne odbywa się w procesie horyzontalnego transferu genów (HTG), podczas koniugacji, transformacji lub transdukcji [6].

Wzrost liczebności bakterii, które wykazują oporność na antybiotyki, odgrywa istotne znaczenie w ochronie zdrowia. Choroby wywołane przez bakterie antybiotykooporne znacznie trudniej się leczy, znacząco zwiększa się także ryzyko śmierci. Dodatkowo, przekazane przez zwierzęta ludziom w łańcuchu pokarmowym lub podczas kontaktu bezpośredniego bakterie antybiotykooporne, mogą przyczynić się do rozwoju zakażeń opornych na leczenie antybiotykami [3].

2. Antybiotyki i mechanizmy ich oporności

2.1. Antybiotyki β -laktamowe

Antybiotyki β -laktamowe zaliczane są do najczęściej stosowanych w lecznictwie związków chemicznych o działaniu antybakteryjnym. Cechą wspólną antybiotyków tej grupy jest obecność w ich cząsteczce pierścienia β -laktamowego, czyli cyklicznego amidu kwasowego. Leki te wytwarzane są przez różne mikroorganizmy, takie jak: grzyby (*Penicillium*, *Cephalosporium*, *Aspergillus*) i bakterie (*Streptomyces*, *Nocardia*, *Pseudomonas*, *Gluconobacter*, *Agrobacterium*, *Acetobacter*). Beta-laktamy dzieli się na kilka grup, różniących się budową strukturalną, w której wyróżnia się rdzeń typowy dla danej grupy i określoną liczbę różnych podstawników. W skład β -laktamów wchodzi penicyliny, cefalosporyny, monobaktamy i karbapenemy; w zależności od grupy leki te mają różny zakres działania przeciwbakteryjnego [7,8,9].



Rys. 2.1. Podział antybiotyków β -laktamowych wraz z przykładami leków

Źródło: Opracowanie własne

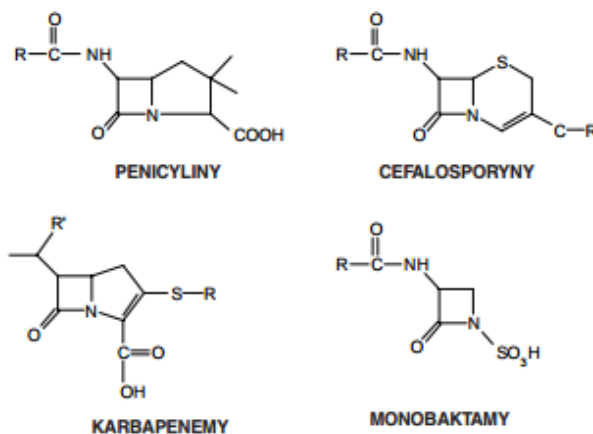
Antybiotyki β -laktamowe posiadają wspólny mechanizm działania, będący wynikiem hamowania syntezy ściany komórkowej bakterii, której głównym budulcem jest kwas N-acetylmuraminowy (muramina). Beta-laktamy hamują tworzenie muraminy w wyniku inaktywacji aktywności transpeptydaz,

a także karboksypeptydaz i endopeptydaz, które uczestniczą także w procesie jej powstawania. Enzymy, będące celem działania antybiotyków β -laktamowych, noszą nazwę białek wiążących penicyliny (Penicillin Binding Proteins). W związku z tym, iż u bakterii występują różne typy PBP o określonych funkcjach, np. związanych z podziałem komórki czy z jej wydłużaniem, inaktywacja przez antybiotyk początkowo może wywołać zmiany w budowie i kształcie komórki, tj. wydłużenie lub pęcznienie, ale w końcowym etapie powoduje jej lizę. Może ona nastąpić poprzez pęknięcie komórki w wyniku wzrostu ciśnienia osmotycznego lub uaktywnienia autolizyn. Warunkiem bakteriobójczej aktywności antybiotyku jest obecność w jego cząsteczce nienaruszonego pierścienia beta-laktamowego oraz działanie na bakterie będące w fazie aktywnego namnażania. Skuteczność działania β -laktamów wobec określonych drobnoustrojów jest wynikiem różnic w ilości PBP oraz ich powinowactwa do leków u różnych rodzajów bakterii. Dodatkowo, na efektywność działania antybiotyku wpływa także liczba białek PBP w komórce, ich dostępność dla antybiotyku oraz obecność różnych mechanizmów inaktywujących go [7,8,9].

Tab. 1 Budowa antybiotyków β -laktamowych[9]

Grupa	Penicyliny naturalne	Penicyliny syntetyczne	Cefalosporyny	Karbapenemy	Monobaktamy
Budowa	Pierścień beta-laktamowy, pierścień tiazolidynowy	Pierścień beta-laktamowy, pierścień tiazolidynowy oraz różne łańcuchy boczne	Pierścień beta-laktamowy i pierścień dihyrotiazynowy oraz różne łańcuchy boczne	Pierścień beta-laktamowy i łańcuchy boczne	Pierścień beta-laktamowy, zmodyfikowany pierścień tiazolidynowy i łańcuchy boczne

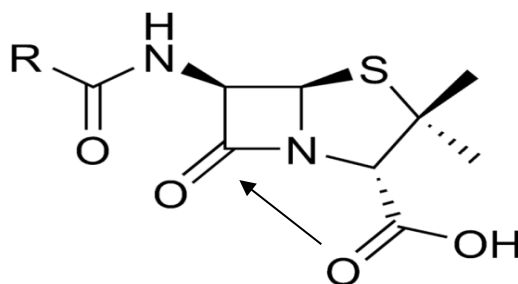
Antybiotyki beta-laktamowe charakteryzują się szerokim spektrum działania bakteriobójczego, zarówno wobec bakterii Gram-ujemnych, jak i Gram-dodatnich. Nie wykazują one aktywności wobec bakterii nieposiadających ściany komórkowej, np. z rodzaju *Mycoplasma*. Natomiast wobec niektórych bakterii Gram-dodatnich, które nie przeprowadzają procesu autolizy, antybiotyki beta-laktamowe w stężeniach konwencjonalnych (zgodnie z zaleconymi dawkami standardowymi) wykazują działanie bakteriostatyczne [7,8,9].



Rys. 2.2. Budowa chemiczna antybiotyków β -laktamowych
 Źródło: [9]

2.2. Mechanizmy oporności bakterii na antybiotyki beta-laktamowe

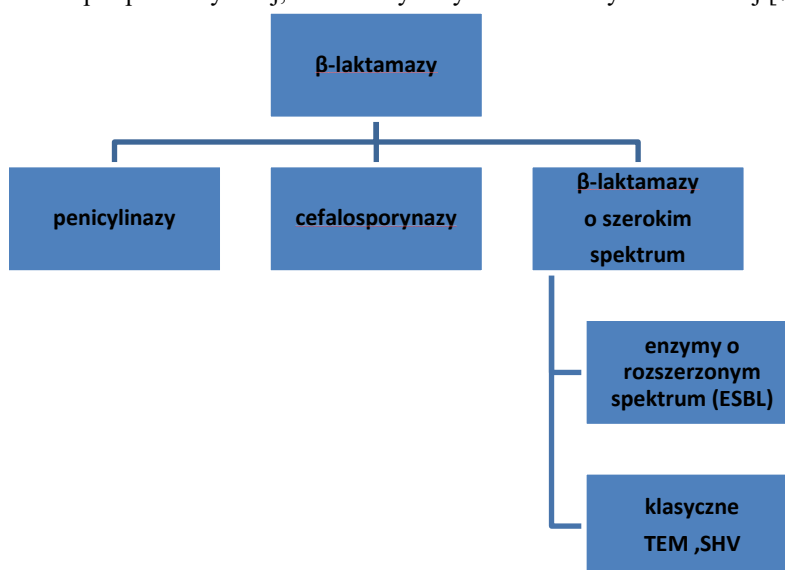
Duży problem w terapii antybiotykami β -laktamowymi stanowi wykształcanie oporności drobnoustrojów na te leki. Głównym mechanizmem obronnym bakterii przed działaniem tych antybiotyków jest wytwarzanie specyficznych β -laktamaz enzymów, które powodują przecięcie wiązania amidowego w pierścieniu β -laktamowym za pomocą hydrolaz, co skutkuje inaktywacją cząsteczek antybiotyku [7].



Rys. 2.3. Miejsce działania β -laktamaz
Źródło: [9]

Beta-laktamazy stanowią bardzo zróżnicowaną grupę ponad 340 enzymów produkowanych zarówno przez bakterie Gram-dodatnie, jak i Gram-ujemne. Różnią się one lokalizacją genów odpowiadających za kodowanie enzymów (chromosom, plazmidy, transpozony, integrony) i typem ich ekspresji (konstitutywna, indukcyjna), spektrum substratowym oraz wrażliwością na inhibitory [7].

U bakterii Gram-dodatnich są typowymi egzoenzymami; wydzielanie β -laktamaz na zewnątrz komórek powoduje inaktywację cząsteczki antybiotyku. W ten sposób mogą również chronić komórki innych drobnoustrojów niewytwarzających β -laktamaz, a bytujących w tym samym środowisku. Jako przykład można podać niektóre gronkowce, które, wytwarzając penicylinazy, chronią przed działaniem penicylin bakterie patogenne naturalnie wrażliwe na te antybiotyki. Zjawisko takie nie występuje u bakterii Gram-ujemnych, u których β -laktamazy nie przenikają przez błonę zewnętrzną do środowiska. Działają one natomiast w komórce bakteryjnej w przestrzeni periplazmatycznej, zanim antybiotyk dotrze błony komórkowej [7,8,9].



Rys. 2.4. Podział β -laktamaz
Źródło: [7]

Beta-laktamazy kodowane są przez geny (*bla*), które znajdują się w chromosomie bakteryjnym lub w plazmidach, często związane są z tzw. ruchomymi elementami genetycznymi, np. transpozonomi lub integronami. Geny chromosomalne są najczęściej charakterystyczne dla określonego gatunku bakterii; natomiast geny plazmidowe mogą być przekazywane pomiędzy różnymi szczepami, gatunkami, a nawet rodzajami bakterii, nieraz odległymi filogenetycznie. U bakterii Gram-ujemnych występują beta-laktamazy kodowane przez geny chromosomalne lub plazmidowe, natomiast u Gram-dodatnich głównie przez geny plazmidowe [7,9]. Wprowadzanie nowych antybiotyków o szerokim zakresie działania prowadzi do powstawania nowych mechanizmów oporności i narastania problemu związanego z niewrażliwością drobnoustrojów na leki. Szczególnie trudne do zwalczania są szczepy Gram-ujemnych bakterii, wytwarzające β -

laktamazy typów ESBL (z ang. extended-spectrum beta-lactamases) i MBL (ang. metallo- β -lactamase) [9].

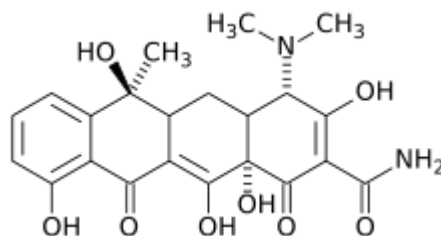
2.3. Antybiotyki tetracyklinowe

Antybiotyki tetracyklinowe są popularnymi lekami stosowanymi zarówno w Polsce, jak i na świecie w leczeniu chorób bakteryjnych u ryb. Ze względu na ich szerokie spektrum działania oraz niskie koszty produkcji i sprzedaży, są one również często wykorzystywane w lecznictwie ludzi i zwierząt [18].

Pierwsze leki z klasy tetracyklin wykryto w latach 40-tych XX wieku, są to: chlorotetracyklina i oksytetracyklina, wytwarzane odpowiednio przez bakterie *Streptomyces aureofaciens* i *S. rimosus*. Innymi antybiotykami z tej klasy, których cząsteczki występują naturalnie są: tetracyklina, wyizolowana z drobnoustrojów *S. aureofaciens*, *S. rimosus* i *S. viridofaciens* oraz demeklocyklina, otrzymana z *S. aureofaciens*. W wyniku poszukiwań analogów, cechujących się większą rozpuszczalnością lub zwiększonym wchłanianiem, nastąpił rozwój produktów półsyntetycznych, takich jak: metacyklina, doksycyklina, minocyklina, rolitetracyklina i limecyklina. Poszczególne antybiotyki wykazują identyczne spektrum działania, natomiast różnią się właściwościami farmakokinetycznymi [21,20].

Tetracykliny należą do antybiotyków o szerokim zakresie działania. Wykazują aktywność wobec wielu bakterii Gram-dodatnich (*Staphylococcus*, *Streptococcus*, *Pneumococcus*, *Enterococcus*) i Gram-ujemnych (*Neisseria gonorrhoeae*, *Vibrio cholerae*, *Shigelledysenteriae*, *Brucella*) oraz w stosunku do niektórych bakterii beztlenowych. Działają również bakteriostatycznie na chlamydia, mikoplazmy, riketsje oraz niektóre pierwotniaki. Antybiotyki z tej klasy stosuje między innymi w leczeniu nieswoistego zapalenia cewki moczowej, dżumy, brucelozy, nieswoistych zakażeń dróg oddechowych, zapalenia w obrębie miednicy mniejszej, trądziku młodzieńczego, choroby wrzodowej oraz promienicy [8,19].

Pod względem chemicznym tetracykliny są zaliczane do związków amfoterycznych, a dokładniej hydronaftacenowych, a więc zawierających 4 sprzężone ze sobą pierścienie. Tetracykliny można podzielić na związki o krótkim, wydłużonym oraz umiarkowanym okresie biologicznego półtrwania. Wszystkie antybiotyki z klasy tetracyklin mają podobny zakres działania, farmakokinetykę oraz podobną farmakodynamikę. Antybiotyki te wchłaniają się z przewodu pokarmowego w około 45-50%, natomiast wydalane są głównie przez nerki oraz częściowo z żółcią [9].

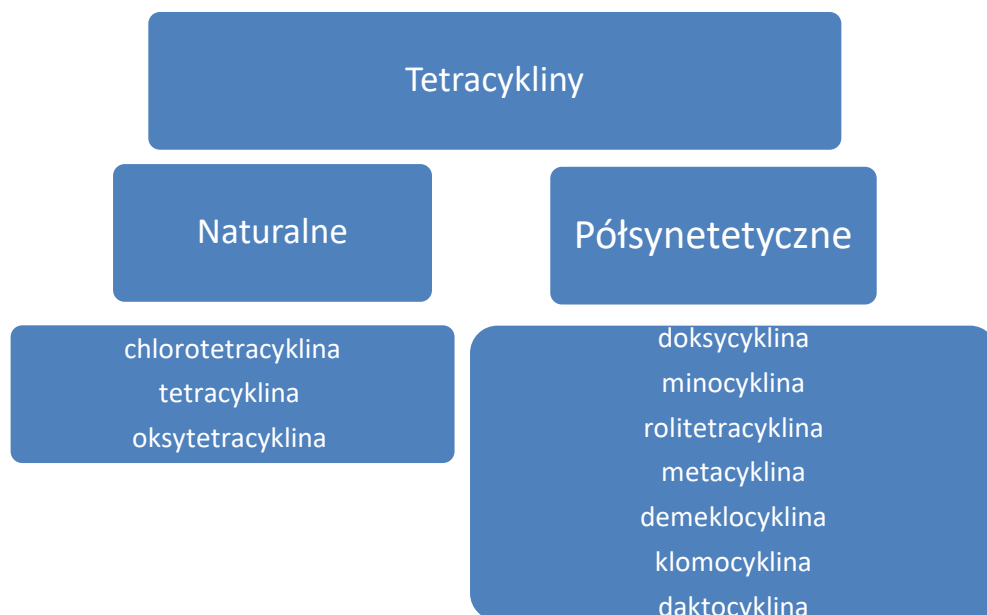


Rys. 2.5. Budowa chemiczna tetracykliny

Źródło: [10]

Działanie leków tetracyklinowych polega na hamowaniu rozwoju bakterii poprzez blokowanie syntezy białek. Antybiotyki te, wiążąc się do podjednostek rybosomu (głównie do podjednostki 30S), a także do mRNA, blokują przyłączanie bakteryjnego aminoacylo-tRNA do miejsc akceptorowych na m-RNA, uniemożliwiając tym samym proces translacji [21]. Tetracykliny hamują również syntezę rybosomów 70S w mitochondriach, dlatego stosowanie dużych dawek tych antybiotyków może wywołać działania niepożądane u ludzi. Proces łączenia się tetracyklin z rybosomami może być odwracalny przy wsparciu ze strony białek rybosomalnych oraz niektórych genów 16SrRNA. W celu interakcji tetracyklin z cząsteczkami docelowymi muszą one przeniknąć przez komórki bakteryjne i przejść przez błony komórkowe. W przypadku drobnoustrojów Gram-ujemnych, tetracykliny przenikają przez błonę cytoplazmatyczną w wyniku biernej dyfuzji, jako nienaładowane cząsteczki liofilowe oraz przez błonę zewnętrzną - poprzez kanały porynowe OmpF i OmpC w postaci dodatnio naładowanych kompleksów magnez-antybiotyk. Kationowy kompleks magnez-antybiotyk jest przyciągany do błony zewnętrznej przez potencjał Donnana, a następnie jest gromadzony

w peryplazmie, gdzie dysocjuje, wyzwalaając nienaładowane, słabo liofilowe cząsteczki mogące przeniknąć przez podwójną warstwę lipidową błony wewnętrznej (cytoplazmatycznej). Podobne przenoszenie występuje u bakterii Gram-dodatnich, gdzie elektroobojętna, lipidowa forma antybiotyku może przeniknąć przez błonę cytoplazmatyczną. Absorpcja tetracykliny przez błonę cytoplazmatyczną jest uzależniona i napędzana przez siły protonu. W cytoplazmie tetracykliny mogą tworzyć kompleksy z jonami wapnia, ponieważ pH i stężenie jonów metali dwuwartościowych wewnątrz komórki jest wyższe niż na zewnątrz. W związku z tym aktywne postaci tych leków wiążące się z rybosomami to kompleksy magnez-tetracyklina [20].



Rys. 2.6. Podział antybiotyków z klasy tetracyklin

Źródło: Opracowanie własne

2.4. Mechanizmy oporności bakterii na antybiotyki z klasy tetracyklin

W roku 1953 w Japonii została wyizolowana pierwszą tetracyklinooporną bakterię (należącą do gatunku *Shigella dysenteriae*). Na skutek częstego stosowania antybiotyków z tej klasy - zarówno w medycynie, jak i weterynarii, co roku rośnie liczba izolowanych szczepów opornych na tetracykliny. Dodatkowo, szerzeniu się zjawiska oporności na tę klasę antybiotyków sprzyja lokalizacja genów determinujących oporność w plazmidach, integronach i transpozonach [7,8].

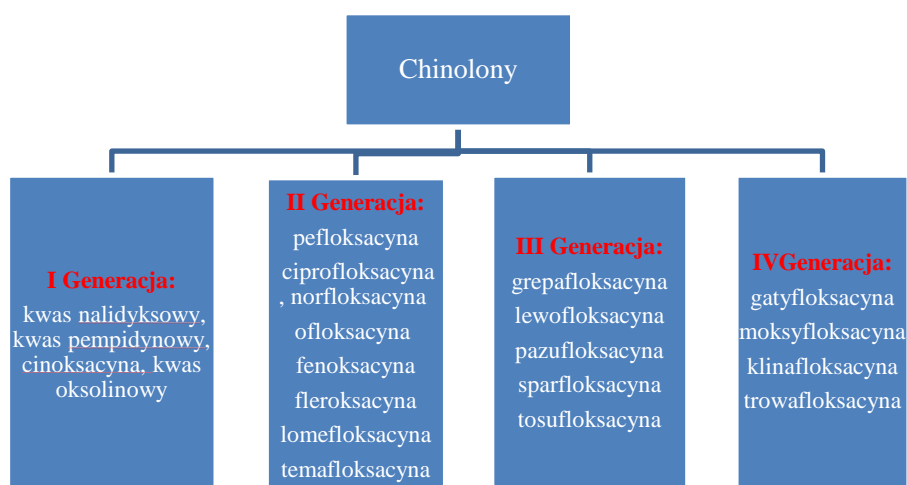
Można wyróżnić dwa typy oporności na antybiotyki tetracyklinowe: niespecyficzną i specyficzną. Pierwsza z nich związana jest z ograniczeniem transportu przez kanały porynowe w błonie zewnętrznej i występuje tylko u bakterii Gram-ujemnych, przede wszystkim u mutantów uzyskiwanych w laboratorium. Natomiast oporność specyficzna jest związana z enzymatyczną inaktywacją cząsteczek antybiotyku, aktywnym usuwaniem tetracyklin przez komórkę, ochroną rybosomu przed tetracykliną. Oporność na antybiotyki z klasy tetracyklin dzieli się na klasy, a zasada podziału polega na określeniu hybrydyzacji nowych genów kodujących oporność na te antybiotyki ze znanymi genami pochodzącymi z różnych gatunków bakterii lub szczepów, służących, jako sondy. Od roku 2001 zaliczono 60 klas [7,8].

Główny mechanizm oporności na tetracykliny polega na czynnym usuwaniu antybiotyku z komórki do środowiska. Dzieje się to za sprawą białka o charakterze pompy, należącego do grupy MFS (major-faciliator-superfamily), które do swojego działania wykorzystuje siłę protonomotoryczną. Białko to składa się z dwóch domen, α na końcu aminowym oraz β na końcu karboksylowym, obie mają właściwości hydrofobowe i umiejscowione są w obszarze lipidowym błony cytoplazmatycznej. Natomiast część środkowa peptydu ma właściwości hydrofilowe, to właśnie ta część znajduje się poza błoną i może wiązać antybiotyki w procesie pobierania go i wypompowywania z komórek [20].

Inne spotykane mechanizmy oporności na tetracykliny to: obecność białek chroniących rybosom przed przyłączeniem tego antybiotyku (RPPs, ribosomal-protection-proteins) oraz występująca u *Bacteroides* spp. enzymatyczna degradacja tetracyklin. Rzadko spotykanym mechanizmem oporności, odkrytym u *Propionibacterium acnes* i *Helicobacter pylori*, jest mutacja w genie kodującym 16S rRNA [8, 20].

2.5. Chemioterapeutyki z klasy chinolonów

Chinolony są grupą silnych chemioterapeutyków, uzyskiwanych na drodze syntezy chemicznej substancji antybakteryjnych, których cząsteczka zbudowana jest z heterocyklicznego pierścienia zawierającego atom azotu. Są one wraz z kwasem nalidyksowym wykorzystywane głównie do leczenia zakażeń dróg moczowych, wywołanych przez pałeczki Gram-ujemne. Wprowadzenie fluoru i podstawienie różnych łańcuchów bocznych pozwoliło na uzyskanie fluorochinolonów, które cechują się znacznie szerszym działaniem niż chinolony. Zsyntetyzowanych zostało kilkaset fluorochinolonów, które różnią się podstawionymi grupami alkiłowymi, aryłowymi lub aminowymi występującymi w różnych pozycjach heterocyklicznego pierścienia. Dzięki temu zmieniają się właściwości farmakokinetyczne i aktywność antybakteryjna fluorochinolonów, a także ich toksyczność. W związku z tym zastosowanie w lecznictwie znalazło zaledwie kilkanaście fluorochinolonów, umownie podzielonych na cztery generacje [11]. Fluorochinolony drugiej generacji stosowane są głównie w zakażeniach bakteriami Gram-ujemnymi, działają też na patogeny atypowe (*Chlamydia*, *Mycoplasma*, *Legionella*). Wskazane jest również ich stosowanie w zakażeniach wywołanych przez *Salmonella*, *Shigella*, *Legionella* oraz *Campylobacter*, a także zakażeniach układu moczowego wywołanych przez *Pseudomonas aeruginosa* i prątki *Mycobacterium tuberculosis*, odpowiedzialne za rozwój gruźlicy. Fluorochinolony trzeciej generacji cechują się wyższą aktywnością wobec bakterii Gram-dodatnich, głównie gronkowców i paciorkowców, lecz mają mniejszą aktywność wobec bakterii Gram-ujemnych. Działają na patogeny atypowe silniej niż fluorochinolony drugiej generacji. Chinolony czwartej generacji są aktywne głównie wobec bakterii beztlenowych i Gram-dodatnich oraz atypowych patogenów oddechowych [7, 12].



Rys. 2.7. Podział antybiotyków z klasy chinolonów

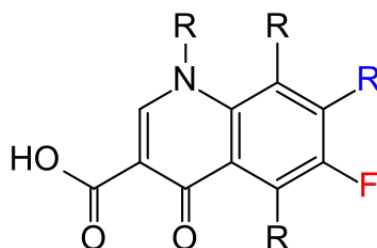
Źródło: Opracowanie własne

Mechanizm działania przeciwbakteryjnego chinolonów wynika z powinowactwa do topoizomerazy II (gyrazy) i IV, odpowiedzialnych odpowiednio za: superhelikalną strukturę DNA bakteryjnego, rozdzielanie się chromosomów w trakcie podziału komórki oraz procesy transkrypcyjne. Chinolony przyczyniają się do nieodwracalnego połączenia enzymu z DNA, prowadząc do zahamowania jego syntezy i śmierci komórki. Poszczególne chinolony charakteryzują się różnym powinowactwem do obu wymienionych enzymów, w wyniku czego cechują się różną aktywnością przeciwbakteryjną i spektrum działania [12].

2.6. Oporność na chinolony

Podstawowe mechanizmy oporności na chinolony to mutacje genów kodujących enzymy, obecność systemów pomp białkowych wypompowujących związki z komórki oraz modyfikacje przepuszczalności błony zewnętrznej przez zablokowanie kanałów porynowych.

Oporność bakterii na kwas nalidyksowy oraz nowsze fluorochinolony wynika z punktowych mutacji chromosomowych, nie zaś z nabywania genów od innych bakterii. Oporność na antybiotyki z klasy chinolonów rozwija się poprzez produkcję enzymów o zmienionej strukturze, które są niewrażliwe na działanie tych antybiotyków. Zmiany najczęściej dotyczą mutacji enzymów docelowych podgrupy gyrazy DNA i topoizomerazy IV. Mutacja punktowa genów kodujących gyrazę (*gyrA*, *gyrB*) lub topoizomerazę IV (*parC*, *parE*) polega na zmianie jednego z aminokwasów uczestniczących w tworzeniu podjednostki enzymu, zjawisko to występuje spontanicznie w populacji bakterii. Do powstania oporności na chinolony dochodzi jedynie w przypadku, gdy mutacja dotyczy określonych kodonów położonych w tzw. regionie QRDR (quinolone resistance-determining region), najczęściej jest to kodon 83 (Ser→Phe, Ala lub Tyr) lub kodon 87 (Asp→Asn, Gly lub Tyr). Mutacje te są najczęściej spotykane u bakterii Gram-dodatnich, rzadziej u bakterii Gram-ujemnych [12,22].



Rys. 2.8. Podstawowy szkielet chinolonów. Grupą R w pozycji 7 (kolor niebieski) jest zazwyczaj reszta piperazyny, atom fluoru zwykle w pozycji 6 (kolor czerwony).

Źródło: [13]

Pompy MDR (z ang. multidrugresistance protein, oporność wieloraka) usuwające chinolony z komórki bakteryjnej zostały opisane po raz pierwszy u gronkowca złocistego w drugiej połowie lat 90. Taki mechanizm oporności znany jest wśród bakterii gram dodatnich, natomiast u prątka *Mycobacterium tuberculosis* funkcjonuje typ pompy *LfrA*. Znanych jest 5 typów pomp MDR, które często działają z systemami wspomagającymi, dzięki czemu sprawnie pokonywane są obie błony, cytoplazmatyczna i zewnętrzna. W procesie usuwania fluorochinolonów z komórek bakterii Gram ujemnych uczestniczą pompy typu RND (z ang. Resistance-Nodulation-Cell Division) oraz 2 białka wspomagające - w błonie zewnętrznej oraz zbliżającej do siebie obydwie błony [7,12,22].

Kolejny mechanizm oporności na chinolony występuje jedynie u bakterii Gram-ujemnych i polega na utrudnieniu wniknięcia do komórki bakteryjnej. Wiąże się on ze zmianami w składzie ilościowym i jakościowym poryn w błonie zewnętrznej [7,22].

3. Podsumowanie

Antybiotyki należą do najczęściej stosowanych w medycynie grupy leków i od czasu wprowadzenia ich do leczenia nie opracowano nadal skuteczniejszych narzędzi w walce z chorobami zakaźnymi ludzi i zwierząt. W pracy przedstawiono 3 klasy antybiotyków (beta-laktamy, fluorochinolony oraz tetracykliny), które są powszechnie stosowane w medycynie i weterynarii. Wyżej wymienione antybiotyki stanowią cenione narzędzie w walce z wieloma chorobami bakteryjnymi, głównie ze względu na szerokie spektrum działania, ale również dostępność i szeroką ofertę. Zjawisko lekooporności stanowi jedno z najważniejszych zagadnień współczesnej medycyny i uważany jest za globalny problem sfery zdrowia publicznego. Oporność bakterii na antybiotyki jest naturalnym zjawiskiem biologicznym, wywołanym w wyniku selektywnej presji środowiska. Bakterie w skutek mutacji, ale również wymiany genów odpowiedzialnych za lekooporność w skuteczny sposób blokują działanie antybiotyków. W pracy skupiono się na przedstawieniu głównych mechanizmów oporności występujących wśród wyżej wymienionych klas antybiotyków.

Literatura

- [1] Zarfel G., Galler H., Feierl G., Haas D., Kittinger C., Leitner E., Grisold A.J., Mascher F., Posch J., Pertschy B., Marth E., Reinthaler F.F. *Comparison of extended-spectrum- β -lactamase (ESBL) carrying Escherichia coli from sewage sludge and human urinary tract infection*. Environmental Pollution. 173, 2013, str.: 192-199
- [2] Mokracka J., Koczura R., Kaznowski A. *Multiresistant Enterobacteriaceae with class 1 and class 2 integrons in a municipal wastewater treatment plant*. Water Research 46, 2012, str.: 3353- 3363
- [3] Koczura R., Mokracka J., Jabłońska L., Gozdecka E., Kubek M., Kaznowski A. *Antimicrobial resistance of integron-harboring Escherichia coli isolates from clinical samples, wastewater treatment plant and river water*. Science of the Total Environment 414, 2012, str. : 680–685
- [4] Titilawo Y., Obi L., Okoh A. *Antimicrobial resistance determinants of Escherichia coli isolates recovered from some rivers in Osun State, South-Western Nigeria: Implications for public health*. Science of the Total Environment 523, 2015, str.: 82–94
- [5] Albrich W.C., Monnet D.L., Harbarth S. *Antibiotic selection pressure and resistance in Streptococcus pneumoniae and Streptococcus pyogenes*. Emerging Infectious Diseases. 10(3), 2004, str. :514-7.
- [6] Martinez J.L. *Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants*. Environmental Pollution 157, 2009, str.: 2893–2902
- [7] Markiewicz Z., Kwiatkowski Z. *Bakterie - antybiotyki – lekooporność*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2001, str.:16-22, 34-35, 42-44, 97-191
- [8] <http://www.uwm.edu.pl/antybiotykoopornoscwsrodowisku/antybiotyki> [dostęp: 29.02.2016r.]
- [9] Pałczński C, Jakubowski J. *Alergia na antybiotyki beta-laktamowe*. Alergia Astma Immunologia 1(2), 1996, str.:76-80
- [10] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Tetracyklina> [dostęp: 29.02.2016r.].
- [11] Walker R. C. *The fluoroquinolones*. Mayo Clin. Proc. 74, 1999, str.: 1030-1037
- [12] Wasyl D. *Mechanizmy oporności Salmonella na chinolony*. Medycyna Wet. 65 (8), 2009, str.:516-520
- [13] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Chinolony> [dostęp: 29.02.2016r.].
- [14] Korzeniewska, E., Harnisz, M. *Extended-spectrum beta-lactamase (ESBL)-positive Enterobacteriaceae in municipal sewage and their emission to the environment*. Journal of Environmental Management, 128, 2012, str.:904-911
- [15] Harnisz M. *Total resistance of native bacteria as an indicator of changes in the water environment*. Environmental Pollution 174, 2013, str.: 85-92.
- [16] Samanidou V.F., Nikolaidou K.I. Papadoyanis. *Advances in Chromatographic Analysis of Tetracyclines in Foodstuffs of Animal Origin - A Review*. Separation & Purification Reviews. 36, 2007, 1–69, 2007
- [17] Chopra I., Roberts M. *Tetracycline Antibiotics: Mode of Action, Applications, Molecular Biology, and Epidemiology of Bacteria Resistance*. American Society for Microbiology. 2001, 65, 232 – 260.
- [18] Schnappinger D., Hellen W. *Tetracyclines: antibiotic action, uptake, and resistance mechanisms*. Arch. Microbiol. 1996, 165, 359 – 369
- [19] Blondeau J.M. *Fluoroquinolones: Mechanism of Action, Classification*. Survey of ophthalmology 49, 2004; 73-77

Proces legislacyjny, a środowisko naturalne – czy zmiany w ustawodawstwie polskim dotyczącym gospodarki odpadami spowodują jego poprawę?

Joanna Pasak¹, Krzysztof Pikoń²

¹ Urząd Miejski w Pyskowicach, ul. Strzelców Bytomskich 3, 44-120 Pyskowice

telefon: (+48) 603 726 157, e-mail: joanpas120@student.polsl.pl,

² Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice; telefon: (+48 32) 237 12 13, e-mail: krzysztof.pikon@polsl.pl

Streszczenie

Wstępując do Unii Europejskiej przed Polską stanęły ogromne wyzwania wynikające z realizacji dyrektyw unijnych, z zakresu ochrony środowiska. Część regulacji dotyczy gospodarki odpadami, która wymaga gruntownych reform. Cel przewodni to stworzenie systemu zapewniającego efektywną gospodarkę odpadami, zapewniając standardy obowiązujące w krajach członkowskich.

Ustawodawstwo polskie, w zakresie gospodarki odpadami, przechodzi gruntowne zmiany. Wprowadzone zmiany umożliwiłoby stworzenie modelu gospodarki odpadami, który w myśl zasad zrównoważonego rozwoju połączy „trzy filary”: ekonomiczny, środowiskowy i społeczny.

W artykule dokonano oceny, z punktu widzenia wpływu na środowisko, systemu gospodarowania odpadami funkcjonującego przed i po wprowadzeniu zmian w ustawie o utrzymaniu czystości i porządku w gminach z dnia 13 września 1996 roku. Ocenie poddano system funkcjonujący w Gminie Pyskowice w 2014 roku, a więc w okresie po wprowadzeniu zmian ustawowych, w aspekcie systemu funkcjonującego w 2010 roku tj. przed wprowadzeniem nowych regulacji prawnych. Oceny dokonano przy użyciu metodologii LCA.

Słowa kluczowe: gospodarka odpadami, ocena wpływu na środowisko, ustawa o utrzymaniu czystości i porządku w gminach

1. Wstęp

Wstąpienie Polski w struktury krajów członkowskich Unii Europejskiej wymusiło dostosowanie polskiego systemu prawa do uregulowań polityki ekologicznej krajów członkowskich [1]. Pod lupę trafia gospodarka odpadami, która wymaga gruntownej reformy, aby osiągnąć standardy obowiązujące w krajach członkowskich.

W życie weszły nowe regulacje prawne, które wnoszą daleko idące zmiany w obowiązującym systemie gospodarki odpadami. Znowelizowana zostaje ustawa o utrzymaniu czystości i porządku w gminach, w której zawarto liczne zmiany wzorując się na doświadczeniach innych krajów europejskich. Od tego momentu ustawa ta jest narzędziem i ogromną szansą na zbudowanie nowoczesnego systemu gospodarki odpadami.

Zgodnie z założeniami ustawodawcy to samorząd jest odpowiedzialny za wszystko, co służy lokalnej społeczności, a więc i za gospodarkę odpadami na swoim terenie. W nowym systemie gmina ma wpływ na każdy element systemu, dzięki czemu może kształtować sposób gospodarowania odpadami.

Nowe regulacje prawne to przede wszystkim nowe podejście do hierarchizacji w gospodarce odpadami, które zaprezentowano na rysunku 1.1. Do lamusa odchodzi jedna z głównych metod zagospodarowania odpadów preferowana w Polsce – składowanie. Gmina dostając pełną władzę w zakresie gospodarki odpadami decyduje o całym cyklu życia odpadu, od jego zbiórki po odzysk i unieszkodliwienie. Od tego momentu w swoim postępowaniu kieruje się zgodnie z wytyczonymi celami tj.:

- uszczelnienie dotychczas funkcjonującego systemu i wyeliminowanie „dzikich wysypisk śmieci”,
- osiągnięcie określonych poziomów odzysku i recyklingu niektórych rodzajów odpadów,
- ograniczenie ilości składowanych odpadów biodegradowalnych,
- budowa nowoczesnych instalacji przeznaczonych do zagospodarowania odpadów.



Rys. 1.1. Hierarchia postępowania z odpadami [2]

Osiągnięcie zaplanowanych celów ma doprowadzić do stworzenia przyjaznych dla środowiska naturalnego rozwiązań w gospodarce odpadami, będąc jednocześnie ogromnym wyzwaniem ekonomicznym, społecznym oraz organizacyjnym dla samorządów.

2. Sprawność środowiskowa wybranych systemów gospodarki odpadami

W niniejszym opracowaniu przeprowadzono analizę systemów gospodarki odpadami funkcjonujących przed i po wprowadzeniu zmian w ustawie o utrzymaniu czystości i porządku w gminach z dnia 13 września 1996 roku, na przykładzie jednej z gmin położonych w województwie śląskim – Pyskowice. Celem opracowania jest analiza porównawcza badanych systemów gospodarki odpadami, w celu identyfikacji sprawności wprowadzonych rozwiązań podyktowanych zmianami aspektów prawnych.

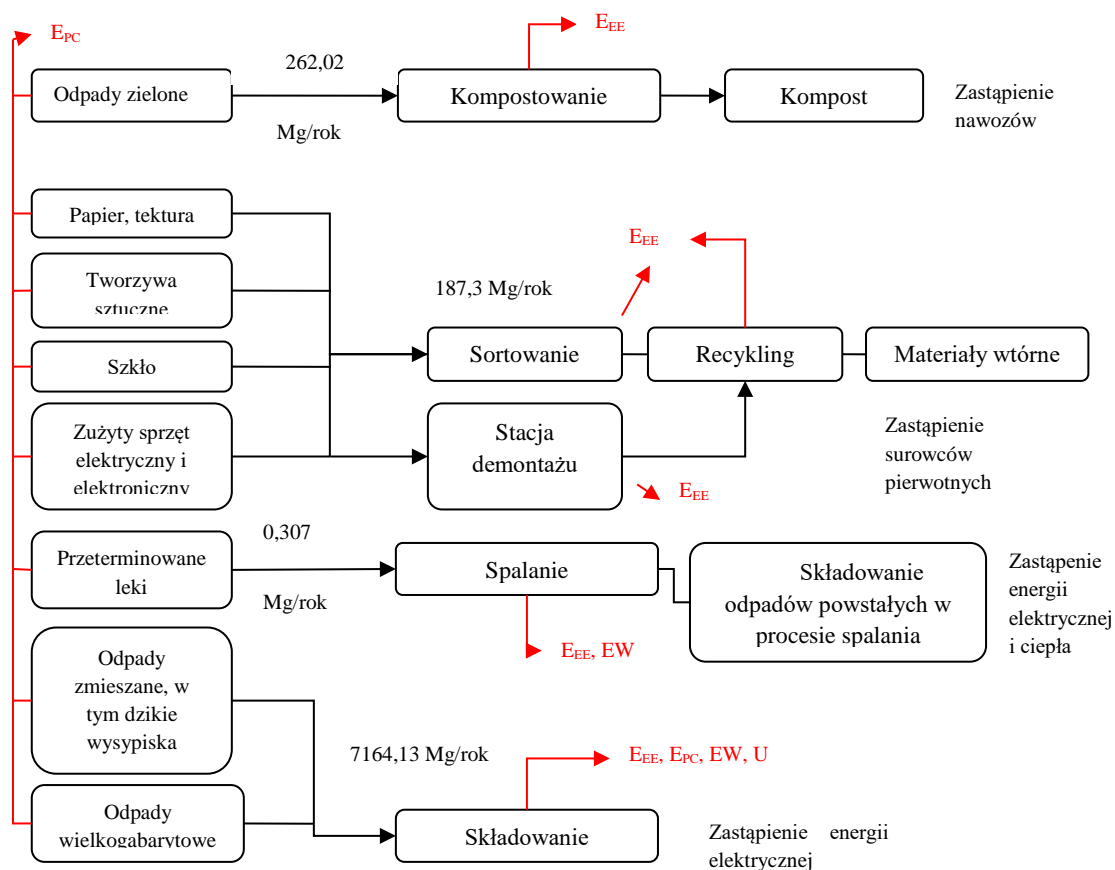
Analizie poddano system gospodarki odpadami funkcjonujący w 2014 roku, a więc w okresie po wprowadzeniu zmian ustawowych, w aspekcie systemu gospodarki odpadami funkcjonującego w 2010 roku tj. przed wprowadzeniem nowego ładu prawnego.

Oceny środowiskowej badanych systemów dokonano przy użyciu metody LCA (analizy cyklu życia – Life Cycle Analysis), przyjmując jako jednostkę funkcjonalną 1 rok funkcjonowania systemu. Dzięki tej metodzie możliwe było dokonanie oceny wpływów środowiskowych wynikających ze wszystkich etapów życia badanych systemów, począwszy od umieszczenia odpadów przez mieszkańców w pojemnikach, poprzez ich odbiór, transport oraz proces zagospodarowania.

2.1. Analiza systemu gospodarki odpadami przed procesem legislacyjnym

W 2010 gmina liczyła 18 000 mieszkańców, a całkowity strumień odpadów wygenerowany w ciągu tego roku wyniósł 7615,75 Mg/rok, wyznaczając wskaźnik nagromadzenia odpadów na poziomie 423,09 kg/mieszkańca w ciągu roku. Do różnego rodzaju recyklingu skierowano 187,30 Mg/rok, do termicznego przetwarzania 0,307 Mg/rok, kompostowaniu poddano 264,02 Mg/rok, a do deponowania skierowano 7164,13 Mg/rok [3, 4].

Rysunek 2.1.1 przedstawia przepływ strumienia odpadów w systemie gospodarki odpadami funkcjonującego w 2010 roku, w gminie Pyskowice oraz identyfikuje energochłonność poszczególnych elementów systemu.



Rys. 2.1.1. Schemat systemu gospodarki odpadami funkcjonującego w 2010 roku, w gminie Pyskowice wraz z identyfikacją energochłonności poszczególnych elementów (E_{PC} – energochłonność – paliwa ciekłe, E_{EE} – energochłonność – energia elektryczna, EW – emisja własna, U – ulga środowiskowa) (źródło własne)

Całkowity strumień odpadów generowanych w badanym systemie oraz formy ich zagospodarowania przedstawia tabela 1.

Badany system został poddany szczegółowej analizie począwszy od momentu umieszczenia przez mieszkańca odpadu w pojemniku, uwzględniając również proces odpowiedniego przygotowania surowca przed umieszczeniem go w pojemniku tj. myciem opakowań, następnie odbiorem odpadów przez specjalistyczną firmę i przetransportowaniem go do miejsca ostatecznego zagospodarowania. Ponadto przeanalizowano również wpływ na środowisko poszczególnych procesów zagospodarowania, jakim poddano zebrane odpady.

Funkcjonowanie systemu wiązało się z wieloma czynnościami charakteryzującymi się energochłonnością. Dotyczy to przede wszystkim zużycia paliwa wykorzystywanego przez samochody uczestniczące w zbiórce odpadów oraz w procesie ich zagospodarowania, a także zużycia energii elektrycznej związanej z funkcjonowaniem poszczególnych elementów systemu. W ocenie systemu ujęto również proces recyklingu poszczególnych frakcji zebranych odpadów wykorzystując dane dotyczące emisji towarzyszącej poszczególnym rodzajom recyklingu.

Danymi wejściowymi dla oceny elementu systemu związanego z transportem, była całkowita długość tras pokonanych przez samochody biorące udział w zbiórce odpadów. Odpady zebrane z terenów gminy Pyskowice transportowane były na składowisko odpadów zlokalizowane w Pyskowicach oraz do pozostałych elementów systemu wykorzystywanych w procesie zagospodarowania, zlokalizowanych poza granicami gminy.

Tab.1. Strumień odpadów generowanych w systemie funkcjonującym w 2010 roku oraz formy ich zagospodarowania

	Recykling		Kompostowanie		Deponowanie		Inne	
	Masa frakcji [Mg/rok]	Udział w całkowitej masie [%]	Masa frakcji [Mg/rok]	Udział w całkowitej masie [%]	Masa frakcji [Mg/rok]	Udział w całkowitej masie [%]	Masa frakcji [Mg/rok]	Udział w całkowitej masie [%]
Papier	2,70E+01	0,5	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0
Tektura	2,70E+01	0,5	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0
Szkło	7,60E+01	1,1	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0
Plastik	2,60E+01	0,4	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0
PET	2,60E+01	0,4	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0
Metale	3,20E+00	0,05	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0
Aluminium	3,20E+00	0,05	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0
Przeterminowane leki	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	3,07E-01	0,4
Odpady zielone	0,00E+00	0	2,64E+02	3,5	0,00E+00	0	0,00E+00	0
Odpady zmieszane	0,00E+00	0	0,00E+00	0	7,04E+03	92,35	0,00E+00	0
Odpady wielkogabarytowe	0,00E+00	0	0,00E+00	0	1,26E+02	1,65	0,00E+00	0
Całkowita masa odpadów [Mg/rok]	1,88E+02		2,64E+02		7,16E+03		3,07E-01	
Całkowity udział w masie odpadów [%]		2,5		3,5		94		0,004

W zbiorce uczestniczyły 3 pojazdy, a trasa którą pokonały to 23 967 km/rok przy zużyciu paliwa na poziomie 9900,99 dm³/rok. W ten sposób wyliczono całkowitą energochłonność związaną z wykorzystaniem paliw płynnych, wyznaczając emisję związaną z pełnym cyklem życia paliwa.

Danymi wejściowymi dla oceny pozostałych elementów systemu była ilość energii elektrycznej wykorzystywanej do ich funkcjonowania. W bilansie energetycznym uwzględniono instalacje przeznaczone do sortowania poszczególnych frakcji odpadów, firmy odbierające odpady, kompostownię, instalacje do termicznego przekształcania odpadów oraz czynnik ludzki, który również niesie za sobą zużycie mediów (wody, gazu, energii elektrycznej), w celu odpowiedniego przygotowania surowców przed umieszczeniem ich w pojemniku. Zużycie energii elektrycznej ww. elementów systemu, przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Poziom zużycia energii poszczególnych elementów wchodzących w skład systemu funkcjonującego w 2010 roku

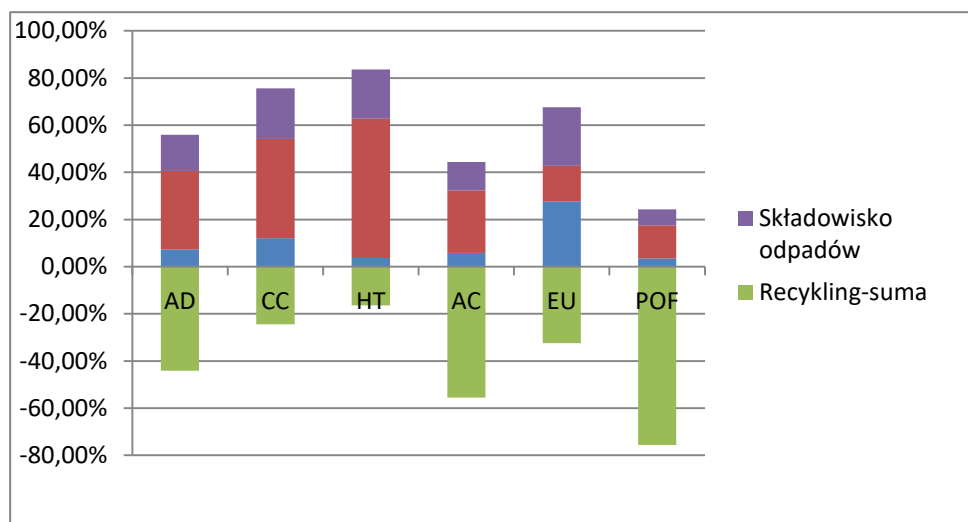
Element systemu	Zużycie energii elektrycznej [kWh/rok]
Czynnik ludzki	8,10E+03
Firmy odbierające odpady	9,21E+04
Instalacja przeznaczona do sortowania szkła opakowaniowego	3,80E+01 [5]
Instalacja przeznaczona do sortowania odpadów zbieranych selektywnie	6,09E+02 [6]
Instalacja przeznaczona do demontażu zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego	7,10E+01
Kompostownia	2,40E+03 [7]
Instalacja do termicznego przetwarzania odpadów	2,00E+00 [8]

Istotnym elementem analizowanego systemu było także składowisko odpadów, które charakteryzowało się zużyciem energii elektrycznej na poziomie $4,21E+04$ [9] oraz wykorzystaniem paliw płynnych, których zużycie oszacowano na poziomie $7164,13 \text{ dm}^3/\text{rok}$. Oba te elementy powodowały negatywny wpływ na środowisko. Należy jednak zauważyć, iż powstający na składowisku biogaz był ujmowany i przetwarzany na energię elektryczną, co traktowane jest jako ulga środowiskowa – całkowita produkcja energii elektrycznej z biogazu to $1,10E+04 \text{ kWh/rok}$ [10].

Wartości wskaźników uciążliwości poszczególnych elementów wchodzących w skład systemu przedstawione zostały w tabeli 3. Graficzna ilustracja znaczenia dla środowiska poszczególnych elementów systemu została pokazana na wykresie (rys. 2.1.2.)

Tab. 3. Wskaźniki uciążliwości środowiskowej systemu funkcjonującego w 2010 roku

Kategoria wpływu	Transport odpadów	Energia elektryczna	Recykling - suma	Składowisko odpadów	System	Jednostka
AD-wyczerpanie surowców mineralnych	1,89E+02	8,60E+02	-1,14E+03	3,95E+02	3,04E+02	[kg Sb _{eq} /rok]
CC-zmiana klimatu	3,45E+04	1,20E+05	-6,94E+04	6,10E+04	1,46E+05	[kg CO _{2eq} /rok]
HT-toksyczność dla ludzi	2,80E+03	4,51E+04	-1,25E+04	1,60E+04	5,14E+04	[kg 1,4-DB _{eq} /rok]
AC-zakwaszenie	2,23E+02	1,02E+03	-2,14E+03	4,70E+02	-4,30E+02	[kg SO _{2eq} /rok]
EU-eutrofizacja	4,80E+01	2,60E+01	-5,60E+01	4,30E+01	6,10E+01	[kg PO _{4eq} /rok]
POF-tworzenie fotoutleniaczy	1,00E+01	3,90E+01	-2,11E+02	1,90E+01	-1,43E+02	[kg C ₂ H _{4eq} /rok]



Rys. 2.1.2. Znaczenie poszczególnych elementów systemu dla wpływu na środowisko w poszczególnych kategoriach

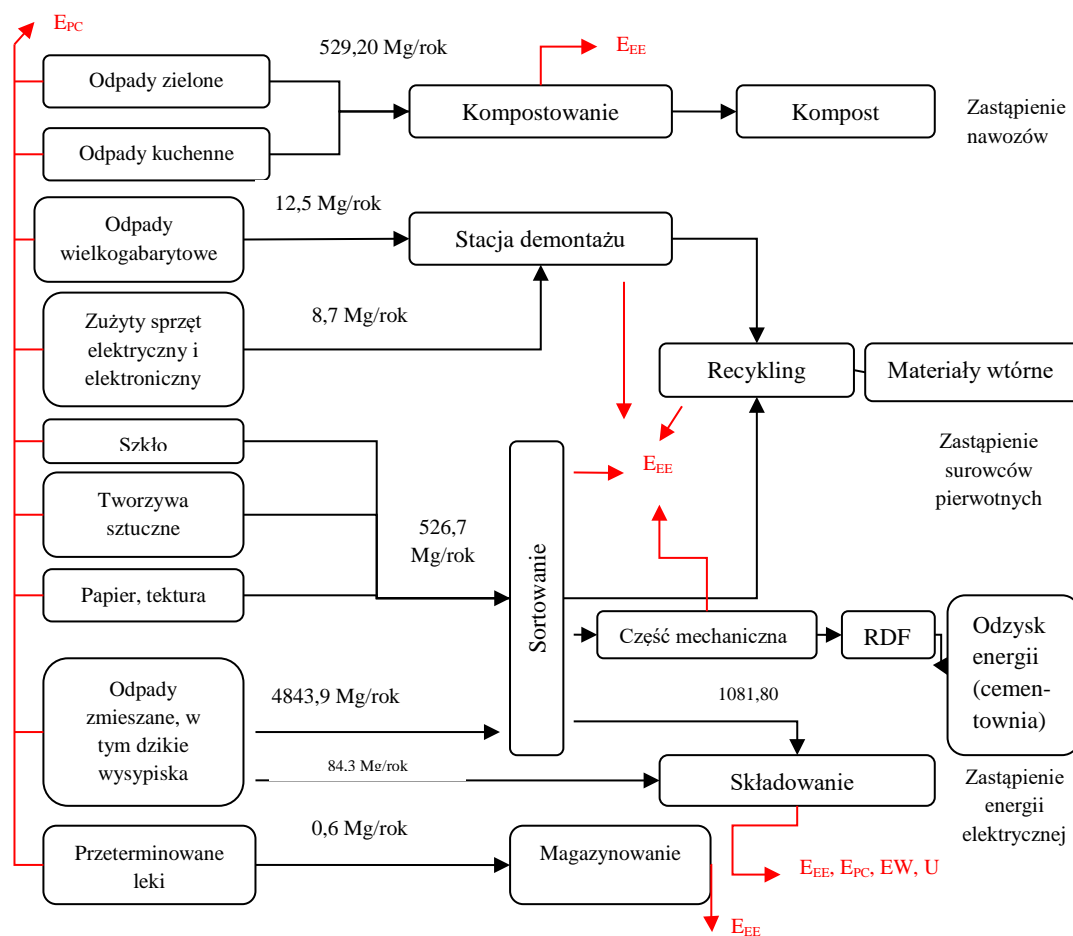
Analizując wyniki w tab. 3 oraz rys. 2.1.2 zauważyć należy, iż energia elektryczna wykorzystywana do różnych procesów przygotowawczych związanych z funkcjonowaniem w 2010 roku systemu gospodarki odpadami ma znaczny wpływ na wynik całościowy analizy. Przyczyną takiego stanu jest wytwarzanie energii elektrycznej głównie w elektrowniach węglowych co przyczynia się do negatywnego wpływu na środowisko. Podobnie negatywny wpływ na środowisko ma transport, należy jednak pamiętać, iż energia elektryczna, jak i transport to elementy, które stanowią część składową każdego z systemów. Jedynym elementem generującym ulgę środowiskową jest recykling stosowany w odniesieniu do zebranych odpadów. Natomiast składowisko

odpadów – mimo energetycznego wykorzystywania biogazu jest elementem systemu, który ma negatywny wpływ na środowisko.

2.2. Analiza systemu gospodarki odpadami po procesie legislacyjnym

W 2014 roku gmina liczyła 17 316 mieszkańców, a całkowity strumień odpadów wygenerowany w ciągu tego roku wyniósł 6005,9 Mg/rok, wyznaczając wskaźnik nagromadzenia odpadów na poziomie 347 kg/mieszkańca w ciągu roku. Do różnego rodzaju recyklingu skierowano 535,40 Mg/rok, kompostowaniu poddano 529,20 Mg/rok, bezpośrednio do deponowania skierowano 84,30 Mg/rok, ponadto 4843,9 Mg/rok odpadów komunalnych zmieszanych poddano różnym procesom przetwarzania, z czego wyselekcjonowano i zdeponowano na składowisku odpad resztkowy w ilości 1081,80 Mg/rok [4, 11].

Rysunek 2.2.1 przedstawia przepływ strumienia odpadów w systemie gospodarki odpadami funkcjonującego w 2014 roku, w gminie Pyskowice oraz identyfikuje energochłonność poszczególnych elementów systemu.



Rys. 2.2.1. Schemat systemu gospodarki odpadami funkcjonującego w 2014 roku, w gminie Pyskowice wraz z identyfikacją energochłonności poszczególnych elementów (E_{PC} – energochłonność – paliwa ciekłe, E_{EE} – energochłonność – energia elektryczna, EW – emisja własna, U – ulga środowiskowa) (źródło własne)

Całkowity strumień odpadów generowanych w badanym systemie oraz formy ich zagospodarowania przedstawia tabela 4.

Tab. 4. Strumień odpadów generowanych w systemie funkcjonującym w 2014 roku oraz formy ich zagospodarowania

	Recykling		Kompostowanie		Deponowanie		Inne	
	Masa frakcji [Mg/rok]	Udział w całkowitej masie [%]	Masa frakcji [Mg/rok]	Udział w całkowitej masie [%]	Masa frakcji [Mg/rok]	Udział w całkowitej masie [%]	Masa frakcji [Mg/rok]	Udział w całkowitej masie [%]
Papier	7,10E+01	1,2	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0
Tektura	7,10E+01	1,2	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0
Szkoło	1,62E+02	2,7	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0
Plastik	1,11E+02	1,85	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0
PET	1,11E+02	1,85	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0
Metale	4,00E+00	0,08	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0
Aluminium	4,00E+00	0,08	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0
Przeterminowane leki	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	6,00E-01	0,01
Odpady zielone i kuchenne	0,00E+00	0	5,30E+02	8,8	0,00E+00	0	0,00E+00	0
Odpady zmieszane	0,00E+00	0	0,00E+00	0	1,17E+03	19	3,80E+03	63
Odpady wielkogabarytowe	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	1,30E+01	0,23
Całkowita masa odpadów [Mg/rok]	5,35E+02		5,30E+02		1,17E+03		3,81E+03	
Całkowity udział w masie odpadów [%]		8,96		8,8		19		63,24

Danymi wejściowymi dla oceny elementu systemu związanego z transportem, była całkowita długość tras pokonanych przez samochody biorące udział w zbiorce odpadów. Odpady zebrane z terenów gminy Pyskowice transportowane były do Zakładu Zagospodarowania Odpadów zlokalizowanego w Pyskowicach. Zakład przyjmował jedynie część odpadów komunalnych zmieszanych, pozostały strumień kierowany był do zakładu zlokalizowanego poza granicami gminy, gdzie poddawane były sortowaniu. W kolejnym etapie, pozostałości powstałe z procesu sortowania odpadów komunalnych zmieszanych przeznaczone do składowania transportowano do zakładu na terenie gminy Pyskowice, w celu ich zdeponowania. W zbiorce uczestniczyły 4 pojazdy, a trasa którą pokonały to 38 540 km/rok przy zużyciu paliwa na poziomie 16 076,42dm³/rok. W ten sposób wyliczono całkowitą energochłonność wykorzystywanych paliw płynnych, wyznaczając emisję związaną z pełnym cyklem życia paliwa.

Danymi wejściowymi dla oceny pozostałych elementów systemu była ilość energii elektrycznej wykorzystywanej w celu ich funkcjonowania. W bilansie energetycznym uwzględniono instalacje przeznaczone do sortowania poszczególnych frakcji odpadów oraz kompostownię, zlokalizowane poza granicami gminy Pyskowice, firmy odbierające odpady oraz czynnik ludzki, który również niesie za sobą zużycie mediów (wody, gazu, energii elektrycznej), w celu odpowiedniego przygotowania surowców przed umieszczeniem ich

w pojemniku. Zużycie energii elektrycznej ww. elementów systemu, przedstawiono w tabeli 5.

Tab. 5. Poziom zużycia energii poszczególnych elementów wchodzących w skład systemu funkcjonującego w 2014 roku

Element systemu	Zużycie energii elektrycznej [kWh/rok]
Czynnik ludzki	7,80E+03
Firmy odbierające odpady	9,21E+04
Instalacja przeznaczona do sortowania szkła opakowaniowego zlokalizowana poza granicami gminy Pyskowice	2,80E+01 [5]
Instalacja przeznaczona do demontażu zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego	9,70E+01
Kompostownia	2,40E+03 [7]
Instalacja przeznaczona do sortowania odpadów komunalnych zmieszanych i zbieranych selektywnie zlokalizowana poza granicami gminy Pyskowice	1,92E+04 [8]

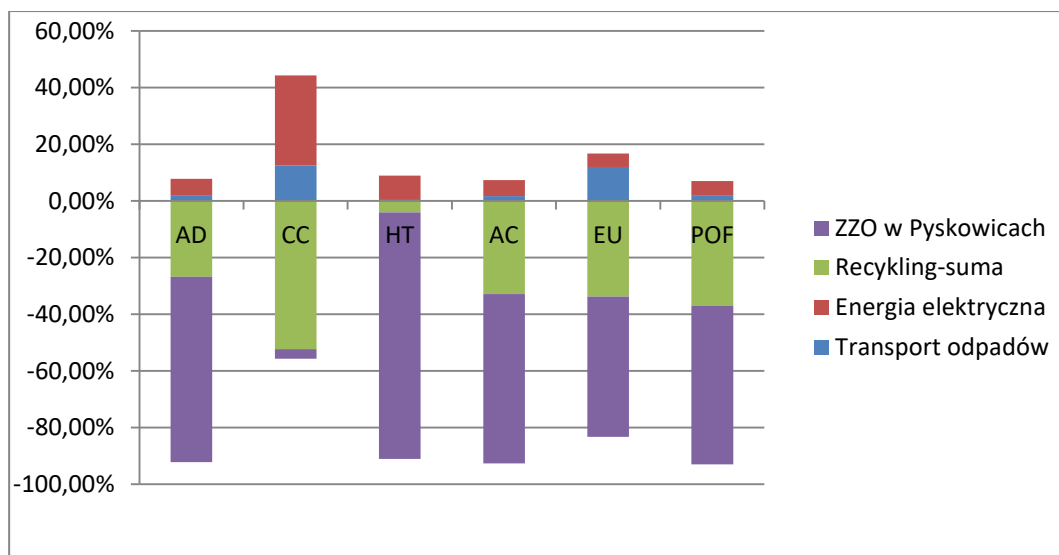
Istotny element analizowanego systemu to Zakład Zagospodarowania Odpadów na terenie gminy Pyskowice, na terenie którego zlokalizowana była sortownia odpadów komunalnych zmieszanych i zbieranych selektywnie, kompostownia przyzmoła oraz składowisko odpadów. Poszczególne elementy zakładu charakteryzowały się zużyciem energii elektrycznej na poziomie 5,40E+04 [4, 9, 12] oraz wykorzystaniem paliw płynnych, których zużycie oszacowano na poziomie 1166,1 dm³/rok. Biogaz powstający na składowisku usytuowanym na terenie Zakładu Zagospodarowania Odpadów był ujmowany i przetwarzany na energię – całkowita produkcja energii elektrycznej z biogazu to 1,34E+06 kWh/rok [13].

Sumaryczne wartości wskaźników uciążliwości poszczególnych elementów wchodzących w skład systemu przedstawione zostały w tabeli 6.

Tab. 6. Wskaźniki uciążliwości środowiskowej systemu funkcjonującego w 2014 roku

Kategoria wpływu	Transport odpadów	Energia elektryczna	Recykling - suma	Zakład Zagospodarowania Odpadów w Pyskowicach	System	Jednostka
AD-wyczerpanie surowców mineralnych	3,10E+02	1,01E+03	-4,50E+03	-1,10E+04	-1,42E+04	[kg S _{beq} /rok]
CC-zmiana klimatu	5,60E+04	1,41E+05	-2,32E+05	-1,50E+04	-5,00E+04	[kg CO _{2eq} /rok]
HT-toksyczność dla ludzi	4,50E+03	5,31E+04	-2,59E+04	-5,62E+05	-5,30E+05	[kg 1,4-DB _{eq} /rok]
AC-zakwaszenie	3,62E+02	1,20E+03	-6,98E+03	-1,27E+04	-1,81E+04	[kg SO _{2eq} /rok]
EU-eutrofizacja	7,80E+01	3,10E+01	-2,20E+02	-3,23E+02	-4,34E+02	[kg PO _{4eq} /rok]
POF-tworzenie fotoutleniaczy	1,60E+01	4,60E+01	-3,24E+02	-4,90E+02	-7,52E+02	[kg C ₂ H _{4eq} /rok]

Graficzna ilustracja znaczenia dla środowiska poszczególnych elementów systemu zostało zilustrowane na wykresie przedstawionym na rys. 2.2.2.



Rys. 2.2.2. Znaczenie poszczególnych elementów systemu dla wpływu na środowisko w poszczególnych kategoriach

Analizując wyniki w tab. 2.2.3 oraz rys. 2.2.2 zauważyć należy, iż Zakład Zagospodarowania Odpadów zlokalizowany na terenie gminy Pyskowice oraz recykling stosowany w odniesieniu do poszczególnych frakcji odpadów to elementy systemu generujące ulgi środowiskowe dla poszczególnych kategorii wpływu, mające decydujący wpływ na wynik całościowy analizy.

Istotnym momentem dla Zakładu Zagospodarowania Odpadów w Pyskowicach była nowelizacja systemu prawnego, co przyczyniło się do modernizacji Zakładu, który uzyskał status Instalacji zastępczej. ZZO pozyskiwał i energetycznie wykorzystywał biogaz będący źródłem największej ulgi środowiskowej.

Elementy systemu, które powodują negatywny wpływ na środowisko naturalne to energia elektryczna wykorzystywana w celu funkcjonowania poszczególnych elementów oraz transport.

2.3. Wyniki analizy cyklu życia systemów gospodarki odpadami

Wyniki oceny analizowanych systemów gospodarki odpadami pod względem ich wpływu na środowisko zostały zestawione w tabeli 7.

Tab. 7. Wskaźniki charakteryzujące wpływ na środowisko analizowanych systemów gospodarki odpadami

Kategoria wpływu	System funkcjonujący w 2010 r., tj. przed procesem legislacyjnym	System funkcjonujący w 2014 r., tj. po procesie legislacyjnym	jednostka	Wielkość zmian uzyskanych wyników, w stosunku do roku bazowego tj. 2010 r.
AD – wyczerpanie surowców mineralnych	3,04E+02	-1,42E+04	[kg Sb _{eq} /rok]	4770%
CC – zmiana klimatu	1,46E+05	-5,00E+04	[kg CO _{2eq} /rok]	134%
HT – toksyczność dla ludzi	5,14E+04	-5,30E+05	[kg 1,4-DB _{eq} /rok]	1131%
POF – tworzenie fotoutleniaczy	-1,43E+02	-7,52E+02	[kg C ₂ H _{4eq} /rok]	626%
AC - zakwaszenie	-4,30E+02	-1,81E+04	[kg SO _{2eq} /rok]	4310%
EU - eutrofizacja	6,10E+01	-4,34E+02	[kg PO _{4eq} /rok]	811%

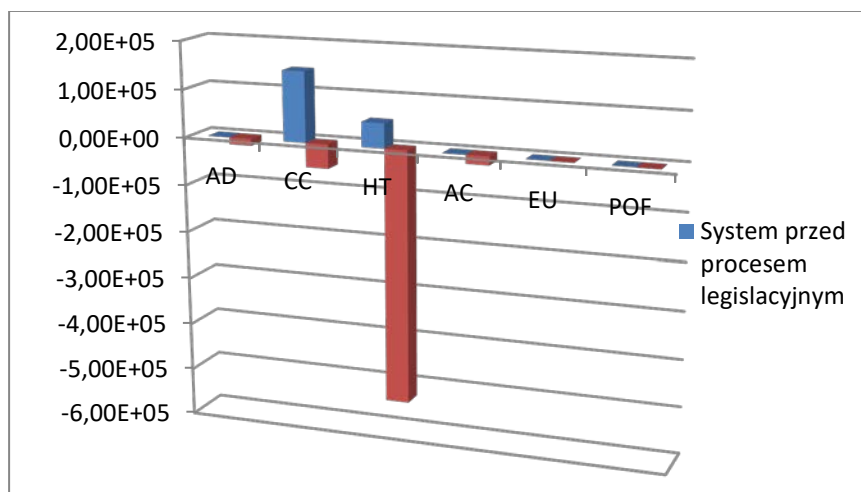
Analizując dane przedstawione w tabeli 7 zauważyć można, iż system funkcjonujący w 2010 roku, w porównaniu do rozwiązań zastosowanych w gospodarce odpadami po procesie legislacyjnym był niekorzystny.

System funkcjonujący przed procesem legislacyjnym, a więc w 2010 roku, zakładał deponowanie 94% masy zebranych odpadów. Co prawda zastosowany system pozyskiwał i energetycznie wykorzystywał biogaz co przyczyniło się do pozyskania ulgi środowiskowej w kategoriach AC i POF, a więc pozytywnego efektu odpowiadającemu tzw. unikniętym oddziaływaniom na środowisko naturalne, w wyniku zastąpienia tradycyjnych procesów wytwarzania energii z surowców pierwotnych, to jednak wynik całościowy wskazuje na niekorzystny wpływ systemu.

System funkcjonujący po procesie legislacyjnym, a więc w 2014 roku, charakteryzował się dużym poziomem odzysku odpadów [11]. Odpady zbierane selektywnie kierowane były do różnych procesów recyklingu, odpady ulegające biodegradacji poddawano procesom kompostowania, a odpady komunalne zmieszane trafiały na sortownię, z czego 24% jako pozostałości z procesów sortowania trafiło do deponowania, pozostały strumień skierowano do produkcji paliwa alternatywnego (RDF). Rozwiązania wówczas zastosowane znacznie poprawiły pozytywny wpływ na środowisko naturalne, powodując spadek wartości poszczególnych kategorii wpływu, w stosunku do roku bazowego tj. 2010. Znaczny spadek wartości nastąpił w kategorii AD, AC oraz HT, na co wpływ miało pozyskiwanie gazu składowiskowego i przetworzenia go na energię elektryczną, zastępując w ten sposób metody jej tradycyjnego wytwarzania. Na uwagę zasługują również kategorie EU, POF oraz CC, których wartości również znacznie się zmniejszyły. Powodem takiego stanu jest zmniejszenie ilości odpadów deponowanych na składowisku, co związane było ze zmniejszeniem emisji NO_x do atmosfery oraz metanu.

Dokonując jednak szczegółowej analizy poszczególnych kategorii wpływu zauważyć można duże zużycie paliw oraz energii elektrycznej. Ponadto faktem jest, iż pozostałości z sortowania stanowiące 24% masy zebranych odpadów komunalnych zmieszanych, zdeponowano na składowisku, co nadal powoduje negatywny wpływ na środowisko naturalne. Wnioski te skłaniają do dalszych „poszukiwań” rozwiązań, które pozwoliłyby na zmniejszenie lub całkowite wyeliminowanie uciążliwości środowiskowej systemu gospodarki odpadami.

Graficzna ilustracja otrzymanych wyników przedstawiona została na rysunku 2.3.1.



Rys. 2.3.1 Wartości poszczególnych wskaźników uciążliwości dla analizowanych systemów gospodarki odpadami

3. Podsumowanie

Gospodarka odpadami w ostatnim czasie przeszła wiele zmian. Główne założenia zmian zwanych „rewolucją odpadową” miały za zadanie zbudowanie nowoczesnego systemu gospodarki odpadami, który będzie współgrał z zasadami zrównoważonego rozwoju.

Reformę przechodzi ustawodawstwo polskie dokonując implementacji prawa unijnego w zakresie gospodarki odpadami, a przede wszystkim ustawa o utrzymaniu czystości i porządku w gminach z dnia

13 września 1996 roku, która jest kluczowa dla systemu. Zmianie ulega system zarządzania oraz podejście do hierarchizacji w gospodarce odpadami.

W artykule dokonano analizy systemów gospodarki odpadami funkcjonujących przed i po wprowadzeniu zmian w ustawodawstwie polskim, na przykładzie jednej z gmin. Przedstawione zostały formy zagospodarowania odpadów w badanych okresach oraz ich wpływ na środowisko naturalne.

Z przeprowadzonej analizy wynika, iż system, który został dostosowany do wymagań ustawodawcy, wprowadzając nowe rozwiązania okazał się bardziej korzystny i mniej szkodliwy dla środowiska naturalnego aniżeli system funkcjonujący przed procesem legislacyjnym. Liczne narzędzia ekonomiczne, których zastosowanie umożliwił ustawodawca wraz z intensywną edukacją ekologiczną, spowodowały zmniejszenie ilości wytwarzanych odpadów oraz zwiększenie masy odpadów komunalnych odbieranych selektywnie, co globalnie pozwoli na osiągnięcie założonych w gospodarce odpadami celów i poprawę stanu środowiska, kształtując pożądane postawy proekologiczne. Zakres zmian przedstawiono w tabeli 8.

Tab. 8. Ilość odpadów generowanych przez mieszkańców w analizowanych systemach gospodarki odpadami

	System przed procesem legislacyjnym	System po procesie legislacyjnym
Liczba mieszkańców [tys.]	18 000	17 316
Całkowity strumień wygenerowanych odpadów komunalnych [Mg/rok]	7615,75	6005,9
Wskaźnik nagromadzenia odpadów [kg/mieszkańca/rok]	423	347
Całkowity strumień odpadów selektywnie zbieranych [Mg/rok]	187,61	536
Poziom selektywnego zbierania [%]	2,5	8,96
Wskaźnik selektywnego zbierania [kg/mieszkańca/rok]	10,4	30,92
Całkowity strumień odpadów ulegających biodegradacji [Mg/rok]	246,02	529,2
Poziom selektywnego zbierania odpadów ulegających biodegradacji [%]	3,5	8,8
Wskaźnik selektywnego zbierania odpadów ulegających biodegradacji [kg/mieszkańca/rok]	13,67	30,56

Na podstawie powyższych wniosków można skonkludować, że plany modernizacji polskiego systemu gospodarki odpadami zmierzają w dobrym kierunku umożliwiając zmniejszenie całkowitej uciążliwości środowiskowej funkcjonujących systemów [14, 15].

Literatura

- [1] Brzezicka-Tesarczyk S.: „*The New law for a clean environment – the consequences of the implementation of the legislative changes*”, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, ISSN 1733-4381, vol. 15, issue 2, 2013.
- [2] www.ekoportal.dov.pl materiały z dnia 14.09.2015r.
- [3] Pasak J., Pikoń K.: „*Ewaluacja wpływu na środowisko systemu gospodarki odpadami, na przykładzie Gminy Pyskowice*”, Katedra Technologii i Urzędzeń Zagospodarowania Odpadów, Politechnika Śląska, Gliwice 2015.
- [4] Informacje z Urzędu Miejskiego w Pyskowicach.

-
- [5] Materiały informacyjne firmy Tonsmeier Recykling Szkła Sp. z o.o. z siedzibą w Rudzie Śląskiej przy ul. Kokotek 31.
- [6] Materiały informacyjne firmy Tonsmeier Południe Sp. z o.o. z siedzibą w Rudzie Śląskiej przy ul. Kokotek 33.
- [7] Materiały informacyjne Rolniczej Spółdzielni Produkcyjnej „Maciejkowice” z siedzibą w Chorzowie przy ul. Antoniów 1.
- [8] Decyzja Nr 40/2011 Prezydenta Miasta Rudy Śląskiej z dnia 15 grudnia 2011r.
- [9] Decyzja Marszałka Województwa Śląskiego Nr 2285/OS/2010 z dnia 10 czerwca 2010 roku.
- [10] Materiały informacyjne firmy EKOFOL II S.A. z siedzibą w Bytomiu przy ul. Korfantego 45.
- [11] Pasak J., Pikoń K.: *„Ewaluacja wpływu na środowisko systemu gospodarki odpadami po procesie legislacyjnym wprowadzającym zmiany w ustawodawstwie polskim”*, Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, ISSN 1733-4381, vol. 17, issue 4 (2015).
- [12] Decyzja Nr 1522/OS/2014 Marszałka Województwa Śląskiego w Katowicach z dnia 18 sierpnia 2014r.
- [13] Materiały informacyjne firmy Inter Energia S.A. z siedzibą w Warszawie przy Placu Krzyży 18.
- [14] Pikoń K.: *„Model wielokryterialnej analizy środowiskowej złożonych układów technologicznych”*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2011.
- [15] Pasak J., Pikoń K.: *„Instalacje ponadregionalne – nowy element systemu gospodarki odpadami”*, Współczesne Problemy Ochrony Środowiska 2015, Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, Gliwice 2015.

Genotoksyczny wpływ wybranych farmaceutyków na komórki stożka wzrostu roślin

Justyna Drzymala¹, Joanna Kalka

¹ Katedra Biotechnologii Środowiskowej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul Akademicka 2A, 44-100 Gliwice, Polska; Telefon: (32) 237-17-17, justyna.drzymala@polsl.pl

Streszczenie

Niskie stężenia farmaceutyków ($\mu\text{g/l}$) mogą być obecne w wodach powierzchniowych, podziemnych a nawet w wodzie pitnej. Wynikać to może z trudnego, a często nieskutecznego procesu oczyszczania ścieków zanieczyszczonych tymi substancjami. Wykrywane są one w niskich stężeniach, które nie powodują toksyczności ostrej u organizmów modelowych, mogą natomiast powodować skutki na poziomie molekularnym. Celem badań było sprawdzenie, czy dwa popularnie stosowane farmaceutyki diklofenak oraz sulfametoksazol mogą wywoływać uszkodzenia na poziomie genetycznym w komórkach stożku korzenia bobu *Vicia faba*. Aby osiągnąć założony cel wykonano test mikrojądrowy, zgodnie z normą ISO 29200:2013. Przeprowadzone badania wykazały, że niskie stężenia badanych farmaceutyków powodują spadek zmniejszenie indeksu mitotycznego, a także prowadzą do powstawania mikrojąder oraz aberracji chromosomowych w badanych komórkach. Badane farmaceutyki działają genotoksycznie w niskich stężeniach, które są wykrywane w wodach powierzchniowych.

Słowa kluczowe: farmaceutyki, genotoksyczność, diklofenak, sulfametoksazol, test mikrojądrowy

1. Wstęp

Mikrozanieczyszczenia występujące w środowisku naturalnym, pochodzące ze źródeł antropogenicznych, np. farmaceutyki czy środki pielęgnacyjne PPCPs (ang. Pharmaceuticals and Personal Care Products), stanowią rosnący problem z powodu potencjalnego szkodliwego działania względem organizmów wodnych i glebowych. Środki te pojawiają się w środowisku przyrodniczym głównie na skutek wprowadzania farmaceutyków z oczyszczonymi ściekami. Naukowcy wykryli obecność farmaceutyków i środków higieny osobistej w wodzie powierzchniowej [1], wodach podziemnych, wodzie pitnej, morskiej, a także w glebie i osadach [2, 3].

W środowisku naturalnym mikrozanieczyszczenia mogą zostać przekształcone pod wpływem czynników fizycznych i chemicznych, takich jak światło słoneczne lub temperatura. W wyniku transformacji farmaceutyków mogą powstać produkty uboczne, których toksyczność może być wyższa niż toksyczność samego leku.

1.1. Charakterystyka badanych farmaceutyków

Diklofenak i sulfametoksazol są lekami popularnie używanymi na całym świecie [4]. Diklofenak jest niesteroidowym środkiem przeciwbólowym, jednym z najczęściej wykrywanych leków w wodach powierzchniowych w Europie i na świecie [5]. Wynikać to może z bardzo dużego zużycia tego farmaceutyku. Przykładowo w Niemczech roczna sprzedaż diklofenaku w 2001 roku wynosiła 75 ton [4, 6, 7], natomiast średnie zużycie tego leku w ciągu roku przez jedną osobę wynosi 915 mg [8].

Sulfametoksazol jest lekiem bakteriostatycznym, który hamuje wzrost bakterii i ich zdolność do rozmnażania. Jest on najczęściej używany razem z innym chemioterapeutykiem (trimetoprimem) w stosunku 5:1. Trimetoprim wykazuje również działanie bakteriostatyczne i jest najczęściej używany w leczeniu infekcji dróg moczowych. Roczne zużycie sulfametoksazolu i trimetoprimu w Hiszpanii w 2003 roku wynosiło odpowiednio 294 i 85.6 mg/osobę [9]. Sulfonamidy przeciwbakteryjne są często wykrywane w wodach powierzchniowych w stężeniach 0.01 – 2 $\mu\text{g/l}$ [10].

Dane literaturowe wskazują, że opisywane farmaceutyki w stężeniach wykrywanych w wodach powierzchniowych nie wywołują toksyczności ostrej u organizmów modelowych. Nie wyklucza to jednak powodowania uszkodzeń materiału genetycznego oraz wywoływania efektów chronicznych u tych organizmów [11]. Maksymalne stężenia badanych farmaceutyków wykrywane w wodach powierzchniowych wynoszą

odpowiednio: dla diklofenaku – 18.74 µg/l i sulfametoksazolu – 11.92 µg/l [12]. Toksyczność ostra dla badanych farmaceutyków została określona dla organizmów modelowych: bakterii *Vibrio fischeri* (EC_{50, 15 min} wynosi odpowiednio 11.5 oraz 78 µg/l) oraz dla skorupiaków *Daphnia magna* (EC_{50, 48h} wynosi odpowiednio 224.3 oraz 123 – 202 µg/l) [11, 13].

Osiągnięcie zadowalającego stopnia usuwania farmaceutyków w oczyszczalniach ścieków jest bardzo trudne. Około 70% diklofenaku może zostać usunięte w klasycznym systemie osadu czynnego, jednak równoległe eksperymenty wskazywały, że stopień usunięcia tego związku w systemie jest bardzo mały [14]. Badania donoszą również o możliwości rozkładu diklofenaku przy użyciu światła słonecznego, jednak uzyskiwane efekty są ściśle uzależnione od czasu i intensywności naświetlania [15]. Usunięcie sulfametoksazolu w reaktorze MBR (biologiczny reaktor membranowy) wynosi 60.5%, podczas gdy w konwencjonalnym systemie wykorzystującym osad czynny możliwe jest osiągnięcie usunięcia na poziomie 55.6% [16].

1.2. Źródła farmaceutyków w środowisku

Głównym źródłem farmaceutyków w środowisku są produkty medyczne, produkty weterynaryjne, a także produkty uboczne powstające podczas produkcji leków [17]. Największą część przyjmowanych leków stanowią te dostępne bez recepty, czyli leki przeciwbólowe i przeciwzapalne. Bardzo poważnym problemem jest pozbywanie się farmaceutyków przeterminowanych poprzez wyrzucanie ich do śmieci lub splukiwanie w toalecie. W wyniku takiego działania znaczne ilości leków trafiają do oczyszczalni ścieków lub na wysypiska odpadów.

Konieczne jest opracowanie nowych rozwiązań problemu całkowitego usuwania farmaceutyków ze ścieków. Do nowoczesnych procesów poprawiających zdolność oczyszczania ścieków należą procesy pogłębionego chemicznego utleniania AOPs (ang. Advanced Oxidation Processes) oraz sorpcja na węglu aktywnym [18]. Wysokie koszty oraz używanie silnych związków utleniających powodują, że wymienione procesy są drogie, a metody oczyszczania ścieków z farmaceutyków, będące jednocześnie skutecznie oraz tanie, są nadal poszukiwane.

1.3. Genotoksyczność związków chemicznych

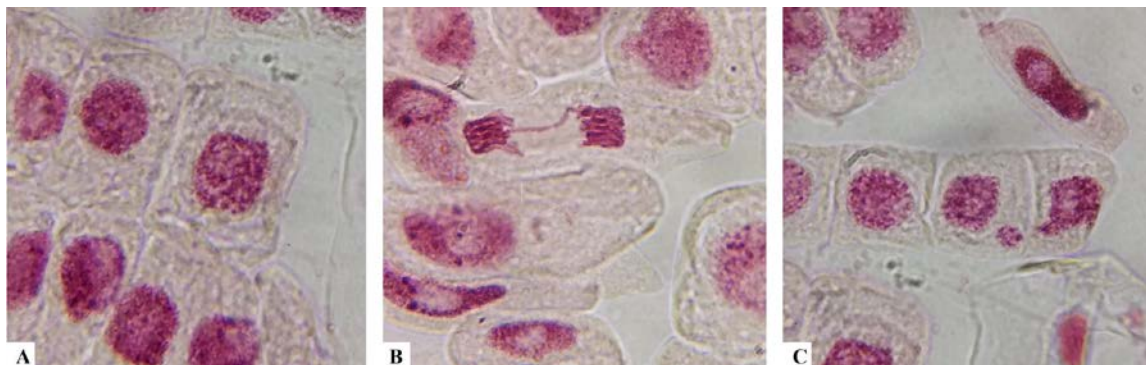
Genotoksyczność to zdolność związków chemicznych do uszkodzania struktury DNA. Do uszkodzeń należą między innymi: pęknięcia jednej lub obu nici oraz mutacje punktowe. Związki genotoksyczne razem ze związkami epigenetycznymi tworzą grupę kancerogenów, czyli związków, które są odpowiedzialne za powstawanie nowotworów. Obecność genotoksyn w środowisku ma negatywny wpływ na wszystkie organizmy żywe, a zmiany przez nie spowodowane są rozpatrywane jako krótkoterminowe lub długoterminowe. Czynnikiem genotoksycznym są na przykład metale ciężkie, wolne rodniki, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), czy promieniowanie UV-C. Opracowanych zostało kilka metod badania poziomu genotoksyczności. Do podstawowych testów należą testy Ames'a oraz UMU Chromotest. Do testów analizujących konkretne komórki należą: test mikrojądrowy oraz test kometowy – elektroforeza pojedynczych komórek (SCGE – ang. Single Cell Gel Electrophoresis) [19].

1.4. Test mikrojądrowy

Test mikrojądrowy jest jednym z najbardziej uniwersalnych testów do badania genotoksyczności, ponieważ umożliwia przeprowadzenie badań na konkretnych liniach komórkowych, na przykład na zwierzętach (rybach, ssakach, mięczakach) oraz roślinach (na bobie *Vicia faba* czy cebuli zwyczajnej *Allium cepa*).

Mikrojądra to efekt aberracji chromosomowych powstałych w wyniku ekspozycji materiału genetycznego na czynniki genotoksyczne. Mikrojądra to kuliste struktury obecne w cytoplazmie powstałe z całych chromosomów, ich acentrycznych fragmentów lub chromatyd, w związku z czym składają się z jądrowego DNA. Powstają na skutek złamania chromosomów lub dysfunkcji aparatu mitotycznego (zaburzenie struktury centromeru, uszkodzenie włókien wrzeciona kariokinetycznego, zmniejszona produkcja tubuliny) [20].

Obraz mikroskopowy uzyskiwany podczas testu mikrojądrowego przedstawiający komórki zdrowe oraz komórki posiadające uszkodzenia materiału genetycznego przedstawiono na Rys. 1.4.1.



Rys. 1.4.1 A – komórki zdrowe, B – komórka posiadająca aberracje chromosomowe (mostek chromosomowy), C – komórka posiadająca mikrojądro (fot. Justyna Drzymała).

Test mikrojądrowy na roślinach służy do oceny wpływu substancji oraz ich mieszanin występujących w wodzie i glebie na stożek wzrostu korzenia badanej rośliny. Najczęściej test mikrojądrowy wykorzystuje się do badania ścieków, odcieków oraz próbek wód powierzchniowych i opadowych [21].

2. Materiały i metody

W celu zweryfikowania, czy stężenia diklofenaku i sulfametoksazolu wykrywane w środowisku naturalnym mogą powodować uszkodzenia materiału genetycznego, przeprowadzono analizy wykorzystując następujące stężenia: 1 mg/l, 0.5 mg/l, 0.25 mg/l, 0.125 mg/l, 0.0625 mg/l, 0.0313 mg/l, 0.0156 mg/l oraz 0.0078 mg/l. Kontrolę negatywną oraz pozytywną (1.12 mg/l hydrazytu maleinowego) przygotowano zgodnie z normą ISO 29200:2013 [22].

Wykiełkowane nasiona bobu *Vicia faba* (odmiana Windsor Biały konfekcjonowane przez firmę Eden) zostały umieszczone w badanych roztworach (Rys. 2.1). W celu zaobserwowania podziałów komórkowych korzenie wtórne zostały pobrane po 44, 46 oraz 48 godzinach, a następnie zostały umieszczone w roztworze Carnoy (lodowaty kwas octowy:96% etanol w stosunku 1:3) na 24 godziny w 4°C. Następnie korzenie były przemywane w wodzie destylowanej, hydrolizowane w 1M HCl (6 min., 60°C), a następnie płukane w wodzie destylowanej (3 min.). Z przygotowanych korzeni sporządzano preparaty mikroskopowe, wybarwiając komórki 2% orceiną przez 1 minutę.



Rys. 2.1 Hodowla hydroponiczna bobu *Vicia faba* (fot. Justyna Drzymała).

Na podstawie obserwacji mikroskopowych określono liczbę mikrojąder oraz aberracji chromosomowych i indeks mitotyczny (MI). Indeks mitotyczny definiowany jest jako liczba dzielących się komórek na 1000 komórek obserwowanych [22].

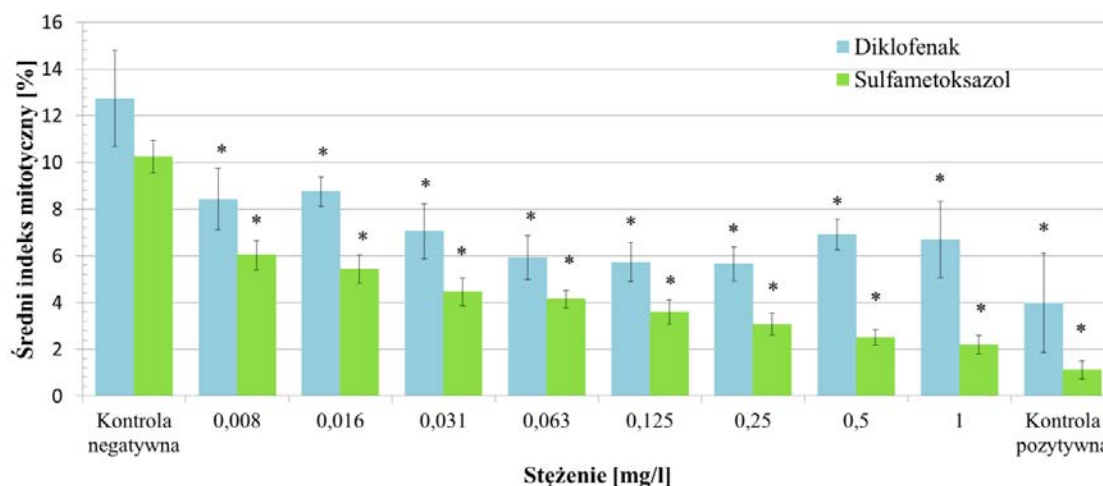
Analizę statystyczną prowadzono w programie Statistica 12 (StatSoft, USA). Normalność rozkładu badano za pomocą testu Shapiro-Wilka. W celu określenia różnic istotnych statystycznie względem kontroli zastosowano test T-Studenta (stosując poziom istotności $\alpha = 0.05$).

3. Wyniki

Uzyskane wyniki wskazują, że badane farmaceutyki mają wpływ na ilość podziałów komórek stożka wzrostu korzenia bobu *Vicia faba*. Indeks mitotyczny komórek inkubowanych w wodzie zanieczyszczonej sulfametoksazolem (46 godzin) oraz diklofenakiem (44 godziny) znacząco różni się od IM w komórkach kontrolnych (Rys. 3.1). Spadek indeksu mitotycznego świadczy o zmniejszeniu liczby podziałów w korzeniach narażonych na działanie badanych farmaceutyków.

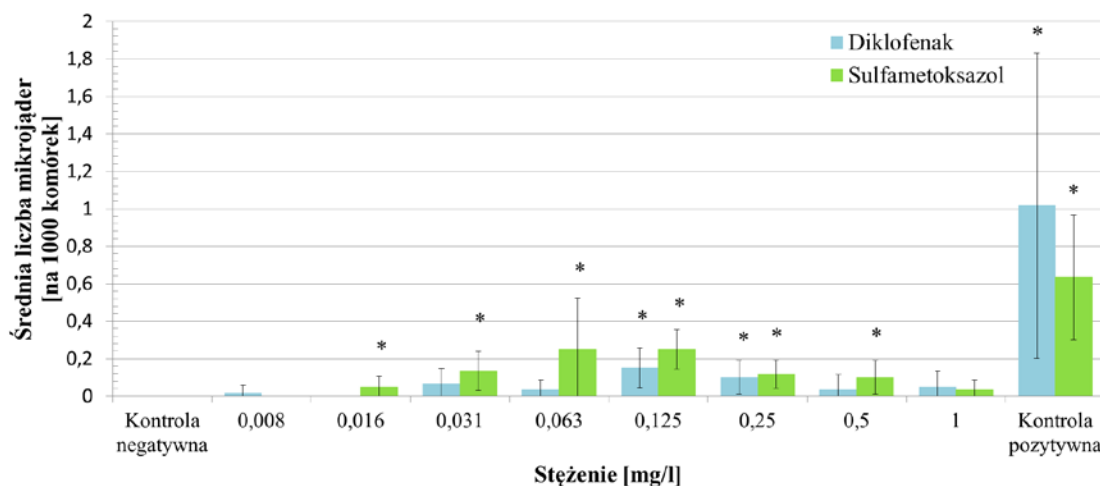
Średnia liczba mikrojąder obserwowanych w preparatach mikroskopowych (Rys. 3.2) wskazuje, że wyższe stężenia badanych farmaceutyków powodują wzrost liczby uszkodzeń materiału genetycznego. Zaobserwowany spadek liczby mikrojąder powyżej stężenia 0.125 mg/l został spowodowany zmniejszającą się liczbą dzielących się komórek (spadek indeksu mitotycznego). W przypadku sulfametoksazolu średnia liczba aberracji chromosomowych, które pojawiły się już w najniższych badanych stężeniach, nie jest powiązana z indeksem mitotycznym. W przypadku diklofenaku, liczba aberracji chromosomowych wzrasta wraz z rosnącym stężeniem farmaceutyku. Po przekroczeniu stężenia 0.0625 mg/l spadek liczby aberracji chromosomowych koreluje ze spadkiem indeksu mitotycznego badanych komórek (Rys. 3.3).

Wysokie wartości odchyłeń standardowych dla średniej liczby mikrojąder i aberracji chromosomowych (Rys. 3.2 oraz Rys. 3.3) wynikają z małej częstotliwości występowania tych uszkodzeń w analizowanych preparatach. Przykładowo liczba obserwowanych aberracji chromosomowych dla diklofenaku w stężeniu 1 mg/l wynosi 7 komórek w 6 preparatach mikroskopowych (w 6000 obserwowanych komórkach). Tak małe ilości obserwowanych mikrojąder oraz aberracji chromosomowych powodują występowanie znacznych odchyłeń standardowych już przy niewielkich różnicach występujących pomiędzy analizowanymi próbkami danego stężenia [23].

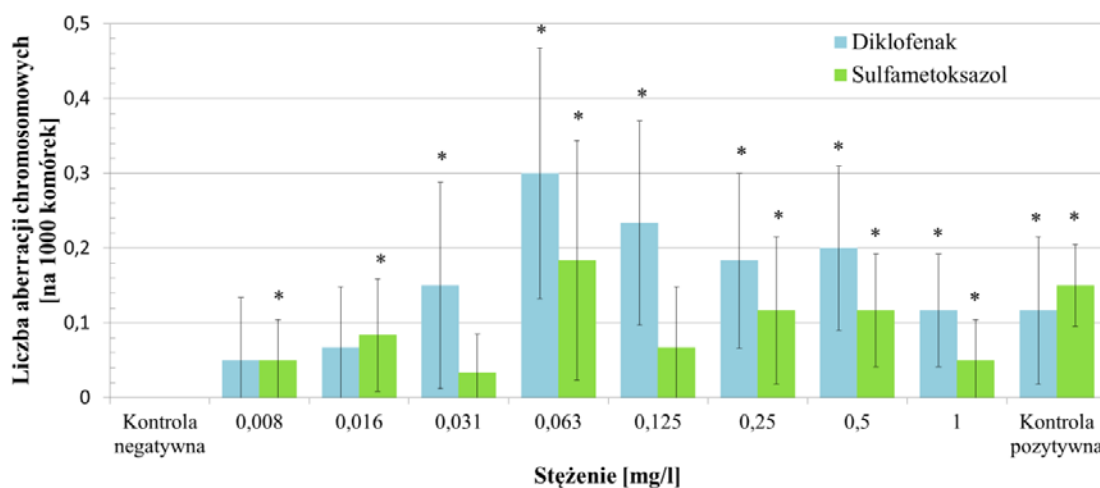


Rys. 3.1 Średni indeks mitotyczny w zależności od stężenia diklofenaku i sulfametoksazolu.

* – wyniki pomiarów wykazujące różnice istotne statystycznie względem kontroli negatywnej (dla poziomu istotności $\alpha=0.05$)



Rys. 3.2 Średnia liczba mikrojąder w zależności od stężenia diklofenaku i sulfametoksazolu.



Rys. 3.3 Średnia liczba aberracji chromosomowych w zależności od stężenia diklofenaku i sulfametoksazolu.

4. Podsumowanie

Farmaceutyki obecne w środowisku naturalnym stanowią poważny problem ze względu na trudne całkowite ich usunięcie oraz na działanie genotoksyczne i cytotoksyczne. Niskie stężenia diklofenaku i sulfametoksazolu powodują spadek podziałów komórkowych (zmniejszenie indeksu mitotycznego) komórek stożka wzrostu korzeni bobu *Vicia faba*. Badane farmaceutyki prowadzą do powstawania mikrojąder oraz aberracji chromosomowych w badanych komórkach. Diklofenak i sulfametoksazol działają genotoksycznie na badane komórki w niskich stężeniach, które są wykrywane w wodach powierzchniowych.

Przedstawione wyniki zwracają uwagę na bardzo istotny problem obecności farmaceutyków w wodach powierzchniowych i podziemnych. Często stosowane leki, mimo iż wykrywane są w niskich stężeniach (rzędu $\mu\text{g/l}$), mogą powodować uszkodzenia materiału genetycznego.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego BKM/565/RIE8/15.

Literatura

- [1] Conley J.M., Symes S.J., Kindelberger S.A., Richards S.M., (2008): Rapid liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the determination of a broad mixture of pharmaceuticals in surface water. *Journal of Chromatography A*, 1185, 206 – 215;

-
- [2] Kinney Ch. A., Furlong E.T., Werner S.L., Cahill J.D., (2006): Presence and distribution of waste water derived pharmaceuticals in soil irrigated with reclaimed water. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2, 317 – 326;
- [3] Kolpin D., Furlong E., Meyer M., Thurman E.M., Zaugg S., (2002): Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999 – 2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, 36, 1202 – 1211;
- [4] Aga S.D. (ed) (2008): Fate of pharmaceuticals in the environment and in water treatment systems, CRC Press, Londyn, Nowy Jork;
- [5] Koutsouba V., Heberer T., Fuhrmann B., Schmidt-Baumler K., Tsipi D., Hiskia A., (2003): Determination of polar pharmaceuticals in sewage water of Greece by gas chromatography – mass spectrometry. *Chemosphere* 51, 69 – 75;
- [6] Fent K., Weston A.A., Caminada D., (2006): Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 76, 122 – 159;
- [7] Heberer T., (2002): Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131, 5 – 17;
- [8] Zhang Y., Geißen S.-U., Gal C., (2008): Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 73, 1151 – 1161;
- [9] Carballa M., Omil F., Lema J.M., (2008): Comparison of predicted and measured concentrations of selected pharmaceuticals, fragrances and hormones in Spanish sewage. *Chemosphere*, 72, 1118 – 1123;
- [10] Bahnmüller S., Gunten U., Canonica S., (2014): Sunlight-induced transformation of sulfadiazine and sulfamethoxazole in surface waters and wastewater effluents. *Water Research*, 57, 183 – 192;
- [11] Ferrari B., Paxéus N., Lo Giudice R., Pollio A., Garric J., (2003): Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 55, 359 – 370;
- [12] Huges S.R., Kay P., Brown L.E., (2013): Global Synthesis and Critical Evaluation of Pharmaceuticals Data Sets Collected from River System. *Environmental Science & Technology*, 47, 661 – 677;
- [13] Whitacre D.M. (ed) (2012): Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Springer, Dordrecht, Heidelberg, New York, London;
- [14] Clara M., Strenn B., Gans O., Martinez E., Kreuzinger N., Kroiss H., (2005): Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plant. *Water Research*, 39, 4797 – 4807;
- [15] Bartels P., Tümping Jr. W., (2007): Solar radiation influence on the decomposition process of diclofenac in surface waters. *Science of the Total Environment*, 374, 143 – 155;
- [16] Radjenovic J., Petrovic M., Barceló D., (2007): Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 1365 – 1377;
- [17] Nikolaou A., Meric S., Fatta D., (2007): Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 1225 – 1234;
- [18] Lou Y., Guo W., Ngo H.-H., Nghiem L.D., Hai F.I., (2014): A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 473 – 474, 619 – 641;
- [19] Phillips D.H., Arlt V.M., (2009): Genotoxicity: damage to DNA and its consequences, 87 – 110, w: *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology. Volume 1: Molecular Toxicology*, (ed.) Luch A., Niemcy, ISBN 978-7643-8335-0;
- [20] Ma T.-H., Xu Z., Xu Ch., McConnell H., Rabago E.V., Arreola G.A., Zhang H., (1995): The improved Allium/Vicia root tip micronucleus assay for clastogenicity of environmental pollutants. *Mutation Research*, 334, 185 – 195;
- [21] Brzuzan P., Woźny M., Łuczyński M.K.: Toksykologia molekularna – przewodnik do ćwiczeń. Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn 2007, str. 14 – 15;
- [22] ISO 29200:2013. Soil quality – Assessment of genotoxic effects on higher plants – *Vicia faba* micronucleus test.
- [23] Cotellet S., Dhyèvre A., Muller S., Chenon P., Manier N., Pandard P., Echairi A., Silverstre J., Guisresse M., Pinelli E., Giorgetti L., Barbaferi M., Silva V.C., Engel F., Radetski C.M., (2015): Soil genotoxicity assessment – results of an interlaboratory study on the Vicia micronucleus assay in the context of ISO standardization. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 988 – 995;

Wentylacja i klimatyzacja, jako źródło zagrożeń mikrobiologicznych

Natalia Zawrotna¹, Adriana Osińska¹, Piotr Jachimowicz¹, Sebastian Niestępski¹

¹ Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Wydział Nauk o Środowisku, Katedra Mikrobiologii Środowiskowej, Naukowe Koło Mikrobiologów Molekularnych Coccus, ul. Oczapowskiego 2, 10-719 Olsztyn, e-mail: zawrotna.natalia@gmail.com

Streszczenie

Instalacje wentylacyjne i klimatyzacyjne przy jednoczesnej wymianie powietrza mogą być również źródłem oraz miejscem do rozwoju wielu mikroorganizmów. Powietrze wewnątrz pomieszczeń, w których spędzamy swój czas, powinno cechować się wysoką jakością, w przeciwnym wypadku może być źródłem potencjalnego zagrożenia zdrowia ludzi. Słaba jakość powietrza wewnętrznego może powodować złe samopoczucie użytkowników pomieszczeń jak również prowadzi do wielu chorób. Stopień zanieczyszczenia mikrobiologicznego w głównej mierze zależy od staranności wykonania instalacji oraz prawidłowej ich eksploatacji. Wiele badań naukowych potwierdza obecność mikroorganizmów w instalacjach wentylacyjnych i klimatyzacyjnych oraz ich negatywny wpływ na zdrowie człowieka. Do głównych zanieczyszczeń należą: bakterie, wirusy, roztocza, pyłki roślinne oraz grzyby. Instalacje klimatyzacyjne i wentylacyjne stanowią istotny element wpływający na powstanie „budynku powodującego chorobę: (BRI – ang. Building Related Illness) oraz zjawiska „zespołu chorego budynku” (SBS – ang. Sick Building Syndrome).

Słowa kluczowe: wentylacja, klimatyzacja, mikroorganizmy, zanieczyszczenia powietrza, BRI

1. Wstęp

Ważnym czynnikiem wpływającym na jakość powietrza wewnętrznego jest wentylacja i klimatyzacja, która znajduje się w większości budynków. Podkreśla się zwykle rolę zwiększonej efektywności filtracji w dużych budynkach dla ochrony mieszkańców i pracowników przed czynnikami biologicznymi [1]. Instalacje wentylacyjno-klimatyzacyjne pomagają w usuwaniu do 80% aerozoli z powietrza dostarczanego z zewnątrz. Jednakże oprócz tego dostarczają one właściwych warunków do osadzania się i dalszego rozwoju mikroorganizmów. Jest to powód, dla którego uważa się działanie takich instalacji za czynnik przyczyniający się do zanieczyszczania powietrza wewnątrz pomieszczeń [2].

2. Wentylacja

Przepływanie powietrza w instalacjach wentylacji i klimatyzacji mechanicznej zachodzi przede wszystkim dzięki wytworzeniu różnicy ciśnień w przewodach rozprowadzających powietrze, niezależnie od czynników atmosferycznych. Różnica ciśnienia musi być na tyle duża by pokonała opory podczas procesu uzdatniania powietrza. Wentylacja pozwala na skuteczne oddziaływanie na temperaturę w pomieszczeniu oraz łatwiejsze osiągnięcie założonego rozkładu ciśnień i prędkości ruchu powietrza [3].

Rozkład ciśnienia w budynku wywołany różnicą gęstości powietrza w pomieszczeniu i powietrza atmosferycznego oraz działaniem wiatru powoduje stały napływ powietrza do pomieszczenia (infiltrację) i jego odpływ (eksfiltrację) na zewnątrz dzięki porowatości ścian oraz nieszczelności okien i drzwi. W ten sposób następuje samoczynna wymiana powietrza w pomieszczeniach [4].

Wentylację, ze względu na sposób organizowania wymiany powietrza, dzieli się na ogólną i miejscową. Ogólna zajmuje się wymianą powietrza w całym pomieszczeniu, natomiast miejscowa doprowadza lub odprowadza powietrze z określonego miejsca. Służą do tego odciągi miejscowe oraz zasłony powietrzne [3].

Minimalną ilość świeżego powietrza dostarczanego do pomieszczenia, niezbędną do celów higienicznych, określa się w przeliczeniu na osobę [5].

3. Klimatyzacja

Najważniejszym zadaniem instalacji klimatyzacji jest zapewnienie odpowiednich parametrów jakości powietrza wewnętrznego i komfortu ciepłego, czyli jakości środowiska wewnętrznego. Charakterystyczną cechą instalacji klimatyzacyjnej jest jej zdolność do usuwania z powietrza nadmiaru ciepła i wilgoci. W potocznym znaczeniu tego słowa myśli się zwykle o samym tylko chłodzeniu. Słowo „klimatyzacja” jest często nadużywane i niewłaściwie stosowane do określenia zwykłej instalacji wentylacyjnej. Chłodzenie powietrza jest główną przyczyną wysokich kosztów, które w większości dotyczą specjalistycznych urządzeń chłodniczych. W rezultacie koszty poniesione na klimatyzowanie budynku są około czterech razy większe niż na jego ogrzewanie [3].

Systemy klimatyzacyjne mają na celu przede wszystkim pozbycie się zużytego powietrza z pomieszczeń, a z drugiej strony doprowadzenie świeżego powietrza o odpowiednio dobranych parametrach. Wartości danych parametrów, takich jak czystość, wilgotność i temperatura, muszą zapewniać komfort przebywania osób w pomieszczeniach. Zakres wartości parametrów może być również zależny od procesów technologicznych odbywających się w danym pomieszczeniu lub od rzeczy materialnych, np. cennych dziełach trzymany w muzeach [6].

4. Pył zawieszony

Już w czasach starożytnych zauważono, że powietrze jest ewentualnym źródłem zanieczyszczeń. Hipokrates stwierdził, że „gorączka epidemiczna jest spowodowana przez powietrze. Ponieważ wszyscy ludzie oddychają tym samym powietrzem wówczas, gdy jest ono zainfekowane zanieczyszczeniami wrogimi dla rasy ludzkiej, człowiek staje się chory” [7].

Jednym z najczęstszych i najbardziej rozpoznawalnych zanieczyszczeń powietrza jest pył zawieszony. Jest to złożona mieszanina substancji organicznych jak i nieorganicznych, na którą składają się cząsteczki ciał stałych, ciekłych oraz gazowych. Charakteryzuje je duży stopień dyspersji, który powoduje długi ich czas zawieszenia w atmosferze. Pył klasyfikuje się ze względu na średnią aerodynamiczną cząsteczek [8]. Zakres wymiarowy emitowanych cząstek jest bardzo szeroki. W tabeli przedstawiono nazwy cząstek zawieszonych w powietrzu zgodnie z podziałem przyjętym przez Environmental Protection Agency (EPA) [Tab. 1.] [9].

Emisja pyłów powodowana jest głównie przez spalanie węgla w starych i niewłaściwie eksploatowanych kotłach i piecach domowych. Taki sposób praktykowania powoduje duże zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt oraz zwiększa zanieczyszczenie środowiska. Źródłem pyłu zawieszonego jest także przemysł, głównie energetyczny, chemiczny, wydobywczy i metalurgiczny. Coraz większa liczba przepisów prawnych dotyczących dopuszczalnej wartości emisji niweluje wpływ pyłu zawieszonego na jakość powietrza, jednak ciągle jest to problem aktualny [10].

Tab.1. Podział cząstek zawieszonych w powietrzu ze względu na średnicę aerodynamiczną

Nazewnictwo cząstek	Średnica aerodynamiczna cząstek*
Cząstki bardzo grube	$d_a > 10 \mu\text{m}$
Cząstki grube	$2,5 \mu\text{m} < d_a \leq 10 \mu\text{m}$
Cząstki drobne	$0,1 \mu\text{m} < d_a \leq 2,5 \mu\text{m}$
Cząstki bardzo drobne	$d_a \leq 0,1 \mu\text{m}$
*Średnia aerodynamiczna cząstki jest średnicą kuli o gęstości 1 g/m^3 , mającej taką samą jak dana cząstka (o dowolnym kształcie i gęstości) prędkość opadania w powietrzu nieruchomym i w powietrzu przepływającym laminarnie.	

Źródło: Cembrzyńska J., Krakowiak E., Brewczyński P. Z.: *Zanieczyszczenie powietrza pyłem zawieszonym PM10 oraz PM2,5 w warunkach silnej antropopresji na przykładzie miasta Sosnowiec*. Medycyna Środowiskowa-Environmental Medicine, nr 15(4), 2012, str. 31-38.

Recyrkulacja powietrza wywołana działaniem urządzeń wentylacyjno-klimatyzacyjnych powoduje, że „naturalny” skład pyłu powiększa się o włókna, cząstki gumy, produkty degradacji metali oraz mikroorganizmy

zasiedlające instalacje. Powietrze wewnętrzne wraz z zawieszonymi zanieczyszczeniami, przemierzając instalacje, po osiągnięciu fizycznych parametrów powietrza nawiewanego, może ulec dalszemu zanieczyszczeniu biologicznemu w instalacji. Powstałe zanieczyszczenia osadzają się na poszczególnych elementach instalacji i tym samym czynią ją źródłem kolejnych. Dowiedziono, że od 9% do 42% masowego składu pyłu zgromadzonego wewnątrz przewodów wentylacyjnych stanowią zanieczyszczenia organiczne w postaci zarodników grzybów, pyłków kwiatowych oraz bakterii [11,12]. Główną przyczyną ponownej recyrkulacji zanieczyszczonego powietrza jest niewłaściwe konserwowanie instalacji wentylacyjnej, użycie filtrów o zbyt niskiej sprawności wychwytu cząstek, długotrwała eksploatacja, niesystematyczne czyszczenie lub dezynfekcja [13,14]. Cząstki zanieczyszczeń wraz z płynącym strumieniem mogą osadzać się na innych elementach instalacji oraz pomieszczeniach, w których dana instalacja działa. W tabeli 2. przedstawiono przykłady mikroorganizmów zasiedlających poszczególne elementy [11].

Dowiedziono, że stężenie kultur zarodników w kanałach nawiewnych malało wraz z przyrostem odległości od centrali [15]. Oznacza to, że część zanieczyszczeń osadziła się w kanałach wentylacyjnych tworząc dogodne warunki do dalszego rozwoju, a w konsekwencji do wtórnego zanieczyszczenia powietrza. Pył, ze względu na zróżnicowany skład, zależności pomiędzy poszczególnymi elementami oraz jego właściwościami absorbującymi może szkodliwie oddziaływać na zdrowie człowieka. Wykazano jego działanie toksyczne, drażniące oraz rakotwórcze. Wrażliwość na ten sam czynnik może być różna u tych samych odbiorców. Potencjalne skutki niektórych lotnych związków organicznych przedstawiono w tabeli 3 [15].

Tab.2. Elementy instalacji wentylacyjnych oraz mikroorganizmy je zasiedlające

Elementy instalacji	Rodzaj mikroorganizmu
Powierzchnie przewodów	<i>Aspergillus, Cladosporium, Trichoderma, Penicillium, Rhizopus, Rhodotorula, Bacillus, Micrococcus, Staphylococcus</i>
Chłodnice powietrza	<i>Aspergillus, Cladosporium, Penicillium</i>
Odkraplacze, odwadniacze, zasyfonowania	<i>Legionella, Thermoactinomyces, Penicillium, Alternaria, Acremonium</i>
Filtry	<i>Penicillium, Aspergillus, Acremonium, Cladosporium, Bacillus, Micrococcus, Staphylococcus, Pseudomonas</i>
Wieże chłodnicze	<i>Legionella, Thermoactinomyces, Acremonium, Penicillium, Cladosporium, Aspergillus</i>

[Źródło: Charkowska A.: *Zanieczyszczenia w instalacjach klimatyzacyjnych i metody ich usuwania*. IPPU Masta, 2003]

Tab.3. Neurotoksyczne efekty niektórych lotnych związków organicznych obecnych w powietrzu wewnętrznym

Czynnik	Efekt
Benzen	Depresja centralnego układu nerwowego, zawroty głowy, drgawki, skurcze
N-butyloaceton	Depresja centralnego układu nerwowego
2-butanon	Depresja centralnego układu nerwowego, zawroty głowy, utrata wzroku
Cykloheksan	Wstrząsy, nerwica
1,1-Dichloroetan	Ogólne znieczulenie, upośledzenie umysłowe, ataksja
Etylobenzen	Ogólne zmęczenie, zawroty głowy, drażliwość
Formaldehyd	Pobudzenie, bezsenność, drżenie, osłabienie, zaburzenia widzenia, parestezje
N-heksan	Depresja centralnego układu nerwowego, dysfunkcja ruchowa, neuropatia obwodowa
Toluen	Utrata pamięci, zaburzenia widzenia, zmniejszyła się czasu reakcji, wstrząsy, zaburzenia równowagi
P-ksylen	Depresja centralnego układu nerwowego, zawroty głowy, drgawki, skurcze

[Źródło: Assessment of Exposure to Indoor Air Pollutants. WHO Regional Publications, European Series, NO. 78, s. 55]

5. Uwarunkowania prawne

Obecnie nie istnieją na świecie żadne unormowania prawne mówiące o dopuszczalnych stężeniach mikroorganizmów na stanowiskach pracy. Od wielu lat krajowe komitety specjalistów, niezależne grupy naukowców i indywidualni badacze proponują zakresy wartości dopuszczalnych stężeń szkodliwych czynników biologicznych w pomieszczeniach zamkniętych. Zespół Ekspertów ds. Czynników Biologicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN zaproponował przyjęcie zalecanych wartości dopuszczalnych stężeń najpowszechniejszych kategorii mikroorganizmów i endotoksyny bakteryjnej w powietrzu zarówno przemysłowego środowiska pracy, jak i nieprzemysłowego środowiska wewnętrznego [Tab.4.] [16].

Tab.4. Propozycje dopuszczalnych stężeń drobnoustrojów i endotoksyny w powietrzu, opracowane przez Zespół Ekspertów ds. Czynników Biologicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN

Czynnik mikrobiologiczny	Dopuszczalne stężenie	
	Pomieszczenia robocze zanieczyszczone pyłem organicznym	Pomieszczenia mieszkalne i użyteczności publicznej
Bakterie mezofilne	100 000 CFU/m ³	5000 CFU/m ³
Bakterie Gram-ujemne	20 000 CFU/m ³	200 CFU/m ³
Termofilne promieniowce	20 000 CFU/m ³	200 CFU/m ³
Endotoksyna bakteryjna	200 ng/ m ³ (2000 EU/ m ³)	5 ng/ m ³ (50 EU/ m ³)

Źródło: Gołofit-Szymczak M., Skowroń, J.: *Zagrożenia mikrobiologiczne w pomieszczeniach biurowych*, Bezpieczeństwo Pracy: nauka i praktyka, 2005, str. 29-31

Gdzie: CFU = jednostki tworzące kolonie; EU = jednostki endotoksyczne

Najważniejszą normą z punktu widzenia projektantów wentylacji jest norma PN-83/B-03430 *Wentylacja w budynkach mieszkalnych zamieszkania zbiorowego i użyteczności publicznej - Wymagania*. W dniu 8 lutego 2000 uchwalono zmianę do tej normy PN-83/B-03430/Az3:2000 [17].

6. Główne zanieczyszczenia

Drobnoustroje w powietrzu występują najczęściej w postaci bioareozoli, czyli układów zawierających fazę rozpraszającą oraz fazę rozproszoną w postaci drobnych cząsteczek cieczy oraz kurzu pochodzenia roślinnego, zwierzęcego czy też mineralnego [18]. Kurz jest najbardziej znanym i rozpoznawalnym zanieczyszczeniem powietrza. Do jego podstawowych składników należą: włókna tkanin, włosy zwierząt hodowanych i niehodowanych domu, pierze z poduszek, złuszczone naskórek ludzki, bakterie, pleśnie, pyłki roślin, fragmenty owadów, cząsteczki pokarmów i tworzyw sztucznych oraz pyły nieorganiczne [11,12].

Kurz posiada silne właściwości alergenne. Głównymi alergenami kurzu są pajęczaki z rodzaju *Dermatophagoides*, w tym *D. pteronyssinus* (Rys.6.1.) i *D. farinae*. Pozostałe alergeny to między innymi: *Euroglyphus*, *Malayoglyphus*, *Hirstia* i *Sturnophagoides* [19]. Wielkość tych organizmów jest tak niewielka, że nawet niewielki ruch może spowodować ich wzbicie się w powietrze i wnikanie do układu oddechowego człowieka.

Rysunek 6.1. *Dermatophagoides pteronyssinus*

[Źródło: <http://www.hs.fi/tiede/a1416370332029>, dostęp 19.02.2016 r.]

Największe zagrożenie stanowią organizmy niewidoczne gołym okiem. Dopiero konsekwencje ich działań zdradzają nam swoją obecność. W układach klimatyzacyjno-wentylacyjnych mogą rozwijać się różnego rodzaju organizmy, np. wirusy, bakterie, grzyby i pierwotniaki. Wszystkie rodzaje danych mikroorganizmów posiadają bardzo szerokie spektra rozwoju, m.in. spektra te dotyczą temperatury, wilgotności i odżywiania (Tab.5.) [11].

Bakterie stanowią 19-26% mikrobioty powietrza w pomieszczeniach zamkniętych. Większość bakterii nie stanowi zagrożenie mikrobiologicznego. Wśród nich przeważają gatunki z rodzaju *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Enterobacter*, *Flavobacterium*, *Alcaligenes*, *Micrococcus* i *Streptomyces* (promieniowce) [20].

Większość bakterii to organizmy jednokomórkowe o niezbyt zróżnicowanych kształtach: spiralnym, kulistym, pałeczkowatym. Niektóre z nich mogą tworzyć kolonie, formować łańcuchy, rozgałęzienia [12]. Bakterie, dzięki zdolności do tworzenia form przetrwalnikowych, potrafią przetrwać w niekorzystnych warunkach środowiskowych nawet kilkaset lat. Podstawowym źródłem bakterii w powietrzu wewnętrznym jest człowiek, zawilgocone materiały budowlane oraz nieprawidłowo eksploatowane instalacje ciepłej wody użytkowej i klimatyzacji [1].

Wirusy nie wykazują żadnych funkcji życiowych dopóki nie wnikną do organizmu gospodarza. Są one przekazywane zarówno przez powietrze, jak i przez bezpośredni kontakt z powierzchnią skóry. Chociaż zakażenie kropelkowe jest najczęściej skutkiem bezpośredniego przekazywania wirusów od jednej osoby do drugiej, coraz częściej wskazuje się na system wentylacji lub klimatyzacji, jako potencjalną drogę zakażeń wirusowych. W celu pozabawienia wirusów ich właściwości zakażenia komórek i namnażania się należy zniszczyć ich DNA. Idealnym do tego celu rozwiązaniem jest promieniowanie ultrafioletowe UV-C, którego bakterioobójcze działanie polega właśnie na inaktywacji kwasów nukleinowych [21].

Grzyby charakteryzują się znacznym zróżnicowaniem pod względem budowy i rozmiarów. Wśród tej grupy organizmów możemy znaleźć obok siebie jednokomórkowe drożdże oraz wielokomórkowe grzyby strzępkowe. W niekorzystnych warunkach środowiskowych wytwarzają formy przetrwalnikowe. W zewnętrznym środowisku miejskim grzyby stanowią około 70% wszystkich mikroorganizmów. W powietrzu wewnętrznym dominują grzyby z rodzaju: *Cladosporium*, *Penicillium*, *Alternaria*, *Rhodotorula* i *Aspergillus*[11, 17].

Tab.5. Środowiskowe warunki rozwoju zanieczyszczeń biologicznych

Rodzaj	Wielkość [μM]	Środowiskowe warunki rozwoju		
		Temperatura [°C]	Wilgotność względna [%]	Odżywianie
Bakterie (zarodniki)	0,3 - 10	0 - 70	> 50 mogą być odporne na wysuszenie	rozwój i rozmnażanie na szczątkach organicznych
Grzyby (drożdże, pleśnie)	1 - 100	0 - 75	> 50 mogą być odporne na wysuszenie	rozwój i rozmnażanie na szczątkach organicznych
Pierwotniaki	2 - 200	25 - 37	50 - 100 preferowane warunki wilgotne	możliwy rozwój i rozmnażanie na szczątkach organicznych
Głony	0,5 - 200	0 - 45	preferowane warunki wilgotne, odporne na wysuszenie	rozwój i rozmnażanie na szczątkach organicznych
Pyłki	2 - 200	mogą przeżywać w środowisku ekstremalnie zimnym	odporne na wysuszenie	nie rozmnażają się w środowisku
Wirusy	0,015 - 0,45	rozmnażają się w temperaturze ludzkiego ciała, są wrażliwe na wyższe temperatury	mogą przeżyć w środowisku suchym	rozwój jedynie w dużych komórkach (wewnątrzkomórkowy)

[Źródło: Charkowska A. *Zanieczyszczenia w instalacjach klimatyzacyjnych i metody ich usuwania*. Monografie TCHK, IPPU Masta, Gdańsk 2003]

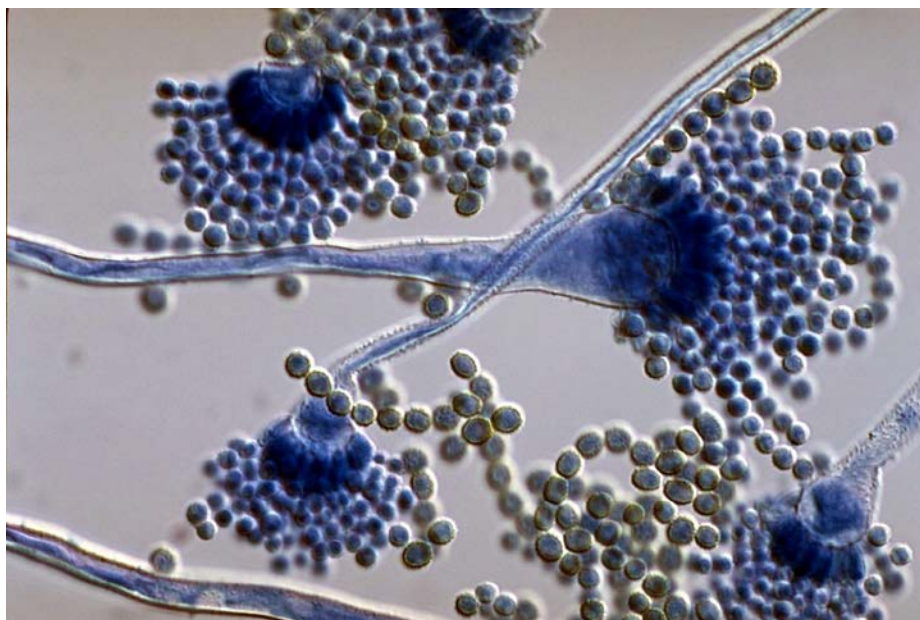
Dane literaturowe wykazują na dużą różnorodność rodzajową i gatunkową grzybów w powietrzu pomieszczeń zamkniętych i instalacjach klimatyzacyjnych. Grzyby wytwarzają mniejsze zarodniki niż rośliny, dlatego wnikają głębiej do układu oddechowego człowieka powodując astmę, grzybicę kropidlakową i różnego typu alergię. Grzyby wytwarzają również różnego typu toksyny, na podstawie których możemy je zidentyfikować [Tab.6.]. Jednak metoda ta ma swoje wady, ponieważ różne gatunki grzybów mogą wytwarzać te same toksyny [11, 22, 23].

Tab.6. Toksyny wytwarzane przez niektóre gatunki grzybów pleśniowych

Gatunki grzybów pleśniowych	Toksyna
<i>Fusarium sporotrichioides</i>	T - 2
<i>Fusarium moniliforme</i>	Fumonizyna
<i>Stachybotrys atra</i>	Satratoksyna G i H oraz rorydyna J
<i>Penicilium expansum</i>	Cytrynina
<i>Penicillium brevicompactum</i>	Kwas mekofenylowy
<i>Aspergillus versicolor</i>	Sterigmatocystyna

[Źródło: Charkowska A. *Zanieczyszczenia w instalacjach klimatyzacyjnych i metody ich usuwania*. Monografie TCHK, IPPU Masta, Gdańsk 2003]

Przeprowadzono badania w których wykazano, że w pomieszczeniach w miesiącu, gdy klimatyzacja była włączona, ogólna liczba izolowanych grzybów była większa niż podczas miesięcy, gdy klimatyzacja była wyłączona. Występowała również duża różnorodność pod względem wyizolowanych rodzajów oraz gatunków grzybów. Najczęściej spotykanymi i notowanymi we wszystkich miejscach badań byli przedstawiciele *Penicillium* spp., *Aspergillus* spp. I *Cladosporium* spp. W pomieszczeniach klimatyzowanych w porównaniu z nieklimatyzowanymi znacząco wzrosła liczba grzybów z rodzaju *Cladosporium* [24]. Znaczna grupa mikotoksyn, czyli wtórnych produktów przemiany materii grzybów pleśniowych, ma działanie mutagenne i rakotwórcze, np. aflatoksyny, wytwarzane przez gatunki z rodzaju *Aspergillus* [Rys.6.2.] [16].



Rys.6.2. *Aspergillus* sp.

(Źródło: <https://www.studyblue.com/notes/n/mycology/deck/10818032> dostęp:22.02.2016 r.

Pyłki roślinne są najczęstszym powodem występowania schorzeń alergicznych, takich jak kichanie, katar czy atopowe zapalenie skóry. Mogą być roznoszone nawet na odległości 300 km, a następnie wraz z powietrzem atmosferycznym z pomocą układów wentylacyjno-klimatyzacyjnych są wprowadzane do wnętrza budynków. Do najbardziej pospolitych należą: leszczyna (*Corylus*), olsza (*Alnus*), cis (*Taxus*) [25]. Wskutek uruchomienia klimatyzacji samochodowej zimą z nieoczyszczonymi po sezonie pylenia filtrami pyłki roślinne mogą powodować objawy alergii [26].

7. BRI- Building Related Illness

Zespół chorób, związanych z przebywaniem w „nadmiernie zanieczyszczonym środowisku wewnętrznym nazywa się chorobami związanymi z budynkiem (BRI- Building Related Illness)” [27]. W tłumaczeniu polskim brzmi „budynek powodujący chorobę”. Wiele chorób, z których przyczyną jest przebywanie w pomieszczeniach wewnętrznych, może być spowodowana czynnikami, na które niejednokrotnie posiadamy wpływ. Dla przykładu można zaliczyć tu: niehigieniczne nawyki, przechowywanie w domu zwierząt, nieprawidłowe lub zbyt rzadkie wietrzenie mieszkań. Do przykładów czynników na które użytkownik pomieszczeń nie ma bezpośredniego wpływu można zaliczyć wady konstrukcyjne pomieszczeń, które sprzyjają głównie rozwojowi grzybów [28]. Głównym powodem występowania BRI jest zła eksploatacja systemów wentylacyjno-klimatyzacyjnych. BRI jest przyczyną schorzeń alergicznych układu oddechowego typu: legionelloza, gorączka nawilżaczy, hipoalergiczne zapalenie płuc. Najczęstszymi objawami są: złe samopoczucie, gorączka, dreszcze oraz kaszel. Objawy choroby nie ustępują u chorej osoby po opuszczeniu „chorego budynku”. Za głównych sprawców uważa się zawsze mikroorganizmy zasiedlające wieże chłodnicze centrale klimatyzacyjne [17,29].

8. Sick Building Syndrome

Zgodnie z zaleceniami Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) obiekty budowlane, w których ponad 30% użytkowników jest niezadowolonych z warunków mikroklimatu wewnętrznego uznaje się za budynki „chore” [30]. Obecny styl życia sprawił, że w szczególności dzieci i osoby starsze, spędzają ponad 90% czasu w pomieszczeniach zamkniętych. Obecne konstrukcje, które są bardzo nowoczesne, a zarazem szczelne, powodują zmniejszenie wymiany ilości powietrza pomiędzy powietrzem wewnętrznym, a zewnętrznym. Do tego trzeba doliczyć, podobnie jak w przypadku BRI, nieprawidłowe lub zbyt rzadkie wietrzenie mieszkań. Taki stan rzeczy sprzyja zawilgoceniu, wzrostowi produktów spalania, cząsteczek pyłu zawieszzonego, włókien mineralnych, lotnych substancji zapachowych oraz organizmów żywych (wirusów, bakterii, roztoczy, pleśni). Niekorzystne współdziałanie kilku z wyżej wymienionych czynników wywołuje dolegliwości u osób przebywających w danych pomieszczeniach określane mianem „syndromem chorego budynku” (ang. Sick Building Syndrome). Wykazano związki pomiędzy złej jakości powietrzem, a różnorodnymi stanami chorobowymi. Do przykładów należą: zapalenie, alergie w układzie oddechowym, zaburzenia układu redoks, zapalenie neurogenne, uszkodzenie funkcji nabłonka, drażnienie i wysuszenie skóry i śluzówek [25].

9. Filtry, jako główne źródło zagrożenia mikrobiologicznego

Każdy pojedynczy element instalacji narażony jest na obecność i gromadzenie zanieczyszczeń. Niewłaściwie konserwowane systemy klimatyzacyjne pracujące w dużym stężeniu ozonu, mogą być źródłem podwyższonej produkcji lotnych związków organicznych, w tym formaldehydu, którego niebezpieczne stężenie pojawia się w świeżo zbudowanych lub wyremontowanych budynkach [31]. Głównym elementem separującym zanieczyszczenia w instalacjach klimatyzacyjno-wentylacyjnych są filtry. W trakcie filtracji powietrza pozostają na nich zarodniki oraz cząsteczki bioareozolu. Wilgotne warunki oraz stały dopływ substancji organicznej stwarza idealne warunki do rozwoju bakterii i grzybów (szczególnie *Penicillium*) [32]. Filtry mogą być doskonałym miejscem do namnażania się i rozsiewania grzybów oraz rozprzestrzeniania organizmów [2]. Nieprawidłowa konserwacja oraz sporadyczne lub brak wymiany filtrów oczyszczających lub nawilżających przyczynia się do rozwoju mikroorganizmów [29].

10. Podsumowanie

Dobra jakość powietrza wewnętrznego IAQ (ang. indoor air quality) definiowana jest jako taki stan powietrza, który jest wolny od zanieczyszczeń i nie powoduje podrażnienia, dyskomfortu lub choroby użytkownika w pomieszczeniu, w których aktualnie przebywa [33]. Do tej pory nie udało się stworzyć instalacji wentylacyjno-klimatyzacyjnej, która ze stuprocentową skutecznością pozwoliłaby na separację zanieczyszczeń. Wymagany stopień filtracji uzyskiwany jest w większości przypadków tylko podczas pierwszych kilku tygodni/miesięcy instalacji [34].

Literatura:

- [1] Raynor P. C., Kim B. C., Ramachandran G., Strommen M. R., Horns J. H., Streifel A. J.: *Collection of biological and nonbiological particles by new and used filters made from glass and electrostatically charged synthetic fibers*, Indoor Air, nr 18, 2008, str. 51-62.
- [2] Bonetta S., Bonetta S., Mosso S., Sampo S., Carraro E.: *Assessment of microbiological indoor air quality in an Italian office building equipped with an HVAC system*, Environ Monit Assess, nr 1-4, 2009, str. 473-483,
- [3] Jones W.P.: *Klimatyzacja*, Arkady, 2001, str. 15-17, 475.
- [4] Krygier K., Klinka T., Sewerynik J.: *Ogrzewnictwo wentylacja klimatyzacja*, WSiP, 2005, str. 428.
- [5] Jaskólski M., Micewicz Z.: *Wentylacja i klimatyzacja hal krytych pływalni*, IPPU MASTA, 2000, str. 35.,
- [6] Sabiniak H.G., Karpiński W.: *Chłodnictwo w klimatyzacji*, Politechnika Łódzka, 2011, str. 77.
- [7] Charkowska A.: *Nowoczesne systemy klimatyzacji w obiektach służby zdrowia*, IPPU Masta, 2000.

- [8] Cembrzyńska J., Krakowiak E., Brewczyński P. Z.: *Zanieczyszczenie powietrza pyłem zawieszonym PM10 oraz PM2, 5 w warunkach silnej antropopresji na przykładzie miasta Sosnowiec*, Medycyna Środowiskowa - Environmental Medicine, nr 15(4), 2012, str. 31-38.
- [9] www.epa.gov [dostęp: 19.02.2016 r.]
- [10] www.sojp.wios.warszawa.pl/index.php?page=PM10_i_PM25 [dostęp: 19.02.2016 r.]
- [11] Charkowska A.: *Zanieczyszczenia w instalacjach klimatyzacyjnych i metody ich usuwania*, Monografie TCHK, IPPU Masta, Gdańsk, 2003, str. 1-60.
- [12] Stetzenbach L., Reid H.: *Microorganisms and indoor quality*, Clinical microbiology newsletter, Elsevier Science Inc.vol.20, no 19, October 1, 1999, str. 157.
- [13] Bogdan A., Charkowska A.: *Instalacje wentylacyjne i klimatyzacyjne – kontrola stanu higienicznego (1)*, Bezpieczeństwo Pracy, nr 7-8, 2008, str. 36-40.
- [14] Charkowska A., Bogdan A.: *Instalacje wentylacyjne i klimatyzacyjne – metody czyszczenia i dezynfekcji (2)*, Bezpieczeństwo Pracy, nr 10, 2008, str. 16-17.
- [15] WHO Assessment of Exposure to Indoor Air Pollutants. WHO Regional Publications, European Series, NO. 78, 1999, str. 55.
- [16] Gołofit-Szymczak M., Skowroń, J.: *Zagrożenia mikrobiologiczne w pomieszczeniach biurowych*, Bezpieczeństwo Pracy: nauka i praktyka, 2005, str. 29-31.
- [17] <http://wentylacja.org.pl/pages-62.html> [dostęp: 22.02.2016 r.]
- [18] Jones, A. P.: *Indoor air quality and health*, Atmospheric Environment, nr 33(28), 1999, str. 4535-4564.
- [19] Brickus L.S.R., Siqueira L.F.G., Aquino Neto F.R., Cardoso J.N.: *Occurrence of air borne bacteria and fungi in bayside offices in Rio de Janeiro*, Indoor Built Environment, Brazil, nr 7, 1998, str. 270-275.
- [20] Thiel T.: *Introduction to bacteria*, Science in the Real Word, University of Missouri, St. Luis, 1999.
- [21] <http://www.sterylnawentylacja.pl/pl/wirusy> [dostęp: 21.02.2016 r.]
- [22] Fidias, E., Leon S.: *Salmon, ventilation, and mycotoxin inhalation*, The Lancet, nr 346, 1995.
- [23] Monitoring ambient air quality for health impact assessment WHO Regional Publications, European Series, No. 85., 1999.
- [24] Płaskowska E., Korol M., Ogórek R.: *Grzyby występujące w pomieszczeniach klimatyzowanych. Część I*, Medical Mycology, nr 18(4), 2011, str. 178-186.
- [25] <http://koss-service.pl/swieze-i-przefiltrowane-powietrze-w-aspekcie-prawidlowej-techniki-wentylacji-pomieszczen/> [dostęp 21.02.2016 r.].
- [26] Bogacka E. (2011). *Wpływ współczesnych pomieszczeń na rozwój i przebieg chorób alergicznych*, Alergia Astma Immunologia 2011, 16 (2), str. 75-79.
- [27] Pastuszka J.S., Lis D.O., Wlazło A., Łudzeń-Izbińska B.: *Badanie narażenia na bioaerozole bakteryjne i grzybowe w środowisku mieszkalnym w warunkach Polski*, Praca Statutowa Instytutu Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego w Sosnowcu, 2001–2004.
- [28] Mniszek W., *Wady konstrukcyjne budynków przyczyną zagrzybienia pomieszczeń*, Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach, Nr 1(3), 2007, s. 31-44.
- [29] Jankowska E., Reponen T., Willeke K., Grinshpun A., *Collection of fungal spores on air filters and spore reentrainment from filters into air*, Journal of Aerosol science, nr 31(8), 2000, str. 969-978.
- [30] Małecka I., Borowski G.: *Dezynfekcja powietrza promieniami UV I promieniową jonizacją katalityczną*, W instalacjach wentylacyjnych, Zeszyty Naukowe – Inżynieria Lądowa i Wodna w Kształtowaniu Środowiska, nr 3, 2011, str. 25-30.
- [31] Romieu I, Castro-Giner F, Kunzli N, Sunyer J.: *Air pollution, oxidative stress and dietary supplementation: a review*, ERJ, nr 31, 2008, str. 179-196.
- [32] Jankowska E., Pośniak M.: *Syndrom budynku chorego – środowisko pracy w pomieszczeniach biurowych*, INSTAL, nr 7/8, 2006, str.35-37.
- [33] Kabza Z., Kostyrko K., Zatora S.: *Regulacja mikroklimatu pomieszczenia*, Agenda Wydawnicza PAK, Warszawa, listopad 2005.
- [34] Wolski, A., Kaiser, K.: *Wpływ zanieczyszczeń mikrobiologicznych powietrza dostarczanego przez systemy klimatyzacji-wentylacji na standard mikrobiologiczny pomieszczeń czystych*, Instal, 2006, str.58-63.

Ciecze chłodząco-smarujące do obróbki metali - wpływ na środowisko i metody neutralizacji

Krzysztof Jarosz¹, Piotr Löschner¹

¹ Politechnika Opolska; Wydział Mechaniczny, Katedra Technologii Maszyn i Automatykacji Produkcji, adres: Opole, ul. Stanisława Mikołajczyka 5, 45-271, tel.: 668 671 069, e-mail: jarosz.krzysztof@gmail.com

Streszczenie

Celem niniejszego opracowania było przedstawienie wpływu zużytych cieczy chłodząco – smarujących na środowisko i zdrowie człowieka. We wprowadzeniu podano podstawowe informacje o cieczach obróbkowych oraz ich podstawową klasyfikację. W dalszej części pracy opisany został skład cieczy obróbkowych oraz stawiane im wymagania. W głównej części pracy skupiono się na negatywnym wpływie cieczy obróbkowych na środowisko naturalne i zdrowie człowieka. Opisano metody przeciwdziałania skażeniu cieczy obróbkowych oraz ich unieszkodliwiania po zużyciu. W końcowej części pracy dokonano podsumowania zebranych informacji.

Słowa kluczowe: ciecze obróbkowe, skażenie, środowisko naturalne, zdrowie, zagrożenia

1. Wstęp

Ciecze obróbkowe stosowane są w obróbce skrawaniem przede wszystkim w celu zapewnienia chłodzenia oraz smarowania zarówno narzędzia jak i przedmiotu obrabianego. Powstałe podczas obróbki ciepło oraz wióry są odprowadzane przez ciecz ze strefy skrawania poprzez omywanie przedmiotu obrabianego i narzędzia. Chociaż ciecze obróbkowe pełnią szereg opisanych w dalszej części owej pracy funkcji, za dwie podstawowe uważane są chłodzenie oraz smarowanie. W zależności od wymagań stawianych przez dany proces obróbki stosuje się różne rodzaje cieczy. Stosowane w obróbce skrawaniem ciecze podzielić można na trzy podstawowe grupy [1]:

1. Oleje obróbkowe- mineralne z dodatkami lub bez dodatków. Stosowane dodatki mają na celu polepszenie własności smarnych olejów, szczególnie w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury (tak zwane dodatki EP- ang. extreme pressure). Oleje obróbkowe są grupą cieczy charakteryzującą się najwyższymi własnościami smarnymi;

2. Ciecze obróbkowe emulsyjne – jest to mieszanina oleju, środka emulgującego oraz wody: w emulsyjnych cieczach obróbkowych olej jest fazą rozpuszczoną (zwyczajowo 2÷3%, max. 10%). W cieczach tych zwyczajowo stosowane są dodatki, o działaniu między innymi antykorozyjnym przeciwpłonnym, bakterio- oraz grzybobójczym;

3. Syntetyczne i półsyntetyczne ciecze obróbkowe – ciecze syntetyczne to takie, w składzie których nie występują oleje mineralne. Natomiast ciecze półsyntetyczne w porównaniu do emulsyjnych mają o 10÷45% niższą zawartość olejów mineralnych. Podobnie jak dwie pierwsze opisane grupy cieczy obróbkowych, zawierają one również szereg dodatków, przykładowo dodatki EP (extreme pressure) czy też środki o właściwościach myjących i antykorozyjnych.

Emulsyjne ciecze obróbkowe są najczęściej stosowanymi w operacjach obróbki skrawaniem- decyduje o tym fakt, iż wykazują one dobre właściwości smarne przy jednoczesnym zachowaniu dobrej zdolności odprowadzania ciepła ze strefy skrawania [1].

2. Skład i wymagania stawiane emulsjom obróbkowym

Emulsyjne ciecze obróbkowe dostarczane są użytkownikom końcowym w postaci koncentratów przeznaczonych do mieszania z wodą- najczęściej, jako 2÷5% mieszaniny [2]. Są one obecnie najszerszym stosowanym rodzajem cieczy chłodząco smarujących. Koncentraty do sporządzania emulsji są najczęściej przygotowywane na bazie olejów mineralnych stanowiących nie mniej niż 60% ich składu [3]. Oleje roślinne oraz syntetyczne są znacznie rzadziej wykorzystywane, jako bazowy składnik koncentratów [2]. Drugim podstawowym składnikiem koncentratów jest emulgator stanowiący 15÷30% składu [3]. Jest to substancja powierzchniowo czynna dodawana do koncentratu w celu zmniejszenia napięcia powierzchniowego na granicy

faz oleju i wody, co przeciwdziała ich rozdzieleniu i pozwala na uzyskanie stabilnej emulsji [1]. Resztę składu stanowią rozmaite dodatki, mające na celu polepszenie własności cieczy chłodząco-smarującej. Są to między innymi inhibitory korozji, dodatki przeciwwzrostowe, przeciwdziałające zatarciu, grzybobójcze i bakterio-bójcze oraz przeciwpienne [4]. Zastosowane dodatki eksploatacyjne oraz rodzaj bazy olejowej mają znaczący wpływ na własności użytkowe cieczy obróbkowej [2].

Ciecze obróbkowe powinny spełniać szereg wymagań, wśród których wyróżnić można dwie zasadnicze grupy: wymagania użytkowe oraz eksploatacyjne i higieniczne [5].

Do wymagań użytkowych stawianych cieczom chłodząco-smarującym zalicza się [1, 5]:

- Redukcję energochłonności obróbki między innymi poprzez redukcję mocy skrawania;
- Zmniejszenie tarcia, negatywnie wpływającego na intensywność odkształceń plastycznych w strefie skrawania, zużycie ostrza i stan powierzchni po obróbce. Efekt ten jest najbardziej pożądanym w obróbce dokładnej;
- Zdolność wytwarzania trwałego filmu smarnego;
- Ułatwienie usuwania wiórów, produktów zużycia ostrza oraz pyłów ze strefy skrawania;
- Przeciwdziałanie tworzeniu narostu;
- Jak najlepsze odprowadzenie ciepła ze strefy skrawania, efekt ten jest szczególnie ważny w przypadku obróbki zgrubnej i kształtowej;
- Ochronę antykorozyjną obrabiarki, narzędzi skrawających i przedmiotu obrabianego w trakcie obróbki oraz przerw międzyoperacyjnych;
- Zwiększenie trwałości obrabiarki oraz narzędzi skrawających;
- Możliwość otrzymania powierzchni obrobionej o własnościach zgodnych z wymaganiami;
- Zapewnienie odpowiedniej dokładności wymiarowo-kształtowej przedmiotu obrobionego.

Wśród wymagań eksploatacyjnych i higienicznych należy natomiast wymienić [5]:

- Brak szkodliwego wpływu na organizm człowieka, w szczególności na skórę, oczy i drogi oddechowe;
- Brak przykrych zapachów;
- Odporność na rozwój bakterii;
- Jak najwyższa stabilność i trwałość emulsji;
- Najszerszy możliwy zakres stosowania (do jak największej ilości operacji obróbki ubytkowej i jak najszerszego zakresu materiałów obrabianych);
- Niska skłonność do pienienia się;
- Niepalność;
- Przezroczystość w całym okresie eksploatacji;
- Możliwość składowania koncentratu w zakresie temperatur $20 \div 60^{\circ}\text{C}$ bez występowania jego rozkładu;
- Łatwość przygotowania do użycia;
- Brak skłonności do tworzenia osadów na maszynie i w instalacji doprowadzającej chłodziwo oraz możliwość łatwego usunięcia powstałego osadu;
- Obojętność wobec uszczelnień i zabezpieczenia antykorozyjnego obrabiarki;
- Brak skłonności do wymywania środka smarnego z węzłów tarcia obrabiarki, takich jak prowadnice, wrzeciono, łożyska itp.;
- Łatwość wytrącania się zanieczyszczeń z cieczy;
- Możliwość niskiej temperatury krzepnięcia i wysokiej temperatury wrzenia;

Wymagania stawiane cieczom obróbkowym zależne są także od sposobu obróbki i warunków skrawania [1].

3. Wpływ cieczy chłodząco - smarujących na środowisko naturalne i zdrowie człowieka

Jak zostało wspomniane w poprzednim rozdziale, skład chemiczny emulsyjnych cieczy obróbkowych podlega nieustannym zmianom wymuszonym przez rosnące stawiane im wymagania i jest coraz bardziej złożony. Występowanie gamy zróżnicowanych związków chemicznych oraz nieuchronne zmiany składu chemicznego cieczy związane są z szeregiem czynników, takich jak starzenie się cieczy w czasie eksploatacji, odparowanie dodatków ulepszających, namnażanie mikroorganizmów, zanieczyszczenie produktami obróbki oraz środkami

smarnymi pochodzącymi z obrabiarki [6]. Czyni to zużyte ciecz emulsyjne niebezpiecznym odpadem zawierającym szereg zarówno organicznych, jak i nieorganicznych związków chemicznych o często nie do końca ustalonym składzie [3]. Skalę problemu dobrze obrazują dane odnośnie rocznego zużycia emulsji obróbkowych przez polski przemysł wytwórczy- rocznie w Polsce zużywane jest około 60 tysięcy megagram cieczonej emulsji obróbkowych [7]. Zużyte ciecz obróbkowe są zgodnie z polskim prawem zaliczane do grupy odpadów niebezpiecznych, co implikuje bezwzględną konieczność ich unieszkodliwienia przez zrzutem do kanalizacji komunalnej. Niestety, ze względu na chęć poszukiwania oszczędności bądź nieświadomość zagrożeń dla środowiska związanych ze zużytymi cieczami obróbkowymi, są one wylwane do ścieków bez uprzedniej neutralizacji, co prowadzi do skażenia gleby, wody i powietrza [6].

Wśród namnażających się w cieczach obróbkowych bakterii i grzybów zidentyfikować można kilkadziesiąt różnych gatunków. Znajdują się wśród nich mikroorganizmy potencjalnie niebezpieczne dla zdrowia człowieka, o czym świadczy ich wymienienie w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia w sprawie szkodliwych dla zdrowia czynników biologicznych w środowisku pracy. Bakterie w cieczach obróbkowych pochodzą z wody używanej do sporządzania emulsji z koncentratu, a także z otoczenia i przedmiotów obrabianych. Najbardziej korzystne warunki do rozwoju drobnoustrojów występują w emulsyjnych cieczach olejowych. Ponieważ ciecz obróbkowe są w trakcie pracy obrabiarki podawane do strefy skrawania pod wysokim ciśnieniem, wokół maszyny powstaje mgła chłodziwa, będąca nośnikiem znajdujących się w nim mikroorganizmów. Inhalacja mgły powodować może niekorzystne dla zdrowia skutki, takie jak podrażnienie skóry, oczu i górnych dróg oddechowych, alergiczne zapalenie pęcherzyków płucnych, astmy, czy nawet nowotworów. Narażenie na pochodzące od bakterii endotoksyny może prowadzić nawet do wystąpienia zapalenia płuc [4]. O wadze problemu świadczy wysoka częstość występowania alergicznego zapalenia pęcherzyków płucnych oraz astmy wśród operatorów obrabiarek, mogąca dochodzić nawet do 29% [4].

4. Przeciwdziałanie skażeniu cieczy obróbkowych

Najczęściej w praktyce przemysłowej stosowane są trzy sposoby zapobiegania skażeniu mikrobiologicznemu cieczy obróbkowych. Pierwszym z nich jest całkowita wymiana cieczy obróbkowej, poprzedzona dokładnym myciem instalacji dostarczającej ciecz do strefy skrawania. Niestety, metoda ta nie przynosi długotrwałej poprawy- po kilkunastu godzinach od płukania instalacji i wymiany cieczy obróbkowej na nową następuje ponowny rozwój mikroorganizmów, zaś po upływie tygodnia od momentu wymiany stężenie bakterii w cieczy wzrasta o pięć do sześciu rzędów wielkości [4].

Drugą metodą stosowaną w celu zmniejszenia ilości mikroorganizmów w cieczy obróbkowej jest jej ogrzanie w odstojniku w temperaturze 80°C przez 30 minut. Metoda ta jest stosowana w przypadku cieczy olejowych i umożliwia ich ponowne wykorzystanie [8]. Nie znajduje ona jednak zastosowania w przypadku emulsji obróbkowych.

Trzecią z metod jest stosowanie dodatków biobójczych (biocydów) jako dodatków do cieczy obróbkowych. Wśród najszersze stosowanych dodatków biobójczych wymienić należy: formaldehyd, sole kwasu borowego oraz izotiazoliny. Należy w tym miejscu podkreślić, iż stężenie biocydu w cieczy obróbkowej musi być na tyle wysokie, aby spełniać swoją rolę oraz nie doprowadzać do pojawiania się w niej z biegiem czasu szczepów bakterii odpornych na działanie zastosowanych dodatków biobójczych. Najwcześniej wprowadzonym z wymienionych dodatków jest formaldehyd. Jednakże z powodu jego tendencji do szybkiego rozkładu oraz parowania z cieczy obróbkowej musi on być stosowany w wysokich stężeniach, co prowadzi do negatywnego skutku w postaci jego przenikania do powietrza środowiska pracy. Ponadto, skuteczność biocydów wobec zróżnicowanych rodzajów bakterii występujących w cieczach chłodząco-smarujących jest różna w zależności od stężenia dodatków. Niektóre bakterie wykazują wyższą odporność na działanie biocydów niż inne. Na skuteczność dodatków biobójczych wpływ może mieć również zamienne stosowanie kilku ich rodzajów w trakcie pracy jednej obrabiarki [4].Wartymi odnotowania są wyniki badań zamieszczone w pracy [9], na podstawie których autorzy stwierdzili, iż nie występowała znacząca różnica w liczbie bakterii w próbkach chłodziw z dodatkiem i bez dodatku biocydów. Różnice występowały jedynie w rodzajach bakterii występujących w badanych chłodziwach.

5. Metody unieszkodliwiania cieczy obróbkowych

Ciecze obróbkowe powinny być po określonym czasie wymienione na nowe, ponieważ ich właściwości użytkowe ulegają ciągłemu pogorszeniu na skutek rozwoju mikroorganizmów, starzenia oraz zanieczyszczenia ciałami stałymi, takimi jak szlam, wióry, pyły, oleje przeciekowe (np. z układów chłodzenia i smarowania obrabiarki). Aby ograniczyć zanieczyszczenie środowiska konieczna jest ich odpowiednia unieszkodliwianie. Metody unieszkodliwiania cieczy chłodząco- smarujących zależą przede wszystkim od ich rodzaju. Problematyka w tym zakresie rośnie wraz ze stopniem zdyspersgowania koncentratu w wodzie. Znaczna większość stosowanych metod unieszkodliwiania cieczy obróbkowych oparta jest na procesach fizykochemicznych i jest prowadzona z użyciem środków chemicznych takich jak kwasy, elektrolity i środki powierzchniowo czynne [8]. Zasadność stosowania odpowiedniej metody zależna jest od aspektów ekonomicznych, ekologicznych oraz technicznych.

Wśród powszechnie stosowanych sposobów oraz metody unieszkodliwiania cieczy wymienić można:

- Metody chemiczne: polegają na rozbiciu emulsji na drodze dodania do niej deemulgatorów będących zwykle roztworami kwasów bądź soli nieorganicznych. Efektem jest rozdzielanie oleju od wody. Rozpad emulsji metodą chemiczną przeprowadza się za pomocą dodania do niej: soli ($MgCl_2$, $MgSO_4$, $FeSO_4$, $CaCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_3$, kwasów (H_2SO_4 , HCl) oraz organicznych deemulgatorów w obecności kwasów. Metoda ta ma na ogół niski stopień rozdzielania emulsji [5];
- Metoda elektrochemiczna (elektrokoagulacja, elektroflotacja). Metoda ta polega na przeprowadzeniu elektrolizy emulsji przy zastosowaniu stalowej bądź aluminiowej anody (elektrody). Wytworzony na skutek przejścia do roztworu jonu aluminium lub żelaza wodorotlenek pochłania na swej powierzchni cząstki oleju. Podczas elektrolizy wytwarza się wodór, który przyspiesza rozdział emulsji. Przy opisanej metodzie można uzyskać stopień rozdzielania emulsji na poziomie $85 \div 95\%$ [10];
- Flotacja polegająca na rozdziale faz. Za pomocą pęcherzyków powietrza zanieczyszczenia są wynoszone ze ścieków do warstwy powierzchniowej. Efektywność procesu można polepszyć poprzez wprowadzenie do emulsji koagulantów lub środków powierzchniowo aktywnych takich jak alkohole tłuszczowe czy polietyloaminy. Za pomocą tej metody możliwe jest wydzielenie oleju z emulsji o małym stężeniu oraz oleju o średnicy do $1 \mu m$ [8];
- Metody koagulacyjne polegające na wprowadzeniu substancji, które hydrolizują w wodzie, tzw. koagulantów. Dzięki temu procesowi tworzą się koloidalne struktury, które wchłaniają fazę olejową jako osad. Przykładowo stosowane koagulanty to m.in. $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, koloidalny $Al(OH)_3$. Koagulant dodawany jest zazwyczaj w ilości $30 \div 200 g$ na $1 m^3$ emulsji. Po obróbce metodą koagulacyjną występuje rozdział emulsji na fazę wodną, która może być intensywnie zakwaszona i wymaga unieszkodliwienia. Powstają także zanieczyszczenia na powierzchni cieczy (oleje, mydła metaliczne, produkty hydrolizy koagulanta), które praktycznie nie nadają się do powtórnego unieszkodliwiania [5];
- Metody mechaniczne. Jak sama nazwa wskazuje, ich istotą jest mechaniczne rozbicie emulsji, najczęściej przy użyciu wirówek. Można podwyższyć efektywność tej metody poprzez wstępne zakwaszenie emulsji do $pH = 2 \div 4$. Zabieg ten polepsza efektywność rozdziału emulsji ale niesie za sobą wiele innych problemów technologicznych. Metody mechaniczne są stosowane jako metoda wstępnego rozdziału olejów obcych. Metoda odwirowania jest prosta do przeprowadzenia oraz tania, nie daje ona jednak pełnego rozbicia emulsji. Dlatego jest ona zwykle łączona z innymi metodami [8];
- Metody membranowe. Należą one do metod fizyko – mechanicznych. Pod pojęciem membrany należy tu rozumieć fazę, która rozdziela dwie inne fazy. Działa ona jako aktywna lub pasywna bariera dla transportu masy między nimi. W tej metodzie siłami, które powodują przemieszczanie się faz mogą być różnice: ciśnienia, temperatury, stężenia lub potencjału elektrycznego. Membrany wykonywane są najczęściej z materiałów polimerowych, które przepuszczają jedną z faz, jednocześnie zatrzymując drugą. Dzięki metodzie membranowej możliwe jest rozdzielanie zanieczyszczeń nawet na poziomie molekularnym, co świadczy o jej konkurencyjność względem innych metod rozdziału, np. destylacji, absorpcji [11];
- Metody sedymentacyjne. Są to metody stosunkowo mało efektywne, dlatego bardzo często stosowane są wspólnie z innymi metodami. Polegają one na pozostawieniu zużytej cieczy obróbkowej w odstojniku przez określony czas. Najczęściej okres ten trwa od 6 do 24 godzin. Po tym okresie na powierzchnię cieczy obróbkowej wypływają oleje obce. Finalnym etapem jest ich usuwanie z powierzchni cieczy [8];

- Metody sorpcyjne polegające na filtracji cieczy obróbkowej przez złożę. Użyte złożę cechować się winno wysokimi własnościami filtracyjnymi oraz sorpcyjnymi. Jako materiały filtracyjne posłużyć mogą: węgiel aktywny, hydrofilne gliny, SiO₂, Al₂O₃ i wiele innych. Warto wspomnieć, iż opisana metoda jest stosunkowo droga i istnieje konieczność okresowej regeneracji złoża. W związku z tym metoda ta nie jest często stosowana [8];
- Metody termiczne - są jednymi z prostszych metod. Rozdział faz następuje na skutek takich procesów jak: odparowanie, destylacja, wymrażanie itp. Metody te pozwalają na rozdział cieczy obróbkowej na praktycznie czystą wodę i pozostałe odpady olejowe. Metody termiczne stosowane są głównie do syntetycznych cieczy obróbkowych, których głównym składnikiem jest woda. Dla niektórych typów roztworów metody te są często jedyną możliwością ich rozdziału [5]. Główną wadą tych metod jest wysoka energochłonność, a co za tym idzie wysokie koszty;
- Metody elektrostatyczne – elektrolityczne (inaczej ROTRESEL) . Zasada ich działania polega na destabilizacji tzw. „jonowej warstwy Sterna” otaczającej krople oleju. Ponadto wykorzystywane są tutaj zjawiska adsorpcji i elektrokoagulacji, a także przewodnictwo jonowe cieczy emulsyjnych [6];
- Metody rerafinacji cieczy obróbkowych – polegające na regeneracji olejów przetworzonych w wyspecjalizowanych do tego celu instalacjach. Operacja ta obejmuje każdy proces, w którym oleje bazowe mogą być wytworzone przez rafinację. Rerafinacja w świetle wymagań środowiskowych jest jednym z najlepszych sposobów gospodarowania olejami przetworzonymi. Warto także zwrócić uwagę na oszczędność energii wynikająca z tego procesu. Przetworzone oleje obróbkowe poddane wielostopniowej rerafinacji w nowoczesnych instalacjach posiadają własności zbliżone do olejów bazowych [11];
- Spalanie- przetworzone oleje obróbkowe mogą być stosowane jako paliwo kotłowe ze względu na ich znaczną wartość energetyczną kształtującą się na poziomie 43 MJ/kg. Przed spalaniem nie muszą one być poddane obróbce wstępnej bądź procesowej. Mogą one być spalane w miejscu ich wykorzystania tzn. w zakładzie przemysłowym co eliminuje konieczność ich transportowania na miejsce unieszkodliwiania. Spalanie jest najtańszą i najprostszą metodą unieszkodliwiania zużytych olejów obróbkowych. Mogą one być spalane w spalarniach, które to posiadają odpowiednie zabezpieczenia przed potencjalnym szkodliwym oddziaływaniem produktów spalania olejów na środowisko naturalne. Należy w tym miejscu podkreślić, iż prowadzony przy użyciu odpowiednich pieców i urządzeń proces spalania przetworzonych olejów obróbkowych jest bezpieczny dla środowiska naturalnego i zdrowia człowieka [11].

6. Podsumowanie

We współczesnej praktyce przemysłowej stosuje się szereg metod unieszkodliwiania przetworzonych cieczy obróbkowych, cechujących się różnym stopniem skuteczności oraz znajdujących zastosowanie dla różnych rodzajów cieczy. Poważnym problemem pozostaje skażenie mikrobiologiczne cieczy obróbkowych, niosące ze sobą szereg zagrożeń dla zdrowia osób narażonych na kontakt z nimi w środowisku pracy. Uwagę zwraca brak możliwości skutecznego przeciwdziałania skażeniu cieczy obróbkowych, pomimo stosowania dodatków biobójczych oraz okresowych wymian cieczy chłodząco – smarującej połączonych z płukaniem układu. Podkreślić należy, iż najkorzystniejsze warunki do rozwoju drobnoustrojów zachodzą w cieczach emulsyjnych, a więc najpowszechniej stosowanym rodzaju cieczy obróbkowych. Ciecze emulsyjne są również najbardziej problematyczne w unieszkodliwianiu ze względu na konieczność rozdzielenia faz oleju i wody.

Literatura

- [1] Grzesik W., *Podstawy skrawania materiałów konstrukcyjnych*, WNT, Warszawa 2010
- [2] Rogoś, E., Urbański, A., *Zmiana właściwości emulsyjnych cieczy obróbkowych podczas eksploatacji*. Problemy Eksploatacji, Wydawnictwo naukowe - Instytut Technologii Eksploatacji, 2007, str. 219-226.
- [3] Rogoś, E., Urbański, A., *Skuteczność destabilizacji emulsji olejowo-wodnych metodami chemicznymi*, Problemy Eksploatacji, Wydawnictwo naukowe - Instytut Technologii Eksploatacji, 2012, str. 149-158.

-
- [4] Cyprowski, M., *Zanieczyszczenia mikrobiologiczne cieczy obróbkowych*. Bezpieczeństwo Pracy: nauka i praktyka, Wydawnictwo CIOP-PIB, 2012, str. 16-19.
- [5] Dąbrowski, J. R.; Firkowski, A.; Gierzyńska-Dolna, M. *Ciecze obróbkowe do skrawania metali*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1988.
- [6] Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania [2016], <https://www.ios.krakow.pl/CITiMRTW/dokumenty/unieszkodliwianieCieczy.pdf>
- [7] Nowak, D., Wszolek, J., *Technologia unieszkodliwiania zużytych cieczy obróbkowych*. Mechanik, Wydawnictwo SIMP, 2006, 79, str. 498-499.
- [8] Polowski, W., Wszolek, J., Czechowski, K., Toboła, D., *Metoda neutralizacji zużytych emulsji olejowych*. Mechanik, Wydawnictwo SIMP, 2013, 86, str. 45-48.
- [9] Trafny, E. A., Lewandowski, R., Kozłowska, K., Zawistowska-Marciniak, I., Stępińska, M., *Microbial contamination and biofilms on machines of metal industry using metalworking fluids with or without biocides*. International Biodeterioration & Biodegradation, Elsevier, 2015, 99, str. 31-38.
- [10] Polowski, W., Janczewski, Ł., Czechowski, K., Wronska, I., *Neutralizacja zużytych emulsji olejowych metodą elektrochemiczną – analiza i ocena wpływu materiału elektrod na efektywność procesu*. Inżynieria i Aparatura Chemiczna, Oficyna Wydawnicza SIMPRESS, 2014, 3, str. 170-171.
- [11] Magiera, J., *Rerafinacja olejów przetworzonych*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2006.

Zawartość gamma radionuklidów w próbkach środowiskowych pobranych z terenu Doliny Ważeckiej

Grzegorz Szaciłowski¹, Katarzyna Szarłowicz¹, Marcin Stobiński¹, Barbara Kubica¹;

¹AGH Akademia Górniczo-Hutnicza; Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Chemii Węgla i Nauk o Środowisku, adres: Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, tel.: (12) 617-52-15, e-mail: szacil@agh.edu.pl,

Streszczenie

Promieniowanie jonizujące stanowi nieodłączny element środowiska naturalnego. Część pierwiastków promieniotwórczych występuje na Ziemi od początku jej powstania, a niektóre z nich są otrzymywane sztucznie. Od odkrycia przez małżeństwo Ireny i Fryderyka Joliot-Curie promieniotwórczości sztucznej w latach trzydziestych ubiegłego wieku rozpoczęła się nowa era związana z otrzymywaniem kolejnych, sztucznych radionuklidów. Przedostanie się do środowiska naturalnego sztucznych promieniotwórczych izotopów spowodowały konieczność monitorowania ich obecności w ekosystemach.

Niniejsza praca opisuje metodykę pobierania oraz przygotowania próbek gleb i osadów dennych do oznaczania radioaktywności sztucznego radionuklidu ¹³⁷Cs oraz naturalnego ⁴⁰K. Próbki środowiskowe pobrano z obszaru dolnej części Doliny Ważeckiej (Tatrzański Park Narodowy po stronie słowackiej - TANAP), gdzie usytuowany jest Jamski Staw.

Słowa kluczowe: radioaktywność, gamma spektrometria, osady dennie, gleba

1. Wstęp

1.1. Radionuklidy w środowisku

Rok 2016 to 120 rocznica odkrycia zjawiska promieniotwórczości przez francuskiego fizyka-opyka Henriego Becquerela. Możliwość rozpadu niektórych jąder atomowych zafascynowała część fizyków i chemików co doprowadziło do szybkiego rozwoju nauk o radioaktywności w pierwszej połowie XX wieku.

Początkowo badano radionuklidy występujące naturalnie w środowisku. Biorąc pod uwagę źródło ich pochodzenia można je podzielić na 3 grupy:

- Należące do naturalnych szeregów promieniotwórczych, pierwiastki cięższe od ołowiu – uran, tor, neptun oraz promieniotwórcze produkty ich rozpadu tworzące cztery szeregi promieniotwórcze. Przedstawicielami tej grupy są między innymi: ²³⁸U, ²³⁵U, ²³²Th, ²²⁶Ra, ²¹⁰Po.
- Kosmogeniczne – powstałe w górnych warstwach atmosfery w wyniku bombardowania jąder pierwiastków stabilnych przez promieniowanie kosmiczne. Do najważniejszych radionuklidów w tej grupie zaliczyć można ¹⁴C, ³H oraz ²²Na.
- Pierwiastki pochodzenia geologicznego, powstałe w okresie formowania się Układu Słonecznego okresie połowicznego zaniku zbliżonym do wieku Ziemi. Do tej grupy zaliczyć należy przede wszystkim ⁴⁰K, ⁸⁷Rb, ¹⁴⁷Sm.

Oprócz radionuklidów naturalnych, w środowisku obecne są radioizotopy pochodzenia sztucznego. W roku 1934 Irena Joliot-Curie wraz z mężem przeprowadzili pierwszą w historii reakcję jądrową. W wyniku bombardowania stabilnego izotopu ²⁷Al jądrami ⁴He, zaobserwowali pojawienie się promieniotwórczych atomów ³⁰P. Na drodze wymuszonych reakcji jądrowych otrzymano radionuklidy, które nigdy wcześniej nie występowały na Ziemi tzw. radionuklidy antropogeniczne. Dalszym etapem badań nad sztuczną promieniotwórczością były prace Otto Hahna i Fritza Straßmanna odkrywających zjawisko rozszczepienia jądra atomowego w 1938 roku. W trakcie tej reakcji, która może przebiegać na sposób naturalny lub wymuszony wyzwolana jest znaczna ilość energii. Ten proces znalazł zastosowanie zarówno w celach militarnych (produkcja kolejnych coraz bardziej modyfikowanych bomb nuklearnych) jak i pokojowych przy pozyskiwaniu energii poprzez budowanie siłowni jądrowych (w 1942 roku, kiedy został uruchomiony pierwszy

reaktor jądrowy Chicago). Natomiast do masowego uwolnienia izotopów promieniotwórczych doszło już niespełna 3 lata później, na skutek przeprowadzenia pierwszej w historii próbnej eksplozji ładunku jądrowego „Trinity” oraz bomb atomowych zrzuconych na japońskie miasta Hiroszimę i Nagasaki [1]. Zdarzenia te można uznać za początek nowego rodzaju zanieczyszczenia planety, jakim jest skażenie promieniotwórcze. Już w latach '50 XX wieku zaowocowało to powstaniem nowej gałęzi nauki – radioekologii, zajmującej się badaniem ilości poszczególnych izotopów promieniotwórczych w ekosystemie oraz ich wpływem na organizmy żywe. Po zakończeniu II Wojny Światowej, próby z bronią jądrową (a co za tym idzie ilość uwolnionych radionuklidów) zostały znacznie nasilonone. Największa ilość testów przeprowadzono pomiędzy 1955, a 1963 rokiem, głównie na półkuli północnej [2].

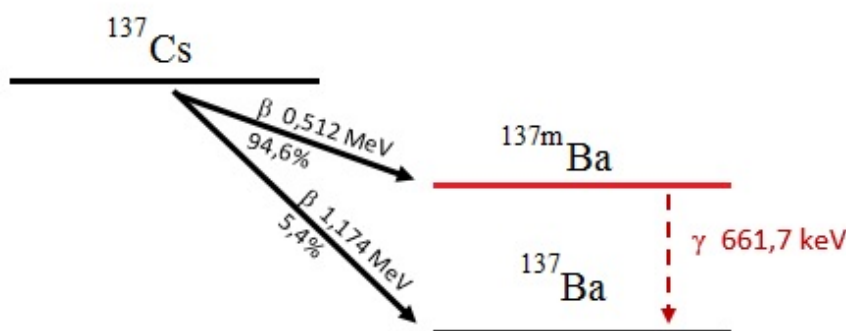
Równoległe z rozwojem militarnego zastosowania pierwiastków promieniotwórczych zaczęły powstawać reaktory wykorzystywane do celów energetycznych i naukowych. Pierwszy reaktor energetyczny uruchomiono 3 września 1948 roku w Oak Ridge (Tennessee, USA). Natomiast pierwsza elektrownia jądrowa oddająca prąd do ogólnokrajowej sieci została oddana do użytku zaledwie 8 lat później - 17 października 1956 w Calder Hall (Wielka Brytania) [3]. W początkowym okresie funkcjonowania tej gałęzi przemysłu zdarzały się awarie w wyniku, których do środowiska przedostała się pewna ilość radionuklidów. Już w rok po oddaniu reaktora w Calder Hall, w sąsiadującym z nią ośrodku badań jądrowych doszło do pożaru reaktora chłodzonego powietrzem, był to największy wypadek w przemyśle jądrowym w historii Wielkiej Brytanii. Największe skażenie terenu Europy miało miejsce podczas katastrofy elektrowni jądrowej w Czarnobylu (1986 r.) i trwającego wiele dni pożaru moderatora grafitowego. Rozwój techniki oraz doświadczenia z tych zdarzeń doprowadziło do tego, że w czasach obecnych systemy bezpieczeństwa obiektów jądrowych ograniczają zagrożenie skażenia promieniotwórczego do minimum.

Według danych Ministerstwa Energii w dniu 31 grudnia 2015 roku na świecie pracowało 439 energetycznych bloków jądrowych, a kolejnych 66 było w trakcie budowy. Na terenie Polski pracuje jeden reaktor doświadczalny MARIA oraz jedno składowisko odpadów promieniotwórczych, a pierwszy reaktor energetyczny planowany jest do rozruchu w 2024 roku.

1.2. Charakterystyka ^{137}Cs

Cez jest aktywnym pierwiastkiem należącym do grupy litowców. Charakteryzuje się małą elektroujemnością, a co z tym idzie posiada typowo metaliczne cechy. Pierwiastek ten wykazuje też podobieństwo do innych litowców, a w szczególności do potasu. W przyrodzie występuje naturalnie w postaci jednego stabilnego izotopu ^{133}Cs . Radioizotop o liczbie masowej 137 prawdopodobnie został po raz pierwszy wytworzony pod koniec lat '30 XX wieku, w wyniku przeprowadzenia pierwszej reakcji wymuszonego rozszczepienia jądrowego.

^{137}Cs jest radioizotopem o okresie połowicznego zaniku ok. 30,07 lat, w wyniku jego rozpadu powstają jądra ^{137}Ba oraz strumień elektronów i kwantów gamma o energii 661,7 keV [4].



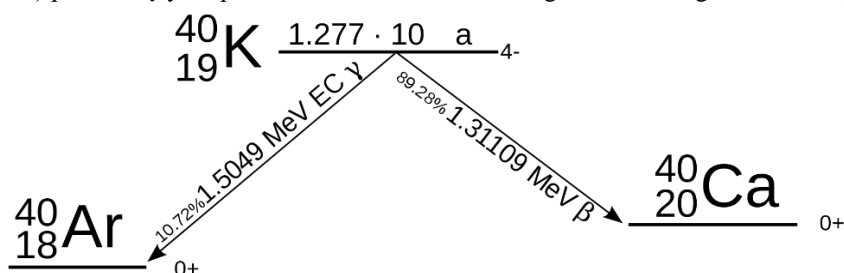
Rys. 1.1. Schemat rozpadu ^{137}Cs .

W sposób niekontrolowany ^{137}Cs dostał się do środowiska w roku 1945 jako efekt pierwszych prób jądrowych. Jest on również jednym z najliczniej uwalnianych radionuklidów do środowiska w wyniku awarii jądrowych (nie licząc gazów szlachetnych). Duża lotność oraz stosunkowo długi okres połowicznego zaniku

powodują, iż może się on przemieszczać na znaczne odległości od miejsca uwolnienia, a w efekcie opaść na powierzchnię ziemi tworząc tzw. opad promieniotwórczy. Obecnie terytorium Polski jest stale monitorowane pod kątem radioaktywności ^{137}Cs w glebach.

1.3. Charakterystyka ^{40}K

Potas, podobnie jak cez, należy do grupy litowców. Jest aktywnym, miękkim metalem o dużym rozpowszechnieniu w środowisku. W przyrodzie obserwuje się istnienie trzech izotopów o liczbach masowych 39 i 41 (izotopy stabilne) oraz 40 (promieniotwórczy). ^{40}K zaliczany jest do nuklidów pierwotnych, powstał w okresie formowania się Układu Słonecznego, a jego okres połowicznego zaniku wynosi prawie 1,3 miliarda lat. Rozpad tego radionuklidu został zobrazowany na Rys. 1.2, może on przebiegać na dwa sposoby: w 89% ulega on przemianom β^- , w wyniku której powstaje ^{40}Ca i strumień elektronów, w pozostałych 11% następuje wychwyt elektronu (wychwyt K) prowadzący do powstania ^{40}Ar oraz kwantów gamma o energii 1460 keV [5].

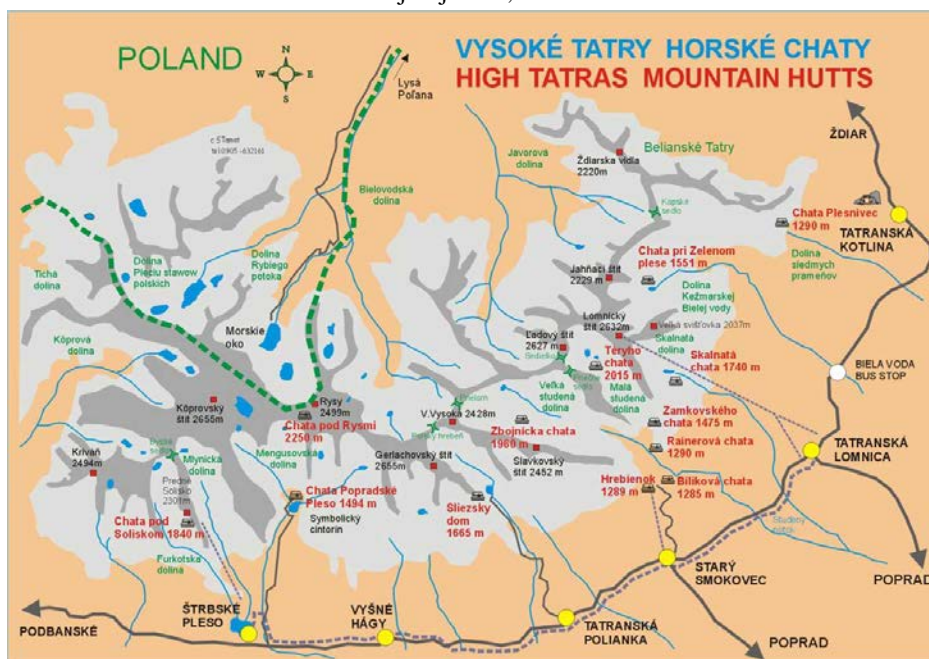


Rys. 1.2. Schemat rozpadu ^{40}K [6].

^{40}K jest naturalnie występującym w środowisku radionuklidem, a znajomość jego zawartości może stanowić pewnego rodzaju punkt odniesienia przy określaniu sytuacji radiologicznej i skażenia radioizotopami sztucznymi, takimi jak ^{137}Cs .

1.4. Tatry Wysokie

Tatry to najwyższe pasmo górskie w łańcuchu Karpat, położone w Karpatach Centralnych. W całości leżą na terytorium Polski i Słowacji i objęte są ochroną poprzez ustanowienie Tatrzańskiego Parku Narodowego (TPN) po stronie polskiej i Tatrzańskiego Parku Narodowego *Tatranský Národný Park* (TANAP) po stronie słowackiej. Ponadto obszar Tatr przynależy do Światowej Sieci Rezerwatów Biosfery UNESCO. TPN zajmuje powierzchnię 211,64 km², z kolei TANAP - swoim obszarem obejmuje 742,84 km².



Rys. 1.3. Mapa Tatr Wysokich [7].

Z uwagi na budowę geologiczną Tatr powstały podczas orogenezy alpejskiej, a zbudowane są głównie z granitoidów oraz gnejsów i migmatytów. Przez znaczną część grani głównej przebiega Wielki Europejski Dział Wodny, dzielący zlewnie Morza Bałtyckiego oraz Morza Czarnego. Na terenie Tatr znajduje się ponad 200 różnej wielkości jezior, nazywanych stawami. Są one (z kilkoma wyjątkami) pochodzenia polodowcowego [8]. Ze względu na objęcie dużego obszaru ścisłą ochroną, co minimalizuje wpływ człowieka na środowisko naturalne, unikatową topografię oraz dużą różnorodność fauny i flory Tatr stały się przedmiotem badań naukowych z wielu dziedzin. Od 2000 roku w Tatrach nasz Zespół prowadzi monitoring radiologiczny gleb w celu lepszego poznania sytuacji radiologicznej tego regionu.

2. Część eksperymentalna

2.1. Miejsce pobierania próbek

Dolina Ważecka to jedna z najkrótszych tatrzańskich dolin znajdująca się w Tatrach Wysokich (TANAP), na południowo-wschodnim zboczu Krywania. Dolina składa się z dwóch części: dolnej – porośniętej lasami oraz górnej o krajobrazie typowo wysokogórskim. W czasach przedwojennych prowadzono w niej wypas wołów oraz prace górnicze. Przez Dolinę przebiegają Jamy, czyli taras morenowy pochodzenia polodowcowego stanowiący przedłużenie Pawłowego Grzbietu pod Krywaniem. W zagłębieniu między morenami Jam na wysokości 1447 m n.p.m. znajduje się Jamski Staw. Według pomiarów przeprowadzonych w latach 1961-1967 miał on głębokość 4,2 m oraz powierzchnię 0,69 ha. W pobliżu stawu przebiega szlak turystyczny – czerwony, będący fragmentem Magistrali Tatrzańskiej, prowadzi on od Trzech Źródeł do Szczyrbskiego Jeziora. Jest to obecnie jedyny szlak w obrębie Doliny Ważeckiej, w głębi dolina objęta jest ochroną ścisłą i jest niedostępna dla turystów. Nad samym stawem w latach 1935-1943 stała niewielkie prywatne schronisko o nazwie Krivańska chata zbudowane przez Gustáva Nedobrego w 1935 roku. Zostało ono poważnie uszkodzone w wyniku pożaru w 1943 i ostatecznie zniszczone przez wycofujące się wojska niemieckie rok później. W pobliżu stawu znajduje się gaj limbowy zasadzony przez pracowników TANAP'u w celu uczczenia Słowackiego Powstania Narodowego. W czasach funkcjonowania schroniska do Jamskiego Stawu została również dorowadzona droga samochodowa [9].

2.2. Metodyka pobierania próbek gleby

Próbki stropowej warstwy gleb pobrano 30.09.2013 przy użyciu próbnika polietylenowego, przystosowanego do pobierania rdzeni o średnicy i wysokości 10 cm z zachowaniem naturalnej stratygrafii gleby. Mięszkość gleby pozwoliła na pobranie profilu o głębokości 20 cm, poprzez dwukrotne wbicie próbnika glebowego w to samo miejsce. Dokładną lokalizację punktów pobierania próbek uzyskano dzięki zastosowaniu odbiornika sygnału GPS marki Garmin GPS map 76 CS. Na miejscu pobierania rdzenie zostały podzielone na warstwy o wysokości ok. 3 cm, oznaczono je kolejnymi literami alfabetu (od A do E) zaczynając od warstwy wierzchniej. Próbnik wykorzystywany podczas badań zaprezentowano na Rys. 2.1.



Rys. 2.1. Próbnik glebowy.

Otrzymane próbki przewieziono do laboratorium w celu przygotowania do badań radiometrycznych.

2.3. Metodyka pobierania próbek osadów dennych

Do pobierania osadów dennych z Jamskiego Stawu wykorzystano próbnik osadów dennych firmy *Limnos*. Próbnik umożliwia pobieranie profilu rdzeniowego o średnicy 10 cm i wysokości ok. 1 m z zachowaniem naturalnej stratygrafii osadu oraz jego podział na 1cm warstwy na miejscu pobierania. Po pobraniu rdzenia został on podzielony na jednocentymetrowe warstwy, a każdą otrzymaną próbkę zapakowano do polietylenowego naczynia i przewieziono do laboratorium w celu dalszego przygotowania do analizy.

2.4. Przygotowanie próbek do badań radiometrycznych

Przygotowanie próbek gleb

Do badań radiometrycznych próbki gleby wysuszono w temperaturze 50°C. Z wysuszonych próbek gleby usunięto kamienie oraz duże fragmenty roślin, a resztę materiału rozdrobniono i przesiano na sitach o średnicy oczka 1 mm. Otrzymany materiał umieszczono w kalibrowanych naczyniach polietylenowych o pojemności 125 cm³. Dla każdej próbki wyznaczono: masę, wysokość próbki w naczyniu, a także obliczono gęstość nasypową. Ostatnim etapem analizy był pomiar gamma spektrometryczny.



Rys. 2.2. Etapy procesu przygotowania próbek gleby do pomiarów radiometrycznych.

Przygotowanie próbek osadów dennych

Po przewiezieniu do laboratorium próbki osadów zważono oraz wysuszono w temperaturze pokojowej, a następnie rozdrobniono i przesiano przez sита o średnicy oczek 0,2 mm. Próbki umieszczono w kalibrowanych naczyniach pomiarowych o pojemności 1,5 cm³ i wyznaczono ich gęstość nasypową. Próbki mierzono na spektrometrze promieniowania gamma w reżimie 72h.



Rys. 2.3. Etapy procesu przygotowania osadów dennych do badań radiometrycznych.

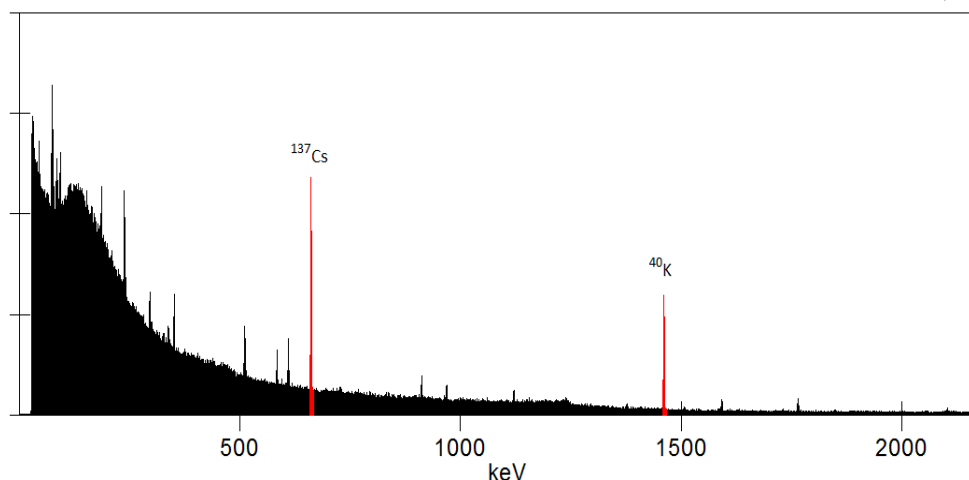
2.5. Spektrometria promieniowania gamma

Spektrometria promieniowania gamma to szybka metoda pomiaru ilościowego i jakościowego radionuklidów gamma promieniotwórczych. Promieniowanie gamma to wysokoenergetyczne promieniowanie elektromagnetyczne emitowane przez wzbudzone jądra atomowe, które powracają do podstawowego stanu energetycznego. Obserwowane dla radionuklidów energie kwantów gamma wynoszą zazwyczaj od kilkunastu do kilku tysięcy kiloelektronowoltów – keV. Do niewątpliwych zalet tej techniki można zaliczyć niedestrukcyjny charakter pomiaru, nieskomplikowany proces przygotowania próbki do pomiaru. Wadą

jest występowania wysokiego naturalnego tła promieniotwórczego zakłócającego pomiar. W celu redukcji tego tła technika wymaga zastosowania osłon detektora.

Pomiar próbek odbywał się na półprzewodnikowym, koaksjalnym spektrometrze gamma firmy Canberra. Spektrometr wyposażony był w detektor z kryształem z wysokiej czystości germanu (HPGe) umożliwiający pomiar promieniowania dla linii 661,7 keV (^{137}Cs) oraz 1460 keV (^{40}K). Obniżenie naturalnego tła promieniotwórczego zapewniał zestaw osłon ołowianych o grubości 7 cm oraz dodatkowo osłon z kadmu i miedzi mających na celu redukcję tła w zakresie niskich energii.

Kalibracji energetycznej dokonano w oparciu o zestaw źródeł punktowych gamma emiterów firmy Spectrum Techniques, model RSS 8 EU. Kalibracji wydajnościowej spektrometru dokonano przy pomocy certyfikowanych materiałów odniesienia Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej w Wiedniu (IAEA-447), o potwierdzonej zawartości ^{137}Cs równej 425 ± 10 Bq/kg. Ponadto w kalibracji uwzględniono poprawkę na samoabsorpcję promieniowania w próbce. Akwizycję i obróbkę danych przeprowadzono dzięki programowi Genie-2000. Przykładowe widmo promieniowania gamma próbki gleby przedstawiono na Rys. 2.4.



Rys. 2.4. Przykładowe widmo promieniowania gamma próbki gleby.

Po wykonaniu pomiarów odczytano powierzchnie pod pikami na poszczególnych liniach energetycznych i przeliczono je na radioaktywność odpowiadających im radionuklidów zgodnie ze wzorem:

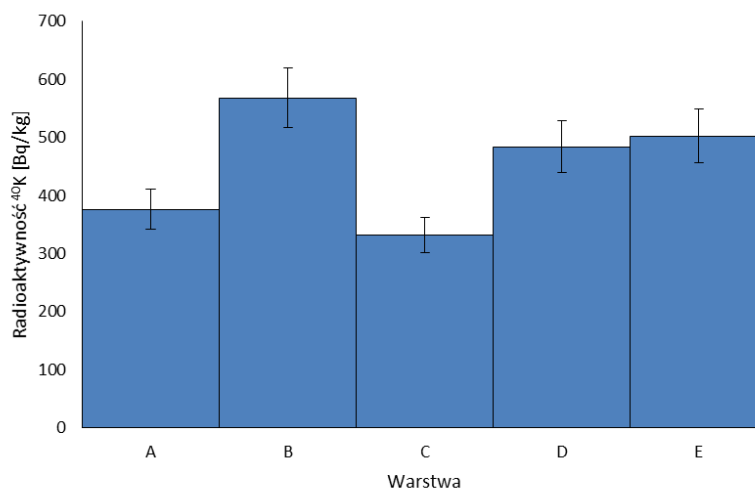
$$A_p = \frac{(CPS_p - CPS_t) * 1000}{\varepsilon(E) * P_\gamma * T_z(E, \rho) * m_p} \quad (1)$$

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 [10].

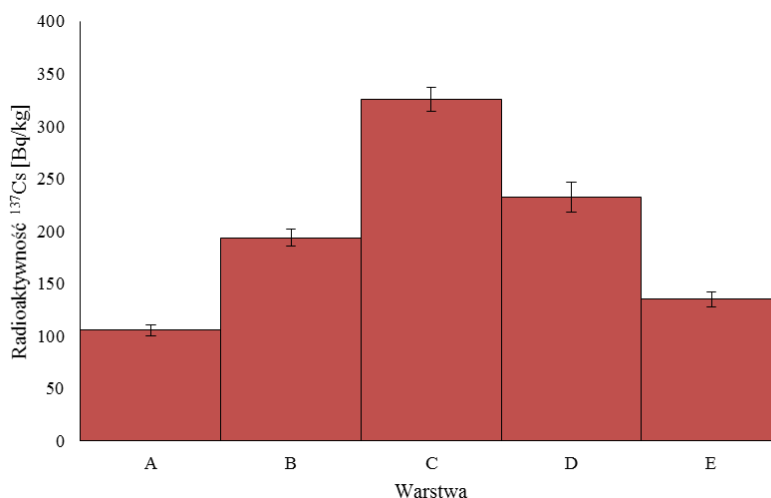
3. Wyniki

3.1. Oznaczanie radionuklidów w glebach

Wyniki radioaktywności ^{40}K w poszczególnych warstwach profilu glebowego przedstawiono na rysunku 3.1.

Rys 3.1. Radioaktywność ^{40}K w profilu glebowym.

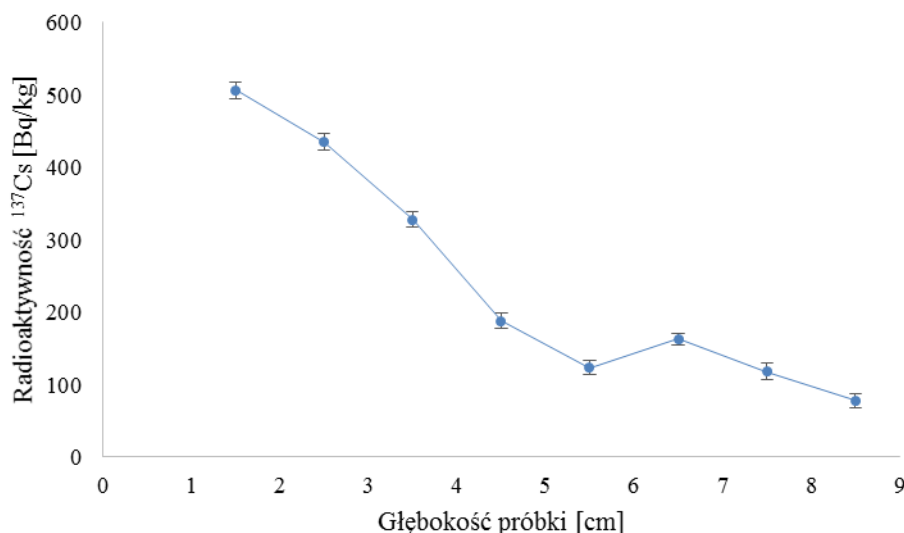
W profilu glebowym pobranym z okolicy Jamskiego Stawu wartości radioaktywności ^{40}K zawierały się w przedziale od 332 ± 30 do 576 ± 34 Bq/kg. Nie zaobserwowano jednoznacznej korelacji pomiędzy zawartością tego radioizotopu, a głębokością pobierania próbki. Na wykresie 1 widać obniżenie radioaktywności dla warstw A i C, w pozostałej części profilu radioaktywność utrzymywała się na zbliżonym poziomie. Na rysunku 3.2 przedstawiono wyniki radioaktywności ^{137}Cs w poszczególnych warstwach profilu glebowego.

Rys 3.2. Radioaktywność ^{137}Cs w profilu glebowym.

W przypadku radionuklidu ^{137}Cs zaobserwować można początkowy wzrost radioaktywności, która osiąga maksimum dla warstwy C oraz dalszy spadek

3.1. Oznaczanie radionuklidów w osadach dennych

W przypadku osadów dennych ze względu na małe ilości próbki wynoszące zwykle ok 0,5 g suchej masy oraz wysokie tło pomiarowe radioaktywność ^{40}K była w większości przypadków poniżej limitu detekcji. Dla wierzchnich warstw profilu obliczono radioaktywność tego izotopu na poziomie ok. 500 Bq/kg. Wyniki zawartości ^{137}Cs w pierwszych warstwach zaprezentowano na rysunku 3.3.



Rys. 3.3. Radioaktywność ^{137}Cs w osadzie dennym pobranym z Jamskiego Stawu.

Radioaktywność ^{137}Cs w osadzie dennym pobranym z Jamskiego Stawu wykazuje duże zróżnicowanie, od 506 ± 11 Bq/kg dla warstwy wierzchniej do 78 ± 10 Bq/kg dla ostatnich zbadanych warstw profilu. Na wykresie zaobserwować można, iż wraz z głębokością pobierania próbki zawartość ^{137}Cs spada, wyjątek stanowi skokowy wzrost zawartości tego radionuklidu w próbce pobranej z głębokości 6,5 cm.

4. Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzono badania radioaktywności sztucznego radionuklidu ^{137}Cs i naturalnego ^{40}K w glebach i osadach dennych pobranych z Jamskiego Stawu.

Na podstawie prowadzonych od 16 lat badań nad aktywnością radioizotopów na terenie TPN można stwierdzić, że radioaktywność ^{137}Cs mierzona dla gleb tatrzańskich wykazuje duże zróżnicowanie. W okolicach Hinczowego Stawu leżącego również w słowackich Tatrach Wysokich radioaktywność wynosi zaledwie 68,7 Bq/kg, przy czym nad samym stawem osiąga wartość 1540,8 Bq/kg [11]. Dla gleb pobranych z okolicy Smreczyńskiego Stawu, znajdującego się po polskiej stronie grani głównej, radioaktywność tego izotopu mieści się w granicach 13 – 865 Bq/kg [12]. W prezentowanych badaniach radioaktywność ^{137}Cs w profilu glebowym zawiera się w przedziale od ok. 100 do ok. 350 Bq/kg. Wartości takie można uznać za średnie spośród obserwowanych na terenie Tatr.

Rozkład pionowy wartości radioaktywności izotopu ^{40}K nie wykazuje dużych wahań w całym pobranym profilu glebowym. Radioaktywność tego izotopu była bardzo zbliżona do średniej zawartości ^{40}K w glebach na terenie kraju, a wynoszącej 400 Bq/kg [13]. Małe pionowe zróżnicowanie radioaktywności, jak również wartości oscylujące w okolicy 400 Bq/kg są również typowo obserwowane dla gleb pobieranych z innych dolin Tatrzańskich [14]. W przypadku ^{137}Cs związek pomiędzy zawartością tego radionuklidu, a głębokością pobierania próbki może wynikać z pionowej migracji cezu z warstwy powstałej podczas nasilonej depozycji tego radionuklidu w krótkim czasie oraz z typem gleby w jakim ten proces zachodzi [15]. Spodziewać się można, że taka nasilona depozycja to efekt opadu promieniotwórczego awarii reaktora jądrowego w Czarnobylu. Jednoznaczne potwierdzenie tej tezy wymaga jednak przeprowadzenia kolejnych badań z dziedziny geochronologii jak również wyznaczeniu udziału składowej czarnobylskiej w całkowitej radioaktywności ^{137}Cs w próbkach.

W przypadku osadów dennych zaobserwowano tendencję spadkową radioaktywności ^{137}Cs w miarę poruszania się w głąb profilu, z wyjątkiem jej skokowego wzrostu dla próbki pobranej z głębokości 6,5 cm. Przy obecnym stanie wiedzy odnośnie poziomu radioaktywności ^{137}Cs w tych osadach nie można jednoznacznie wskazać na źródło pochodzenia tego radionuklidu. Prawdopodobnie obecne maksimum (6,5 cm) wskazuje na próby jądrowe przeprowadzone w latach sześćdziesiątych ubiegłego stulecia. Nie zaobserwowano jednak wcześniejszego maksimum, które potwierdzałoby zwiększony poziom tego

radionuklidu w związku z awarią reaktora w Czarnobylu (1986). Nie mniej jednak stężenie tego radioizotopu jest na podwyższonym poziomie w wierzchnich warstwach profilu. Dlatego też, dopiero wykonanie datowania metodą ołowiową (^{210}Pb) pozwoli wysunąć wnioski odnośnie źródeł ^{137}Cs na poszczególnych głębokościach i określić wiek pobranego profilu.

Literatura

- [1] Rhodes R., *Jak powstała bomba atomowa*. Prószyński i S-ka, Warszawa 2000
- [2] Nils-Olov B., Ragnhild F., *Nuclear Explosions 1945-1998*, Defence Research Establishment, Stockholm 2000.
- [3] Szepe R., *1000 słów o atomie i technice jądrowej*, Wydawnictwo Ministerstwa Obrony Narodowej, 1982
- [4] Szymański W., *Chemia Jądrowa*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1996
- [5] Browne E., Firestone R.B., *Table of Radioactive Isotopes*. John Wiley & Sons, Inc. Canada 1986
- [6] Tubas-en, www.wikipedia.pl, [dostęp 02.11.2016]
- [7] slovak-republic.org/hiking [dostęp: 02.11.2016]
- [8] Polskie Towarzystwo Geologiczne, Mapa Geologiczna Tatr Polskich, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1979.
- [9] Radwanska-Paryska Z., Paryski W.H., *Wielka Encyklopedia Tatrzańska*, Wydawnictwo Gorskie, Poronin 1995.
- [10] Szarłowicz K., Ocena nagromadzenia i rozmieszczenia radioizotopów ^{137}Cs , ^{210}Po , ^{210}Pb w osadach dennych wybranych akwenów Małopolski, [w] Wydział Chemii Uniwersytet Jagielloński, Zakład Chemii Analitycznej, Kraków 2012.
- [11] Fleischer P., Gołaś J., Kubica B., Misiak M., Reczyński W., Stobiński M., Activity of radionuclides ^{137}Cs and ^{40}K and concentrations of some heavy metals in soil samples taken from High Tatra Mts, 35th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, Gdańsk 2008.
- [12] Szarłowicz K., Reczyński W., Misiak R., Kubica B., Radionuclides and heavy metal concentrations as complementary tools for studying the impact of industrialization on the environment, *J. Radioanal. Nuclear Chem.*, 298 (2013) 1323 .
- [13] Inspection for Environmental Protection, *The State of Environment In Poland 1996-2001 REPORT*, Warsaw 2003.
- [14] Kubica B., Skiba S., Drewnik M., Stobiński M., Kubica M., Gołaś J., Misiak R., Radionuclides ^{137}Cs and ^{40}K in the soils of the Tatra National Park (TPN, Poland), *NUKLEONIKA* 55(3) 2010.
- [15] Kubica B., Skiba M., Skiba S., Gołaś J., Kubica M., Stobiński M., Tuteja- Krysa M., Dislocation of the Radionuclides ^{137}Cs and ^{40}K in the Podzols Profiles of the Tatra Mountain Soils (South Poland), *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 266(1) 2005.

Ochrona środowiska i emisja gazów a ośrodkowy układ nerwowy – edukacja, świadomość, zdrowie, nieinwazyjna metoda leczenia QEEG.

Magda Żołubak

Politechnika Opolska, ul. Prószkowska 76, 45-758 Opole, Tel: +48 77 449 80 00

Biofeedback-EEG i GSR, Diagnostyka, Trening Magda Żołubak

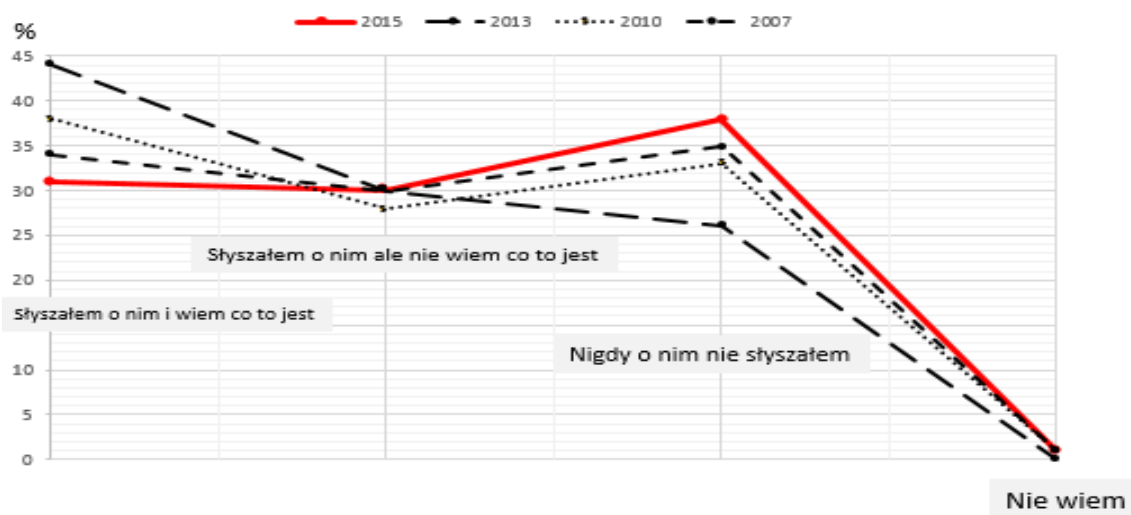
Streszczenie

Z roku na rok zwiększa się społeczna świadomość na temat bioróżnorodności i ochrony środowiska. Wprowadzanie ograniczeń związanych z generacją i emisją szkodliwych substancji powoduje systematyczny spadek ich emisji. Patogeny środowiskowe - m.in. zanieczyszczenia i substancje toksyczne wywierają realny wpływ na ośrodkowy układ nerwowy. Celem jest zwiększenie świadomości społeczeństwa w zakresie ich redukcji na etapie powstawania poprzez skuteczną implementację norm prawnych poprawiających funkcje środowiska przyrodniczego, oraz eliminacja powikłań zarówno metodami medycyny stosowanej jak i nowymi metodami takimi jak Biofeedback.

Słowa kluczowe: Ochrona środowiska, Unia Europejska, układ nerwowy, metoda biofeedback.

1. Wstęp

W przeciągu ostatnich 9 lat społeczna świadomość w tematyce ochrony przyrody i środowiska kształtowała się na zmiennym poziomie z ukierunkowaniem na wzrost świadomości. Potwierdzają to m.in. badania prowadzone w Unii Europejskiej w latach 2007-2015, przedstawione na rysunku 1. Respondenci zapytani zostali o znajomość pojęcia bioróżnorodności.

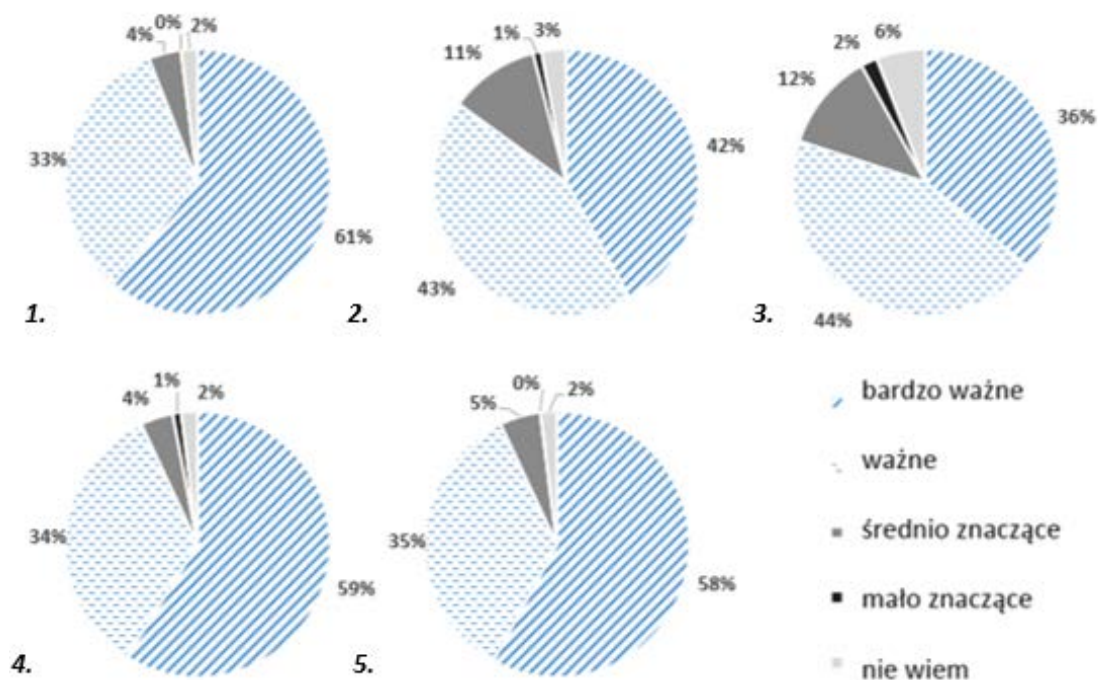


Rys 1.1 Znajomość pojęcia bioróżnorodność (na podstawie: European Environment Agency, *Special Eurobarometer 436 provided by Directorate-General for Environment (DG ENV)*, Dania 2016)

Zaprezentowane na rysunku 1.1 dane dowodzą, że większość obywateli Unii Europejskiej słyszała o pojęciu bioróżnorodności, ale przeciętnie jedynie około 30% jest świadoma znaczenia tego pojęcia. Dodatkowo większość ankietowanych nie czuje się dostatecznie poinformowana [1]. Zgodnie z definicją Konwencji o różnorodności biologicznej, sporządzonej 05.06.1992 roku przez bioróżnorodność należy rozumieć: „Różnorodność biologiczną to zróżnicowanie wszystkich żywych organizmów występujących na Ziemi

w ekosystemach lądowych, morskich i słodkowodnych oraz w zespołach ekologicznych, których są częścią. Dotyczy ona różnorodności w obrębie gatunku (różnorodność genetyczna), pomiędzy gatunkami oraz różnorodności ekosystemów [5].”

Respondentów w badaniach z 2015 roku poproszono o ustosunkowanie się do następującej kwestii: jak ważne są dla nich poszczególne problemy, dotyczyły one: zniszczenia i utraty środowisk naturalnych, utraty korzyści, które czerpiemy ze środowiska naturalnego, ochrony przed powodzią i suszami, regulacji klimatu, czystości wód i powietrza, zanikanie gatunków zwierząt i roślin, izolacji od natury na terenach miejskich przy dzisiejszym stylu życia, a także negatywnego wpływu degradacji bioróżnorodności na ekonomię. Do wyboru były następujące odpowiedzi: bardzo ważne / ważne / średnio znaczące / mało znaczące / nie wiem.



Rys. 1.2. Poziom istotności wybranych zagadnień dotyczących następujących kwestii:

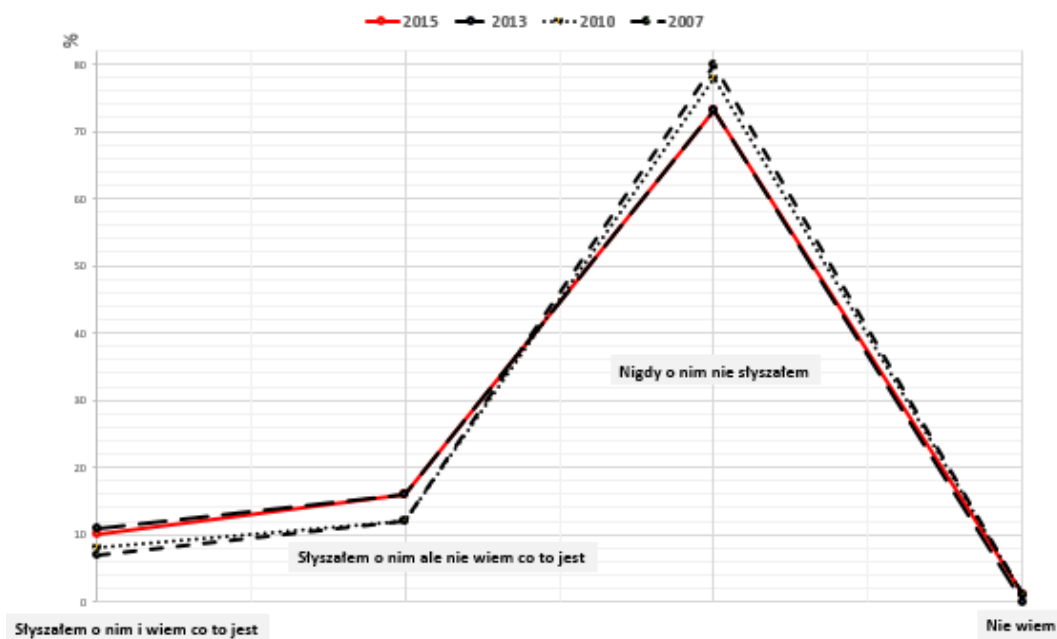
1. Zniszczenia i utrata środowisk naturalnych takich jak :lasy, łąki, mokradła.
2. Utrata korzyści czerpanych ze środowiska naturalnego, takich jak zapylenie upraw, żyzność gleby, ochrona przed powodzią i suszami, regulacja klimatu, czystość wód i powietrza.
3. Zanikanie gatunków zwierząt i roślin.
4. Odłączenie od natury na terenach miejskich i w dzisiejszym stylu życia.
5. Negatywny wpływ degradacji bioróżnorodności na ekonomię, np. utrata zarobków pochodzących z turystyki i rybołówstwa.(na podstawie Specjalnego Eurobarometru 436 Europejskiej Agencji Środowiska, dostarczonego przez Dyрекcję Generalną Środowiska (DG ENV), Dania 2016)

Odpowiedzi przedstawione na rysunku 1.2. dowodzą, że większość respondentów ma świadomość zagrożeń płynących z degradacji środowiska.

Kolejnym poruszonym zagadnieniem wśród respondentów na przestrzeni lat 2007-2015 był program Natura 2000. Respondenci zapytani zostali, czy są świadomi istnienia programu Natura 2000. Do wyboru mieli odpowiedzi:

Słyszałem i wiem co to jest / Słyszałem, ale nie wiem co to / Nigdy nie słyszałem / Nie wiem

Zebrane dane przedstawione na rysunku 1.3, jasno pokazują, że większość Europejczyków nie słyszała nigdy o programie Natura 2000, a mniej niż jedna piąta wie, jaka jest jego istota [1].



Rys 1.3 Znajomość programu Natura 2000 (na podstawie: European Environment Agency, Special Eurobarometer 436 provided by Directorate-General for Environment (DG ENV), Dania 2016)

Przez termin Natura 2000 należy rozumieć, zgodnie z dyrektywą Rady Europejskiej Wspólnoty Gospodarczej z 1992 roku o ochronie siedlisk naturalnych oraz dzikiej fauny i flory w Europie, „*Tereny o największym znaczeniu dla zachowania zagrożonych lub bardzo rzadkich gatunków roślin i zwierząt czy charakterystycznych siedlisk przyrodniczych mających znaczenie dla ochrony wartości przyrodniczych całej Europy (jej różnorodności biologicznej)*”. Sposób ochrony w obecnej formie dotyczy również tzw. korytarzy ekologicznych, czyli obszarów przemieszczania się zwierząt pomiędzy siedliskami objętymi ochroną [3]. Program ten w czynny sposób przyczynia się do ochrony środowiska w stopniu lokalnym/regionalnym m.in. przez zakaz wycinki drzew w obszarze siedlisk ptaków chronionych w ramach tego programu.

2. Emisja substancji chemicznych

Nie bez znaczenia dla utrzymania bioróżnorodności i korzyści, jakie są czerpane ze środowiska pozostaje emisja gazów i substancji toksycznych. Wraz ze wzrostem świadomości o ochronie przyrody i środowiska, mimo ciągłego rozwoju przemysłu odnotowuje się uogólniony spadek emitowanych substancji takich jak: HCB, PCB, dioksyny, furany oraz PAH.

HCB – jest to heksachlorobenzen, który kiedyś używany był jako środek grzybobójczy, substancja stosowana do wytwarzania barwników, syntezy związków organicznych, gumy i w ochronie drewna. Najczęściej powstaje jako produkt uboczny podczas wytwarzania innych związków chemicznych. Długotrwałe narażenie na kontakt z tą substancją lub jej spożycie może powodować m.in.: choroby wątroby, nowotwory związane z tarczycą, zmiany skórne [6]. Stosowanie heksachlorobenzenu (np. w formie fungicydu) jest zabronione na mocy międzynarodowej konwencji sztokholmskiej jako trwale zanieczyszczenie organiczne.

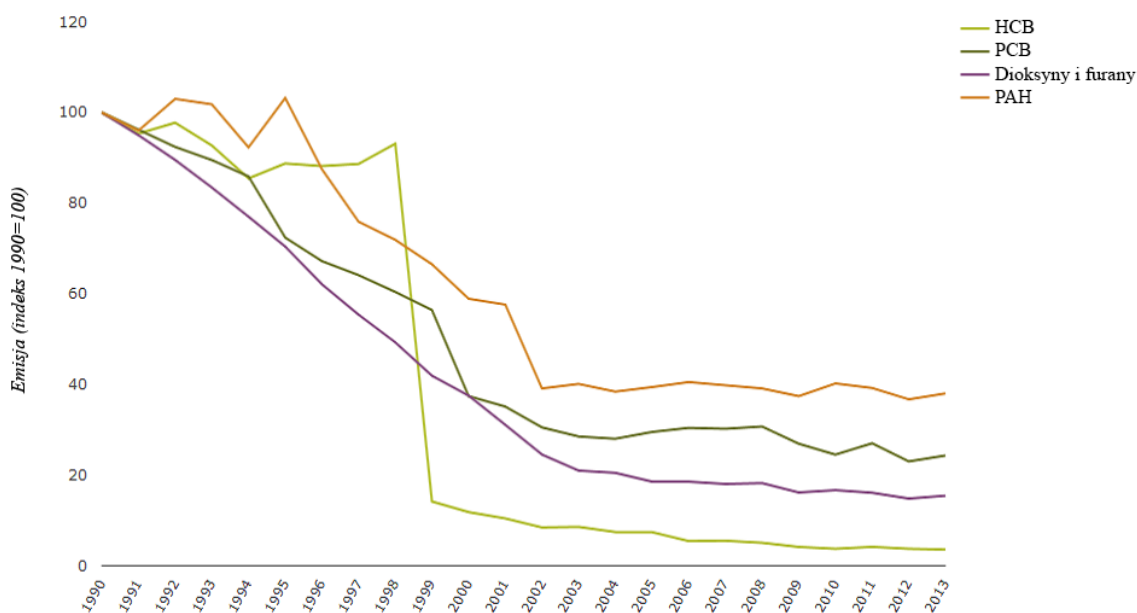
PCB – to grupa polichlorowanych bifenyli, które nie występują w żadnych naturalnych formach. PCB były wykorzystywane głównie jako chłodziwa i smary w transformatorach, kondensatorach i innych urządzeniach elektrycznych, ponieważ nie palą się łatwo i są dobrymi izolatorami. W 1977r. wprowadzono zakaz używania tej substancji, ze względu na szkodliwość dla zdrowia. Produkty wykonane przed 1977, które mogą zawierać PCB to stare oprawy oświetlenia fluorescencyjnego i urządzeń elektrycznych zawierających kondensatory PCB, stare mikroskopy i oleje hydrauliczne [7].

Dioksyny stanowią grupę związków chemicznych, powstają najczęściej w procesach przemysłowych, przede wszystkim wytwarzania herbicydów i pestycydów lub niekontrolowanego spalania śmieci. Mogą być też

produktem ubocznym naturalnych procesów takich jak erupcje wulkaniczne i pożary lasów. Krótkotrwałe narażenie ludzi na wysokie poziomych dioksyn może doprowadzić do uszkodzeń skóry, zaburzeń funkcji wątroby. Długotrwały kontakt powoduje zaburzenia układu odpornościowego, rozwijającego się układu nerwowego, układu hormonalnego i funkcji rozrodczych [8].

Furany - stosuje się jako produkt pośredni w produkcji tetrahydrofuran (C_4H_8O), pirol (C_4H_5N) i tiofenu (C_4H_4S). Narażenie inhalacyjne na tę substancję powoduje podrażnienie oczu i skóry oraz depresję centralnego układu nerwowego. Furan działa mutagennie na zwierzęta i rakotwórczo [9].

PAH są to wielopierścieniowe związki chemiczne, niestosowane w przemyśle komercyjnym. Najczęściej PAH powstają podczas reakcji Reformatskiego. Są to wysoko toksyczne związki, które zwiększają ryzyko nowotworów, bezpośrednio wpływają na DNA. Szkodliwe stają się zarówno w przypadku spożycia jak i ekspozycji oraz przenikania przez naskórek, działa bowiem drażniąco na skórę, układ pokarmowy i oczy. Podczas spalania wytwarza toksyczne opary tlenków, węgla i dwutlenku węgla [10].



Rys 2.1 Emisja trwałych zanieczyszczeń organicznych w latach 1990-2013 (źródło: European Environment Agency, EU progress in meeting emission ceilings set out in the NECD Annexes I and II, 2016)

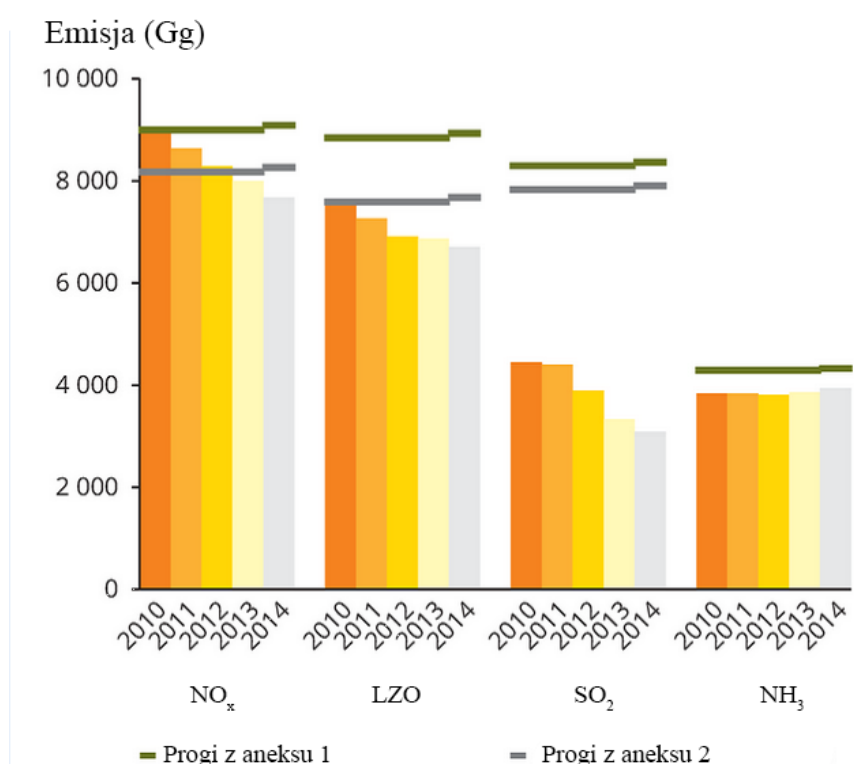
Poprzez trwałe zanieczyszczenia organiczne (POPs, z ang. persistent organic pollutants) należy rozumieć organiczne substancje chemiczne wyróżniające się poniżej wymienioną kombinacją właściwości fizycznych i chemicznych. W efekcie emisji do środowiska pozostają one w niezmiennym składzie przez wyjątkowo długi czas, ponadto szeroko rozprzestrzeniają się w środowisku na drodze naturalnych procesów zachodzących w stratosferze, hydrosferze i w atmosferze. Substancje te ulegają akumulacji w tkankach tłuszczowych organizmów żywych i są obecne w wyższych stężeniach na wyższych poziomach łańcucha pokarmowego - są toksyczne dla ludzi i zwierząt. Badania prowadzone w latach 1990-2013, a przedstawione na rysunku 2.1, wykazują uogólniony spadek (z niewielkimi odchyleniami) ich emisji na przestrzeni lat [4]. Jest to o tyle ważny proces, że każda z tych substancji niesie realne zagrożenie dla organizmów. Ponadto Parlament i Rada Europejska wydała ROZPORZĄDZENIE (WE) NR 850/2004 z dnia 29 kwietnia 2004 r. dotyczące trwałych zanieczyszczeń organicznych i zmieniające dyrektywę 79/117/EWG, w którym określa potrzeby zmian w używaniu i produkcji substancji wymienionych na wykresie 3. Prócz wyżej wymienionych substancji bardzo ważną rolę w zanieczyszczaniu powietrza oraz dla zdrowia mają: lotne związki organiczne (LZO), amoniak (NH_3), tlenki azotu (NO_x) oraz tlenki siarki (SO_x).

Lotne związki organiczne zawarte w powietrzu mogą w dużym stężeniu lub stałej ekspozycji powodować m.in. zawroty głowy, spadek koncentracji, podrażnienie błon śluzowych, nowotwory, uszkodzenie nerek, wątroby i układu nerwowego. Głównym źródłem tych związków są: farby, rozpuszczalniki, kleje, kserokopiarki, środki czyszcząco-dezynfekujące, odświeżacze powietrza, przechowywanie paliw i produktów motoryzacyjnych [11].

Z kolei amoniak w formie lotnej może powodować m.in. podrażnienia oczu, skóry, błon śluzowych, obrzęki płuc. Najczęściej powstaje jako zanieczyszczenie powietrza przy opryskach rolniczych (bez pestycydów), produkcji i zużyciu paliw dodatków do paliw [12].

Tlenki azotu powstają głównie podczas spalania paliw, naturalnie podczas wyładowań elektrycznych, gdzie dochodzi do spalania w obecności azotu. Jako bezwodnik kwasu siarkowego SO_3 w nadmiarze powoduje stany zapalne dróg oddechowych, zwiększa również odczyny alergiczne [13]. Tlenki siarki wykazują działanie szkodliwe i drażniące dla błon śluzowych i układu oddechowego. Najczęściej do powietrza dostaje się przez uzdatnianie wód, produkcję papieru oraz ze skraplania gazów kominowych huty [14].

Na podstawie dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady nr 2001/81/WE z dnia 23 października 2001 r. w sprawie krajowych pułapów emisji dla niektórych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego wprowadzono regulacje, które miały obniżyć emisję szkodliwych gazów.



Rys 2.2 Zmniejszani progów emisyjnych NO_x, LZO, SO₂, NH₃ w latach 2010-2014 (źródło: E EA, EU progress in meeting emission ceilings set out in the NECD Annexes I and II, 2016)

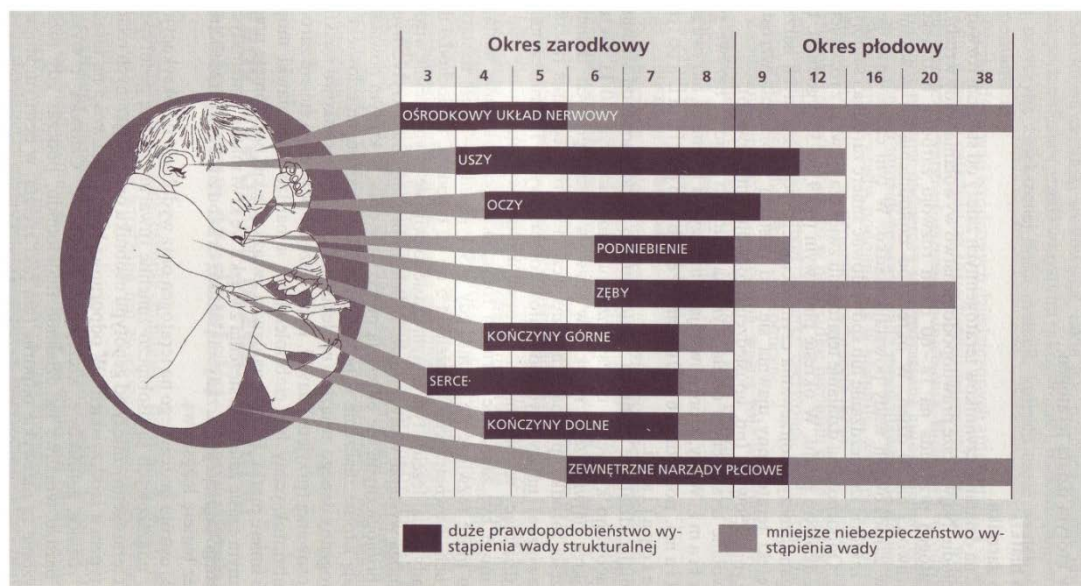
W odniesieniu do założeń wspomnianej dyrektywy monitorowano emisję w odrębnych badaniach w latach 2010-2014. Wykazały one uogólniony spadek emisji LZO, amoniaku, tlenków azotu oraz tlenku siarki (II). Na rysunku 2.2. przedstawiono efekty wprowadzonych ograniczeń.

3. Przyczyny patologii w układzie nerwowym

Obecnie za przyczynę powstawania zaburzeń rozwojowych układu nerwowego w czasie ciąży uważa się dziedziczenie autosomalne (ok. 7%) i zaburzenia chromosomowe sprzężone z chromosomem X (ok.6%) oraz patogeny środowiskowe takie jak:

- wewnątrz członowe czynniki fizyczne,
- wewnątrz członowe czynniki zapalne,
- matczyne zaburzenia metaboliczne,
- narażenie matki na toksyny i leki,

Jednak 60% przyczyn pozostaje nieznana. W przypadku osób dorosłych za przyczynę zmian w funkcjonowaniu układu nerwowego i prawdopodobnie zmian w obrębie ośrodkowego układu nerwowego uznaje się zanieczyszczenia środowiska (fizyczne i chemiczne), metale ciężkie w diecie, promieniowanie m.in. elektromagnetyczne, używki, nadmiar czynników stresogennych [15]. Na rysunku 3.1 przedstawiono krytyczne okresy embriogenezy wybranych narządów.



Rys 3.1 Krytyczne okresy embriogenezy dla niektórych narządów (Źródło: H. Bartel, Embriologia, podręcznik dla studentów medycyny, Warszawa 1995, s. 170)

W większości przypadków nie jesteśmy w stanie precyzyjnie określić skutków, które są jednoznacznym efektem ekspozycji kobiet w ciąży na konkretną substancję szkodliwą - wiadomo natomiast, które układy są najbardziej narażone. Wśród najbardziej narażonych układów na pierwszym miejscu znajduje się ośrodkowy układ nerwowy (OUN). Głównym zadaniem OUN jest rejestracja, przetwarzanie i reakcja na pobudzenia dochodzące z obwodowego układu nerwowego oraz kontrola czynności podtrzymujących życie - m.in. autonomiczna regulacja układu sercowo-naczyniowego [16].

4. Biofeedback-EEG

Nie wszystkie zaburzenia w ośrodkowym układzie nerwowym można leczyć lub niwelować terapią farmakologiczną. W przypadku zaburzeń związanych z czynnością elektryczną mózgu pomocną metodą staje się Biofeedback-EEG. Biofeedback-EEG to „biologiczne sprzężenie zwrotne”, które za pomocą urządzeń elektrycznych obrazuje stan ludzkiego mózgu. Zasada działania biofeedbacku EEG, opiera się na pobieraniu w czasie rzeczywistym i wyświetleniu na monitorze informacji o aktywności bioelektrycznej mózgu rejestrowanej w postaci fal mózgowych za pomocą elektrod umocowanych na powierzchni głowy. Badanie to kwalifikowane jest jako pomiar QEEG, czyli badanie ilościowe (*quantity*) bazujące na pomiarze EEG - pomiarem jakościowym. W metodzie QEEG poza zapisem EEG otrzymywany jest też FFT, czyli szybka transformata Furiera (rozkład częstotliwości w czasie). Dla poszczególnych fal otrzymujemy również wartości amplitud, ich udział procentowy oraz współczynniki zależności pomiędzy poszczególnymi falami mózgowymi. Na podstawie analizy tych wszystkich wyników dobrany zostaje indywidualny protokół treningowy. Następnie przeprowadza się serię treningów, które odbywają się w formie gry. Każdemu parametrowi gry przypisany jest poszczególny rodzaj aktywności neuronalnej. Uczestnik ma za zadanie osiągnąć wyznaczone cele w grze poprzez kontrolę i regulację swojego stanu psychofizjologicznego. Wstępna analiza i praca metodą biofeedback opiera się głównie na ocenie funkcji autonomicznego układu nerwowego. Przykładowo osoba trenowana dysponuje na monitorze poruszającym się samochodem i musi sprawić by samochód jechał jak najszybciej i trzymając się prawej strony jezdni. Natomiast terapeuta na monitorze komputera obserwuje aktualizowane

w czasie rzeczywistym parametry i zapis EEG. W razie potrzeby może podnosić lub obniżać próg trudności. Funkcja edukacyjna Biofeedbacku – wynika z jego natury, czyli treści filmu lub bajki. Jedną z dostępnych form gier w terapii biofeedback polega na możliwości wgrania dowolnego filmu, bajki i nałożenia nań zakłóceń, które pacjent winien eliminować. Zakłóceniem może być szum na obrazie lub postacie/obiekty zasłaniające obraz, jak przedstawia rysunek 4.1.



wynik dobry

wynik zły

Rys 4.1 Prawidłowy i nieprawidłowy wynik uzyskiwany dla planszy „film” (źródło: ELMIKO Aparatura Medyczna. *EEG DigiTrack 12. Biofeedback Dokumentacja użytkownika aparatu*, Milanówek 2005)

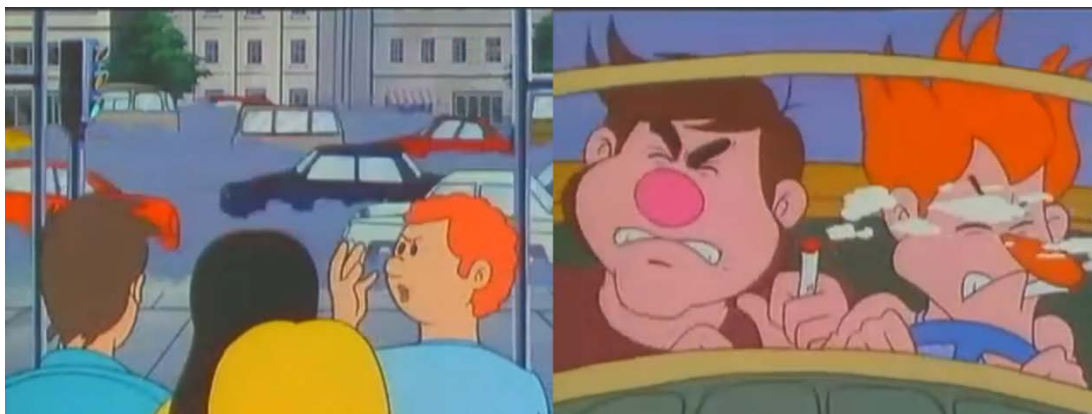
Przykładowo, jeśli podłożona zostanie bajka z serii „Było sobie życie” odcinek 21, pt.: Wojna toksyn, osoba trenowana dowiaduje się o genezie zanieczyszczenia i ewentualnym jego efekcie dla organizmu. Już na samym początku za pomocą słów oraz kadrów przedstawiony jest problem: „Organizm atakowany jest przez wiele trucizn, takich jak: toksyny, szkodliwe gazy, substancje chemiczne. Niektóre z nich są naturalne inne w większości wytworzone przez człowieka. By chronić przed nimi organizm każda komórka ma agentów specjalnych zwanych enzymami detoksykującymi, wyszkolonymi specjalnie do tych celów”.



Rys 4.2. Kadry z bajki „Było sobie życie”, odcinek 21 (źródło: Albert Barille, Kolekcja filmów edukacyjnych, *Było sobie życie*, odcinek 21, Hippocampus 2011)

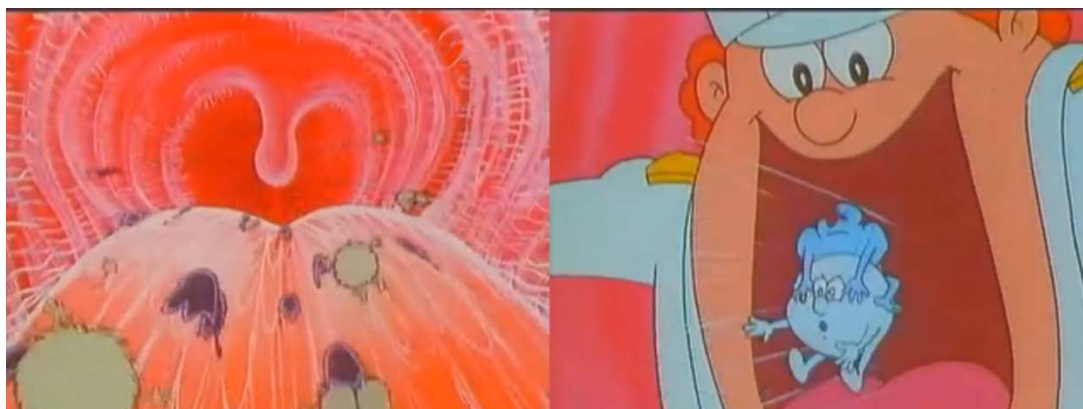
Następnie przedstawiany jest przypadek: dzieci biegają, czują spaliny i zaczynają rozmawiać, wskazując na negatywne skutki dla zdrowia (Rys.4.3). „Popatrzcie na te zanieczyszczenia, przy takiej ilości spalin nic dziwnego,

że nie mamy czym oddychać”. Przedstawione zostają również wizualnie negatywne zachowania takie jak palenie papierosów, w kontekście zdrowia i zanieczyszczeń.



Rys 4.3. Kadr z bajki „Było sobie życie”: ekspozycja na szkodliwe substancje, odcinek 21 (źródło: Albert Barille, Kolekcja filmów edukacyjnych, *Było sobie życie*, odcinek 21, Hippocampus 2011)

Kolejnym etapem edukacyjnym jest sekwencja wizualizacji: szkodliwe substancje przenikają do organizmu oraz sposób w jaki się w nim rozprzestrzeniają, efekty ataku patogenów i prawidłową reakcję obronną organizmu, który podejmuje walkę, rysunek 4.4.



Rys 4.4 . Kadr z bajki „Było sobie życie”, drogi rozprzestrzeniania się w organizmie, odcinek 21 (źródło: Albert Barille, Kolekcja filmów edukacyjnych, *Było sobie życie*, odcinek 21, Hippocampus 2011)

Wszystko opowiedziane jest prostym przystępnym językiem i przedstawione w atrakcyjnej wersji animowanej, tak by zainteresować dzieci. Wykorzystanie tego typu filmów w terapii, oprócz korzyści płynących z terapii wprost niesie wartości dodane - edukacyjne. Dzieci słuchając i obserwując uczą się mimowolnie m.in. o szkodliwości spalin, ich produkcji oraz jak nasz organizm jest w stanie się bronić.

5. Podsumowanie

Mimo rosnącej świadomości społecznej o zagrożeniach środowiska ludzie nadal są narażeni na szkodliwe substancje m.in. z powietrza. Implementacja regulacji prawnych obniża emisję szkodliwych substancji i częściowo zapobiega niszczeniu środowiska. Bardzo ważnym aspektem pozostaje edukacja społeczna, ponieważ im bardziej ludzie są świadomi zagrożeń i metod ochrony środowiska tym łatwiej będzie im przestrzegać zasad, które chroniąc środowisko wpływają pozytywnie na ludzkie zdrowie. Najbardziej narażone na patogeny środowiskowe- tak chemiczne jak i fizyczne są dzieci i kobiety w ciąży. Płód przez cały okres ciąży jest narażony na uszkodzenia OUN, co powoduje problemy rozwojowe, zaburzenia funkcjonowania mózgu czy czynności bioelektrycznej. Niestety nie wszystkim zaburzeniom sprostać mogą klasyczne metody typu terapia farmakologiczna. Natenczas pomocne stają się nowe, nieinwazyjne metody diagnostyki i terapii. Wśród nich na

uwagę zasługuje metoda biofeedback-EEG, która oprócz walorów terapeutycznych może pełnić funkcję edukacyjną. Ponadto rodzice dzieci nie mający świadomości zagrożeń lub nie przywiązujący do nich wagi, dzięki edukacji pociech, które zadają pytania dotyczące wiedzy nowo nabytej zwrócą prawdopodobnie większą uwagę na kwestie środowiskowe i będą poszerzać wiedzę w tym zakresie.

Literatura

- [1] European Environment Agency, *Special Eurobarometer 436 provided by Directorate-General for Environment (DG ENV)*, Dania 2016
- [2] European Commission, *Special Eurobarometer 436, Attitudes of Europeans towards biodiversity*, 2016
- [3] Komisja Europejska, *DYREKTYWA RADY 92/43/EWG z dnia 21 maja 1992 r. w sprawie ochrony siedlisk przyrodniczych oraz dzikiej fauny i flory*
- [4] European Environment Agency, *EU progress in meeting emission ceilings set out in the NECD Annexes I and II*, 2016
- [5] Dz.U. Z 2002r. Nr184, poz.1532, *Konwencja o różnorodności biologicznej, Rio de Janeiro, 5 czerwca 1992 r.*
- [6] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> [20.10.2016] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8370#>
- [7] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> [20.10.2016] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/40470#>
- [8] <http://www.who.int>[20.10.2016] <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs225/en/>
- [9] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> [20.10.2016] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8029#>
- [10] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> [20.10.2016] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6001#>
- [11] US Environmental Protection Agency, *Volatile Organic Compounds' Impact on Indoor Air Quality*, 2016
- [12] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> [20.10.2016] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/222#>
- [13] United States Environmental Protection Agency, *NOx What is it?, Where does it come from?*, Research Triangle Park, NC 27711
- [14] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> [20.10.2016] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1119#>
- [15] PTNK, *Szkolenie licencyjne specjalisty i terapeuty biofeedbacku cz.I*, wyd. Elmiko, Milanówek 2013, s.15-22, 34-35
- [16] A. Longstaff, *Krótkie wykłady Neurobiologia*, PWN Warszawa 2002, s. 19-24, 37-39
- [17] M. Thompson, L.Thompson, *The Neurofeedback Book; an introduction to basic concepts in applied psychophysiology*
- [18] H. Heinrich, U. Strehl, M. Arns, *Neurofeedback i ADHD*, Frontiers in Human Neuroscience 2016

Analiza mechanizmów promowania wzrostu roślin i potencjału degradacyjnego endofitów bakteryjnych

Artur Piński¹, Katarzyna Hupert-Kocurek¹;

¹ Uniwersytet Śląski; Katedra Biochemii, Jagiellońska 28, 40-032 Katowice, tel.: 32 359 1956, e-mail: apinski@us.edu.pl

Streszczenie

Fitodegradacja to technologia wykorzystująca rośliny do oczyszczania środowiska zanieczyszczonego ksenobiotykami, której efektywność zależy od wielu czynników m.in. od kondycji roślin i ich zdolności do transformacji zanieczyszczeń organicznych. Endofity bakteryjne, czyli bakterie zdolne do bytowania we wnętrzu roślin, dzięki swoim właściwościom mogą przyczyniać się do wspomagania tego procesu. Celem przeprowadzonej analizy była ocena predyspozycji genetycznych wybranych bakterii endofitycznych do promowania wzrostu gospodarza roślinnego i degradacji monopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Analizie bioinformatycznej poddano 171 szczepów, oceniając obecność 41 genów promowania wzrostu gospodarza roślinnego i 22 genów zaangażowanych w degradację monopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Analiza ujawniła genetyczne predyspozycje endofitów do promowania wzrostu gospodarza roślinnego i ich duży potencjał degradacyjny.

Słowa kluczowe: endofity bakteryjne, promowanie wzrostu roślin, monopierścieniowe węglowodory aromatyczne

1. Wstęp

Intensywny rozwój przemysłu i wzrost liczby ludności na świecie niesie ze sobą wiele niekorzystnych zmian dla środowiska. Na przykład uwalniane do gleby zanieczyszczenia organiczne ulegają w niej akumulacji hamującej wzrost i aktywność bytujących tam mikroorganizmów, zmniejszając tym samym zdolności gleby do samooczyszczania. Co więcej, związki te mogą ulegać akumulacji w roślinach stanowiących źródło pożywienia dla zwierząt, w tym człowieka [1]. Z powodu właściwości mutagennych i kancerogennych ksenobiotyki stanowią poważny problem dla zdrowia publicznego i stabilności ekosystemów, a oczyszczenie i utrzymywanie środowiska wolnego od zanieczyszczeń tego typu związkami jest jednym z głównych wyzwań nauk środowiskowych. Tradycyjne metody fizyczne i chemiczne oczyszczania wody i gleby są kosztowne i często mogą negatywnie wpływać na środowisko. Dlatego też nieustannie poszukuje się nowych, tanich i przyjaznych dla środowiska metod usuwania zanieczyszczeń organicznych [2]. Jedną z takich metod jest fitodegradacja, czyli technologia wykorzystująca rośliny do oczyszczania środowiska. Co ważne, rośliny rosnące w skażonym środowisku mogą być używane do produkcji biopaliw czy sekwestracji dwutlenku węgla. Prócz usuwania związków organicznych ze środowiska, rośliny przyczyniają się także do modyfikacji fizycznych

i chemicznych właściwości gleby, zwiększenia stężenia tlenu i porowatości gleby, ułatwiają tym samym wzrost i rozwój mikroflory. Wydzieliny korzeniowe umożliwiają wzrost bakteriom ryzosferowym, które z kolei dzięki m.in.: produkcji kwasu indolilo-3-octowego (IAA), sideroforów, mobilizacji fosforanów i zdolności do biokontroli fitopatogenów promują wzrost gospodarza roślinnego rosnącego w skażonej glebie [1]. Część mikroorganizmów ryzosferowych może wchodzić w ściślejsze oddziaływanie z gospodarzem roślinnym poprzez kolonizację jego tkanek. Organizmy takie określane są, jako bakterie endofityczne. Endofity mogą poprawiać proces fitodegradacji, przez wzgląd na fakt, że metabolizm mikroorganizmów, w odróżnieniu od roślin, pozwala na mineralizację szerokiego zakresu związku organicznych. Niezmiernie ważnym elementem oddziaływań roślina-bakterie endofityczne jest zdolność bakterii do promowania wzrostu gospodarza roślinnego, co także przyczynia się do obniżenia stosunku organicznych zanieczyszczeń do biomasy roślinnej zmniejszając tym samym stres wywierany na roślinę [2].

Badania polowe z udziałem roślin inokulowanych starannie wyselekcjonowanymi szczepami endofitycznymi ujawniły pozytywny wpływ endofitów na tempo fitodegradacji. Przykłady endofitów bakteryjnych użytecznych w procesie fitodegradacji przedstawiono w tabeli 1. Jednym z problematycznych do usunięcia związków organicznych jest kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D). Ten powszechnie stosowany herbicyd wykazuje toksyczność względem roślin zwykle używanych w procesie fitodegradacji, takich jak topola i wierzba. Mimo, że 2,4-D jest stosunkowo łatwo degradowany przez mikroorganizmy, może on ulegać akumulacji, jeśli w glebie brak mikroorganizmów zdolnych do jego degradacji lub gdy ich aktywność czy populacja jest niewystarczająca. Inokulacja grochu (*Pisum sativum*) endofitycznym szczepem *Pseudomonas putida* VM1450 spowodowała spadek stężenia 2,4-D w glebie, jak też, co ważne, nie obserwowano akumulacji herbicydu w częściach nadziemnych. Szczep VM1450 prócz zdolności do degradacji 2,4-D skutecznie promował wzrost gospodarza roślinnego [3].

2. Mechanizmy promowania wzrostu gospodarza roślinnego przez bakterie endofityczne

Promowanie wzrostu gospodarza roślinnego przez bakterie endofityczne i ryzosferowe, to ważny element skutecznej fitodegradacji. Obie grupy mikroorganizmów wykazują podobne mechanizmy promowania wzrostu roślinnego gospodarza, wśród których możemy wyróżnić mechanizmy bezpośrednie i pośrednie. Bezpośrednie mechanizmy promowania wzrostu roślin obejmują udział bakterii w pozyskiwaniu przez roślinę niezbędnych czynników wzrostowych (azot, fosfor i minerały) lub modulowanie poziomu hormonów roślinnych. Do mechanizmów tych zalicza się: zdolność wiązania azotu atmosferycznego, zwiększanie biodostępności fosforanów, syntezę sideroforów kompleksujących jony żelaza zwiększając ich biodostępność dla roślin oraz syntezę fitohormonów roślinnych (IAA, giberelin, cytokinin, kwasu salicylowego, acetoiny i 2,3-butandiolu) i obniżanie poziomu syntezy etylenu poprzez degradację jego prekursora – kwasu 1-aminocyklopropano-1-karboksyowego (ACC). Skutkiem działania mechanizmów pośrednich natomiast jest obniżenie inhibujących efektów aktywności fitopatogenów [17]. Jest to możliwe dzięki produkcji cyjanowodoru, 2,4-diacetylofloroglucyny, chitynaz, lizozymu i kwasu γ -aminomasłowego, jak też poprzez zakłócanie komunikacji pomiędzy fitopatogenami w ramach mechanizmu zwanego *quorum quenching* [18].

2.1. Geny bakteryjne determinujące mechanizmy bezpośredniego promowania wzrostu roślin

Dostępność azotu to jeden z czynników limitujących wzrost roślin, stąd też, wiązanie azotu atmosferycznego przez bakterie diazotroficzne jest ważnym mechanizmem promowania wzrostu rośliny. Jeden z endofitycznych szczepów, *Gluconacetobacter diazotrophicus* PAL5 kolonizujący trzcinę cukrową zdolny jest do pokrycia do 50% zapotrzebowania swojego gospodarza na azot, zmniejszając tym samym potrzebę nawożenia gleby, a więc i koszty uprawy. Proces wiązania azotu atmosferycznego katalizowany jest w głównej mierze przez nitrogenazę zależną od molibdenu, enzymu składającego się z podjednostki *alfa* i *beta*, kodowanych odpowiednio przez geny, *nifD* i *nifK*. Operon *nif* zawiera również inne geny zaangażowane w regulację procesu wiązania azotu [19, 20].

Bakterie ryzosferowe i endofityczne poprzez produkcję kwasów organicznych (głównie kwasu glukonowego), fosfataz i fitaz (*phyA*) zwiększają biodostępność fosforu, znajdującego się w glebie, częściowo w niedostępnej dla roślin formie. Produkcja kwasu glukonowego katalizowana jest przez dehydrogenazę glukozy (*gcd*). W regulację i transport fosforanów zaangażowany jest dwukompleksowy system *phoP-phoR* i geny wchodzące w skład operonu *pst* (*pstABCS*). Fosfoniany to związki fosforu organicznego cechujące się obecnością stabilnego wiązania C-P. Geny zaangażowane w mobilizację fosfonianów zebrane są w operon *phn* zawierający osiem genów *phnABEFGHIJKL* [20, 21].

IAA to jeden z najistotniejszych fitohormonów zaangażowany w regulację wzrostu i rozwoju rośliny. Zdolność do syntezy i sekrecji IAA wykazują również bakterie, stymulując podziały komórkowe i wzrost m.in. korzeni bocznych, zwiększając tym samym powierzchnię absorpcyjną korzenia. Bakterie, podobnie jak rośliny, syntezują IAA korzystając z różnych szlaków syntezy, takich jak: 1) indolilo-3-acetamidu (IAM), 2) indolilo-3-pirogronianu (IPA), 3) tryptaminy (TAM) i 4) indolilo-3-acetonitrylu (IAN). Szlak IAM obejmuje dwa etapy. W pierwszym, tryptofan ulega oksydacji do IAM w reakcji katalizowanej przez monoooksygenazę tryptofanową (kodowaną przez gen *iaaM*). W drugim etapie IAM jest hydrolizowany do IAA i amoniaku przez hydrolazę IAM (*iaaH*). Szlak IPA składa się z trzech etapów. Synteza IAA rozpoczyna się od transaminacji

tryptofanu do IPA, w reakcji katalizowanej przez aminotransferazę. IPA ulega dekarboksylacji do indolo-3-acetaldehydu z udziałem IPA dekarboksylazy, kodowanej przez gen *ipdC*. Następnie, dehydrogenaza utlenia indolo-3-acetaldehyd do IAA. Enzymy szlaku TAM i IAN oraz geny kodujące enzymy katalizujące poszczególne etapy syntezy IAA nie zostały scharakteryzowane w wystarczający sposób umożliwiającą analizę bioinformatyczną [22].

Tab. 1 Przegląd endofitów bakteryjnych użytecznych w fitodegradacji.

Inokulowana roślina	Endofityczne szczepy	Zdolności degradacyjne	Źródło
<i>Allium macrostemon</i>	<i>Enterobacter</i> sp. 12J1	degradacja pirenu	[4]
<i>Arabidopsis thaliana</i>	<i>Achromobacter xylosoxidans</i> F3B	degradacja fenoli	[5]
<i>Lolium multiflorum</i>	<i>Burkholderia phytofirmans</i> PsJN	degradacja węglowodorów	[2]
<i>Lolium multiflorum</i>	<i>Pseudomonas</i> sp. ITRI53	degradacja oleju napędowego	[6]
<i>Lolium multiflorum</i> , <i>Lotus corniculatus</i> , <i>Medicago sativa</i>	<i>Enterobacter ludwigii</i> ISI10-3, <i>Enterobacter ludwigii</i> BRI10-9	degradacja węglowodorów aromatycznych	[7]
<i>Lupinus luteus</i>	<i>Burkholderia cepacia</i> VM1468	degradacja trichloroetenu	[8]
<i>Pisum sativum</i>	<i>Pseudomonas putida</i> VM1450	degradacja 2,4-D	[3]
<i>Pisum sativum</i>	<i>Pseudomonas putida</i> VM1441	degradacja naftalenu	[9]
<i>Populus deltoides</i>	<i>Bacillus</i> sp. SBER3	degradacja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	[10]
<i>Populus deltoides</i> x (<i>trichocarpa</i> x <i>deltoides</i>)	<i>Pseudomonas putida</i> W619- TCE	obniżenie fitotoksyczności trichloroetenu, degradacja trichloroetenu	[11]
<i>Populus deltoides</i> x <i>Populus nigra</i>	<i>Burkholderia fungorum</i> DBT1	degradacja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	[12]
<i>Scirpus triqueter</i>	<i>Pseudomonas</i> sp. J4AJ, <i>Bacillus subtilis</i> U-3	produkcja biosurfaktanów (U-3), degradacja oleju napędowego (J4AJ)	[13]
<i>Spirodela polyrhiza</i>	<i>Klebsiella terrigena</i> E42, <i>Pseudomonas</i> sp. E46	degradacja fenpropatryny	[14]
<i>Triticum durum</i> , <i>Zea mays</i>	<i>Burkholderia cepacia</i> FX2	degradacja toluenu	[15]
<i>Typha domingensi</i>	<i>Microbacterium arborescens</i> TYSI04, <i>Bacillus pumilus</i> PIRI30	oczyszczenie ścieków włókienniczych	[16]

Egzogenny IAA nie tylko pozytywnie wpływa na wzrost rośliny, lecz także bezpośrednio stymuluje syntezę etylenu, poprzez podwyższenie poziomu transkrypcji genu kodującego syntazę ACC. Synteza etylenu roślinie również w warunkach stresowych hamując wzrost rośliny. Redukcja ujemnych skutków działania etylenu następuje poprzez rozkład prekursora syntezy etylenu – ACC, degradowanego przez deaminazę ACC (*acdS*). Produkty degradacji ACC – *alfa*-ketomaślan i amoniak, stanowią źródło energii

i azotu dla bakterii. Również inne fitohormony produkowane przez endofity bakteryjne sprzyjają promowaniu wzrostu gospodarza. Niestety, bakteryjne szlaki syntezy cytokinin i giberelin wciąż wymagają wyjaśnienia, natomiast ostatni etap syntezy kwasu salicylowego stymulującego indukowaną odporność systemiczną, katalizowany jest przez liazę isochorizmianową (*pchB*) [23, 24].

Syntezywane przez endofity bakteryjne acetoina i 2,3-butandiol promują wzrost gospodarza, jak też indukują odporność systemiczną (ISR). Geny operonu *budABC* kodują główne enzymy syntezy acetoiny i 2,3-butandioli. Syntaza acetomleczanowa (*budB*) przekształca pirogronian do acetomleczanu, który ulega dekarboksylacji do acetoiny katalizowanej przez dekarboksylazę acetoiny (*budA*). Acetoina uwalniana jest przez komórki bakteryjne lub przekształcana do 2,3-butandioli przez reduktazę acetoiny (*budC*). Syntezę acetoiny umożliwia również obecność w genomie bakterii genu kodującego dehydrogenazę pirogronianową, jako że niewielka część pirogronianu konwertowana jest do acetoiny, choć główną reakcją katalizowaną przez enzym jest utlenianie pirogronianu do aldehydu octowego [24].

2.2 Geny bakteryjne determinujące mechanizmy pośredniego promowania wzrostu roślin

Wzrost roślin w warunkach stresowych zwiększa ich podatność na atak fitopatogenów. Dlatego też, wydzielane przez endofity związki o właściwościach przeciwgrzybiczych i antibakteryjnych stanowią ważny sposób promowania wzrostu gospodarza. Do związków tych zalicza się m.in.: cyjanowodór, którego synteza warunkowana jest obecnością genów *hcnABC* i 2,4-diacetylofloroglucynę (*phlABCD*). Ochronna rola chitynaz, kodowanych przez geny *chi* wynika z ich udziału w degradacji ściany komórkowej fitopatogennych grzybów, co powoduje inhibicję wzrostu grzyba, jak też uwolnienie oligo-N-acetyloglukozaminy stymulującej układ odpornościowy rośliny. Produkty degradacji chityny mogą być użyte przez endofity jako źródło węgla i energii [25]. Bakterie endofityczne poprzez produkcję lizozymu (*ydfQ*) chronią swego gospodarza przed fitopatogennymi bakteriami. Natomiast syntezowany kwas γ -aminomasłowy (GABA), będący ważnym neurotransmiterem organizmów eukariotycznych, może reagować z układem nerwowym szkodników, skutkując zaburzeniem jego funkcjonowania. GABA syntezowany jest przez dehydrogenazę glutaminianową (*gadA*), a jego wydzielanie przez komórki bakteryjne możliwe jest dzięki permeazie GABA, produktowi genu *gabP* [26].

Quorum sensing to mechanizm regulacji ekspresji genów zależny od zagęszczenia komórek bakteryjnych, regulujący ekspresję genów zaangażowanych w: sporulację, biosyntezę metabolitów wtórnych, bioluminescencję, tworzenie biofilmu i fitopatogenność. Degradacja cząsteczek sygnałowych, w przypadku bakterii Gram-ujemnych najczęściej acylowych pochodnych laktonu homoseryny (AHL), uniemożliwia bakteriom fitopatogennym wywieranie negatywnego wpływu na roślinę. Aktywność taka zwana jest *quorum quenching*. AHL mogą być degradowane przez enzymy należące do jednej z dwóch grup: acylazy AHL (*quiP/pvdQ*) i laktonazy AHL (*aiiA*). Inną uniwersalną cząsteczką sygnałową używaną przez bakterie Gram-dodatnie i Gram-ujemne jest autoinduktor 2 (AI-2), który może być inaktywowany przez kinazę AI-2 (*lsrK*) [18, 27].

3. Degradacja monopierścieniowych węglowodorów aromatycznych

Wiele szczepów bakteryjnych, w tym endofitów, wykazuje zdolność degradacji związków o strukturze aromatycznej. Proces ten może przebiegać zarówno w warunkach tlenowych i beztlenowych. Analiza szlaków rozkładu związków aromatycznych przy udziale tlenu, umożliwiła wyróżnienie trzech zasadniczych etapów ich biodegradacji. W pierwszym etapie związki te ulegają przekształceniu w tzw. peryferycznych szlakach degradacji do jednego z głównych związków pośrednich: kwasu protokatechowego, katecholu, hydroksyhydrochinonu lub kwasu gentyzynowego. Następnie, pierścień aromatyczny ulega rozszczepieniu, w efekcie którego powstają związki alifatyczne. Etap ten katalizowany jest przez dioksygenazy, enzymy katalizujące wprowadzenie dwóch atomów tlenu do cząsteczki, które mogą także uczestniczyć w peryferycznych szlakach degradacji. Ostatnim etapem rozkładu związków aromatycznych jest transformacja związków alifatycznych do intermediatów cyklu kwasów trikarboksylowych. Szlaki degradacji monopierścieniowych węglowodorów aromatycznych przedstawiono na rys. 3.1 [28, 29].

Celem pracy była ocena potencjału degradacyjnego i zdolności endofitów bakteryjnych do promowania wzrostu gospodarza poprzez analizę obecności 22 genów kodujących enzymy, które uczestniczą

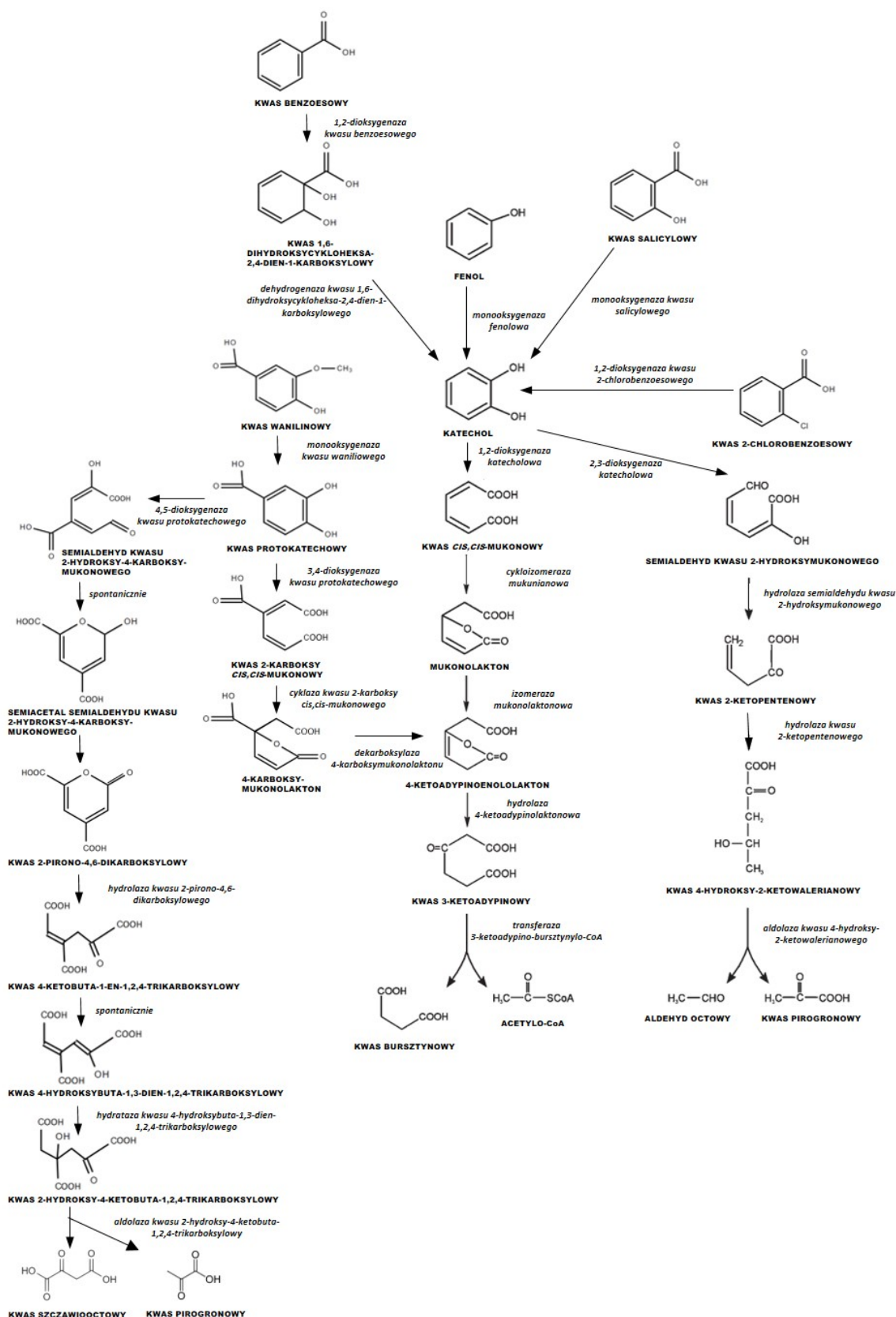
w rozkładzie monopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i 41 genów kodujących białka zaangażowane w promowanie wzrostu gospodarza roślinnego. Obecność genów zanalizowano u 171 wybranych endofitycznych szczepów, których sekwencje genomowe znajdują się w ogólnodostępnej bazie NCBI [31].

4. Metodyka

Bazę genomów analizowanych szczepów bakterii endofitycznych utworzono na podstawie danych uzyskanych z portalu PATRIC [32], bazy NCBI [31] i dostępnych publikacji. Drzewo filogenetyczne endofitów bakteryjnych utworzono na podstawie sekwencji ośmiu łączonych genów metabolizmu podstawowego (*gyrA*, *rimM*, *rbfA*, *tsf*, *leuS*, *ffr*, *pgk* i *smpB*) zidentyfikowanych w genomach wszystkich badanych szczepów z wykorzystaniem programu Phylogeny.fr [33] i zwizualizowano programem iTOL [34]. Dopasowanie sekwencji pojedynczych genów wykonano przy pomocy ClustalW w programie MEGA7 [35]. Analizowane sekwencje łączyło korzystając z programu SequenceMatrix [36]. Słabo dopasowane sekwencje eliminowano z użyciem programu Gblocks v.0.91b [37]. Obecność genów odpowiedzialnych za promowanie wzrostu roślin (PGPG) w genomach wybranych endofitów wykazywano korzystając z portalu PATRIC [32] porównując sekwencje aminokwasowe białek kodowanych przez geny analizowanych szczepów bakterii z bazą zawierającą sekwencje białkowe kodowane przez geny promowania wzrostu roślin. Geny uznawano za podobne, jeśli identyczność sekwencji była większa niż 40%, długość dopasowania >50%, a wartość $e < 1e-5$. Bazę sekwencji PGPG utworzono na podstawie danych dostępnych w bazie UniProt [38]. Geny kodujące enzymy szlaku rozkładu monopierścieniowych węglowodorów aromatycznych analizowano korzystając z portalu PATRIC [32]. Analizę korelacji rho-Spearmana wykonano w programie Statistica 12.0. Mapę cieplną zwizualizowano korzystając z programu Morpheus [39].

5. Wyniki badań i dyskusja

Analiza bioinformatyczna ujawniła duży potencjał degradacyjny bakterii endofitycznych i możliwość ich szerokiego wykorzystania we wspomaganiu procesu fitodegradacji. Analizie poddano geny kodujące siedem enzymów zaangażowanych w przemiany peryferycznych szlaków degradacji, katalizujących transformację ksenobiotyków do dwóch głównych intermediatów: katecholu i kwasu protokatechowego. Stwierdzono, że wśród tych enzymów najczęściej (bo u 58% analizowanych szczepów) występuje monooksygenaza kwasu salicylowego, enzym katalizujący degradację kwasu salicylowego będącego roślinnym hormonem zaangażowanym w indukcję systemicznej odporności, powodujący tym samym osłabienie odpowiedzi rośliny na kolonizujące je bakterie endofityczne (rys. 5.1) [21]. 43 spośród 171 badanych szczepów posiadało oba enzymy umożliwiające transformację, występującego powszechnie w tkankach roślinnych i zwierzęcych, jak też używanego jako środek konserwujący, kwasu benzoowego do katecholu [40]. U 45% badanych szczepów wykazano obecność enzymów warunkujących zdolność bakterii endofitycznych do wykorzystywania kwasu wanilinowego, jednego z produktów rozpadu ligniny, jako źródła węgla i energii, co może sprzyjać kolonizacji rośliny i stanowić ważny element obiegu materii [24]. Produktem oksydacji kwasu wanilinowego w komórkach bakterii jest kwas protokatechowy, którego rozkład może być inicjowany przez 3,4-dioksygenazę lub 4,5-dioksygenazę kwasu protokatechowego (rys. 3.1). Sam kwas protokatechowy jest również intermediatem rozkładu innych związków pierścieniowych pochodzenia naturalnego (produkty rozpadu ligniny) i antropogenicznego, takich jak: 4-sulfokatechol, kwas 4-chlorobenzoesowy i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne [41].



Rys. 3.1 Szlaki degradacji monopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [na podstawie: 29 i 30].

Obie ścieżki rozkładu kwasu protokatechowego występują u badanych endofitów, choć szlak rozpoczynający się otwarciem pierścienia aromatycznego przez 4,5-dioxygenazę występuje tylko u 4% analizowanych szczepów

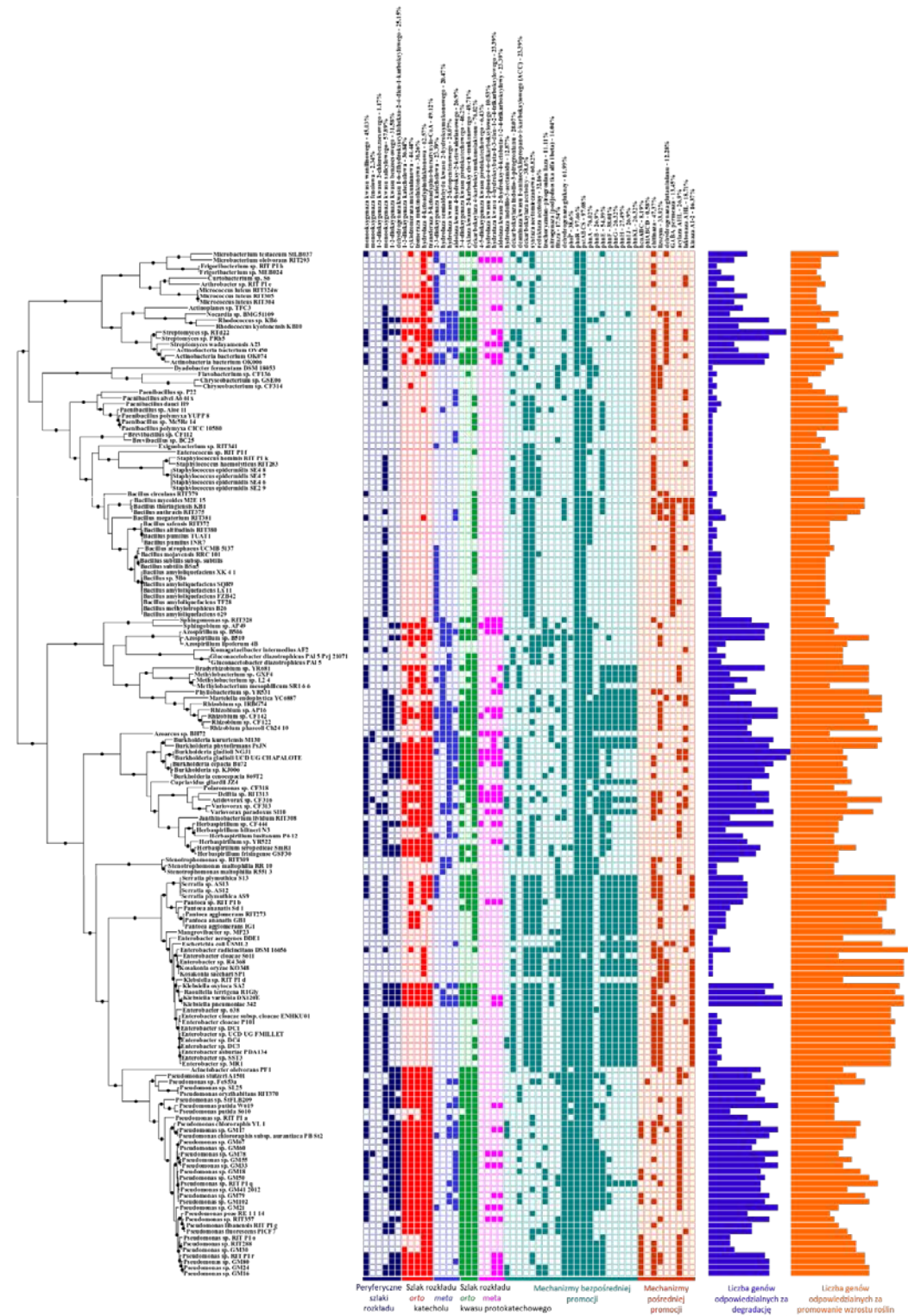
w przeciwieństwie do szlaku rozszczepienia *orto* stwierdzonego u 41% analizowanych endofitów (rys. 5.1). U większości szczepów posiadających enzymy szlaku rozszczepienia *orto* kwasu protokatechowego zaobserwowano obecność szlaku rozkładu katecholu z udziałem 1,2-dioksygenazy (30% badanych szczepów), co wynikać może z faktu występowania wspólnego związku pośredniego – 4-ketoadypinoenololaktanu (rys. 5.2). Oba szlaki degradacji występują głównie u szczepów z rodzaju *Burkholderia*, *Klebsiella*, *Herbaspirillum* *Pseudomonas*, powszechnie znanych ze swoich zdolności degradacyjnych. Otwarcie pierścienia aromatycznego katecholu może być katalizowane także przez dioksygenazę ekstradiolową, choć enzymy szlaku *meta* zidentyfikowano tylko u 5 szczepów, a *Streptomyces* sp. RTd22, jako jedyny posiada pełen zestaw genów, kodujących enzymy szlaków *meta* i *orto* rozkładu katecholu. Żaden z analizowanych endofitów nie posiada wszystkich 4 szlaków rozkładu katecholu i kwasu protokatechowego. Jedynie dwa, blisko spokrewnione szczepy: *Burkholderia gladioli* UCD-UG_CHAPALOTE i *Burkholderia gladioli* NGJ1 cechują się obecnością obu szlaków degradacji kwasu protokatechowego i szlaku *meta* rozkładu katecholu (rys. 5.1). Obecność wielu szlaków degradacji monopierścieniowych węglowodorów aromatycznych niekoniecznie musi wynikać z wcześniejszego kontaktu szczepu z ksenobiotykami, lecz może być wynikiem ewolucyjnej przeszłości. Inne badania również dowodzą zdolności degradacyjnych endofitów, pomimo braku uprzedniego kontaktu z zanieczyszczeniami. Wydaje się więc, że szerokie zdolności degradacyjne związków organicznych pochodzenia roślinnego mogą zwiększać przystosowanie endofitów bakteryjnych do bytowania we wnętrzu gospodarza roślinnego [2].

Wyniki analizy bioinformatycznej powinny być traktowane z ostrożnością ze względu na trudności w jednoznacznej anotacji funkcji przewidywanych genów. Szczególnie w przypadku szczepów należących do słabo scharakteryzowanych rodzajów, jak np. *Dyadobacter*. Również uwzględnienie w analizie nie w pełni zsekwencjonowanych genomów, może prowadzić do uzyskania wyników fałszywie negatywnych. W przypadku wielu związków o strukturze aromatycznej szlaki ich rozkładu wciąż nie są w pełni poznane, co uniemożliwia tym samym predykcję zdolności degradacyjnych dotychczas zsekwencjonowanych bakterii endofitycznych. Na przykład, *Enterobacteraerogenes* DDE1 pomimo braku zdolności do degradacji katecholu i kwasu protokatechowego, cechuje się zdolnością do utylizacji DDE, będącego produktem rozpadu DDT, groźnego dla środowiska środka owadobójczego. Choć w genomie szczepu DDE1 znaleziono geny kodujące hydrolazy i dioksygenazy, których obecność może świadczyć o zdolności do degradacji DDE, jednoznaczna asocjacja tych genów ze szlakiem rozkładu DDE nie jest możliwa [42]. Stąd też dla pełnej charakteryzacji właściwości degradacyjnych szczepów prócz analiz bioinformatycznych, ważne są badania laboratoryjne.

Ważnym elementem skutecznego wspomagania fitodegradacji, prócz zdolności do mineralizacji ksenobiotyków, jest promowanie wzrostu gospodarza roślinnego [2]. Z pośród najważniejszych mechanizmów promocji wzrostu roślin, u 40% analizowanych szczepów zidentyfikowano geny zaangażowane w syntezę IAA, a u 23% w degradację ACC (rys. 5.1). Oba mechanizmy promocji współwystępują u 16 z badanych endofitów (9%) (rys. 5.1). Bakteryjny IAA stymuluje syntezę ACC, dlatego też bakterie syntezujące IAA i degradujące ACC mogą mieć przewagę w konkurowaniu z innymi mikroorganizmami o związki odżywcze. IAA syntezowane jest głównie z wykorzystaniem enzymów szlaku IPA obecnego u 28% szczepów. Podczas gdy enzymy szlaku IAM wykazano u 13% bakterii (rys. 5.1). Oba szlaki syntezy występują tylko u dwóch blisko spokrewnionych endofitów z rodzaju *Enterobacter*: DC3 i DC4 [22]. Wśród badanych szczepów znajdują się i takie, które zdolne są do syntezy innych fitohormonów, takich jak: kwas salicylowy (11%), 2,3-butandiol i acetoina (22%). Zdolność do syntezy IAA, kwasu salicylowego, 2,3-butandiolu i acetoiny posiadają dwa endofity bakteryjne: *Enterobacter radicincitans* DSM 16656 i *Pantoea* sp. RIT-PI-b. 14% szczepów to bakterie diazotroficzne zdolne do wiązania azotu atmosferycznego (rys. 2). Bakterie solubilizujące fosfor (PSB) dzięki swoim właściwościom zwiększają biodostępność fosforu dla roślin, promując tym samym ich wzrost. Biorąc pod uwagę obecność genów operonu *pstABCS*, *phnABEFGHIJKL*, *phyA* i *gcd* uważać można, że najskuteczniejszymi PSB są: *Pseudomonas* sp. RIT-PI-q, *Rhizobium* sp. AP16 i *Burkholderiaphytotfirmans* PsJN [43].

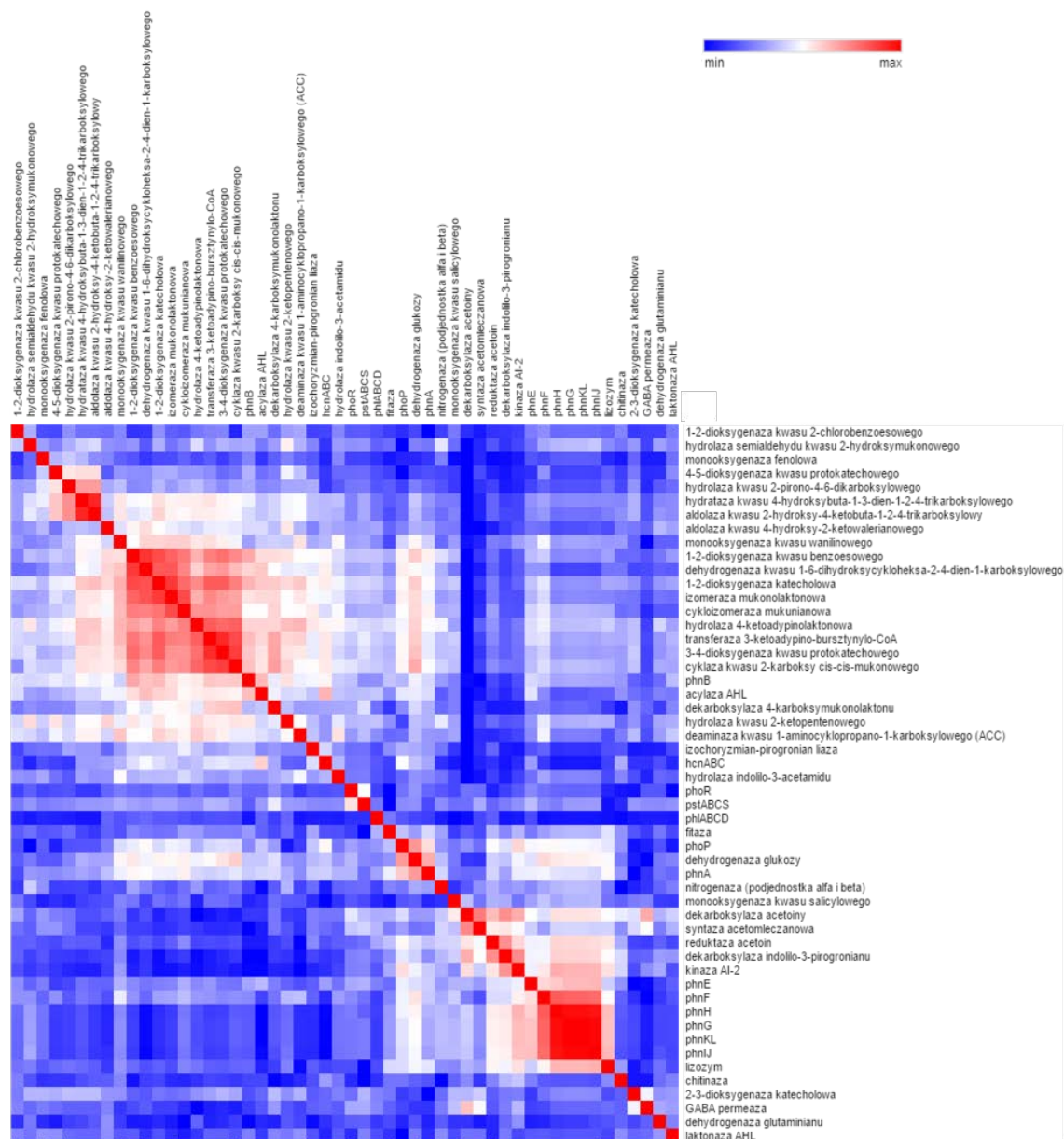
Pośród mechanizmów pośredniego promowania wzrostu u analizowanych szczepów najbardziej rozpowszechnione są geny kodujące chitynazy i lizozym, odpowiednio 47% i 34% endofitów, a najmniej geny umożliwiające biosyntezę 2,4-DAPG obecne tylko u jednego izolatu – *Pseudomonas* sp. FeS53a (rys. 5.1). Obecność genów umożliwiających syntezę HCN stwierdzono tylko u części badanych endofitów z rodzaju *Pseudomonas*. 21 szczepów wykazuje potencjał genetyczny umożliwiający syntezę GABA, lecz tylko

4 szczepy posiadają permeazę GABA, warunkującą transport tego neuroprzekaźnika na zewnątrz komórek bakteryjnych, poddając w wątpliwość istotność tego mechanizmu w ochronie przez szkodnikami [26]. Możliwość degradacji cząsteczek sygnałowych *quorumsensing* przez bakterie posiadające enzymy *quorum quenching* nie tylko może utrudniać rozwój organizmów fitopatogennych, lecz także może wpływać na inne bakterie endofityczne.



Rys. 5.1. Drzewo filogenetyczne bakterii endofitycznych oraz obecność i częstość występowania badanych

Dłatego genów wśród analizowanych szczepów wyrażona w procentach. Czarne punkty na węzłach informują o wartości testu aLRT większej od 0,8.



Rys. 5.2 Korelacja rho-Spearmana pomiędzy genami promocji wzrostu gospodarza i degradacji monopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

Największą liczbę genów promowania wzrostu i degradacji monopierścieniowych węglowodorów aromatycznych stwierdzono u *Klebsiella variicola* DX120E i *Klebsiella pneumoniae* 342 (rys. 2), choć wcale nie oznacza to, że szczepy te odznaczają się najlepszymi właściwościami promowania wzrostu gospodarza i wspomagania fitodegradacji. Na efektywność promowania wzrostu rośliny ma wpływ wiele czynników, takich jak wielkość populacji kolonizującej roślinę, regulacja ekspresji genów, aktywność enzymatyczna, warunki środowiskowe, genotyp gospodarza i obecność innych mikroorganizmów [2]. Dobierając odpowiedni szczep przeznaczony do wspomagania fitodegradacji należy wziąć pod uwagę kompatybilność rośliny z danym endofitem bakteryjnym, jako że część szczepów charakteryzuje się wąskim zakresem gospodarzy, w których jest w stanie bytować. Ze względu na to, że żaden z analizowanych szczepów nie posiada wszystkich genów umożliwiających degradację monopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i promowanie wzrostu gospodarza stosownym wydaje się zastosowanie w praktyce inokulum zawierających kilka szczepów endofitycznych. Co prawda,

zwiększa to ilość czynników wpływających na efektywność procesu fitodegradacji i utrudnia testowanie, lecz wstępne badania udowadniają słuszność takiego podejścia. Jednoczesna inokulacja *Scirpus triqueter* dwoma szczepami: *Pseudomonas* sp. J4AJo właściwościach degradacyjnych i *Bacillus subtilis* U-3, produkującego biosurfaktanty, znacznie zwiększała efektywność procesu fitodegradacji [13]. Rośliny mogą także być rezerwuarem bakterii patogennych dla ludzi. Endofityczne szczepy DX120E i 342 są blisko spokrewnione z izolatami pochodzącymi z odchodów hospitalizowanych osób. Co więcej, szczep 342 wykazuje zdolność do infekowania organów myszy. Dlatego też prócz oceny zdolności do promowania wzrostu i właściwości degradacyjnych endofitycznych szczepów istotne jest także ich przebadanie pod względem potencjalnej patogeniczności względem zwierząt i roślin. Analiza taka wydaje się szczególnie istotna w przypadku inokulacji roślin spożywczych endofitami bakteryjnymi [45].

6. Podsumowanie

Nowe i przyjazne dla środowiska metody usuwania zanieczyszczeń organicznych, takie jak fitodegradacja, stanowią alternatywę dla tradycyjnych, często kosztownych metod oczyszczania wody i gleby. Efektywność procesu fitodegradacji można podnieść poprzez inokulację roślin bakteriami endofitycznymi o dużych zdolnościach do promowania wzrostu gospodarza roślinnego. Przeprowadzona analiza bioinformatyczna nie tylko ujawniła w komórkach badanych bakterii endofitycznych obecność szerokiego spektrum mechanizmów promowania wzrostu gospodarza roślinnego, ale również zwróciła uwagę na ich duży potencjał degradacyjny. Poznanie i analiza genetycznych predyspozycji endofitów pozwoli na skonstruowanie efektywnego układu roślinna – endofit i jego wykorzystanie we wspomaganie procesów fitodegradacji.

Literatura

- [1] Susarla, S., Medina, V.F., Mccutcheon, S.C. (2002). Phytoremediation: An ecological solution to organic chemical contamination. *Ecol Eng*, 18, 647–658.
- [2] Afzal, M., Khan, S., Iqbal, S., Mirza, M.S., Khan, Q.M. (2013). Inoculation method affects colonization and activity of *Burkholderia phytofirmans* PsJN during phytoremediation of diesel-contaminated soil. *Int Biodeter Biodegr*, 85, 331-336.
- [3] Germaine, K.J., Liu, X., Cabellos, G.G., Hogan, J.P., Ryan, D., Dowling, D.N. (2006). Bacterial endophyte-enhanced phytoremediation of the organochlorine herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *FEMS Microbiol Ecol*, 57, 302-310.
- [4] Sheng, X., Chen, X., He, L. (2008). Characteristics of an endophytic pyrene-degrading bacterium of *Enterobacter* sp. 12J1 from *Allium macrostemon* Bunge. *Int Biodeter Biodegr*, 62, 88-95.
- [5] Ho, Y.N., Mathew, D.C., Hsiao, S.C., Shih, C.H., Chien, M.F., Chiang, H.M., Huang, C.C. (2012). Selection and application of endophytic bacterium *Achromobacter xylosoxidans* strain F3B for improving phytoremediation of phenolic pollutants. *J Hazard Mater*, 219-220, 43-49.
- [6] Andria, V., Reichenauer, T.G., Sessitsch, A. (2009). Expression of alkane monooxygenase (*alkB*) genes by plant-associated bacteria in the rhizosphere and endosphere of Italian ryegrass (*Lolium multiflorum* L.) grown in diesel contaminated soil. *Environ Pollut*, 157, 3347-3350.
- [7] Yousaf, S., Afzal, M., Reichenauer, T.G., Brady, C.L., Sessitsch, A. (2011). Hydrocarbon degradation, plant colonization and gene expression of alkane degradation genes by endophytic *Enterobacter ludwigii* strains. *Environ Pollut*, 159, 2675-2683.
- [8] Weyens, N., Croes, S., Dupae, J., Newman, L., van der Lelie D., Carleer, R., Vangronsveld, J. (2010). Endophytic bacteria improve phytoremediation of Ni and TCE co-contamination. *Environ Pollut*, 158, 2422-2427.
- [9] Germaine, K.J., Keogh, E., Ryan, D., Dowling, D.N. (2009). Bacterial endophyte mediated naphthalene phytoprotection and phytoremediation. *FEMS Microbiol Lett*, 296, 226-234.
- [10] Bisht, S., Pandey, P., Kaur, G., Aggarwal, H., Sood, A., Sharma, S., Kumar, V., Bisht, N.S. (2014). Utilization of endophytic strain *Bacillus* sp. SBER3 for biodegradation of polyaromatic hydrocarbons (PAH) in soil model system. *Eur J Soil Biol*, 60, 67-76.

-
- [11] Weyens, N., Truyens, S., Dupae, J., Newman, L., Taghavi, S., van der Lelie, D., Carleer, R., Vangronsveld, J. (2010). Potential of the TCE-degrading endophyte *Pseudomonasputida* W619-TCE to improve plant growth and reduce TCE phytotoxicity and evapotranspiration in poplar cuttings. *Environ Pollut*, 158, 2915-2919.
- [12] Andreolli, M., Lampis, S., Poli, M., Gullner, G., Biró, B., Vallini, G. (2013). Endophytic *Burkholderia fungorum* DBT1 can improve phytoremediation efficiency of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemosphere*, 92, 688-694.
- [13] Zhang, X., Liu, X., Wang, Q., Chen, X., Li, H., Wei, J., Xu, G. (2014). Diesel degradation potential of endophytic bacteria isolated from *Scirpus triquetar*. *Int Biodeter Biodegr*, 87, 99-105.
- [14] Xu, X.J., Sun, J.Q., Nie, Y., Wu, X.L. (2015). *Spirodela polyrhiza* stimulates the growth of its endophytes but differentially increases their fenpropathrin-degradation capabilities. *Chemosphere*, 125, 33-40.
- [15] Wang, Y., Li, H., Zhao, W., He, X., Chen, J., Geng, X., Xiao, M. (2010). Induction of toluene degradation and growth promotion in corn and wheat by horizontal gene transfer within endophytic bacteria. *Soil Biol Biochem*, 42, 1051-1057.
- [16] Shehzadi, M., Afzal, M., Khan, M.U., Islam, E., Mobin, A., Anwar, S., Khan, Q.M. (2014). Enhanced degradation of textile effluent in constructed wetland system using *Typha domingensis* and textile effluent-degrading endophytic bacteria. *Water Res*, 58, 152-159.
- [17] Ryan, R.P., Germaine, K., Franks, A., Ryan, D.J., Dowling, D.N. (2008). Bacterial endophytes: recent developments and applications. *FEMS Microbiol Lett*, 278, 1-9.
- [18] Rajesh, P.S., Rai, V.R. (2014). Quorum quenching activity in cell-free lysate of endophytic bacteria isolated from *Pterocarpus santalinus* Linn., and its effect on quorum sensing regulated biofilm in *Pseudomonasaeruginosa* PAO1. *Microbiological Research*, 169(7-8), 561-569.
- [19] Bertalan, M., Albano, R., de Pádua, V., Rouws, L., Rojas, C., Hemerly, A., Ferreira, P.C.G. (2009). Complete genome sequence of the sugarcane nitrogen-fixing endophyte *Gluconacetobacter diazotrophicus* Pal5. *BMC Genomics*, 10, 450.
- [20] Xie, J., Shi, H., Du, Z., Wang, T., Liu, X., Chen, S. (2016). Comparative genomic and functional analysis reveal conservation of plant growth promoting traits in *Paenibacillus polymyxa* and its closely related species. *Sci Rep*, 9.
- [21] Martínez-García, P.M., Ruano-Rosa, D., Schilirò, E., Prieto, P., Ramos, C., Rodríguez-Palenzuela, P., Mercado-Blanco, J. (2015). Complete genome sequence of *Pseudomonas fluorescens* strain PICF7, an indigenous root endophyte from olive (*Olea europaea* L.) and effective biocontrol agent against *Verticilliumdahliae*. *Stand Genomic Sci*, 10, 10.
- [22] Spaepen, S., Vanderleyden, J. (2011). Auxin and Plant-Microbe Interactions. *Cold Spring Harb Perspect Biol*, 3(4), 1-13.
- [23] Glick, B. R. (2014). Bacteria with ACC deaminase can promote plant growth and help to feed the world. *Microbiol Res*, 169(1), 30-39.
- [24] Fouts, D.E., Tyler, H.L., DeBoy, R.T., Daugherty, S., Ren, Q., Badger, J.H., Methé, B.A. (2008). Complete genome sequence of the N₂-fixing broad host range endophyte *Klebsiella pneumoniae* 342 and virulence predictions verified in mice. *PLoS Genetics*, 4(7).
- [25] Wang, M., Xing, Y., Wang, J., Xu, Y., Wang, G. (2014). The role of the *chi1* gene from the endophytic bacteria *Serratia proteamaculans* 336x in the biological control of wheat take-all. *Can J Microbiol*, 60(8), 533-40.
- [26] Taghavi, S., van der Lelie, D. (2010). Genome Sequence of the Plant Growth-Promoting Endophytic Bacterium *Enterobacter* sp. 638. *Molecular Microbial Ecology of the Rhizosphere*, 2(5), 899-908.
- [27] Fetzner, S. (2014). Quorum quenching enzymes. *J Biotechnol*, 201, 2-14.
- [28] Guzik, U., Greń, I., Wojcieszynska, D. (2008). Dioksygenazy – główne enzymy degradacji związków aromatycznych. *Biotechnologia* 3(82), 71-88.
- [29] Wojcieszynska, D., Greń, I., Respondek, M. (2007). Specyficzność substratowa oraz wrażliwość monooksygenazy fenolowej ze szczepu *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 a jej potencjalne zastosowanie w bioremediacji środowiska. *Biotechnologia* 2(77), 181-191.

-
- [30] KEGG [on-line: <http://www.genome.jp/kegg/pathway.html>], dostęp w internecie: 10.10.2016.
- [31] NCBI [on-line: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov>], dostęp w internecie: 10.10.2016.
- [32] PATRIC [on-line: <https://www.patricbrc.org/portal/portal/patric/Home>], dostęp w internecie: 10.10.2016.
- [33] Phylogeny.fr [on-line: <http://www.phylogeny.fr/index.cgi>], dostęp w internecie: 10.10.2016.
- [34] iTOL [on-line: <http://itol.embl.de>], dostęp w internecie: 10.10.2016.
- [35] Kumar, S., Stecher, G., Tamura, K., Medicine, E. (2016). MEGA7: Molecular Evolutionary Genetics Analysis version 7.0 for bigger datasets. *Mol Biol Evol*, 1–11.
- [36] Vaidya, G., Lohman, D. J., Meier, R. (2011). Cladistics multi-gene datasets with character set and codon information. *Cladistics*, 27, 171–180.
- [37] Talavera, G., Castresana, J. (2007). Improvement of Phylogenies after Removing Divergent and Ambiguously Aligned Blocks from Protein Sequence Alignments. *Syst Biol*, 56(4), 564–577.
- [38] UniProt [on-line: <http://www.uniprot.org>], dostęp w internecie: 10.10.2016.
- [39] Morpheus [on-line: <https://software.broadinstitute.org/morpheus/>], dostęp w internecie: 10.10.2016
- [40] Pedrosa, F.O., Monteiro, R.A., Wassem, R., Cruz, L.M., Ayub, R.A., Colauto, N.B., Souza, E.M. (2011). Genome of *Herbaspirillum seropedicae* strain SmR1, a specialized diazotrophic endophyte of tropical grasses. *PLoS Genetics*, 7(5).
- [41] Guzik, U., Hupert-Kocurek, K., Sitnik, M., Wojcieszynski, D. (2014). Protocatechuate 3,4-Dioxygenase: A Wide Substrate Specificity Enzyme Isolated from *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 as a Useful Tool in Aromatic Acid Biodegradation. *J Mol Microbiol Biotechnol*, 24(3), 150-160.
- [42] Eevers, N., Van Hamme, J. D., Bottos, E. M., Weyens, N., Vangronsveld, J. (2015). Draft Genome Sequence of *Methylobacterium radiotolerans*, a DDE-Degrading and Plant Growth-Promoting Strain Isolated from *Cucurbita pepo*. *Genome Announc*, 3(3), e00488-15.
- [43] Bashan, Y., Kamnev, A.A., Luz, E. (2012). Tricalcium phosphate is inappropriate as a universal selection factor for isolating and testing phosphate-solubilizing bacteria that enhance plant growth: a proposal for an alternative procedure. *Biol Fertil Soils*, 49(4), 465–479.
- [44] Andreote, F.D., Arau, W.L. De Azevedo, L. De Elsas, J.D. Van Nunes, U., Overbeek, L.S. (2009). Endophytic Colonization of Potato (*Solanum tuberosum* L.) by a Novel Competent Bacterial Endophyte, *Pseudomonas putida* Strain P9, and Its Effect on Associated Bacterial Communities. *Appl Environ Microbiol*, 75(11), 3396-3406.
- [45] Lin, L., Wei, C., Chen, M., Wang, H., Li, Y., Li, Y., An, Q. (2015). Complete genome sequence of endophytic nitrogen-fixing *Klebsiella variicola* strain DX120E. *Stand Genomic Sci*, 10, 22.

Efektywność generowania lotnych kwasów tłuszczowych podczas dezintegracji chemicznej osadów nadmiernych

Wioleta Mielczarek¹, Mariusz Kowalczyk¹

¹ Afiliacja: Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska, adres: ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, tel.: 691134100, e-mail: wiolcia252@o2.pl

Streszczenie

Osady nadmierne wykazują słabą podatność na proces biochemicznego rozkładu w warunkach beztlenowych. Podatność substancji organicznej zawartej w osadzie na biodegradację zwiększa się ze wzrostem stopnia upłynnienia osadu oraz wzrostem rozdrobnienia cząstek fazy stałej. Kondycjonowanie chemiczne osadów ściekowych przed procesem stabilizacji beztlenowej może być istotnym czynnikiem dezintegrującym. Efektem skutecznej dezintegracji jest intensyfikacja procesu fazy kwaśnej fermentacji, wyrażająca się zwiększeniem stężenia i szybkości przyrostu lotnych kwasów tłuszczowych (LKT).

Słowa kluczowe: osady nadmierne, fermentacja metanowa, lotne kwasy tłuszczowe, dezintegracja chemiczna

1. Wstęp

Głównym problemem, który trwa do dnia dzisiejszego jest gospodarka osadowa w oczyszczalniach ścieków, ponieważ osady ściekowe zostały zaliczone do odpadów. Składowanie osadów o wysokiej zawartości związków organicznych jest zakazane. Gdy Polska przystąpiła do Unii Europejskiej podjęto decyzję, że: osad, który powstał w wyniku procesu oczyszczania ścieków powinien być ponownie wykorzystany. Należy do minimum ograniczyć niekorzystne skutki wpływające na środowisko. Oczyszczalnie ścieków otrzymały wytyczne dotyczące modernizacji istniejących ciągów technologicznych. Około 70% kosztów oczyszczalni stanowi przeróbka osadów ściekowych. Aby ten proces był korzystny i opłacalny osady wstępne i wtórne powinny być stabilizowane w procesie fermentacji metanowej. Wyżej wymieniona fermentacja jest uważana powszechnie za technologię taną, przyjazną dla środowiska i co najważniejsze ekonomiczną. W celu poprawy efektów fermentacji metanowej oraz wstępnego wpływu przeróbki osadów ściekowych są prowadzone liczne badania. Dla zwiększenia efektywności procesu fermentacji metanowej należy poddać osady nadmierne procesowi wstępnej dezintegracji. Etapami ograniczającymi szybkość beztlenowego rozkładu są: faza hydrolityczna i metanogenna. Osad czynny z makroskopowego punktu widzenia ma wygląd zawiesiny granulowanej lub kłaczkowatej. Kłaczek jest to rodzaj aglomeratu, w którym łączy się mikroorganizmy obecne w osadzie czynnym [2, 3]. W stabilizacji beztlenowej powstaje od 6 do 10 razy mniej ilości osadów. W osadach przefermentowanych zawartość substancji organicznych spada o 30% co wpływa korzystnie na odwadnianie.

2. Ogólna charakterystyka osadów ściekowych

Osady ściekowe charakteryzują się odmiennymi właściwościami fizyczno-chemicznymi, a także cechami strukturalnymi w zależności od rodzaju oczyszczanych ścieków i procesów jednostkowych. Definicja przedstawiona przez Europejski Komitet Normalizacyjny mówi: „Osadem ściekowym nazywamy mieszaninę wody i ciał stałych oddzielonych z różnych typów wody w rezultacie procesów naturalnych lub sztucznych” [25]. Z wykorzystaniem czynników chemicznych, fizycznych oraz biologicznych metodą dezintegracji następuje rozbicie struktury kłaczkowatej osadów nadmiernych [4]. Należy poddawać osady nadmierne procesowi dezintegracji, co w znaczący sposób zwiększa podatność modyfikowanych osadów na biodegradację. Zasadnicze jest traktowanie osadów jako surowca o pewnych wartościach nawozowych i energetycznych. Etapy oczyszczania ścieków powodują dość duży wzrost ilości osadów (1-2% całościowej ilości ścieków dopływających do oczyszczalni) [5]. Prawie 50% ogólnych kosztów oczyszczalni to budowa i eksploatacja urządzeń. Ilość produktów oczyszczania ścieków zależy od masy osadów i zawartości wody.

Jakość i ilość osadów ściekowych jest zależna od [6]:

- stopnia oczyszczenia;
- stopnia rozkładu związków organicznych w procesie stabilizacji;
- realizowanej technologii oczyszczania.

W zależności od rodzaju zanieczyszczeń ścieków przemysłowych stosuje się metody oczyszczania takie jak [7]:

- metody fizyczno-chemiczne: ultrafiltracja, odwrócona osmoza, koagulacja, sorpcja, flotacja, elektrodializa i inne;
- metody mechaniczne: grawitacja, sedimentacja, filtracja i inne;
- metody biologiczne: metoda osadu czynnego, oczyszczanie na złożach biologicznych.

Do usunięcia ze ścieków substancji rozpuszczonych oraz związków koloidalnych wykorzystywane są metody fizyczno-chemiczne i chemiczne. Natomiast w pierwszym etapie ścieki poddawane są oczyszczaniu mechanicznemu w celu oddzielenia od nich zanieczyszczeń w postaci zawiesin. Metody biologiczne są zazwyczaj stosowane do usuwania ze ścieków związków organicznych podatnych na biodegradację [8].

2.1. Określenie stopnia dezintegracji

Do dnia dzisiejszego nie są uporządkowane procedury określające jednoznacznie efektywność stopnia dezintegracji. Wykorzystując szereg parametrów fizyczno-chemicznych i biologicznych cieczy osadowej jest możliwe określenie stopnia dezintegracji komórek osadu. Stopień uwolnienia komórek określany jest wzrostem chemicznego zapotrzebowania na tlen, poprzez rozerwanie błony komórkowej mikroorganizmów i uwolnienia wewnątrzkomórkowych związków organicznych do fazy ciekłej osadu. Wytrzymałość na uszkodzenia błony komórkowe mikroorganizmów jest różna i zmienna w czasie ponieważ zależy od pochodzenia osadów i wytrzymałości [9].

Stopień dezintegracji zależy od wielu czynników, np. [10]:

- składu osadów;
- ilości i rodzaju energii koniecznej do uzyskania założonego efektu, będącego funkcją m.in. zawartości polimerów w osadzie;
- stężenia osadów i innych parametrów biochemicznych;
- parametrów fizycznych.

Oceny rozkładu kłaczków można dokonać przez monitorowanie ilości i rozmiaru cząstek. Opisanie procesu dezintegracji zależy od składu osadów, ilości i rodzaju energii niezbędnej do uzyskania założonego efektu [11, 12].

Każdy z badaczy, naukowców opracowuje swoje własne wskaźniki oceny procesu dezintegracji, a także efektów technologicznych w zależności od potrzeb i możliwości analitycznych [19]. Nowym sposobem jest metoda pomiaru oparta na analizie porównawczej, przyjmując jako wyjściowy preparat referencyjny stopień rozkładu osadów przy zastosowaniu hydrolizy alkalicznej - ChZTs [12]. Określając stopień dezintegracji można też wykorzystać oznaczenie szybkości zużycia tlenu, aktywność mikroorganizmów z racji tego, że część osadów nadmiernych stanowią mikroorganizmy tlenowe osadu czynnego. Wszystkie bakterie znajdujące się w osadzie ściekowym zostaną zniszczone. Szybkość zużycia tlenu przez osad będzie bliska zeru, a stopień dezintegracji osiągnie pełen zakres 100%. Opierając się na szybkości poboru tlenu można oszacować stopień rozpadu [13].

3. Wpływ dezintegracji chemicznej na efektywność generowania lotnych kwasów tłuszczowych oraz wzrost wartości ChZT podczas fermentacji metanowej

Jeżeli skład ścieków nie wymaga uzupełnienia substancji pokarmowych pożywki to ścieki komunalne stanowią stabilną bazę pożywkową dla mikroorganizmów czerpiących energię z produktów rozkładu materii organicznej. Podstawowym źródłem energii dla mikroorganizmów jest węgiel organiczny. Niedostateczna ilość węgla organicznego może być przyczyną małej efektywności usuwania związków fosforu i azotu w procesie oczyszczania ścieków oraz zahamowania przejścia fazy kwaśnej w fazę metanową w procesie beztlenowego

rozkładu substancji organicznych [14]. W reaktorze, gdzie jedynym źródłem węgla organicznego jest substancja organiczna rozłożona przez mikroorganizmy, podstawowym źródłem łatwo przyswajalnego węgla organicznego są kwasy organiczne o krótkim łańcuchu zwane lotnymi kwasami tłuszczowymi- LKT. Według naukowców w temacie usuwania związków biogenych najbardziej adaptowanymi przez bakterie odpowiedzialne za uwalnianie fosforu w stresie beztlenowej są kwasy, np.: octowy, propionowy i masłowy [15]. Stężenie lotnych kwasów tłuszczowych w przeliczeniu na kwas octowy określa się metodami destylacji. Podstawowym substratem dla mikroorganizmów w fazie metanowej jest kwas octowy. Lotne kwasy tłuszczowe to kwasy nasycone i nienasycone, charakteryzują się obecnością atomu węgla połączonego podwójnym wiązaniem z tlenem. Mimo wysokiej temperatury wrzenia kwasy mogą być usuwane z wody na skutek destylacji parą wodną, które charakteryzuje duża prężność par. Są to właściwości, które wykorzystywane są do oznaczania LKT. Według literatury źródłowej podczas przeliczania LKT na wartości ChZT przyjmuje się, że 1g LKT jest równoważny z 0,996g O₂, oraz lotne kwasy tłuszczowe stanowią 3,5-6,4% suchej masy osadów wstępnych.

Pozyskiwanie lotnych kwasów tłuszczowych z osadów ściekowych w warunkach technicznych zachodzi w [16]:

- aktywnych osadach wstępnych, w efekcie powinny być utrzymane odpowiednie warunki dla fermentacji kwaśnej;
- reaktorach beztlenowych z wypełnieniem poprzez wytwarzanie LKT w strumieniu ścieków surowych;
- w wydzielonych zamkniętych komorach fermentacyjnych z zawracaniem cieczy nadosadowej.

Do najczęściej stosowanych chemicznych środków dezintegracji zalicza się [11, 17]:

- kwas nadoctowy CH₃COOOH;
- wodorotlenek sodu NaOH;
- ozon O₃;
- nadtlenek wodoru H₂O₂;
- kwas solny HCl;
- kwas siarkowy H₂SO₄.

Kwas nadoctowy jest związkiem o silnych właściwościach utleniających, a także działa zabójczo lub inaktywująco na szerokie spektrum bakterii. Należy do grupy reaktywnych związków mikrobójczych zatem ich mechanizm działania jest nieswoisty, przez co istnieje mała możliwość rozwoju oporności. Metody kondycjonowania osadów to metody chemicznej hydrolizy kwaśnej lub zasadowej, które polegają na dodaniu do osadów silnego kwasu lub silnej zasady w odpowiedniej dawce, w konsekwencji czego otrzymujemy wartości pH zbliżone do wartości skrajnych. Kolejna metoda jest przeprowadzana z wykorzystaniem reakcji Fentona, wody utlenionej lub ozonu. Celem danego procesu jest mineralizacja zanieczyszczeń organicznych oraz znaczna poprawa parametrów higienicznych, odwadnialności, redukcja ładunku substancji biogenych w cieczy osadowej oraz zmniejszenie rozprzestrzeniania się odorów. Proces pogłębionego utleniania jest stosowany dla osadów surowych, po zagęszczaniu, po stabilizacji lub jedynie po kondycjonowaniu [16, 18]. Na podstawie zmian we właściwościach fizyczno-chemicznych osadów stabilizowanych chemicznie stwierdzono, że zastosowanie tej metody powoduje utlenienie części zawieszonych organicznych osadów przy równoczesnej dezaktywacji mikroorganizmów osadów.

3.1. Układ technologiczny części ściekowej

Układ technologiczny części ściekowej oczyszczalni obejmuje następujące procesy jednostkowe [19]:

- cedzenie ścieków na kratkach mechanicznych,
- usuwanie piasku w piaskowniku poziomym,
- usuwanie tłuszczu w odtluszczaczu napowietrzanym,
- usuwanie zawieszin łatwo palnych w radialnych osadnikach wstępnych,
- oczyszczanie ścieków metodą osadu czynnego w wielofunkcyjnych reaktorach biologicznych (utlenianie związków organicznych, nityfikacja, denityfikacja i biologiczna defosfatacja),
- symultaniczne strącanie fosforanów związkami żelaza,
- sedymentacja i zagęszczanie zawieszin osadu czynnego w osadnikach wtórnych,

- odprowadzenie oczyszczonych ścieków do odbiornika.

Aktualny układ technologiczny części osadowej oczyszczalni obejmuje następujące procesy jednostkowe [4, 10]:

- zagęszczanie osadu wstępnego w lejach osadowych osadników wstępnych,
- końcowe zagęszczanie osadu wstępnego w zagęszczaczach grawitacyjnych,
- zagęszczanie osadu nadmiernego w zagęszczaczach mechanicznych,
- fermentację mezofilową osadu mieszanego w wydzielonych komorach fermentacyjnych (WKF) w temperaturze około 35 °C,
- ujęcie, oczyszczenie (osuszenie i odsiarczenie), zmagazynowanie i spalanie biogazu w zespole prądotwórczym,
- dostabilizowanie i zagęszczanie osadu przefermentowanego w otwartych komorach fermentacyjnych (OKF),
- mechaniczne odwadnianie osadu przefermentowanego na prasach taśmowych,
- suszenie osadu odwodnionego.

3.2. Fazowy przebieg fermentacji metanowej

Podstawową metodą przeróbki osadów ściekowych powstających podczas oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych jest fermentacja metanowa. Jako złożony biochemiczny proces zachodzi w warunkach anaerobowych czyli beztlenowych [20]. Bakterie beztlenowe biochemicznie rozkładają związki organiczne zawarte w osadach ściekowych, w skutek czego następuje obniżenie suchej masy osadu, a dokładnie ich części organicznych. Podczas wyżej wymienionego procesu związki organiczne przekształcane są do CH_4 i CO_2 z wytworzeniem produktów pobocznych, np. kwasy tłuszczowe, alkohole. Zaobserwowano także redukcję mikrobiologiczną SO_4^{2-} oraz NO_3^- . Najczęściej wykorzystywanym substratem jest mieszanina osadów: wstępnego i nadmiernego, a produktem osady o zmniejszonej zawartości związków organicznych oraz biogaz [1, 17].

W fermentacji metanowej w komorach powstaje [2, 9]:

- gaz fermentacyjny zawierający 30% dwutlenku węgla i 70% metanu;
- ciecz osadowa zawierająca amoniak;
- osad przefermentowany.

Otrzymując najlepszy jakościowo gaz (metan) uzyskuje się w wyniku rozkładu białka, jednak ilościowo najwięcej uzyskuje się gazu z tłuszczu [9]. Gaz, który powstaje w procesie fermentacji metanowej związany jest ze stopniem zmniejszenia chemicznego zapotrzebowania na tlen i wynosi opcjonalnie 0,35m³ z 1 kg usuniętego ChZT. Proces stabilizacji jest stosowany w urządzeniach: osadniki gnilne, osadniki Imhoffa a także otwarte i zamknięte komory fermentacyjne [4]. Na podstawie strat prażenia można wnioskować udział substancji organicznych w osadzie przefermentowanym, który wynosi od 45% do 55%. Hydroliza zawiesin organicznych jest czynnikiem limitującym wydajność procesów fermentacji.

W osadzie na pierwszym miejscu znajdują się mikroorganizmy hydrolizujące i fermentujące acidogenne. W skutek przeciążenia komory ładunkiem zanieczyszczeń następuje załamanie równowagi między ilością wytwarzanych i rozkładanych lotnych kwasów tłuszczowych [18, 21]. Główną zaletą stosowania fermentacji metanowej jest pozyskiwanie biogazu, który może być wykorzystywany do zaspokajania potrzeb energetycznych oczyszczania ścieków. Po pierwsze biogaz stosowany jest do ogrzewania komór fermentacyjnych. Przy zastosowaniach w oczyszczalniach ścieków generatorów prądotwórczych można uzyskać z 1 m³ biogazu- 1,9-2,8 kW energii elektrycznej. Pokrywa to zapotrzebowanie na ciepło oczyszczalni w okresie zimowym, a także zapotrzebowanie na energię elektryczną.

Celem pracy było określenie wpływu chemicznej modyfikacji osadów nadmiernych na intensyfikację produkcji lotnych kwasów tłuszczowych w procesie stabilizacji beztlenowej. Efektywność procesu dezintegracji oceniono ponadto na podstawie uzyskanego stopnia dezintegracji

4. Podsumowanie

W ostatnich latach nastąpił znaczny rozwój technologii oczyszczania ścieków. Głównym produktem ubocznym oczyszczania ścieków są osady nadmierne, wykazujące określoną podatność na proces biodegradacji. Prawdopodobnie prowadzony proces stabilizacji beztlenowej osadów nadmiernych daje możliwość zadawalającego stopnia redukcji zawartości substancji organicznych wynoszących od ok. 36% do ok. 38%. Proces preparowania osadów podczas zastosowania metody dezintegracji chemicznej wywołuje efekt większej dostępności substancji organicznych zawartych w osadach dla biochemicznego rozkładu w warunkach beztlenowych, co w konsekwencji oznacza przyspieszenie i intensyfikację procesów fazy hydrolitycznej fermentacji metanowej.

Wpływ dezintegracji chemicznej osadów nadmiernych na generowanie lotnych kwasów tłuszczowych wykazały, że osady nadmierne, które zostały poddane kondycjonowaniu przed procesem stabilizacji beztlenowej są bardziej podatne na generowanie lotnych kwasów tłuszczowych. W wyniku przeprowadzonej chemicznej dezintegracji osadów nadmiernych ściany komórkowe mikroorganizmów uległy zniszczeniu i w efekcie tego uwolnione zostały zawarte w nich substancje organiczne. Wzrost stężenia substancji organicznych wpłynął znacząco na intensyfikację procesu fermentacji metanowej, a także zwiększył podatność osadów na biochemiczny rozkład w warunkach beztlenowych. Zdolność przemiany substancji organicznych jest traktowana jako ważny czynnik limitujący w procesie stabilizacji beztlenowej.

Literatura

- [1] Zawieja I., Wolski P., Wpływ chemiczno-termicznej modyfikacji osadów nadmiernych na generowanie lotnych kwasów tłuszczowych w procesie fermentacji metanowej, *Annual Set The Environment Protection*, 15(3), 2013, 2054–2070.
- [2] Barański M., Zawieja I., Wpływ termicznej hydrolizy na zmiany struktury osadów nadmiernych poddanych stabilizacji beztlenowej, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 13(2), 2010, 85–91.
- [3] Bień J.B., *Osady ściekowe – teoria i praktyka*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2011.
- [4] Bień J., Neczaj E., Worwąg M., Wystalska K., Efektywność fermentacji metanowej osadów, *Wodociągi-Kanalizacja*, 2(84), 2011, 22–24.
- [5] Grübel K., Kuglarz M., Mrowiec B., Suschka J., Zastosowanie wstępnej hybrydowej hydrolizy osadu czynnego dla zwiększenia efektywności dwustopniowej fermentacji metanowej, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 17(2), 2014, 255–268.
- [6] Dąbrowska L., Wpływ termofilowej i mezofilowej fermentacji metanowej na skład frakcyjny metali ciężkich w osadach ściekowych, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2012.
- [7] Heidrich Z., Nieścier A.: *Stabilizacja beztlenowa osadów ściekowych*, Seria: Wodociągi i Kanalizacja, 4, Wyd. PZITS, Warszawa 1999.
- [8] Pervin H.M., Dennis P.G., Lim H.J., Tyson G.W., Batstone D.J., Bond P.L., Drivers of microbial community composition in mesophilic and thermophilic temperature-phased anaerobic digestion pre-treatment reactors, *Water Research*, 47, 2013, 7098–7108.
- [9] Norma PN-75/C-04616/04, Woda i ścieki. Badania specjalne osadów. Oznaczanie kwasów tłuszczowych lotnych w osadach ściekowych i wodach nadosadowych metodą destylacji z parą wodną.
- [10] Praca zbiorowa pod redakcją Janosz-Rajczyk M., *Badania wybranych procesów oczyszczania ścieków*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2008.
- [11] Myszograj S., Biochemical methane potential as indicator of biodegradability of organic matter in anaerobic digestion process, *Annual Set the Environment Protection*, 13(1), 2011, 1245–1260.
- [12] Chan W.N., Holtzapple M.T., Conversion of Municipal Solid Wastes to Carboxylic Acids by Thermophilic Fermentation, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 111, 2, 2003, 93–112.
- [13] Kempa E.S., *Problemy przeróbki osadów ściekowych*, *Konf. Nauk-Techn. Nt. Problemy gospodarki osadowej w oczyszczalniach ścieków*, Częstochowa 1995.
- [14] Oleszkiewicz J.A.: *Gospodarka osadami ściekowymi. Poradnik decydenta*. Lem s.c., Kraków 1998.

- [15] Rosik-Dulewska C.: Podstawy gospodarki odpadami. WN PWN, Warszawa 2006.
- [16] Neyens E. and Baeyens J., A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability, *J. Hazard. Mater.*, Vol. B98, 2003, 51–67.
- [17] Hidaka T., Wang F., Togari T., Uchida T., Suzuki Y., Comparative performance of mesophilic and thermophilic anaerobic digestion for high-solid sewage sludge, *Bioresource Technology*, 149, 2013, 177–183.
- [18] Fukas – Płonka Ł., Zielewicz-Madej E., Stabilizacja osadów nadmiernych w procesie fermentacji metanowej, *Inż. i Ochr. ŚROD.*, 3(1-2), 2000, 37-48.
- [19] Buhr H.O., Andrews J.F., The thermophilic anaerobic digestion process, *Water Res.*, 11, 1977, 129-143.
- [20] Wołczyński M., Wiśniowska E., Janosz-Rajczyk M. Wpływ kondycjonowania osadów ściekowych kwasem nadoctowym na zmiany ich właściwości fizyczno-chemicznych, *Inżynieria i Ochrona Środowiska Tom 12 nr 1*, 2009, 15-18.
- [21] Dębowski M., Krzemieniewski M., Wspomaganie procesów przeróbki osadów ściekowych, *Przegląd Komunalny 3/2006*, 2006, 22-31.

Wpływ biofilmu na systemy dystrybucji wody oraz wybrane parametry jakościowe wody

Martina Kaczmarzyk¹, Katarzyna Moraczewska – Majkut²

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, adres: 44-100 Gliwice, ul. Konarskiego 18, martina.k@onet.pl,

² Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, adres: 44-100 Gliwice, ul. Konarskiego 18, katarzyna.moraczewska-majkut@polsl.pl

Streszczenie

W artykule opisano wpływ błony biologicznej na systemy dystrybucji wody oraz na wybrane parametry jakościowe wody (fizyczno-chemiczne, mikrobiologiczne). Przedstawiono elementy wpływające na powstawanie biofilmu w sieciach wodociągowych takie jak: materiały, z których wykonana jest sieć, niestabilność biologiczna wody w sieciach, niestabilność chemiczna wody, rodzaje środków dezynfekujących, czynniki fizykochemiczne, czynniki obejmujące warunki hydrauliczne panujące w sieci, czynniki związane z eksploatacją oraz ze strukturą sieci obejmujące wiek przewodów i obecność osadów oraz układ przestrzenny sieci. Ponadto omówione zostały skutki występowania obrostów biologicznych w sieciach: korozja materiałów, niszczenie materiałów instalacyjnych, skażenie mikrobiologiczne wody wodociągowej oraz podwyższone zapotrzebowanie wody na substancje dezynfekcyjne.

Słowa kluczowe: biofilm, systemy dystrybucji wody

1. Wstęp

Biofilm jest to duże nagromadzenie mikroorganizmów w sieci wodociągowej. Skupisko to jest zasadniczym miejscem występowania i namnażania mikroorganizmów, które są głównym zagrożeniem sanitarnym dla odbiorców wody. Tworzy go grupa komórek zintegrowanych trwale z powierzchnią stałą. Może również tworzyć się na granicy faz [1]. Oprócz bakterii zarówno autotroficznych jak i heterotroficznych (saprofitów oraz drobnoustroje chorobotwórcze), w skład błony biologicznej wchodzi grzyby, glony oraz pierwotniaki, a także wrotki nicienie i skorupiaki - ich bytność zauważono w sieci wodociągowej wykonanej z żeliwa szarego oraz sferoidalnego z powłoką cementową [2].

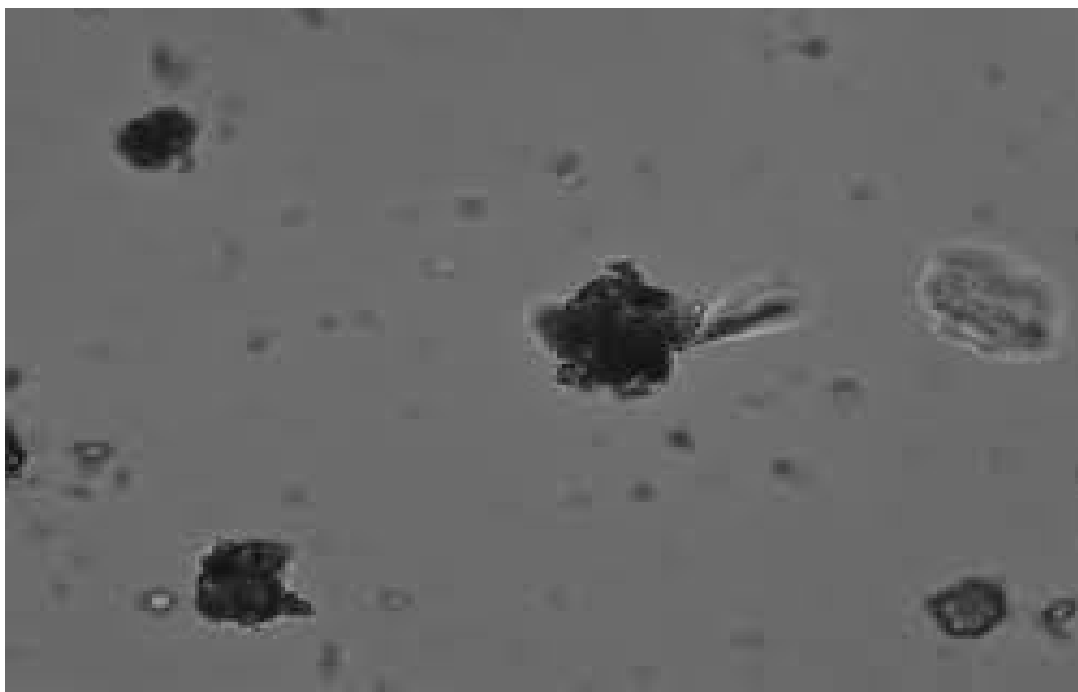
2. Czynniki wpływające na powstawanie biofilmu w sieciach wodociągowych

Brak stabilności biologicznej i chemicznej wody powoduje rozwój mikroorganizmów, które tworzą biofilm. Organizmy te osiadają na ściankach wewnętrznych przewodów wodociągowych powodując korozję ich elementów metalowych [3]. Jakość wody u konsumenta spada, a właśnie najlepszy jej stan jest pierwszoplanowym zadaniem projektantów czy wykonawców [4]. Główną przyczyną wtórnego zanieczyszczenia wody jest odrywanie komponentów biofilmu. Dochodzi do tego podczas zwiększonej prędkości oraz zmiany kierunku przepływu wody w przewodach wodociągowych. Innymi czynnikami decydującymi o rozmywaniu obrostów biologicznych są m.in. rodzaj i liczba drobnoustrojów skolonizowanych w biofilmie, wiek, struktura, grubość, spoistość, kształt przewodów wodociągowych, czas bytowania wody w układzie oraz temperatura a także typ surowca z jakiego wykonana jest sieć [2].

2.1. Prędkość przepływu wody i ciśnienie

Odpowiednie warunki hydrauliczne mają wpływ na egzystencję biofilmu. Decydują o jego strukturze, wrażliwości na czynniki korodujące [2]. Zmienność przepływu w sieciach wodociągowych uwarunkowana jest nierównomiernością rozbiórów. W porze porannej bądź wieczornej zachodzi rozbiór maksymalny. Tymczasem w nocy w przewodach panuje stagnacja, która korzystnie oddziałuje na formowanie się błony biologicznej - daje

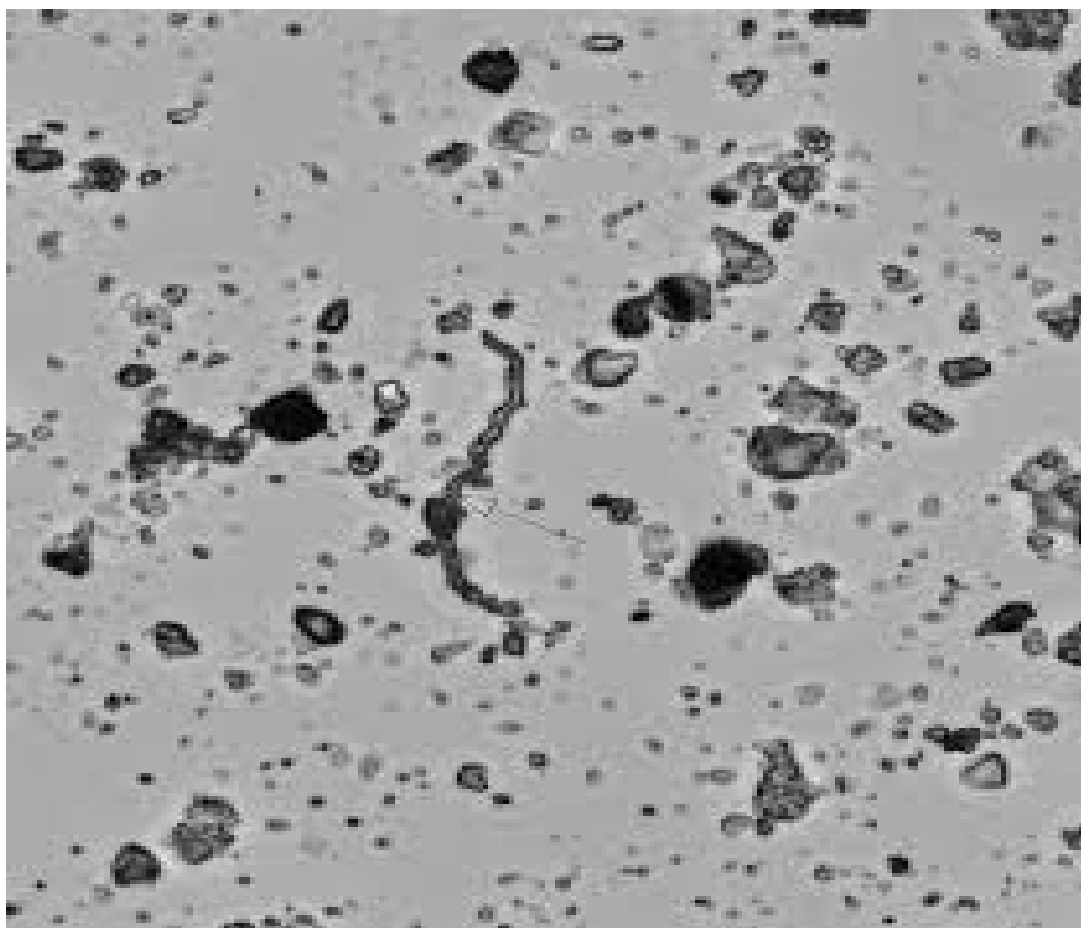
możliwość adhezji komórek na ściankach rur [5]. Większe zużycie wody zachodzi również podczas dni wolnych od pracy, co oznacza, że w dni robocze woda w przewodach częściej stagnuje. Te warunki pozwalają także na sedimentację cząstek stałych, które są unoszone w wodzie [6]. Rysunek 2.1 przedstawia obraz mikroskopowy z przewodu wodociągowego wykonanego podczas stagnacji wody. Podczas zastoju wody w sieci może dochodzić również do odrywania się kawałków biofilmu [5]. W przypadku, gdy powierzchnia rury koroduje, stagnacja ułatwia gromadzenie się produktów korozji, przez co większa się chropowatość materiału.



Rys. 2.1 Obraz mikroskopowy z przewodu wodociągowego wykonanego podczas stagnacji wody [12]

Natomiast w przypadku materiałów niekorodujących, korzystniejszy jest przepływ turbulentny, który zapewnia szybszy transport dezynfektantów, przez co hamuje rozwój błony biologicznej. Jednocześnie biofilm powstały w takich warunkach jest bardziej zwarty i jednorodny, przez co odporniejszy na korozję. Intensyfikacja prędkości przepływu wody w sieci generuje większą dostępność biogenów, a także zapewnia usuwanie biofilmu z powierzchni przewodów. Podczas wzrostu prędkości wody w sieci transport materii odżywczej jest wzmożony. Aczkolwiek, gdy dojdzie do gwałtownego ubytku bakterii w błonie biologicznej, również dochodzi do odrywania się fragmentów struktury, co wywołane jest nadmiernymi siłami tnącymi. Skutkiem tego jest zwiększenie mętności wody [6]. Na rysunku 2.2 przedstawiono obraz mikroskopowy osadu z przewodu wodociągowego podczas przepływu wody.

Biorąc pod uwagę warunki hydrauliczne, należy także zwrócić uwagę na ciśnienie panujące w sieci. Gdy panuje zbyt niskie ciśnienie możliwe jest wnikanie zanieczyszczeń ze środowiska zewnętrznego do wody, jednak, kiedy ciśnienie zbyt wzrasta, tworzą się makrospory, które są idealnym ośrodkiem do tworzenia się korozji [5].



Rys. 2.2 Obraz mikroskopowy osadu z przewodu wodociągowego podczas przepływu wody [12]

2.2. Rodzaj materiału oraz uszczelnień

Do transportu wody przeznaczonej do picia korzysta się z takich surowców jak stal, żeliwo, miedź, jak również tworzywa sztuczne, do których zaliczyć można polichlorek winylu (PCV), polietylen (PE), polipropylen (PP) i poli-1-buten (PB) [7]. Jeśli chodzi o tworzywa sztuczne to są one najbardziej odporne na korozję [7], z tym, że nowe przewody stanowią źródło substratów pokarmowych docierających do wody, tym samym dynamizując proces powstawania obrostów biologicznych. Do wody dostaje się wiele chemikaliów takich jak: plastyfikatory, fotostabilizatory, antyutleniacze, prawdopodobnie będące źródłem fosforu [5]. Około 1/5 przewodów w Polsce wykonana jest z PCV. Istotnym zagrożeniem dla odbiorcy wody jest to, że wiele substancji takich jak środki antyadhezyjne oraz zmniejszające lepkość, stabilizatory (między innymi związki cynoorganiczne stosowane w celu zabezpieczenia struktury materiału) wypłukiwane są z tych przewodów [8]. W związku z tym takie przewody należy przepłukać przed użyciem [5]. Na tworzywach sztucznych stosowanych do budowy sieci takich jak PE, PP, PB oraz PB najmniejszą ilość bakterii oraz grzybów odnotowano w przypadku PCV [9]. Szybszy wzrost biofilmu następuje na rurach stalowych lub żeliwnych niż na powierzchniach wykonanych z materiałów syntetycznych. Zwiększony rozwój błony biologicznej w rurach metalowych spowodowany jest osłabionym działaniem chloru oraz tym, że twory korozji stanowią działanie ochronne na komórki drobnoustrojów [1]. Materiały takie ze względu na zwiększającą się ich chropowatość, cechuje zwiększona prędkość adhezji komórek, a także ich kolonizacja. Rury stalowe używane są wyłącznie w przypadku terenów, na których panuje ryzyko szkód górniczych. Często wykorzystywanym materiałem jest też miedź [5]. Produkty jej korozji są czynnikiem hamującym dla obrostów biologicznych, ponieważ wydłużają czas uzyskiwania przez biofilm stanu pseudoustalonego, szczególnie dotyczy to adhezji komórek.

Zróżnicowania te dowodzą, że rodzaj podłoża stanowi element wyznaczający przyrost biofilmu pod względem jakościowym i ilościowym [6].

2.3. Wiek przewodów a obecność osadów

W Polsce w 2014 r. eksploatowanych było ponad 292 000 km sieci wodociągowych [10]. Działające w kraju przewody zbudowane są zazwyczaj ze standardowych materiałów takich jak żeliwo szare oraz stal i stanowią 50% długości sieci, a jednocześnie ich stan techniczny nie jest dobry. W 2004 r. w większości polskich miast rurociągi mające ponad 50 lat stanowiły około 50% długości sieci a przewody mające 25 - 50 lat osycyływały w granicach 30 - 45%. Zwyczajowe, stare surowce niekorzystnie wpływają na jakość wody. Systemy są regularnie rewaloryzowane, zazwyczaj metodą wymiany wykopowej, ale skuteczność tego procesu jest niska, gdyż w roku 2010 tylko około 0,9% sieci poddano wymianie [11]. Przy małej prędkości przepływu, stagnacji lub przy nieosiągnięciu przez wodę stabilności biologicznej lub chemicznej w sieci wodociągowej gromadzą się osady. Ma to miejsce szczególnie w przewymiarowanych sieciach wodociągowych i w końcówkach sieci [1]. Gdy dochodzi do gwałtownych i dużych wzrostów wartości przepływu, osady zostają wypłukiwane z zanieczyszczeń, co skutkuje zwiększeniem wtórnego zanieczyszczenia wody. Intensywniej zachodzi podczas dużych krótkotrwałych rozbiórów wody oraz wtedy, gdy po długim okresie nieużytkowania rury, gdy zostaje ona włączona do obsługi. Ilość drobnoustrojów zależy od materiału z jakiego zbudowana jest sieć. Wykazano, że większa ilość biomasy gromadziła się na przewodach wykonanych ze stali eksploatowanych 46 lat (2685 ng/100g), w porównaniu z powierzchnią żeliwną eksploatowaną w ciągu 31-52 lat, na której wartość ta wynosiła 147-454 ng/100 g. W przypadku przewodów z żeliwa sferoidalnego zaobserwowano najmniejszą ilość biomasy [1].

2.4. Układ przestrzenny sieci

W wyniku znacznego zmniejszenia konsumpcji wody, okazało się, że większość sieci, a także zespołów zintegrowanych z dystrybucją wody uległo przewymiarowaniu. Efektem tego jest utrudnienie warunków pracy systemu. Stagnacja wody oraz zmniejszenie prędkości jej przepływu, powodują dynamizację procesów chemicznych i mikrobiologicznych występujących w wodzie oraz na ścianach rurociągów. Następstwem tego jest pogorszenie się jakości wody [11]. Podczas wolnych przepływów w sieci dochodzi do kształtowania się osadów korozyjnych, przez co wzrasta chropowatość powierzchni [12].

2.5. Temperatura

Kolejnym czynnikiem decydującym o wzroście, liczebności, szybkości oraz różnorodności powstawania biofilmu jest temperatura. Najlepsze warunki panują podczas stagnacji wody i gdy jej temperatura jest większa od 15°C. Jednakże są takie drobnoustroje, które potrafią przystosować się do niższych temperatur (< 5°C) [3]. Podczas wzrostu temperatury polepszają się możliwości rozrostu biofilmu – zwiększa się ich aktywność, przez co zostaje skrócony czas uzyskiwania przez błonę stanu pseudostabilnego. W temperaturze 20°C biocenoza biofilmu rozrasta się dopiero po 21 dniach, natomiast gdy temperatura dochodzi do 40-50°C to kolonizacja rozpoczyna się już po około 24h. Temperatura ma również wpływ na to, jaki rodzaj bakterii w danym czasie zasiedla strukturę biofilmu. Im wyższa temperatura panująca w otoczeniu, tym mniej w układzie osiedla się bakterii z rodzaju *Pseudomonas*. Gdy temperatura dochodzi do 40 °C to rozwój pierwotniaków zostaje spowolniony, jednakże w takich warunkach zostało stwierdzone zwiększenie liczebności *L. pneumophila* [13].

2.6. Niestabilność biologiczna wody

Wodę nazywamy stabilną biologicznie, jeśli nie posiada ona substancji pokarmowych, które potrzebne są do rozwoju mikroorganizmów. Takimi substratami są nieorganiczne związki azotu i fosforu. Oprócz tego mikroorganizmy autotroficzne do życia potrzebują jeszcze dwutlenku węgla, wodoru a także związków żelaza (II), manganu (II), siarki (II). Autotrofy jako ostatnie osiadają w biofilmie i są najmniej szkodliwe dla zdrowia odbiorców. Jeśli chodzi o organizmy heterotroficzne, to ich egzystencja uzależniona jest od rozpuszczonych biodegradowalnych związków organicznych (BRWO - biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny), a szczególnie przyswajalnych związków organicznych oraz od utlenionych form związków żelaza i siarki. Wśród organizmów heterotroficznych można wyróżnić organizmy patogenne. Jeśli natomiast chodzi o

organizmy miksotroficzne, to ich istnienie zdeterminowane jest bytnością w wodzie zarówno substancji nieorganicznych jak i organicznych. Z racji tego, że heterotrofy bytujące w biofilmie stwarzają zagrożenie dla odbiorców wody, stwierdzono, iż zasadniczym parametrem rozstrzygającym o biologicznej stabilności wody jest BRWO - biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny, a przede wszystkim przyswajalny węgiel organiczny (PWO)[3]. Jego stężenie wynosi zazwyczaj ok. 1% rozpuszczalnego węgla organicznego (RWO) i ok. 15-25% BRWO. Jest to uzależnione od rodzaju i stężenia środka dezynfekcyjnego, jak również od temperatury wody[3]. Również produkty przemian metabolicznych bakterii, a także pozakomórkowe polimery zawierające takie związki organiczne jak białka i cukry, są pożywieniem dla heterotrofów. Wiele trudności przysparza całkowite usunięcie substancji pokarmowych z wody, a często jest to niemożliwe. Nawet w obecności nikłych ilości materii pokarmowej, spowodowanej przez osiadłe w przewodach osady, ewolucja mikroorganizmów jest możliwa [14]. Przypuszczalnie, 0,1 mg węgla organicznego może stworzyć warunki do wzrostu liczebności bakterii w 1 ml do poziomu 10^8 jednostek tworzących kolonię [19]. Woda kontaktująca się z takim bogactwem drobnoustrojów powoduje, iż jej jakość sanitarna jest zagrożona. Oprócz tego, źródłem materii pokarmowej jest zalegający w sieciach osad chemiczny i biologiczny [6], jak również tworzywa sztuczne używane do budowy instalacji [8]. Trzeba podkreślić, że nawet zagwarantowanie biostabilności w wodzie wprowadzanej do systemu dystrybucji zasiedlonego przez biofilm, nie zapewni zatrzymania rozwoju błony biologicznej. Proces eliminacji liczebności bakterii w przypadku sieci, w której rozwinęły się już obrosty biologiczne może zająć około 6 miesięcy [14].

2.7. Niestabilność chemiczna wody

Niestabilna chemicznie woda to taka, która cechuje się agresywnością korozyjną lub tendencją do powstawania i gromadzenia osadów chemicznych. Podczas zaburzenia równowagi wody dochodzi do strącania związków osadogennych [15]. Na ten proces mają wpływ takie czynniki jak odczyn, twardość ogólna, zasadowość wody jak również zawartość tlenu rozpuszczonego i agresywnego dwutlenku węgla. Oprócz nich istotną rolę odgrywa obecność innych utleniaczy oraz substancji organicznych i mineralnych [14], a także kwasy organiczne i nieorganiczne, jony azotanowe, amonowe, siarczanowe, chlorkowe oraz pozakomórkowe polimery. Mikroorganizmy, a w szczególności bakterie siarkowe, żelazowe i manganowe bytujące w błonie biologicznej, zakwaszają środowisko, gdyż produktami ich metabolizmu są węglowodany będące jednocześnie biopolimerami [2]. Zmniejszenie odczynu wpływa korzystnie na tworzenie się trwałych połączeń metali ze związkami chemicznymi zawierającymi węgiel, co powoduje intensyfikowanie agresywności korozyjnej wody, a także zatrzymywanie formowania się warstw antykorozyjnych lub nawet ich niszczenie [15]. Podczas utleniania węglanu żelaza (II) oraz siarczku żelaza (II) przez bakterie żelazowe i siarkowe powstaje dwutlenek węgla i kwas siarkowy. Dynamizują one proces korozji oraz zwiększają rozpuszczanie powłok przeciwkorozyjnych. Jon siarczanowy pełni funkcję depolaryzatora katodowego, tworzy z jonami Fe (III) siarczan żelaza, który powoduje redukcję ilości $Fe(OH)_3$. Niemalą rolę w procesie rdzewienia metali odgrywają bakterie nityfikacyjne. W trakcie oksydacji jonów amonowych zasadowość wody się zmniejsza. Bakterie odpowiedzialne za redukcję siarczanów determinują powstawanie siarkowodoru i wolnego dwutlenku węgla. Siarkowodor współtworzy wraz z jonami metali siarczki, których rozpuszczalność jest większa aniżeli ich tlenków, przez co powłoka korozyjna zyskuje większą porowatość a także penetracja agresywnej wody do skorodowanych powłok staje się prostsza. Innymi związkami rozpuszczającymi powłokę ochronną są amoniak oraz niektóre grzyby. Amoniak z jonami miedzi i ołowiu organizuje trudno rozpuszczalne w wodzie kombinacje [2]. Powstające w wyniku korozji produkty osadzają się na ściankach przewodów i łącznie z substancjami wytrąconymi z wody generują osady chemiczne. Stanowią one pokarm dla mikroorganizmów a także wywołują wtórne zanieczyszczenie wody. Struktura chemiczna osadów w większości składa się z produktów korozji. W przypadku przewodów niemetalowych tworzą się uszkodzenia w tworzywie spowodowane rozpuszczaniem oraz korozją siarczanową [16].

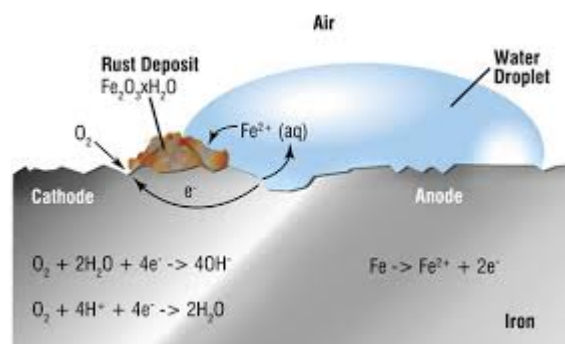
3. Wpływ biofilmu na systemy dystrybucji wody

Błona biologiczna tworząca się w sieciach wodociągowych prowadzi do niekorzystnych zmian składu fizyko-chemicznego wody oraz do skażenia mikrobiologicznego. Surowce, z których budowane są przewody, często ulegają korozji, przez co jakość przesyłanej wody pogarsza się. Dochodzi

do zwiększonego zapotrzebowania na środki dezynfekcyjne oraz tworzą się problemy eksploatacyjne w sieci wodociągowej [2].

3.1. Korozja materiałów. Niszczenie materiałów instalacyjnych.

Osady oraz utleniacze chemiczne takie jak chlor wolny czy dwutlenek chloru, występujące w zanieczyszczonej wodzie, wpływają na tworzenie się korozji elektrochemicznej metali, przez co dochodzi do niszczenia materiałów wykorzystywanych do budowy przewodów wodociągowych. Najważniejszymi produktami są między innymi tlenki metali, rdza, zgorzelina. Dochodzi do uwolnienia do wody jonów metali oraz do powstania głębokich wżerów. Intensyfikację rozpuszczania wytworów korozji prowadzą agresywny dwutlenek węgla oraz substancje organiczne [15].



Rys. 3.1 Schemat przebiegu korozji elektrochemicznej [22]

Istotnym czynnikiem wpływającym na ten proces jest biokorozja - działanie mikroorganizmów wchodzących w skład biofilmu. Drobnoustroje te generują kwasowe produkty metabolizmu takie jak H_2SO_4 , CO_2 , H_2S , NO_3 , które mają wpływ na wstrzymywanie tworzenia warstw antykorozyjnych oraz są przyczyną tworzenia tlenowych ogniw stężeniowych na powierzchni metali [15]. Bakterie żelazowe (*Thiobacillus ferrooxidans*, *Gallionella ferruginea*, *Leptothrix ochracea*), a także siarkowe (*Thiobacillus novellus*, *Thiobacillus intermedius*) utleniają węglan żelaza (II) i siarczek żelaza (II) w warunkach tlenowych. Produktem tego jest dwutlenek węgla oraz kwas siarkowy. W przyspieszaniu procesu korozji ważną funkcję odgrywają również bakterie nitryfikacyjne, gdyż podczas oksydacji jonów amonowych dochodzi do zmniejszenia zasadowości wody, przez co wytworzone jony azotanowe mogą stanowić akceptor elektronów dla mikroorganizmów utleniających siarkę [2]. Niezmiernie spotykanymi rodzajami korozji na najczęściej spotykanych materiałach, takich jak stal ocynkowana, miedź, mosiądz oraz stal, są [17]:

- korozja ogólna - występuje na całej powierzchni materiału, z którym styczność ma woda wodociągowa. W przypadku stali ocynkowanej objawia się ona głębokimi wżerami oraz perforacjami na strukturze, natomiast w przypadku rur miedzianych objawia się podwyższoną ilością jonów w wodzie,
- korozja lokalna - dotyczy wszystkich rodzajów materiałów wymienionych wcześniej. Występuje ona lokalnie, w miejscach mających kontakt z niestabilnie chemicznie wodą,
- korozja wżerowa - polega na tworzeniu się wżerów, zagłębień. Powodowana jest przez kontakt z wodą korozyjną, a także przez niezgodności składu materiału lub struktury,
- korozja selektywna - obejmuje przede wszystkim takie materiały, jak mosiądz, które w niestabilnie chemicznie wodzie ulega "odcynkowaniu". Pojęcie to obejmuje selektywne rozpuszczanie cynku, który stanowi składnik stopu. Korozji selektywnej w szczególności ulega żeliwo szare,
- korozja międzykrystaliczna - zauważana jest najczęściej w stalach odpornych na korozję. Pojawia się wokół ziaren konfiguracji metalu,
- korozja erozyjna - dochodzi do niej przy równoległym działaniu procesów korozyjnych i wzburzonego przepływu wody.

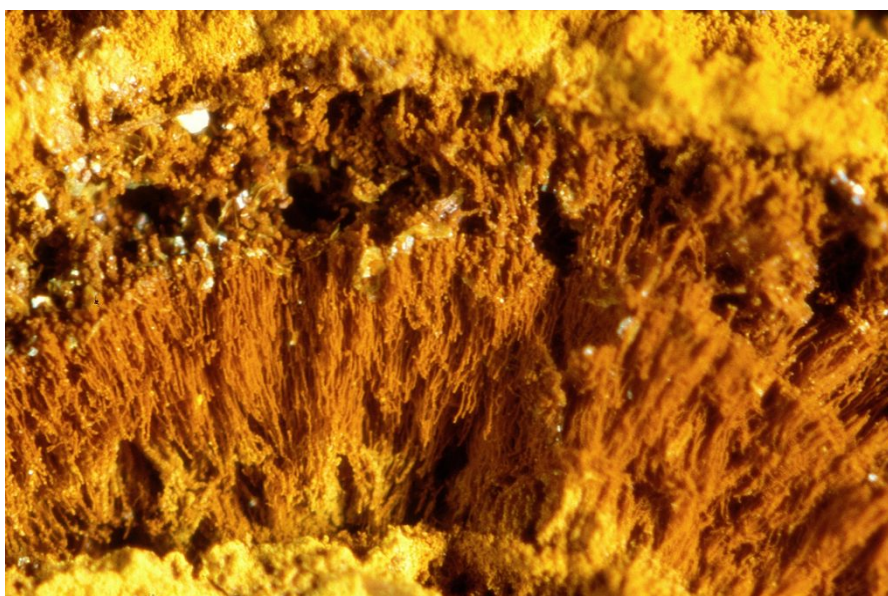


Rys. 3.2 Korozja ogólna na przewodzie wykonanym ze stali ocynkowanej; wyk. Martina Kaczmarzyk

W przypadku stali pod produktami korozji rozwija się błona biologiczna. Produkty metabolizmu bakterii powodują obniżenie odczynu, dlatego do wody dozuje się środki dezynfekcyjne takie jak chlor czy dwutlenek chloru, by obniżyć wzrost biofilmu.

3.2. Skażenie mikrobiologiczne wody wodociągowej

Jako pierwsze w biofilmie osiadają bakterie chemoautotroficzne takie jak *Galionella ferruginea* (Rys. 3.3), *Acidithiobacillus ferroxidans*, *Leptothrix*, *Crenothrix* - są to bakterie utleniające żelazo i mangan a także *Beggiatoa* sp i *Acidobacillus* odpowiedzialne za utlenianie siarki. Komórki tych mikroorganizmów poddane rozkładowi pod wpływem enzymów wewnątrzkomórkowych stanowią bazę związków organicznych dla bakterii heterotroficznych. Wraz z intensyfikacją autolizy chemotrofów oraz dostępem organicznych związków węgla, azotu i fosforu ilość heterotrofów wzrasta [1].



Rys. 3.3 *Galionella ferruginea* w produkcie korozji rury żelaznej [23]

Wśród nich występować może wiele organizmów patogennych oraz oportunistycznie patogennych (*Escherischia*, *Salmonella*, *Pseudomonas*, *Aeromonas*, *Mycobacterium*, *Legionella*) [15], bakterie nityfikacyjne

oraz denitryfikacyjne jak również oportunistycznie patogenne grzyby (*Cladosporium*, *Fusarium*, *Penicillium*, *Acremonium*), wirusy oraz pierwotniaki pasożytnicze. Bogactwo mikrobiologiczne występujące w biofilmie sprzyja tworzeniu się skupisk komórek [2]. Wśród tej różnorodności organizmów należy wymienić również grzyby takie jak: *Aspergillus*, *Penicilinum*, *Fusarium*, *Cladosporium*. Produkowane przez nie mykotoksyny powodują w ludzkim organizmie wiele chorób. Czynniki decydującymi o rozmywaniu biofilmu i transporcie bakterii do wody są: liczba i rodzaj mikroorganizmów, jego wiek, grubość, spoistość, kształt przewodów wodociągowych, czas bytowania wody w systemie, temperatura oraz rodzaj materiału z jakiego wykonana jest sieć. Podczas zwiększonej prędkości i zmiany ukierunkowania przepływu wody, dochodzi do odrywania się kawałków biofilmu i do uwalniania mikrobów do wody. Wraz z gęstością obrotu biologicznego ulega powiększeniu liczba mikroorganizmów dostających się z niego do wody i jest ona większa latem. Nasilenie wymywania drobnoustrojów zwiększa się również, gdy biofilm jest heterogeniczny oraz posiada strukturę chropowatą, w przeciwieństwie do błony powstałej w warunkach turbulentnych, czyli homogenicznego, mającego strukturę gładką. Wraz ze wzrostem wartości ilorazu obszaru biofilmu kontaktującego się z wodą i jednostkowej objętości wody, liczba drobnoustrojów wzrasta. Skutkiem tego w rurach o małych przewodach, na przykład w końcówkach sieci, zanieczyszczenie wody pochodzi głównie od wypłukanych z błony biologicznej mikroorganizmów [2]. Ukształtowany biofilm stanowi doskonałe środowisko do egzystencji innych gatunków bakterii [19]. Jednak 90% bakterii wskaźnikowych nie przeżywa dłużej niż siedem dni, ale gdy dostaną się do struktury biofilmu ich egzystencja może się wydłużyć [18]. Mikroorganizmy bytujące w błonie biologicznej posiadają odmienny fenotyp od tych żyjących wolno [19].

3.3. Zwiększone zapotrzebowanie na środki dezynfekcyjne

Sieć wodociągowa wymaga stałej obecności środka dezynfekcyjnego, ponieważ bakterie heterotroficzne mogą rozwijać się nawet przy udziale znikomej ilości PWO. Dezynfekanty nie są w stanie zupełnie zniszczyć obrostów biologicznych, ale mogą minimalizować ich wzrost [6]. Zapotrzebowanie na środki ustala się zawsze doświadczalnie dla konkretnej wody w procesie oczyszczania. Idea polega na tym, żeby nie przekraczać stężenia środka dezynfekcyjnego ze względów estetycznych i by ilość dezynfekanta nie przekraczała $0,3 \text{ g Cl}_2/\text{m}^3$. To zabezpiecza wodę przed nadmiernym rozwojem bakterii nawet nieszkodliwych i nie obniża walorów smakowych wody [19]. Duże dawki chloru zabezpieczają wodę przed skażeniem mikrobiologicznym, ale zwiększają ryzyko powstawania trihalometanów, które stanowią uboczny produkt dezynfekcji wody chlorem [20]. Powszechnie stosowane substancje dezynfekujące posiadają mniejsze działanie bakteriobójcze w stosunku do bakterii współtworzących biofilm, niż do drobnoustrojów bytujących w planktonie. Błona biologiczna wytwarza także śluz będący barierą dla środka bakteriobójczego [19]. Przykładowo bakteria *Klebsiella pneumoniae*, egzystując w biofilmie jest 150 razy bardziej oporna na działanie środka dezynfekcyjnego niż przebywając w toni wodnej. Bakterie z rodzajów *Mycobacterium*, *Corynebacterium*, *Nocardia* oraz *Rhodococcus* są wyjątkowo odporne na zabiegi dezynfekcyjne, gdyż dysponują one kwasoodporną ścianą komórkową oraz generują enzym katalazę, który dezintegruje nadtlenek wodoru [1]. Organizmy występujące w obrostach biologicznych na powierzchniach pokrytych rdzą są mniej podatne na zabiegi dezynfekcyjne, w porównaniu do bytujących na podłożach z tworzywa sztucznego [2]. Błona biologiczna mająca w swoim składzie różnorodne rodzaje drobnoustrojów nie poddaje się w dużym stopniu działaniu środków dezynfekcyjnych, w zestawieniu z biofilmem zbudowanym z pojedynczych rodzajów mikroorganizmów. Często organizmy patogenne, bądź oportunistyczne bakterie chorobotwórcze, mogą egzystować w ciałach innych jednostek takich jak na przykład pierwotniaki. Stanowią one dla bakterii "ochraniacz" - zabezpieczenie przed działaniem dezynfekantów, przez co dochodzi do zwiększonego zużycia środków na utlenienie otuliny. Oczyszczanie wody za pomocą chloru nie zawsze jest wystarczające. Wpływa na to stagnacja wody w przewodach (nierównomierność rozbiórów), korozja i podwyższona temperatura. Mikroby poddane chlorowaniu są bardziej odporne na środki dezynfekcyjne, niż w wodzie niechlorowanej [16]. Chlor oraz dwutlenek chloru wskazane są do systemów zaopatrzenia w wodę wykonanych z materiałów nie ulegających korozji bądź ulegającym jej w niskim stopniu. Dla materiałów niekorodujących zaleca się stosowanie monochloraminy, gdyż cechuje ją mniejsza reaktywność w stosunku do substancji organicznych oraz zredukowanych, jak również tworzywami niestabilnymi termodynamicznie. Cechuje ją także lepsze przenikanie w głąb biofilmu. Również gęstość obrotu biologicznego zmniejsza się o około 50 %. Odnotowano, że 2 g/m^3 chloraminy wystarcza na zredukowanie rozwoju błony biologicznej na żeliwie, w porównaniu z dawką chloru wolnego ($3\text{-}6 \text{ g/m}^3$) [6]. Jednak ten typ

dezynfekanta tworzy korzystne warunki do zajścia procesów nityfikacji. Dochodzi do tego, że woda po takim procesie dezynfekcji jest zanieczyszczona azotynami w stężeniu nawet powyżej 1 g N/m^3 . Zagwarantowanie nawet sporych ilości dezynfekantów nie zapewnia zupełnego usunięcia biofilmu z sieci wodociągowej, w głównej mierze dotyczy to powierzchni skorodowanych [2].

3.4. Jakość wody u konsumenta

Zagwarantowanie konsumentom czystej i świeżej wody, to podstawowy cel, który powinien spełniać system zaopatrzenia w wodę [11]. Produkty korozji, obumarłe mikroorganizmy, a także produkty ich rozkładu powodują pogorszenie takich parametrów wody jak: smak, zapach, barwa, mętność, zawartość związków organicznych, azotu amonowego, jonów wodorowych. Oprócz tego do wody dostają się substancje wypłukiwane z przewodów. Często podczas dezynfekcji wody wodociągowej dochodzi do nadwyżki zużycia chloru wolnego, co konieczne jest dla zapewnienia kontroli biofilmu. W jego obecności substancje organiczne stanowią prekursorzy chlorowanych związków organicznych. W sporej części systemów dystrybucji odnotowano zwiększenie ilości chlorowanych związków organicznych, szczególnie najczęściej oznaczanych trihalometanów. Efektywność procesu tworzenia trihalometanów uwarunkowana jest rosnącą temperaturą wody oraz czasem jej zatrzymania w systemie, co potwierdzają wyniki badań wody pobranej z końcówki sieci, gdzie temperatura wody wynosiła więcej niż 25°C [2]. Trihalometany pogarszają walory jakościowe i zdrowotne wody. Chloroform oddziałuje rakotwórczo na organizm człowieka. Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) wprowadziła dopuszczalną zawartość chloroformu, jak również sumę THM – ów w wodzie przeznaczonej do picia. W Polsce suma ta nie może przekroczyć $100 \mu\text{g/l}$ [21]. Podczas stagnacji wody, składniki osadów chemicznych ze zwiększoną siłą wydzielane są do wody, powodując jej skażenie. Końcowe odcinki sieci są najbardziej narażone na działalność mikrobiologiczną organizmów [20].

3.5. Problemy eksploatacyjne oraz usuwanie biofilmu

Produkty korozji biologicznej prowadzą do tego, że zwiększa się chropowatość przewodów oraz oporność hydrauliczna. Oprócz tego dochodzi do pomniejszenia przekroju wewnętrznego rury, przez co zmniejsza się przepływ. Zaleca się płukanie przewodów, przy czym gwarantuje ono likwidację tylko wierzchniej powłoki biofilmu [2]. Płukanie może być mechaniczne, hydrauliczne, hydrodynamiczne oraz chemiczne. Metoda mechaniczna obejmuje czyszczenie z użyciem różnych sprzętów. W obrębie metody hydraulicznej wykorzystuje się płukanie wodą wodociągową lub wodą z powietrzem. W technologii hydrodynamicznej stosuje się znaczne ciśnienie strumienia wody. Metody chemiczne są praktycznie niestosowane [11]. Dalsze warstwy obrotu biologicznego są zagrożeniem dla jakości mikrobiologicznej wody, dlatego należy dokonywać mechanicznego czyszczenia rur. Biorąc pod uwagę przewody posiadające warstwę antykorozyjną, powinno się uważać, aby nie uszkodzić tej powłoki. Płukanie nie zapewnia całkowitej eliminacji obrostów oraz nie hamuje powstawania nowych ognisk biofilmu. Degradacja elementów sieci spowodowana rozwojem błony biologicznej powoduje nasilenie awaryjności systemu dystrybucji wody, przez co koszty eksploatacji są duże oraz dochodzi również do strat wody. Płukanie, a także mechaniczne czyszczenie przewodów, także odgrywa znaczącą rolę w zwiększaniu kosztów systemu [2]. Niejednokrotnie dochodzi do wymiany przewodów, a także ich renowacji. Wieloletnie, stare rurociągi wykonane z żeliwa szarego i stali zastąpione są przewodami z tworzyw sztucznych. W ten sposób zostają usunięte tylko problemy takie jak osady wewnątrzrurowe i korozja metalowych przewodów. Technologia nie w pełni poznana jest używanie fosforanowych inhibitorów korozji. Ten związek chemiczny ma za zadanie hamować procesy korozji [11].

4. Podsumowanie

Podczas transportu wody w sieci może dochodzić do wtórnego zanieczyszczenia wody. Na proces ten ma wpływ ilość bakterii zamieszkująca powierzchnię materiału. Woda wtórnie zanieczyszczona posiada obcy smak oraz zapach. Barwa oraz mętność zwiększają swoją intensywność, to samo dotyczy zawartości związków organicznych, jonów wodorowych rozpuszczonych oraz azotu amonowego. Woda ulega zakwaszeniu. Powiązanie rozrostu biofilmu od typu podłoża jest konsekwencją szorstkości powierzchni - wstępnym etapem organizowania się biofilmu jest adhezja mikrobów do podłoża. Gatunkami patogenów oportunistycznych jakie zaobserwowano

w wodzie kontaktującej się w biofilmie są: *Aeromonas hydrophila*, *Mycobacterium avium*, *Escherischa coli*, *Legionella*, *Nocardia*, *Shigella*, *Klebsiellapneumoniae*, *Enterobacter*, *Pneumoniae*. Innymi czynnikami wpływającymi na rozwój błony biologicznej są warunki fizyczne takie jak prędkość przepływu, temperatura wody, naprężenia ścinające oraz szybkość pobierania substancji pokarmowych przez mikroorganizmy. Zauważono, że podczas szybszego przepływu wody biofilm tworzy strukturę zbitą i jednorodną, jednak może dochodzić do odrywania się kawałków biofilmu, przez co zauważane są zmiany organoleptyczne wody, co stanowi zagrożenie dla odbiorców. Natomiast podczas stagnacji wody dochodzi do przyczepiania się komórek błony do powierzchni przewodu, przez co wzrasta jego chropowatość. Takie warunki w sieciach wodociągowych panują w godzinach nocnych. Rozwojowi błony biologicznej sprzyja także temperatura powyżej 15°C, jednak niektóre mikroorganizmy potrafią przystosować się do niższych temperatur. Rodzaj materiału z jakiego wykonana jest sieć stanowi kolejny istotny czynnik wpływający na rozwój obrostów biologicznych. Przewody wykonane ze stali lub żeliwa charakteryzuje szybsza zdolność do tworzenia się na nich błony biologicznej w porównaniu z innymi materiałami stosowanymi do budowy systemów dystrybucji wody. Zauważono, że w przypadku sieci wykonanych z tworzyw sztucznych dochodzi do wymywania związków organicznych do wody, co powoduje obniżenie jakości wody, jednakże wykazują one mniejszą podatność na korozję. Również rodzaj oraz ilość środka dezynfekującego ma wpływ na formowanie się błony biologicznej. Stosowanie większej ilości dezynfekantów, oprócz pogorszenia właściwości wody, powoduje modyfikację właściwości chemicznych związków zawartych w wodzie, przez co stają się one bardziej osiągalne dla mikroorganizmów. Mikroorganizmy wchodzące w skład biofilmu potrafią wywoływać groźne zakażenia. Są one bardziej odporne na działanie temperatury czy stosowanie dezynfekantów. Osiedlanie cząstek biofilmu w sieci wodociągowej intensyfikuje korozję jak również może być źródłem strat hydraulicznych. Mikroorganizmy występujące na podłożach już skorodowanych są bardziej obojętne na obecność środków dezynfekcyjnych, niż te na podłożach nie pokrytych rdzą. Produkty korozji są zapasem pokarmowym dla bakterii. Powodują potrzebę stosowania zwiększonych ilości środków dezynfekujących niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania sieci ale zakłócają ich dostęp do drobnoustrojów. Skutkiem tego jest konieczność używania większych dawek środka dezynfekującego, co oprócz podniesienia kosztów eksploatacyjnych, stwarza uciążliwe zmiany stanu jakości sanitarnej wody. Całkowite zniszczenie biofilmu jest niemożliwe do osiągnięcia. Wszelkie metody usunięcia obrostów biologicznych są niewystarczające. Niezbędne jest zapobieganie tworzeniu się biofilmu. Realizacja tego warunku okazuje się być bardzo trudna, a w przypadku przestarzałych systemów dystrybucji wody wręcz niemożliwa.

Literatura

- [1] Grabińska-Łoniewska A., Siński E., *Mikroorganizmy chorobotwórcze i potencjalnie chorobotwórcze w ekosystemach wodnych i sieciach wodociągowych*; Wydawnictwo "Seidel-Przywecki" Sp. z o. o.; str. 157-166; Warszawa, 2010
- [2] Świdarska-Bróż M., *Skutki obecności biofilmu w systemach dystrybucji wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi*; Ochrona Środowiska; nr 1 Vol. 34, 2012
- [3] Świdarska-Bróż M., *Skutki braku stabilności biologicznej wody wodociągowej*; Ochrona środowiska; nr 4 Rok 25, 2003
- [4] Bąk J., *Kontaminacja wody wodociągowej ze szczególnym uwzględnieniem zanieczyszczenia bakteriami z rodzaju Legionella*; Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody pod red. Izabeli Zimoch oraz Waldemara Sawiniaka; Gliwice, 2009
- [5] Browarczyk B., Trusz - Zdybek A., *Wpływ warunków hydraulicznych i rodzaju materiału na biofilm w sieci wodociągowej*; Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska; Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2015
- [6] Świdarska-Bróż M., *Czynniki współdecydujące o potencjale powstawania i rozwoju biofilmu w systemach dystrybucji wody*; Ochrona Środowiska; Nr 3 Vol. 32, 2010
- [7] Piechurski F., *Dobór materiałów do budowy sieci wod-kan. Sieci wodociągowe*; Rynek instalacyjny 5/2011
- [8] Kowalska B., Kowalski D., Kwietniewski M. *Wymywanie związków organicznych w sieciach wodociągowych wykonanych z PVC*; Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody pod red. Izabeli Zimoch oraz Waldemara Sawiniaka; Gliwice, 2009

-
- [9] Traczewska T., Sitarska M., *Aspekty mikrobiologiczne stosowania materiałów polimerowych w systemach dystrybucji wody*; Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody pod red. Izabeli Zimoch oraz Waldemara Sawiniaka; Gliwice, 2009
- [10] Główny Urząd Statystyczny - Portal Informacyjny; [09.11.2016r.]
http://stat.gov.pl/files/gfx/portalinformacyjny/pl/defaultaktualnosci/5492/3/11/1/infrastruktura_komunlna_2013.pdf
- [11] Kwietniewski M, Kowalska B., Wąsowski J., Chudzicki J., Kowalski D., Misztal-Kruk K., *Problematyka zarządzania jakością wody w systemach dystrybucji*; Gaz, woda technika sanitarna; marzec 2012
- [12] Łebkowska M., Pajor E., Rutkowska - Narożniak A., Kwietniewski M., Wąsowski J., Kowalski D., *Badania nad rozwojem mikroorganizmów w przewodach wodociągowych z żeliwa sferoidalnego z wykładziną cementową*; Ochrona środowiska; nr 3 Vol. 33, 2011
- [13] Królasik J., *Biofilm - mikrobiologiczna strategia przetrwania*, Przegląd Piekarski i Cukierniczy; listopad 2015
- [14] Świdarska-Bróz M., Wolska M., *Główne przyczyny wtórnego zanieczyszczenia wody w systemie dystrybucji*; Ochrona Środowiska; nr 28, 2006
- [15] Pierścieniak M., Trzcńska N., Słomczyński T., Wąsowski J., *Problem wtórnego zanieczyszczenia wody wodociągowej*; Ochrona środowiska i zasobów naturalnych; nr 39, 2009
- [16] Łebkowska M., *Występowanie bakterii antybiotykoopornych w wodzie przeznaczonyj do spożycia przez ludzi*; Ochrona środowiska; Nr 2 Vol.31, 2009
- [17] Górecki A., *Korozyjność wody wodociągowej a materiał instalacji*; Rynek instalacyjny; wrzesień, 2011
- [18] Costerton J.W., Stewart P.S., Greenberg E.P., *Bacterial biofilms: A common cause of persistent infections*; Science 284, 1318-1322, 1999
- [19] Kręgiel D., Rygala A., *Ryzyko występowania w wodzie do picia bakterii z rodzajów Pseudomonas i Aeromonas*; Przemysł spożywczy; kwiecień 2006
- [20] Zimoch I., *Szacowanie zmian jakości wody w systemie dystrybucji na podstawie analizy powstawania trihalometanów*; Ochrona Środowiska; Nr 4 Rok 29, 2007
- [21] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonyj do spożycia przez ludzi, Dz.U. 2015 poz. 1989
- [22] http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Electrochemistry/Case_Studies/Corrosion/Corrosion_Basics_II
- [23] https://de.wikipedia.org/wiki/Gallionella#/media/File:Gallionella_ferruginea_in_Korrosionsprodukt.jpg

Wybrane metody zagospodarowania komunalnego osadu ściekowego

Natalia Jarzabkowska¹

¹Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, adres: 44-100 Gliwice, ul. Konarskiego 18, n.jarzabkowska@op.pl

Streszczenie

W artykule omówiono sposób wykorzystania osadów ściekowych w energetyce skupiając się na spalaniu oraz na fermentacji. Na zmienny skład osadów ściekowych problem stanowi wybranie optymalnej metody ich zagospodarowania. Celem testów była analiza fizykochemiczna komunalnych osadów ściekowych pod względem fermentacji oraz energetycznego wykorzystania. Wyniki badań przeprowadzono dla oczyszczalni ścieków o przepustowości RLM = 125000.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, fermentacja, spalanie, właściwości paliwowe.

1. Wstęp

Z roku na rok w oczyszczalniach ścieków wytwarza się coraz większą ilość osadów. Rozwój infrastruktury wodociągowo – kanalizacyjnej miast i wsi oraz budowa nowych zakładów przemysłowych wpływa znacząco na ilość oczyszczanych ścieków. Ilość produkowanego osadu jest zależna od wskaźnika RLM (Równoważna Liczna Mieszkańców), urządzeń, technologii, przeróbki osadów ściekowych czy parametrów używanych w danej oczyszczalni. Osady ściekowe są surowcem o wartości nawozowej i energetycznej. Ze względu na dużą zmienność właściwości osady ściekowe są surowcem problematycznym do zagospodarowania[1].

Zgodnie z Ustawą o odpadach z 27 kwietnia 2001r., „komunalny osad ściekowy to pochodzący z oczyszczalni ścieków osad z komór fermentacyjnych oraz innych instalacji służących do oczyszczania ścieków komunalnych oraz innych ścieków o składzie zbliżonym do składu ścieków komunalnych.”[1]

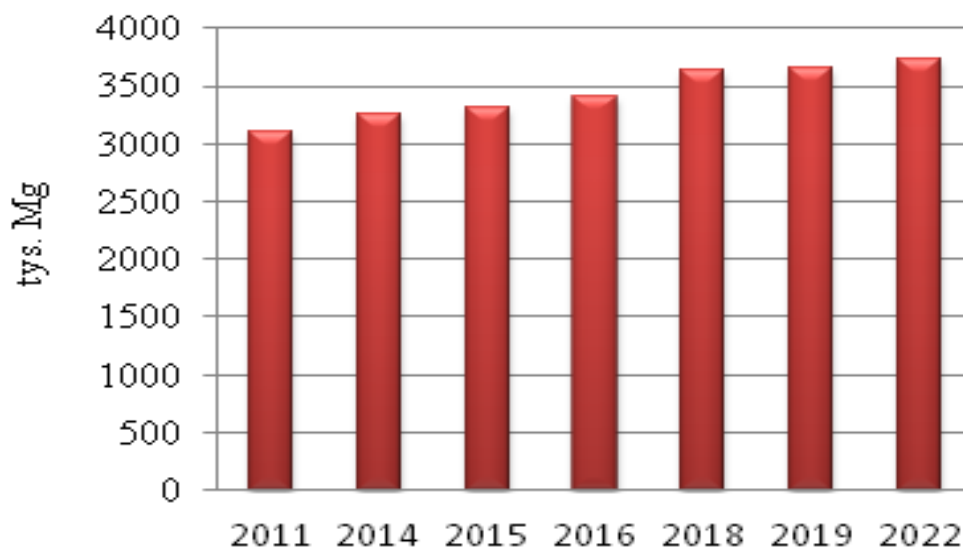
Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001r. w sprawie katalogu odpadów, osady ściekowe klasyfikują się w grupie 19: odpady instalacji i urządzeń służących zagospodarowaniu odpadów, z oczyszczalni ścieków oraz z uzdatniania wody pitnej i wody do celów przemysłowych.”[2]

Na przestrzeni ostatnich lat osady ściekowe były unieszkodliwiane termicznie, składowane na składowiskach, kompostowane, ulegały procesowi współspalania oraz służyły do nawożenia gleby lub były poddawane fermentacji metanowej w celu odzysku energii.

Rozporządzenie Ministra Gospodarki 8 stycznia 2013r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku danego typu wprowadziło od 1 stycznia 2016r., zapis w którym ograniczyło możliwość składowania osadów ściekowych na składowiskach. Nie wolno deponować na składowiskach innych niż niebezpieczne i obojętne odpadów, które pokazują następujące parametry:

- Wg (ciepło spalania) powyżej 6 MJ/kg,
- LOI (straty przy prażenia) < 8%,
- TOC (ogólny węgiel organiczny) < 5% suchej masy[3,4].

Ilość osadów ściekowych w Polsce w najbliższych latach będzie wzrastała według aktualizacji Krajowego Planu Gospodarki odpadami (Rys. 1.1) ilość suchej masy osadów ściekowych będzie wzrastać od 2% do 3% w ciągu roku[4].



Rys.1.1. Prognoza wytwarzania komunalnych osadów ściekowych o uwodnieniu 80% na lata 2011r.-2022r.[10,11]

2. Metody zagospodarowania osadów

Wzrost powstających osadów ściekowych oraz restrykcyjne przepisy prawne powodują, że coraz częściej poszukuje się nowych alternatywnych metod ich bezpiecznego oraz ekonomicznie uzasadnionego zagospodarowania. Osady ściekowe stały się bardzo dużym wyzwaniem do zagospodarowania dla oczyszczalni pod kątem ekologicznym, technicznym oraz ekonomicznym[11].

Zagospodarowanie osadów ściekowych w Polsce przez ostatnie kilka lat było realizowane poprzez (Rys.2.1.):

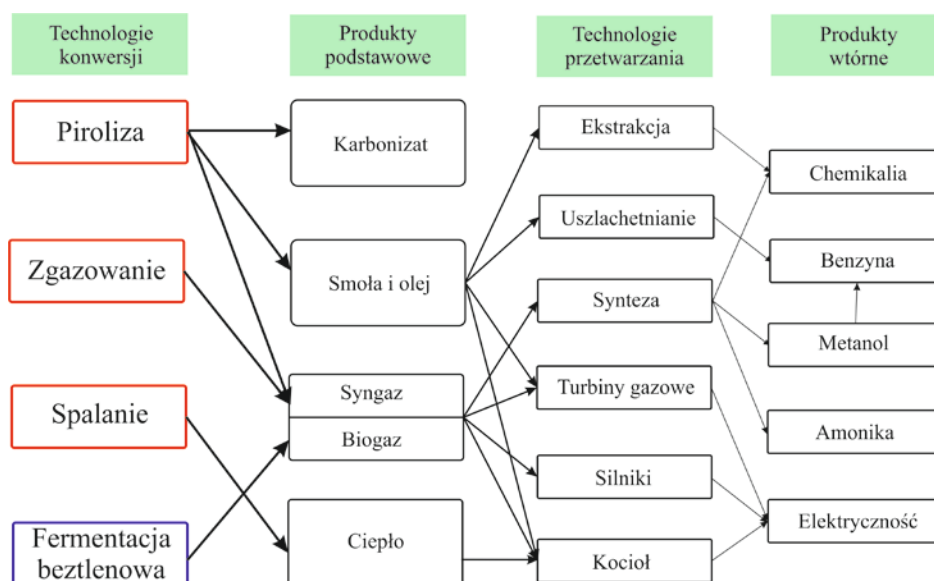
- wykorzystanie rolnicze,
- wytwarzanie kompostu,
- składowanie na składowiskach odpadów komunalnych,
- rekultywacja terenów przemysłowych,
- termiczne unieszkodliwienie.

Główną metodą przekształcenia osadów jest ich termiczna degradacja. Najbardziej popularne jest spalanie bądź współspalanie osadów ściekowych ze względu na właściwości paliwowe. Spalanie to proces unieszkodliwiania termicznego [7] czyli związki organiczne zostają utlenione do ditlenek węgla (CO_2)[5].

Definicja procesu spalania wg [8] brzmi „*spalanie paliw jako proces termiczny jest głównym źródłem ciepła i pośrednio energii mechanicznej i elektrycznej dla gospodarki świata oraz dla indywidualnych mieszkańców Ziemi. Niestety jest ono również jednym z głównych źródeł zanieczyszczenia środowiska naturalnego.*”

Jednak ze względu na dużą zawartość wilgoci osady ściekowe w pierwszej kolejności przed termiczną degradacją należy podsuszyć w celu poprawy właściwości paliwowych. Gdy i zgodnie z trójkątem Tannera, maksymalna wartość wilgoci w materiale do termicznej obróbki może być $< 50\%$.

Suszenie osadów jest to proces, który zmniejsza objętość i masę. Proces ten umożliwia uzyskanie produktu o określonych parametrach, które usprawnią jego wykorzystanie. Cykl ten pozwala na obniżenie zawartości wody w osadzie dzięki czemu kaloryczność wzrasta, a skład chemiczny nie ulega zmianie[6].



Rys. 2.1. Możliwości energetycznego wykorzystania osadu ściekowego[11].

Paliwo jest główną substancją, która uczestniczy w procesie spalania. Dla procesu termicznego niezbędne jest dostarczenie odpowiedniej ilości tlenu z powietrzem[8].

Produktem spalania są gazy odlotowe oraz stałe odpady, a substratami jest powietrze i paliwo[8]. Do podstawowych produktów w czasie spalania całkowitego i zupełnego należą:

- gazy odlotowe (SO_2, NO_x, CO),
- żużel, popiół,
- związki metali[5].

Proces współspalania związany jest z możliwością spalania osadów w dużych, istniejących zakładach przemysłowych tj. cementowniach bądź elektrociepłowniach.

Zgazowanie jest to proces chemicznych przemian oraz termochemicznych, które zachodzą pod działaniem wysokiej temperatury i między środkami zagazowującymi, a organiczną substancją [6]. Proces realizowany jest egzotermicznie lub endotermicznie. Czynnikiem zagazowującym może być powietrze, para wodna, wodór oraz ditlenek węgla. Wartość opałowa uzyskanego gazu zależy od wykorzystanego składnika. Poza gazem powstają produkty uboczne takie jak koksik czy żużel [7].

Proces pirolizy jest najczęściej wykorzystywany technologicznie podczas odgazowywania węgla, destylacji, krakingu czy rozkładu drewna[6] ponieważ proces odbywa się bez obowiązku doprowadzania powietrza[8].

Piroliza jest dobrym rozwiązaniem do unieszkodliwienia odpadów ponieważ zyskuje się mniejszy ciężar oraz objętość. Jedyną koniecznością jest dobre przygotowanie odpadu. Odpad powinien być po homogenizacji oraz rozdrobieniu aby podwyższyć wartość energetyczną i ułatwić dalszy proces[6].

Stabilizacja beztlenowa osadów ściekowych czyli zwana fermentacją metanową jest wielopoziomowym procesem biochemicznym, który występuje w warunkach beztlenowych i wydają się najbardziej sprawną i optymalną możliwością zagospodarowania osadów ściekowych. Fermentacja dzieli się na cztery fazy rozkładu cząsteczkowego:

- Faza 1- hydroliza związków organicznych przy udziale enzymów,
- Faza 2- acidogeneza - rozkład zhydrolizowanych substancji do substancji prostszych (kwasów organicznych) przez bakterie beztlenowe,
- Faza 3- octanogeneza – rozkład kwasów organicznych i alkoholi do kwasu octowego,
- Faza 4- metanogeneza- rozkład octanów do metanu lub do dwutlenku węgla i wodoru przy udziale bakterii metanogennych[5].

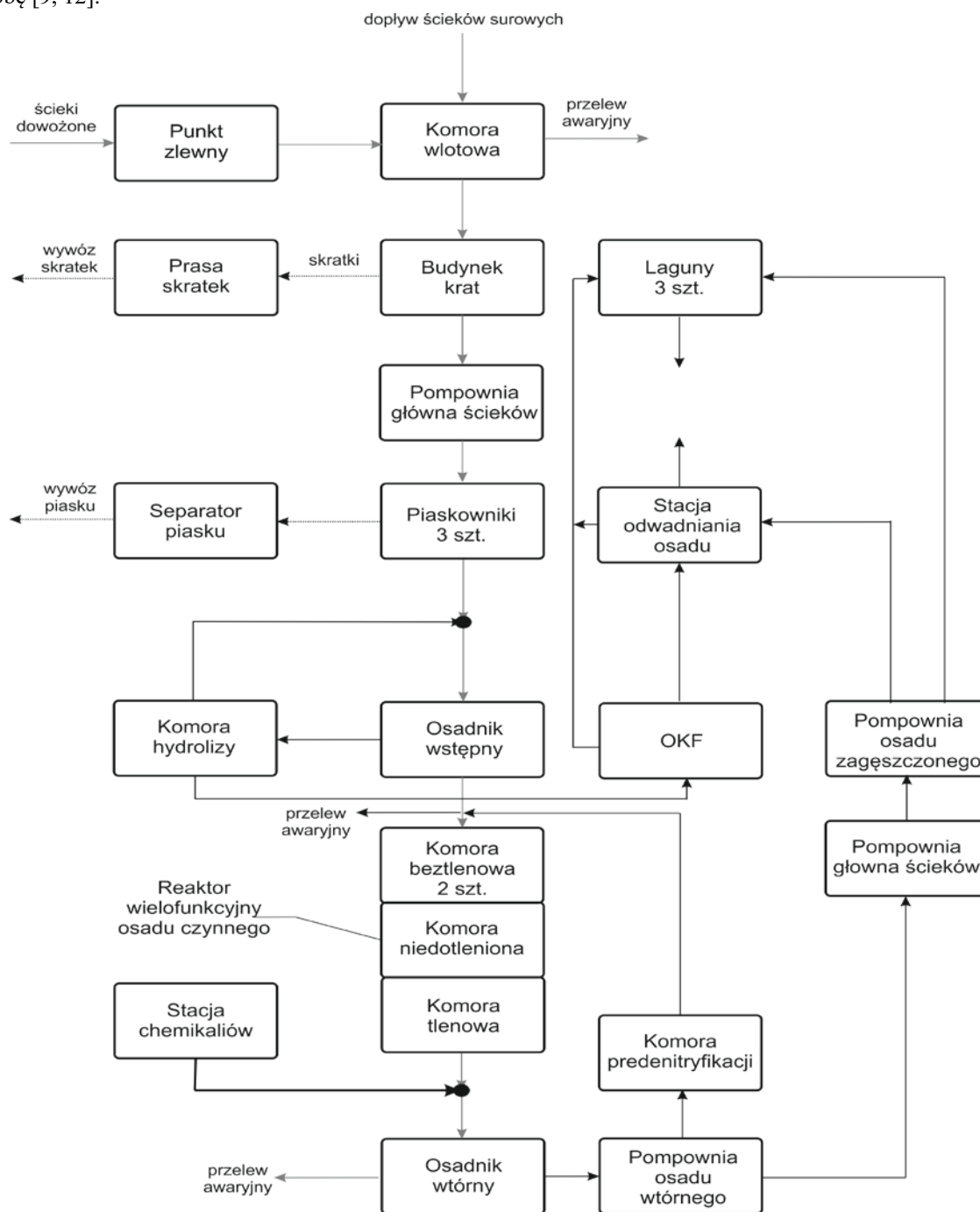
Podczas procesu stabilizacji można osiągnąć:

- mniejsza ilość substancji wydzielających nieprzyjemny zapach,
- zmniejszenie ilości substancji organicznych w osadach,
- sprawniejsze odwadnianie osadów

- zmniejszyć ilość patogennych organizmów[5].

3. Charakterystyka analizowanej oczyszczalni ścieków

Analizowana oczyszczalnia ścieków jest oczyszczalnią typu mechaniczno – biologicznego (Rys. 3.1). Opiera się o technologię osadu czynnego niskoobciążonego. W swoim układzie obejmuje również zintegrowane usuwanie związków biogenych na drodze biologicznej, wspomagane chemicznym strącaniem fosforu. Całkowita powierzchnia oczyszczalni ścieków wynosi 11,6 ha, a jej przepustowość wynosi 25 000 m³/dobę [9, 12].



Rys.3.1. Schemat technologiczny analizowanej oczyszczalni ścieków komunalnych [9].

4. Badany osad ściekowy

Badany osad ściekowy pochodził z oczyszczalni ścieków Jaworzno – Dąb w Jaworznie. Oczyszczalnia ścieków jest oczyszczalnią mechaniczno – biologiczną. Przyjmuje oraz oczyszcza ścieki bytowo – gospodarcze z miasta Jaworzna oraz z Chelmka. Pobrany osad został wcześniej zhigienizowany metodą wapniowania. Osad został pobrany w czasie modernizacji oczyszczalni. Osad został pobrany pod koniec września 2015 roku kiedy osadnik wstępny oraz piaskownik nie był w rozruchu.

5. Metodyka badań

W ramach badań wykonano następujące analizy chemiczne:

- oznaczenie gęstości nasypowej,
- oznaczenie wilgotności całkowitej metodą wagową,
- oznaczenie zawartości części lotnych (metodą wagową),
- oznaczenie części palnych i niepalnych,
- oznaczenie węgla organicznego,
- oznaczenie chloru,
- oznaczenie azotu ogólnego i amonowego,
- oznaczenie zawartości siarki metodą Eschki,
- oznaczenie zawartości wodoru i węgla,
- oznaczenie ciepła spalania,
- oznaczenie zawartości fosforu,
- oznaczenie zawartości tlenu.

Wszystkie oznaczenia wykonano zgodnie z obowiązującymi normami.

6. Wyniki badań

W termicznej obróbce osadu ściekowego ważne jest poznanie podstawowych parametrów technicznych (Tabela 1.) oraz skład elementarny przedstawione w tabeli 2.

Zawartość wilgoci jest podstawowym parametrem, który ustala jakości paliwa. W przypadku paliw stałych wilgoć może stanowić problemy przy energetycznym wykorzystaniu materiałów. Wilgotność całkowita badanego osadu wyniosła 86,29%. Dobrym rozwiązaniem dla tego osadu byłoby suszenie na powietrzu. Jest to metoda opłacalna ponieważ wilgotność analityczna wyniosła 12,12%. Wadą tej metody jest zapotrzebowanie na duży obszar aby ten osad suszyć oraz nieprzyjemny zapach, który będzie uciążliwy dla otoczenia i wywołać liczne protesty lokalnej społeczności. Dodatkowo w obliczu prawdopodobnego wprowadzenia Ustawy antyodorowej takie rozwiązanie nie będzie możliwe prawnie.

Tab.1. Analiza techniczna badanego osadu ściekowego.

Parametr	Jednostka	Badany osad ściekowy
Wilgotność całkowita (W_c)	%	86,29
Wilgotność analityczna (W_a)	%	12,12
Części palne, w stanie analitycznym	%	74,64
Części palne, w stanie roboczym	%	10,24
Popiół, w stanie analitycznym (A_a)	%	25,36
Popiół, w stanie roboczym (A_r)	%	3,48
Części lotne, w stanie analitycznym (V_a)	%	54,17
Ciepło spalania, w stanie analitycznym (Wg^a)	MJ/kg	11,85
Ciepło spalania, w stanie roboczym (Wg^r)	MJ/kg	1,66

Zawartość węgla i wodoru w osadzie istotnie wpływa na właściwości energetyczne, ponieważ od tych parametrów zależy na przykład ciepło spalania i wartość opałowa.

Ciepło spalania wyniosło w osadzie (stan analityczny) 11846 kJ/kg, a wartość opałowa 11003,86 kJ/kg można powiedzieć, że jest to dobry wynik, ale należy pamiętać, że w stanie surowym ciepło spalania ma wartość rzędu 2 MJ/kg.

Tab. 2. Skład elementarny badanego osadu ściekowego.

Parametr	Jednostka	Komunalny osad ściekowy	
		stan roboczy	stan analityczny
Wilgotność (W)	%	86,29	12,12
Popiół (A)	%	3,95	25,36
Węgiel (C)	%	4,22	27,02
Wodór (H)	%	0,40	2,57
Siarka (S)	%	0,14	0,87
Azot (N)	%	0,68	4,36
Chlor (Cl)	%	0,31	1,99
Tlen (O)	% mas.	4,01	25,71

Sprawność energetyczna biogazu jest uzależniona od właściwości substratów, z których został wytworzony. W tabeli 3 zestawiono wyniki właściwości nawozowych osadu ściekowego z analizowanej oczyszczalni przeznaczonego, do procesu fermentacji metanowej.

Przy zbyt niskiej wilgotności substratu przeznaczonego do fermentacji wzrost komórek bakterii rozkładających biomasę jest utrudniony. Niska wilgotność może powodować również znaczny wzrost w fazie ciekłej, stężenia inhibitorów, takich jak antybiotyki, środki ochrony roślin czy amoniak, działające hamująco na proces fermentacji, dlatego konieczne jest zapewnienie substratów o wysokiej wilgotności.

O prawidłowym przebiegu procesu fermentacji decyduje również stosunek C:N, optymalny jest na poziomie C:N =10-30. Gdy zależność między nimi jest zbyt wysoka, przemiana węgla może być niepełna, czego efektem jest zmniejszony uzysk biogazu. A zbyt duża zawartość azotu spowoduje powstawanie toksycznego amoniaku, który spowolni, a może nawet zatrzyma proces stosunku C:N w badanym osadzie wynosi 7.

Tab.3. Analiza właściwości nawozowych badanego osadu ściekowego.

Parametr	Jednostka	Badany osad ściekowy
Sucha masa (s.m.o)	%	10,71
Rozkładalne substancje organiczne (RSO)	%	59,72
Nierozkładalne substancje organiczne (NSO)	%	14,92
Węgiel organiczny(TOC)	%	28,07
Azot ogólny	%	4,31
Azot amonowy	mg/kg	520,91
Azot amonowy	%	0,05
Fosfor ogólny	mgP/dm ³	0,55
Fosfor ogólny	%	5,5×10 ⁻⁵
Zawartość chlorków w wyciągu wodnym z osadu ściekowego	mg/dm ³	210,00

Dla prawidłowego wchłaniania substancji pokarmowych przez bakterie, w komorze fermentacyjnej istotny jest stosunek C:N:P:S, który powinien wynosić 600:15:5:1, w przypadku przebadanych materiałów stosunki te odbiegają od optymalnych. Stosunek analizowanego osadu ściekowego jest rzędu 32:5:0,6:1.

7. Wnioski

Zgodnie z prognozami Krajowego Planu Gospodarki odpadami strumień osadów ściekowych będzie wykazywał tendencje wzrostową. Z jednej strony wynika to z coraz lepszego skanalizowania naszego kraju, a z drugiej strony jest to efekt konsumpcji stylu życia społeczeństwa.

Propagowane bezpośrednie spalanie czy współspalanie osadów ściekowych z uwagi na emisje szkodliwych związków do powietrza budzi wiele wątpliwości oraz duży sprzeciw społeczny.

Metody termicznego przekształcania osadów ściekowych wymagają dużych nakładów inwestycyjnych oraz energetycznych do ich przekształcenia.

Alternatywę dla termicznych metod zagospodarowania osadów ściekowych stanowi fermentacja metanowa prowadzona na terenie oczyszczalni, która jest już realizowana z dużym powodzeniem zarówno w naszym kraju jak i za granicą.

Osady ściekowe powstające na oczyszczalniach ścieków komunalnych są obiecującym źródłem pozyskania biogazu. W trakcie procesu fermentacji metanowej osadów ściekowych powstaje paliwo zwane biogazem.

Wyprodukowana energia z biogazu może być zagospodarowana dla celów własnych oczyszczalni ścieków, która ma duże zapotrzebowanie na ciepło oraz energię elektryczną.

Zaletą wykorzystania biogazu jest zmniejszenie konsumpcji surowców konwencjonalnych oraz energia z biogazu jest energią „czystą” czyli nie powoduje dużego obciążenia na środowisko naturalne, w dodatku może poprawić bilans energetyczny i budżetowy przedsiębiorstwa (oczyszczalni).

Otrzymany w wyniku fermentacji osad charakteryzują się mniejszą odorowością oraz stanowi dobry substrat do kompostowania np. z odpadami zielonymi, które spowodują zmianę struktury pulpy pofermentacyjnej.

Literatura

- [1] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. 2013 poz. 21).
- [2] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2014 poz. 1923).
- [3] Rozporządzenie Ministra Gospodarki 8 stycznia 2013r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu (Par. 6 Ust. 4)
- [4] Uchwała nr 217 Rady Ministrów z dnia 24 grudnia 2010r. w sprawie „Krajowego planu gospodarki odpadami 2014”, Poz. 1183.
- [5] Bień J., Wystalska K.; Osady ściekowe teoria i praktyka; wyd. Politechniki Częstochowskiej; Częstochowa 2011.
- [6] Bień J., Wystalska K.; Przekształcenie osadów ściekowych w procesach termicznych; wyd. Seidel-Przywecki; Warszawa 2009.
- [7] Werle S.; Wielokryterialna analiza procesu zgazowania komunalnych osadów ściekowych; wyd. Politechniki Śląskiej; Gliwice 2014.
- [8] Nadziakiewicz J., Waclawiak K., Stelmach S.; Procesy termiczne utylizacji odpadów; wyd. Politechniki Śląskiej; Gliwice 2012.
- [9] Miejskie Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji Spółka z o.o., <http://www.mpwik.jaworzno.pl>.
- [10] Uchwała nr 217 Rady Ministrów z dnia 24 grudnia 2010r. w sprawie „Krajowego planu gospodarki odpadami 2014”, Poz. 1183.
- [11] Czop M., Jarząbkowska N.: Badanie właściwości paliwowych komunalnego osadu ściekowego. Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, 2016, Vol 18, No 3, 51-62.
- [12] Plan gospodarki odpadami dla Jaworzna - miasta na prawach powiatu na lata 2008 -2011 z perspektywą na lata 2012-2018, 2008, Jaworzno.

Uwarunkowania prawne i techniczne jakim powinny podlegać wybrane frakcje odpadów medycznych

Grzegorz Galko¹, Agata Wajda²;

¹²Politechnika Śląska; Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki., adres: ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel.: 32 237 13 21, e-mail: grzegorz.galko@polsl.pl, agata.wajda@polsl.pl,

Streszczenie

Odpady medyczne stanowią jeden z ważniejszych elementów składu ogólnego odpadów. Przez dziesięciolecia problem ich zagospodarowania był rozwiązywany przez przyszpitalne kotłownie. Ich skład i zawartość substancji uznawanych za szkodliwe kwalifikuje tę grupę odpadów do obszaru niebezpiecznych. Dlatego, zmiana rozwiązań prawnych wprowadzonych w 2012 r. spowodowała konieczność ponownego podejścia do tego tematu. W artykule zaprezentowano uwarunkowania prawne i metody postępowania z odpadami medycznymi w Polsce

Słowa kluczowe: odpady medyczne, postępowanie, zagospodarowanie,

1. Wstęp

Jednym z wyzwań stojących przed rozwijającym się społeczeństwem jest zagospodarowanie odpadów medycznych. Obok odpadów komunalnych stanowią one jeden z bardziej istotnych strumieni odpadów.

Ich ilość związana jest w głównej mierze z realizacją świadczeń zdrowotnych dla ludności oraz realizacją badań i eksperymentów naukowych w zakresie medycyny. Z uwagi na zawartość bakterii i organizmów chorobotwórczych w nich zawartych, odpady medyczne wymagają specjalnego postępowania w sposób minimalizujący negatywne oddziaływanie na otoczenie. Wg [1] aż 52% odpadów medycznych pochodzi z oddziałów zakaźnych oraz w wyniku świadczenia usług medycznych pacjentom podlegającym krótkoterminowemu leczeniu. Natomiast kolejne 24% stanowią odpady pochodzące z laboratoriów analitycznych.

Zagospodarowanie odpadów medycznych oprócz zagrożeń sanitarno-epidemiologicznych wynikających z ich charakterystyki, wiąże się również z koniecznością poniesienia znacznych nakładów finansowych. Wg [2] koszt unieszkodliwienia 1 Mg odpadów medycznych wynosi około \$790 (~3100 zł). Znaczny koszt wiąże się z koniecznością przeciwdziałania skażeniom epidemiologicznym, które mogą one potencjalnie powodować.

Z uwagi na powyższe odpady medyczne stanowią obecnie jeden z ważnych tematów współcześnie związanych z gospodarką odpadami.

2. Charakterystyka odpadów medycznych

Zgodnie z ustawodawstwem [3], odpady medyczne to odpady powstające w związku z udzielaniem świadczeń zdrowotnych oraz prowadzeniem badań i doświadczeń naukowych w zakresie medycyny. Standardowo przy rozpatrywaniu metodyki postępowania z odpadami medycznymi, rozpatruje się również odpady weterynaryjne. Zgodnie z wyżej wymienioną ustawą są to odpady powstające w związku z badaniem, leczeniem zwierząt lub świadczeniem usług weterynaryjnych, a także w związku z prowadzeniem badań naukowych i doświadczeń na zwierzętach [3]. Odpady medyczne stanowią kłopotliwy rodzaj odpadów niebezpiecznych, przede wszystkim ze względu na zagrożenie infekcyjne. Ilość rocznie powstających w Polsce odpadów medycznych kształtuje się na poziomie ok. 30 – 40 tys. Mg, natomiast strumień odpadów weterynaryjnych dla porównania wynosi ok. 400 Mg rocznie. Zatem można stwierdzić, że jest on średnio setną częścią powstających odpadów medycznych [4]. Odpady medyczne są bardzo zróżnicowaną grupą, do której należą głównie:

- różnego rodzaju ostre przedmioty i narzędzia, np. skalpele, igły,
- odpady powstające w czasie zabiegów, np. opatrunki, rękawice,

- odpady w postaci krwi i jej produktów,
- odpady biologiczne i materiały zanieczyszczone krwią, wydalina i wydzielina pacjenta
- farmaceutyki, organy, kultury mikrobiologiczne[5].

W tabeli 1 zaprezentowano średnie zakresy udziału poszczególnych frakcji odpadów w mieszaninie odpadów medycznych.

Tab. 1 Skład morfologiczny odpadów medycznych[5]

Rodzaj odpadu	Wartości graniczne udziałów[%]	Wartość średnia udziału [%]
Tworzywa sztuczne	10,0 - 28,0	19,0
Tkanka ludzka lub zwierzęca	0,5 - 0,6	0,5
Lignina	8,0 - 30,0	19,0
Wata	3,5 - 8,5	6,0
Bandaże	2,1 - 7,5	5,0
Papier + tektura	10,0 - 22,0	16,0
Szkło	2,8 - 10,5	5,0
Metale	0,3 - 3,5	2,0
Materiały tekstylne	1,0 - 10,5	6,0
Opatrunki gipsowe	1,0 - 4,0	3,0
Odpady spożywcze	3,0 - 8,0	5,0
Przeterminowane leki	0,5 - 5,0	3,0
Inne odpady	2,0 - 8,0	5,0

Zaprezentowane wyniki w tabeli 1 jednoznacznie wskazują że dominujące frakcje odpadów medycznych stanowią przede wszystkim tworzywa sztuczne, lignina oraz papier i tektura. Suma tych frakcji stanowi ponad 54% mieszaniny średniej udziału tych odpadów.

Istotne jest również określenie przydatności tego typu substancji do energetycznego wykorzystania. W tym celu konieczna jest przywołanie ich analizy elementarnej. W tabeli 2 zaprezentowano średnie wartości poszczególnych pierwiastków oraz związków w odniesieniu do substancji palnej odpadów.

Tab.2. Średni skład elementarny odpadów medycznych [6]

Składnik	Jednostka	Wartości graniczne	Wartość średnia
Węgiel – c	kg c/kg subst.	0,1725 - 0,2901	0,2313
Wodór – h	kg h/kg subst.	0,0338 - 0,0614	0,0483
Tlen – o	kg o/kg subst.	0,0752 - 0,1543	0,1139
Azot – n	kg n/kg	0,0293 - 0,0316	0,0308
Chlor – cl	kg cl/kg	0,002 - 0,0095	0,0057
Siarka – s	kg s/kg	0,0032 - 0,0041	0,0037
Wilgoć	kg w/kg	0,2642 - 0,5011	0,3827
Popiół	kg sub. min./kg	0,1168 - 0,2184	0,1863

Analiza elementarna odpadów medycznych wskazuje na największy udział wilgoci, węgla oraz popiołu w odpadach medycznych. Kluczowe znaczenie w kontekście termicznego unieszkodliwiania odpadów medycznych z ewentualnym odzyskiem energii ma ich kaloryczność. Jej wartość w dużej mierze jest zależna od udziału węgla i wodoru. Dwa z tych pierwiastków stanowią najważniejszy element w substancji palnej paliwa. Jednak poszczególne frakcje odpadów medycznych, mogą posiadać wartości znacznie odbiegające. Przykładem tego mogą być tworzywa sztuczne w których z racji ich struktury udziały węgla mogą sięgać 80% w przypadku węgla i 10% w przypadku wodoru[7].

3. Klasyfikacja odpadów medycznych

Istnieją dwie metody klasyfikacji odpadów medycznych. Pierwsza z nich jest zgodna [8] klasyfikuje odpady medyczne do grupy 18. Większość z nich, należy do grupy odpadów niebezpiecznych, co oznacza że nie mogą

one w pierwotnej postaci być składowane i zagospodarowywane w sposób, w którym nie nastąpi ich epidemiologiczna neutralizacja[8].

Oprócz sklasyfikowania odpadów medycznych w katalogu odpadów, istnieje również klasyfikacja dokonana przez Głównego Inspektora Sanitarnego, zgodnie z którą odpady medyczne dzielimy na odpady: bytowo-gospodarcze, specyficzne, specjalne oraz wtórne[9].

Tab.4. Klasyfikacja odpadów medycznych według GIS [9]

Grupa odpadu medycznego	Rodzaje odpadów
Odpady komunalne	Odpady bytowo-gospodarcze z pomieszczeń biurowych, administracyjnych, zaplecza warsztatowego i służb technicznych
	Odpady bytowe z oddziałów niezabiegowych
	Odpady z kuchni i resztki posiłków z oddziałów niezakaźnych
Odpady specyficzne przeznaczone do unieszkodliwiania	Odpady specyficzne zakażone drobnoustrojami np. igły, odpady z sal chirurgicznych
	Leki cytostatyczne i sprzęt używany przy ich podawaniu
	Opakowania po lekach oraz leki przeterminowane
Odpady specjalne zagospodarowywane według odrębnych przepisów	Odpady radioaktywne
	Zużyte diagnostyki izotopowe
	Substancje toksyczne
	Zużyte oleje, rozpuszczalniki, odczynniki chemiczne
	Odpady srebronośne
	Zużyte baterie
	Uszkodzone termometry rtęciowe oraz zużyte świetlówki
Odpady wtórne	Popiół
	Zeszlony żużel
	Wyżarzone elementy metalowe
	Pyły i szlamy pochodzące z urządzeń odpylających

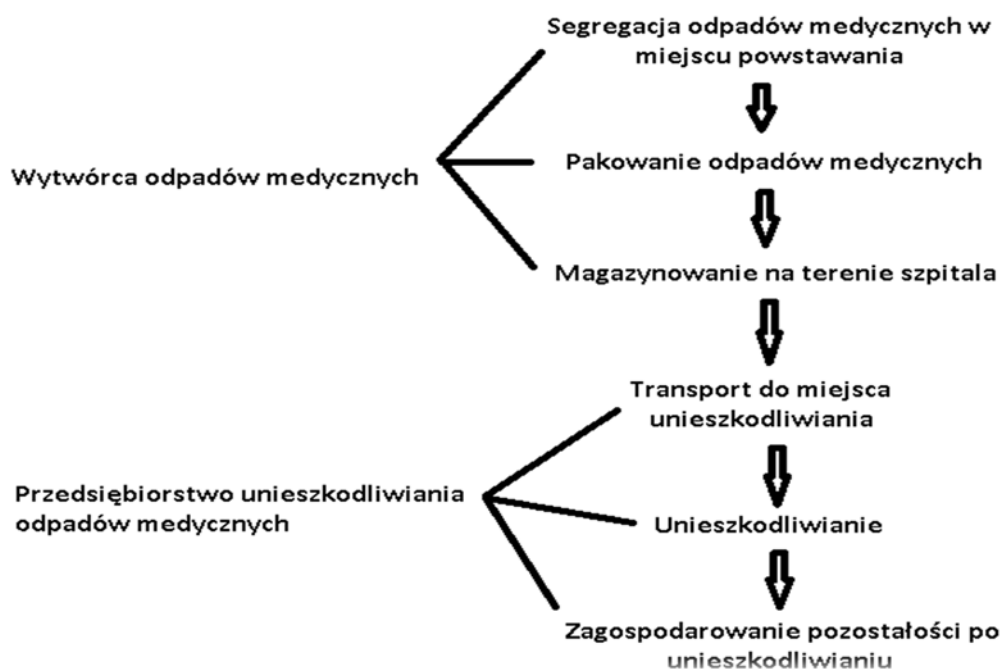
W przeciwieństwie do Rozporządzenia Ministra Środowiska, GIS definiuje, że odpady medyczne można podzielić ze względu na etap ich powstawania oraz kierunek dalszego zagospodarowania. I tak np. kierując się ich dalszym przeznaczeniem odpady np. opakowania po lekach można zaliczyć do odpadów specyficznych przeznaczonych do unieszkodliwiania. Natomiast, odpadem wtórnym nazywa się produkty powstałe w wyniku unieszkodliwiania np. metodami termicznymi. Wśród nich można wyróżnić popiół poprocesowy, zeszlony żużel itp.

4. System gospodarowania odpadami medycznymi

Zasadniczo system gospodarowania odpadami medycznymi opiera się na dwóch filarach. Pierwszym z nich jest wytwórca odpadów medycznych, czyli placówka medyczna, do której zadań należy właściwa segregacja odpadów w miejscu powstawania, pakowanie oraz magazynowanie w sposób spełniający wymogi ustawodawcze stawiane postępowaniu z odpadami medycznymi. Drugim filar stanowi przedsiębiorstwo odpowiedzialne za unieszkodliwienie odpadów. Realizuje ono zazwyczaj transport odpadów na trasie wytwórca odpadów-miejsce unieszkodliwienia z zachowaniem niezbędnych środków ostrożności, przeprowadzanie procesu unieszkodliwienia odpadów medycznych, w ujęciu praktycznym poprzez ich termiczne przekształcanie oraz zagospodarowanie pozostałości po tym procesie.

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia [10] unieszkodliwianie odpadów medycznych może zachodzić poprzez: termiczne przekształcanie, autoklawowanie, dezynfekcję termiczną, działanie mikrofalami czy inny rodzaj obróbki fizyczno-chemicznej niż wymienione powyżej. W praktyce jednak wyłącznie termiczne przekształcanie umożliwia zniszczenie wszystkich czynników chorobotwórczych w odpadach medycznych oraz

znaczące zmniejszenie masy i objętości odpadów poddawanych unieszkodliwianiu termicznemu. Ponadto zgodnie z poprawką do tej ustawy, unieszkodliwianie odpadów medycznych jest możliwe wyłącznie poprzez ich spalanie, pozostałe metody czyniąc pośrednimi etapami przed spalaniem[10]



Rys 4.1. Schemat systemu gospodarowania odpadami medycznymi na podstawie[4-6,10]

Wytwórca odpadów medycznych jest zobowiązany stosować się do regulacji zawartych w [11]. Na podstawie wyżej wymienionego Rozporządzenia szpitale sporządzają Procedury Postępowania z Odpadami. Każda placówka służby zdrowia, zobligowana jest do podjęcia stosownych działań we własnym zakresie. Jednak zagadnienia dotyczące segregacji odpadów medycznych u źródła tj. właściwe pakowanie odpadów medycznych oraz ich magazynowanie są identyczne dla wszystkich. Sprawne działanie wewnątrzszpitalnego systemu gospodarowania odpadami medycznymi jest zależne od kwalifikacji personelu, systemu transportu wewnętrznego oraz odpowiednio zorganizowanego magazynu na odpady medyczne[11].

Najważniejsze działania gospodarowania odpadami na przykładzie systemu wewnątrzszpitalnego:

a) SEGREGACJA W MIEJSCU POWSTAWANIA:

- odpady o kodach: 18 01 02*, 18 01 03* i 18 01 82*, z wyjątkiem odpadów o ostrych końcach i krawędziach, zbiera się do worków jednorazowego użycia z folii polietylenowej, koloru czerwonego, nieprzezroczystych, wytrzymałych, odpornych na działanie wilgoci i środków chemicznych, z możliwością jednokrotnego zamknięcia,

- odpady o kodach: 18 01 06*, 18 01 08* i 18 01 10*, z wyjątkiem odpadów o ostrych końcach i krawędziach, zbiera się do worków jednorazowego użycia z folii polietylenowej, koloru żółtego, nieprzezroczystych, wytrzymałych, odpornych na działanie wilgoci i środków chemicznych, z możliwością jednokrotnego zamknięcia,

- odpady pozostałe zbiera się do worków jednorazowego użycia z materiału nieprzezroczystego w kolorze innym niż czerwony lub żółty, wytrzymałych, odpornych na działanie wilgoci i środków chemicznych, albo do pojemników wielokrotnego użycia,

- odpady medyczne o ostrych końcach i krawędziach zbiera się w pojemnikach jednorazowego użycia, sztywnych, odpornych na działanie wilgoci, mechanicznie odpornych na przekłucie bądź przecięcie, w kolorze zgodnym z powyższym.

b) PAKOWANIE ODPADÓW MEDYCZNYCH:

- worki jednorazowego użycia umieszcza się na stelażach lub w sztywnych pojemnikach (jednorazowych lub wielokrotnego użycia),
- pojemniki lub worki należy zapełniać do 2/3 ich objętości w sposób umożliwiający ich bezpieczne zamknięcie, niedopuszczalne jest otwieranie raz zamkniętych pojemników lub worków jednorazowego użycia,
- w przypadku uszkodzenia worka lub pojemnika należy go w całości umieścić w innym większym, nieuszkodzonym worku lub pojemniku,
- pojemniki lub worki powinny być wymieniane tak często, jak pozwalają na to warunki przechowywania oraz właściwości odpadów medycznych w nich gromadzonych,
- każdy pojemnik i worek z odpadami medycznymi powinien posiadać widoczne oznakowanie identyfikujące zawierające: kod odpadów, adres zamieszkania lub siedzibę wytwórcy odpadu oraz datę zamknięcia.

c) MAGAZYNOWANIE ODPADÓW:

- pomieszczenie przeznaczone do magazynowania odpadów powinno spełniać szereg wytycznych m.in.: posiadać niezależne wejście, posiadać ściany i podłogi z materiałów gładkich, łatwo zmywalnych i umożliwiających dezynfekcję, być zabezpieczone przed dostępem owadów, gryzoni oraz innych zwierząt,
- magazynowanie odpadów medycznych o kodzie 18 01 02* może odbywać się tylko w temperaturze do 10 st. C,
- magazynowanie odpadów o kodach: 18 01 03*, 18 01 06*, 18 01 08*, 18 01 10* oraz 18 01 82* w temperaturze 10-18 st. C może odbywać się nie dłużej niż 72 godziny, natomiast w temperaturze do 10 st. C – nie dłużej niż 30 dni,
- pozostałe odpady medyczne mogą być magazynowane nie dłużej niż 30 dni,
- po każdym usunięciu odpadów medycznych pomieszczenie lub urządzenie powinno być poddane dezynfekcji, a następnie umyte.

d) WEWNĘTRZNY TRANSPORT ODPADÓW:

- transport wewnętrzny odpadów medycznych z miejsca powstawania do miejsca magazynowania, unieszkodliwiania lub odbioru odbywa się środkami transportu przeznaczonymi wyłącznie do tego celu,
- do transportu wewnętrznego odpadów medycznych o kodach: 18 01 02*, 18 01 03* i 18 01 82* używa się wózków zamykanych lub wózków przewożących pojemniki zamykane, w przypadku niewielkich ilości odpadów do transportu wewnętrznego można używać transportowych pojemników zamykanych,
- transport wewnętrzny odpadów medycznych wykonuje się w sposób uniemożliwiający uszkodzenie worka lub pojemnika,
- środki transportu wewnętrznego odpadów medycznych i pojemniki wielokrotnego użycia należy zdezynfekować i umyć po każdym użyciu,
- transport wewnętrzny odpadów medycznych odbywa się w sposób uniemożliwiający narażenie na bezpośredni kontakt z tymi odpadami[11].

Wymagania dotyczące przeprowadzania procesu termicznego unieszkodliwiania odpadów medycznych zostały sprecyzowane w [12]. Wśród wymagań można rozróżnić aspekty dotyczące procesu oraz instalacji, w której będzie on realizowany. Warunki procesu termicznego określają, że minimalna temperatura w komorze spalania powinna wynosić 1100 st. C. Natomiast gazy odlotowe powstałe w procesie powinny posiadać czas zatrzymania w komorze procesowej przez co najmniej 2 sekundy, a minimalna zawartość tlenu powinna wynosić 6%. Ponadto istotne są wyniki zrealizowanego procesu, gdzie zgodnie z ustawodawstwem całkowita zawartość węgla organicznego w żużlach i popiołach paleniskowych nie może przekraczać 3% lub udział części palnych w żużlach i popiołach paleniskowych nie może przekraczać 5%.

Osobna sfera dotyczy instalacji procesowej. Uwarunkowania techniczne określają konieczność zastosowania:

- co najmniej jednego automatycznie włączającego się palnika pomocniczego do utrzymywania stałej temperatury i w czasie np. rozruchu,
- automatycznego systemu podawania odpadów,
- systemu oczyszczania gazów odlotowych oraz urządzenia do odzysku ciepła (jeżeli instalacja umożliwia takowy),
- urządzenia do ochrony gleby oraz wód powierzchniowych i podziemnych,

- urządzenia do gromadzenia suchych pozostałości poprocesowych.

Dalsze wymagania dotyczące termicznego unieszkodliwiania odpadów medycznych to:

- konieczność przeprowadzania ciągłych pomiarów temperatury w komorze spalania, zawartości tlenu w gazach spalinowych, ciśnienia gazów spalinowych, czasu przebywania gazów spalinowych w komorze spalania,

- w przypadku zakłóceń wstrzymanie procesu do 4 godzin od momentu ustania problemu,

- łączny czas trwania zakłóceń ciągów technologicznych podłączonych do jednego technicznego urządzenia ochronnego nie może przekroczyć 60 godzin[11,12].

Dopuszczalne do wprowadzania emisje gazów lub pyłów oraz ilości substancji zawartych w ściekach z procesu oraz wymagania prowadzenia pomiarów zawierają odrębne przepisy[13]. W celu spełnienia wymogów emisyjnych w związku z przeprowadzaniem procesem termicznego unieszkodliwiania odpadów medycznych, instalacja powinna zostać w należyty sposób wyposażona. Proces termiczny powinien przebiegać dwuetapowo - w komorze spalania wstępnego oraz w komorze dopalania gazów powstałych w pierwszym etapie. Ponadto bardzo istotne jest zainstalowanie odpowiedniego układu oczyszczania spalin wylotowych, który to najczęściej jest systemem czterostopniowym obejmującym: system odpylania spalin, układ usuwania kwaśnych produktów gazowych, dozowanie węgla aktywnego oraz system usuwania tlenków azotu[14].

5. Podsumowanie

Odpady medyczne stanowią istotny aspekt gospodarki odpadami. Co więcej wraz z rozwojem społeczeństwa można domniemywać, że stopniowo strumień tych odpadów będzie ulegał zwiększaniu. Problematyka zagospodarowania tego rodzaju odpadów wynika z ich charakterystyki, w szczególności przez możliwość potencjalnego wywołania zakażenia drobnoustrojami chorobotwórczymi znajdującymi się w strumieniu odpadów medycznych. Dlatego niezmiernie istotne jest spełnienie wszystkich warunków, narzuconych przez ustawodawcę w zakresie postępowania z odpadami medycznymi. Każdy z etapów zagospodarowania odpadów wymaga dbałości i starannego wypełnienia stawianych wymogów. Dotyczy to zarówno odpowiedniego sortowania, przechowywania oraz magazynowania odpadów medycznych, który to obowiązek stoi po stronie wytwórcy, jak i zapewnienia bezpieczeństwa podczas transportu odpadów do spalarni odpadów medycznych za co jest odpowiedzialny podmiot wykonujący daną usługę. Sam etap termicznego unieszkodliwiania również jest szczegółowo opisany przez ustawodawcę, zarówno pod kątem koniecznych do spełnienia warunków przeprowadzania procesu termicznego jak i wyposażenia instalacji w niezbędne elementy pozwalające przeprowadzać proces termiczny oraz proces oczyszczania spalin wylotowych, co jest istotne z uwagi na minimalizowanie negatywnego oddziaływania instalacji na środowisko.

Literatura

- [1] E. S. Windfeld, M Su-Ling Brooks, Medical waste management – A review, *Journal of Environmental Management* 163 (2015) p. 98-108;
- [2] Lee, B.-K., Ellenbecker, M.J., Moure-Ersaso, R., 2004. Alternatives for treatment and disposal cost reduction of regulated medical waste. *Waste Management* 24, 143-151;
- [3] Ustawa o odpadach z dnia 14 grudnia 2012, Dz. U. 2013, poz. 21;
- [4] Figat A., Odpady medyczne i sposoby ich unieszkodliwiania, *Rocznik Żyrardowski*, tom 4, str. 61-85, 2006;
- [5] Wyrębok H., Zarządzanie gospodarką odpadami medycznymi w Polsce, *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczo-Humanistycznego w Siedlcach*, Nr 87, 2010;
- [6] Pikoń K., Kapral P., Spalanie odpadów poszpitalnych – studium przypadku, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, Vol. 5(2007), p.33-50;
- [7] Sorek A., Borecki M., Ostrowska-Popielska P., Wybrane odpady tworzyw sztucznych jako źródła paliw alternatywnych w przemyśle metalurgicznym, *Prace IMŻ* 4/2012 str.47-58;
- [8] Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. 2014 poz. 1923);
- [9] https://www.mos.gov.pl/Odpady_medyczne_i_weterynaryjne_warunki_unieszkodliwiania.pdf, data pobrania: 12.11.2016;

-
- [10] Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie dopuszczalnych sposobów i warunków unieszkodliwiania odpadów medycznych z dnia 23 grudnia 2002r., (Dz. U. 2003 nr 8, poz. 104);
- [11] Ustawa o odpadach z dnia 14 grudnia 2012. (Dz.U. Nr 2013, poz. 21);
- [12] Rozporządzenie Ministra Rozwoju w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów oraz sposobów postępowania z odpadami powstałymi w wyniku tego procesu z dnia 21 stycznia 2016 r. (Dz. U. 2016, poz. 108);
- [13] Rozporządzenie Ministra Środowiskaw sprawie standardów emisyjnych z dnia 4 listopada 2014 r. (Dz. U. 2014 poz. 1546);
- [14] Kuziemska B., Pieniak-Lendzion K., Trębicka J., Wieremiej W., Klej P., Prawne regulacje utylizacji odpadów niebezpiecznych, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Naukowo-Przyrodniczego w Siedlcach, Nr 104, 2015;

Wybrane zagadnienia dotyczące specjacji w glebach zanieczyszczonych metalami w świetle literatury

M. Wiśniewska¹; A. Pusz²

^{1,2}Katedra Ochrony i Kształtowania Środowiska, Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska, Politechnika Warszawska., adres: 00-653 Warszawa, ul. Nowowiejska 20; magdalena.wisniewskaa@gmail.com; agnieszka.pusz@is.pw.edu.pl

Streszczenie

W artykule przedstawione zostały czynniki mające wpływ na przemieszczanie się metali do poszczególnych komponentów środowiska, a tym samym na ich biodostępność oraz fitoprzyswajalność dla roślin i mikroorganizmów, a także określone zostały metody identyfikacji poszczególnych form metali w roztworze glebowym. Całkowite zawartości metali w roztworze glebowym nie odzwierciedlają potencjalnego ryzyka dla zdrowia ludzi oraz stanu środowiska, istotnym elementem w procedurze oceny ryzyka są formy metali występujące w środowisku glebowym. Związki metali znajdujące się w glebie w różnym stopniu oddziałują na środowisko. Formy rozpuszczalne w wodzie oraz formy wymienne są mobilne w środowisku oraz łatwo dostępne dla roślin i organizmów, a tym samym mogą powodować wzrost toksyczności dla fauny i flory.

Słowa kluczowe: gleba, formy metali, specjacja, frakcjonowanie, biodostępność, fitoprzyswajalność

1. Wstęp

Zanieczyszczenie powierzchni ziemi w Polsce wyznacza się przede wszystkim w oparciu o ustawę z dnia 27 kwietnia 2001 r. *Prawo ochrony środowiska* oraz rozporządzenie z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi, które reguluje m.in. zasady identyfikacji terenów zanieczyszczonych, a także wskazuje substancje powodujące ryzyko szczególnie istotne dla ochrony powierzchni ziemi oraz ich dopuszczalne zawartości w glebie lub ziemi zróżnicowane ze względu na właściwości i sposób użytkowania gleby lub ziemi. Obowiązujące akty prawne opierają się jedynie na całkowitej zawartości zanieczyszczenia w środowisku, natomiast nie uwzględniają one możliwości przemian metali i tworzenia przez nie różnych związków w zależności od warunków naturalnych.

Problematyka specjacji pojawiła się w momencie, gdy stwierdzono, iż związki tego samego pierwiastka mogą w różny sposób oddziaływać na organizmy. Specjacja metali w glebach może być zdefiniowana na wiele różnych sposobów [1]. Alloway [1995] przedstawia trzy sposoby interpretacji terminu specjacji: specjacja funkcjonalna, specjacja zdefiniowana operacyjnie, tj. poprzez technikę ekstrakcyjną samą w sobie, a także specjacja szczegółowa i grupowa.

Poprzez specjację (ang. *speciation*) rozumie się występowanie różnych fizycznych i chemicznych form danego pierwiastka w badany materiale, zaś analiza specjacyjna to identyfikacja tych form i ich ilościowe oznaczanie w badanym obiekcie [6, 7]. Wyznaczanie w ramach badania specjacji, jedynie grupy związków danego pierwiastka o określonych właściwościach nosi nazwę frakcjonowania. W badaniach obiektów ważnych dla rolnictwa i ochrony środowiska, takich jak gleby, istotne jest określenie, które z form danego pierwiastka mogą być przyswajalne przez rośliny. Z tego powodu powyższe zagadnienie nazwano terminem specjacji funkcjonalnej [6]. Jest ona ważna z punktu widzenia założonej funkcji związków, najczęściej rozpatrywanej jako bioprzyswajalność lub biodostępność [1]. W specjacji funkcjonalnej nie oznacza się chemicznej natury poszczególnych indywiduów, dlatego też procedury analityczne poprawnie określa się jako frakcjonowanie [7]. Innym stosowanym terminem jest specjacja operacyjna, która jest także formą frakcjonowania. O pojęciu tym mowa wtedy, gdy pewna operacja analityczna warunkuje wydzielenie określonej grupy związków danego pierwiastka. Pokrywa się ono często z badaniem specjacji funkcjonalnej, a nawet specjacji grupowej, w której oznacza się sumę związków na danym stopniu utlenienia [14]. Specjacja grupowa jest uproszczeniem specjacji szczegółowej (oznaczanie konkretnych indywiduów chemicznych) i jest stosowana,

gdy oznaczenie szczegółowe jest zbyt trudne [1]. Różnica między ww. pojęciami zależy przede wszystkim od formułowania celów i sposobów realizacji [6, 7].

Najczęściej badana jest specjacja pierwiastków, o których wiadomo, że ich związki są szczególnie toksyczne, w tym m.in. rtęci, arsenu, ołowiu, seleniu, kadmu [7]. Biorąc pod uwagę łańcuch troficzny (Rys.2.1), szczególnie interesującym wydaje się być występowanie tychże pierwiastków w glebie, która ma za zadanie chronić ekosystemy przed nadmiernym przepływem pierwiastków do innych elementów biosfery [9].

Celem pracy było określenie czynników mających wpływ na ocenę ryzyka dla zdrowia ludzi i stanu środowiska. Cel ten zrealizowano poprzez omówienie form metali występujących w środowisku, czynników mających wpływ na przemieszczanie się metali do poszczególnych komponentów środowiska, a tym samym na ich biodostępność oraz fitoprzyswajalność dla roślin i mikroorganizmów, a także określenie metod identyfikacji poszczególnych form metali w roztworze glebowym.

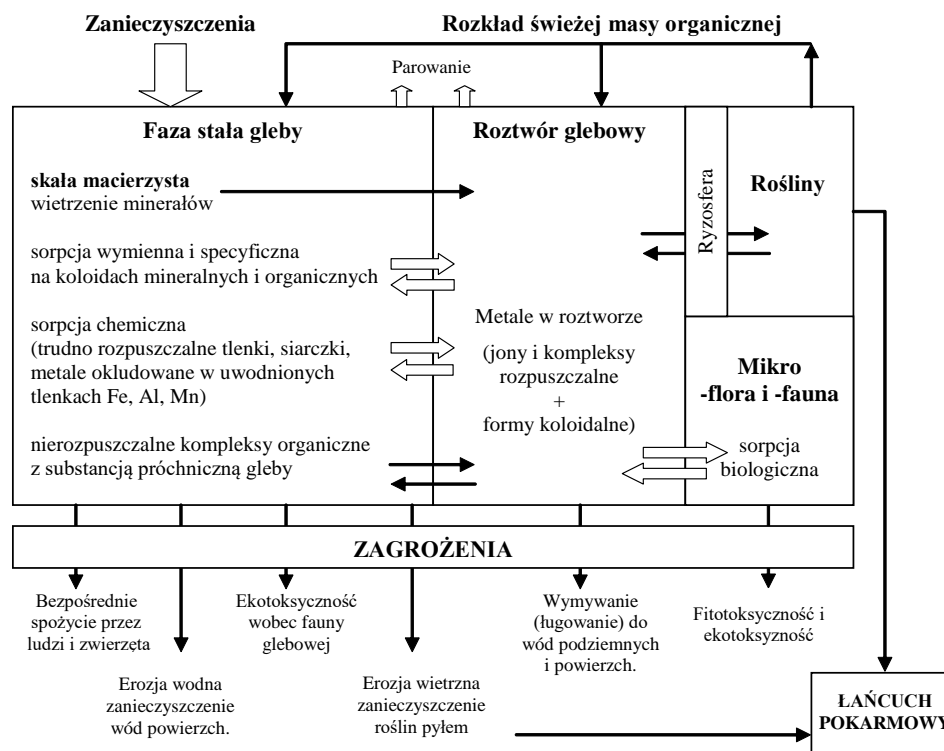
2. Formy metali w fazie stałej gleby

Zgodnie z art. 3 pkt 25 lit. a ustawy z dnia 27 kwietnia 2001 r. *Prawo ochrony środowiska* pod pojęciem gleby rozumie się górną warstwę litosfery, złożoną z części mineralnych, materii organicznej, wody glebowej, powietrza glebowego i organizmów i obejmuje ona wierzchnią warstwę gleby i podglebie. Jest ona heterogeniczną mieszaniną składającą się z dominującej ilości minerałów pierwotnych i wtórnych, związków organicznych i organiczno-mineralnych, tlenków i wodorotlenków Fe, Mn i Al, węglanów wapnia i magnezu oraz innych stałych komponentów [1].

W glebie zachodzi wiele mechanizmów generujących powstawanie wiązań metali. Ich rodzaj zależy m.in. od takich procesów jak rozpuszczalność, sorpcja, wytrącanie, okluzja, dyfuzja, utlenianie, wiązania przez substancję organiczną oraz pobieranie ich przez mikroorganizmy i rośliny wyższe. Do najważniejszych parametrów kształtujących zachowanie się substancji nieorganicznych, w tym w szczególności metali w glebie, a także mających wpływ na jakość zachodzących procesów sorpcyjnych ma sam typ gleby: jej pH, zawartość materii organicznej, obecność anionów, siła jonowa, obecność innych metali, zawartość glinokrzemianów, rozmiar cząstek gleby, potencjał redox, kationowa zdolność wymienna, ładunek powierzchni, temperatura, czas ekspozycji i wilgotność [2, 5, 14]. Na środowisko glebowe należy więc patrzeć jak na układ wysoce niehomogeniczny, którego parametry fizyczne i chemiczne są zmienne w czasie i zależą od wielu czynników zewnętrznych.

Formy, w jakich metale występują w glebach, zależą zarówno od ich rodzaju, chemicznych właściwości metali oraz pochodzenia (pierwotnej postaci), a także od właściwości gleby [1, 11, 15]. Do najczęściej wyróżnianych form metali w glebie należą (Rys.2.1):

- czynne, bezpośrednio rozpuszczalne w wodzie, występujące w roztworze glebowym w postaci jonów lub rozpuszczalnych kompleksowych połączeń z ligandami mineralnymi lub organicznymi;
- wymienne, adsorbowane na pozycjach jonowymiennych związanych z trwałymi i zmiennymi ładunkami mineralnych i organicznych składników kompleksu sorpcyjnego gleby;
- specyficznie sorbowane, tworzące silne wiązania koordynacyjne z grupami funkcyjnymi uwodnionych tlenków żelaza i glinu oraz struktur krzemianowych;
- okludowane (współstrącone) w tlenkach Fe, Al i Mn lub obecne w nich wskutek dyfuzji do wnętrza kryształów;
- związane z substancją organiczną, głównie w formie kompleksów metaloorganicznych tworzących się przy udziale grup karboksylowych;
- chemicznie sorbowane, tworzące wtórne trudno rozpuszczalne połączenia amorficzne lub krystaliczne, np. węglany, siarczki, fosforany;
- rezydualne, wbudowane w sieci krystaliczne pierwotnych i wtórnych minerałów glebowych (np. serpentynu, minerałów ilastych), zasadniczo są one podatne na działanie nawet silnie agresywnych czynników, takich jak stężone mocne kwasy mineralne [15].



Rys.2.1 Metale w glebie – interakcje między formami metali w poszczególnych składnikach gleby oraz źródła zagrożenia dla człowieka i ekosystemu [11 za 1, 23]

3. Specjacja metali w roztworze glebowym

Specyficzne znaczenie z punktu widzenia zagrożenia roślin, mikroflory i mikrofauny glebowej oraz włączenia metali do łańcucha pokarmowego mają rozpuszczalne i koloidalne formy metali obecne w roztworze glebowym [11]. Niektórzy badacze [23] uważają, że najbardziej wiarygodnym sposobem oceny bioprzyswajalności metali w glebie jest bezpośrednia analiza roztworu glebowego.

Roztwór glebowy stanowi źródło wody i składników pokarmowych dla roślin, jest ośrodkiem, w którym zachodzi większość reakcji chemicznych w glebie [18]. Interpretacja wielu zjawisk i procesów glebowych jest pełniejsza i skuteczniejsza, gdy oparta jest nie tylko o całkowite zawartości składników, ale również o stężenia wolnych jonów oraz ich aktywności. Pierwiastki mogą występować w roztworze glebowym w wielu formach (spaces), [23] a poszczególne formy wykazują różną ruchliwość, dostępność dla roślin i toksyczność. Kompleksy wielu metali np. ze związkami humusowymi nie są „przyswajalne” dla roślin. Dla oceny fito- i ekotoksyczności ważne jest, więc nie tylko określenie całkowitych stężeń metali w roztworze, ale także postaci, w jakich te metale występują w roztworach glebowych [3].

W zależności od pH gleby mogą występować różne formy specjacyjne pierwiastków będących składnikami zarówno podstawowymi, jak i śladowymi (Tab. 1). Obniżenie wartości pH powoduje wzrost rozpuszczalności metali, a także zwiększenie stężeń ich wolnych jonów w roztworze glebowym [3]. W glebach kwaśnych dominować będą formy labilne, jonowe, w glebach zasadowych – trudniej rozpuszczalne, a więc mniej mobilne formy wodorotlenkowe [15]. Związki z nieorganicznymi ligandami łatwiej określić i zidentyfikować, natomiast identyfikacja i oznaczenie ilościowe połączeń z ligandami organicznymi – małowcząsteczkowymi oraz wielkowcząsteczkowymi kwasami humusowymi, fulwinowymi – o masach molowych dochodzących do 106, jest znacznie trudniejsze. Ligandy te, powstające z rozkładu materii organicznej przez mikroorganizmy zawarte w glebach charakteryzują się bardzo zróżnicowanym składem i różnymi grupami funkcyjnymi wiążącymi kationy metali [7].

Do czynników decydujących o rozpuszczalności metali, a tym samym ich migracji w glebie należy zaliczyć rodzaj metalu, jego pochodzenie oraz pierwotną formę geochemiczną. Metale pochodzenia antropogenicznego

charakteryzują się większą rozpuszczalnością niż metale pochodzenia naturalnego, będące silnie związane w sieciach krystalicznych minerałów pierwotnych i wtórnych [12].

Tab. 1. Najważniejsze formy specyacyjne metali w roztworze glebowym [7]

Metal	pH = 3,5–6,0	pH = 6,0–8,5
Cd	Cd^{2+} , $CdCl^+$, $CdSO_4$	Cd^{2+} , $CdOH^+$, $CdCl$, $CdSO_4$
Cu	Cu^{2+} , $CuOH^{2+}$, Cu-org.	$CuOH^{2+}$, $Cu(CO_3)_2^{2-}$, Cu-org.
Pb	Pb^{2+} , $PbSO_4$, Pb-org.	$PbOH^+$, $Pb(OH)_4^{2-}$, $PbCO_3$, Pb-org.
Zn	Zn^{2+} , $ZnSO_4$, Zn-org.	$ZnOH^+$, $Zn(OH)_3^-$, $ZnHCO_3^+$, Zn-org.

Pojemność sorpcyjna decyduje o unieruchomieniu jonów metali, a tym samym o uniemożliwieniu ich migracji do roztworu glebowego. W glebach związlejszych występuje zwykle niższe stężenie metali niż w roztworze gleb lekkich [12].

Cuske i Karczewska [2016] podkreślają, iż na etapie doboru metody remediacji terenu zanieczyszczonego istotne jest wykonanie kompleksowych badań identyfikujących potencjalne ryzyko na zdrowie ludzi oraz stan środowiska. Jest to szczególnie ważne w sytuacji, gdy do środowiska wprowadzane są dodatki (np. materia organiczna) mające na celu immobilizację zanieczyszczeń w glebie. Wykorzystanie przykładowo osadu ściekowego z oczyszczalni ścieków, w którym nie stwierdzono przekroczeń dopuszczalnych zawartości metali zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, może spowodować wzrost rozpuszczalności metali w glebie. Spowodowane jest to tworzeniem się w roztworze glebowym ruchliwych połączeń kompleksowych metali ze związkami organicznymi [3, 12]. Proces ten może mieć wpływ na zahamowanie wzrostu korzeni i łodyg roślin, wzrost pobrania zanieczyszczeń przez rośliny i mikroorganizmy, a tym samym wzrost toksyczności dla fauny i flory.

4. Frakcjonowanie gleb

Zagrożenie dla zdrowia ludzi wiąże się z włączeniem metali do łańcucha pokarmowego, wobec tego dla człowieka ważne jest, jaką rolę składniki glebowe odgrywają w łańcuchu pokarmowym, biorącym swój początek właśnie w kondycji gleby. Składniki, które są labilne w warunkach wegetacji i istnienia roślinności, będą pobierane przez te organizmy w większym stopniu, a więc i przyswajane przez nie, zależnie od formy, w jakiej występują w glebie. Z tego powodu podstawową formą badania specjacji jest frakcjonowanie [6], w którym w zależności od szczególnych właściwości gleb opracowano szereg procedur ekstrakcji gleb za pomocą roztworów symulujących w różnym stopniu warunki, w których dane metale mogą być pobierane z gleb, przyswajane i akumulowane w roślinach.

Podstawową formą badania specjacji gleb jest ich frakcjonowanie. Proces ten określony jest przez rodzaj operacji chemicznej, a więc ma on charakter operacyjny [7]. Metody badań specyacyjnych dzieli się na (Rys. 2):

- metody teoretyczne polegające na modelowaniu, wykonywaniu obliczeń termodynamicznych przy uwzględnieniu wzajemnych oddziaływań poszczególnych form metalu;
- metody doświadczalne związane z obserwacją zachowania poszczególnych frakcji metali oraz ich wiązań z glebą podczas prowadzenia ekstrakcji selektywnie działającymi odczynnikami [8].

W badaniach specyacyjnych stosowanych do analizy ilości metali w glebach wykorzystywane są dwa podstawowe rodzaje postępowania (Rys. 4.1):

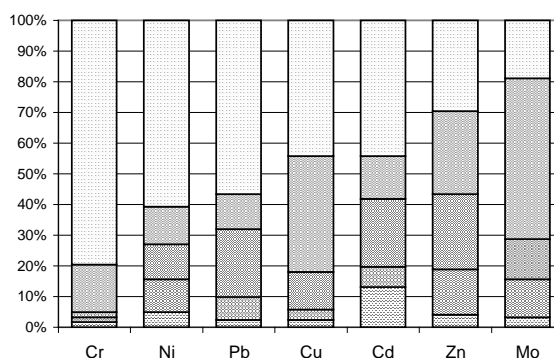
- ekstrakcja pojedyncza (tzw. ekstrakcja prosta) – związana z wykorzystaniem roztworu symulującego naturalne warunki przechodzenia składników gleb do roztworu glebowego oraz pobierania ich przez rośliny;
- ekstrakcja sekwencyjna (tzw. sekwencyjne ługowanie) – polegająca na kolejnej ekstrakcji roztworami o wzrastającej agresywności tej samej próbki [8, 13; 15].



Rys. 4.1. Podział metod badań specjacyjnych [8]

Podczas prowadzenia ekstrakcji pojedynczej najczęściej stosuje się roztwory o odczynie obojętnym, roztwory kompleksujące lub o dużej sile jonowej, powodujące uwalnianie zaadsorbowanych składników [13]. Testy glebowe oparte na pojedynczej ekstrakcji stosuje się dla potrzeb praktycznych, służących ocenie rozpuszczalności, toksyczności, bądź biologicznej przyswajalności metali. Celem tej ekstrakcji jest oznaczenie form metali rozpuszczalnych w roztworach ekstrakcyjnych dobranych tak, aby odzwierciedlały: biologiczną przyswajalność danego metalu dla roślin lub mikroorganizmów oraz podatność metali na wymywanie, dotyczy to szczególnie gleb i gruntów silnie zanieczyszczonych [10, 11]. Przy interpretacji wyników należy zawsze pamiętać, iż nie ma odczynników uniwersalnych, ponieważ o pobraniu metali przez rośliny decydują w dużym stopniu czynniki fizjologiczne, a nie tylko zawartość metalu w roztworze glebowym [9].

W ekstrakcji sekwencyjnej każdy z etapów może być skorelowany z określoną grupą połączeń pierwiastków śladowych o znanych właściwościach, jednak na etapie tym nie jest określana obecność konkretnych indywidualów chemicznych w danej frakcji [7]. W każdej z otrzymanej frakcji, odpowiadającej określonym formom specjacji do oznaczenia ilości metali można stosować dowolne metody analizy śladowej. W zależności od szczególnych właściwości gleb opracowano dotychczas wiele różnych procedur ekstrakcji sekwencyjnej [21], różniących się rodzajem i kolejnością wydzielanych frakcji, rodzajem i stężeniem stosowanych odczynników, parametrami procesu (czas ekstrakcji, stosunek gleby do roztworu, czynniki wspomagające takie jak temperatura czy nasłonecznienie) oraz sposobem pozyskiwania z fazy stałej roztworu resztkowego po kolejnych krokach ekstrakcji. Kolejne frakcje, których zwykle jest pięć lub siedem, wydzielane są z gleby przy użyciu coraz silniejszych odczynników. W ekstrakcji wykorzystywane są mechanizmy prostej rozpuszczalności w wodzie, wymiany jonowej, utleniania i redukcji, kompleksowania oraz roztwarzania mineralnych i organicznych komponentów gleby [11]. Formy pierwiastków w glebie decydują w znacznym stopniu o ich mobilności i przyswajalności przez rośliny [9]. Formę rozpuszczalną w wodzie oraz wymienną uznaje się za łatwo przemieszczającą i łatwo dostępną dla roślin, natomiast pozostałe są pobierane w mniejszym stopniu [4]. Rys. 4.2 przedstawia wyniki oznaczania specjacji sześciu metali w glebie pseudobielicowej oraz molibdenu w czarnoziemie, w procentach metalu w danej frakcji.

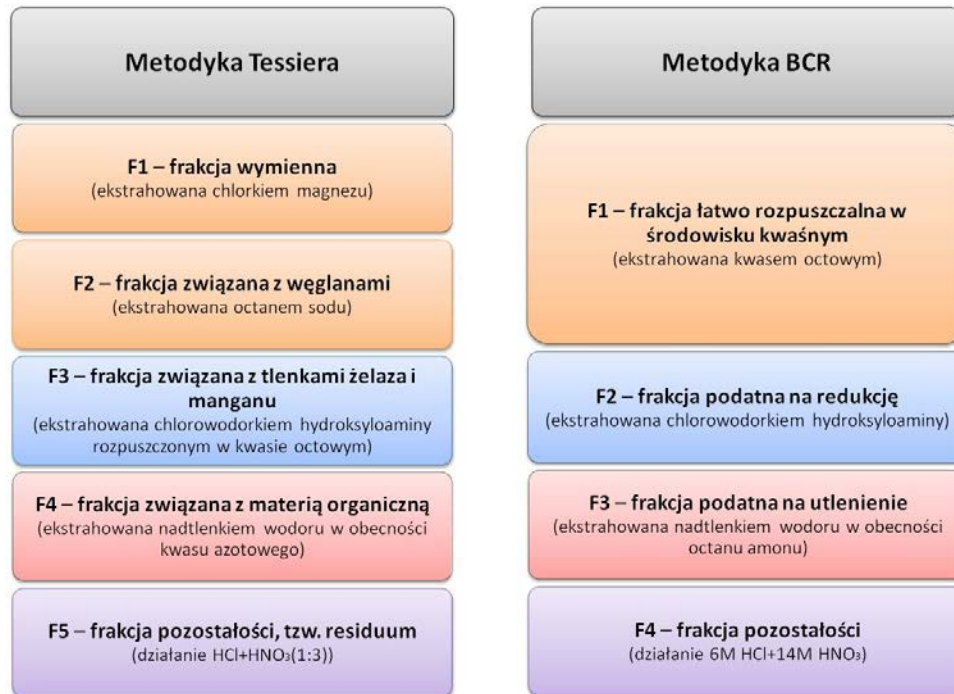


Rys. 4.2. Specjacja (frakcjonowanie) metali śladowych w glebach [9]

Ekstrakcja sekwencyjna jest ważnym źródłem informacji o ruchliwych i stabilnych frakcjach metali w glebie, niezbędnym do przewidywania krótko- i długoterminowych zmian ruchliwości metali w glebach w związku z przekształcającymi się warunkami środowiskowymi [11]. W pracach nad specjacją metali w glebach, jak również w osadach dennych [19] osoby badające często posługują się podziałem zaproponowanym przez Tessiera i in. [21], którzy wyróżnili i zdefiniowali pięć frakcji:

- metale wymienne (wymienne) – są to metale zaadsorbowane na powierzchni ciał stałych, które w wyniku zmian składu jonowego wody, przesunięcia równowagi w układzie sorpcja – desorpcja mogą przejść do roztworu;
- metale związane z węglanami – obejmuje ona metale występujące w formie węglanów lub współstrącone z węglanami, w wyniku spadku wartości pH następuje zachwianie równowagi węglanowej, co powoduje przejście metali do roztworu;
- metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu – są to metale zaadsorbowane na rozwiniętej powierzchni wytrącających się uwodnionych tlenków żelaza i manganu w warunkach beztlenowych (redukujących);
- metale związane z materią organiczną – są to metale zaadsorbowane na powierzchni materii organicznej lub metale związane z tą materią;
- metale pozostałe, trwale związane z minerałami – są to metale wbudowane w sieć krystaliczną minerałów zarówno wtórnych jak i pierwotnych, są one trwale unieruchamiane i w warunkach naturalnych nie stanowią zagrożenia dla ekosystemu.

Metoda Tessiera i in. [21] była wielokrotnie przekształcana w zależności od celu analizy, rodzaju badanej próbki, a także od jej składu biogeochemicznego [20]. Celem ujednoczenia warunków badań np. gleb oraz osadów dennych, a także uzyskiwania porównywalnych wyników, opracowana została trój etapowa metoda ekstrakcji sekwencyjnej w ramach *Standard Measurement and Testing Programme* (wcześniej *European Community Bureau of Reference – BCR*) [20, 24]. Rys. 4.3 przedstawia porównanie ekstrakcji sekwencyjnej metodą Tessiera oraz metodą BCR.



Rys. 4.3. Porównanie ekstrakcji sekwencyjnej metodą Tessiera oraz BCR [8]

Metody te znalazły szerokie zastosowanie w badaniach z zakresu gleboznawstwa, geologii oraz chemii i inżynierii środowiska.

5. Podsumowanie

1. Całkowite stężenia metali w roztworze glebowym nie odzwierciedlają potencjalnego ryzyka dla zdrowia ludzi oraz stanu środowiska, natomiast istotnym elementem w procedurze oceny ryzyka są formy metali występujące w środowisku.
2. Związki metali znajdujące się w glebie w różnym stopniu oddziałują na środowisko. Formy rozpuszczalne w wodzie oraz formy wymienne są mobilne w środowisku oraz łatwo dostępne dla roślin i organizmów, a tym samym mogą powodować wzrost toksyczności dla fauny i flory.
3. Wykonanie kompleksowych badań identyfikujących potencjalne ryzyko na zdrowie ludzi oraz stan środowiska, w tym określenie form metali występujących w środowisku, jest ważnym elementem mającym wpływ na dobranie odpowiedniej metody remediacji zanieczyszczonego terenu.
4. Posługując się pojęciami specjacji czy analizy specjacyjnej, frakcjonowania, specjacji funkcjonalnej, operacyjnej oraz szczegółowej należy pamiętać, iż nie są to terminy jednoznaczne. W różnych układach naturalnych i przez różnych autorów odnosić się one mogą do nieco odmiennych sytuacji. Różnica pomiędzy wymienionymi pojęciami zależy przede wszystkim od formułowania celów i sposobów realizacji.

Praca została zrealizowana w ramach grantu dziekańskiego Wydziału Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska Politechniki Warszawskiej.

Literatura

- [1] Alloway B. J. (red.) 1995. *Heavy metals in soils*. 2nd ed. Blackie Academic and Professional;
- [2] Alloway B. J., Ayres D. C. 1999. *Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska*. PWN, Warszawa;
- [3] Cuske M., Karczewska A. 2016. *Elementy oceny ryzyka środowiskowego związanego z aplikacją materii organicznej do gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi rejonu huty miedzi*. Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego, Nr 162, 20-38;
- [4] Chłopecka A. 1994. *Wpływ różnych związków kadmu miedzi, ołowiu i cynku na formy tych metali w glebie oraz na ich zawartości w roślinach*. Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa, Puławy;
- [5] Gębki M. 1998. *Czynniki glebowe oraz nawozowe wpływające na przyswajanie metali ciężkich przez rośliny*. Postępy Nauk Rolniczych nr 5: 3-16;
- [6] Hulanicki A. 1998. *Specjacja w wodach i osadach dennych – tematyka zbieżna czy rozbieżna? Analiza specjacyjna metali w próbkach wód i osadów dennych pod red. J. Siepaka*, Poznań;
- [7] Hulanicki A. 2001. *Współczesna chemia analityczna. Wybrane zagadnienia*. Rozdział 10, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa;
- [8] Jeske A., Gworek B. 2011. *Przegląd metod oznaczania biodostępności i mobilności metali ciężkich w glebach*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych. Nr 42, 209-218;
- [9] Kabata-Pendias A., Pendias H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN Warszawa;
- [10] Karczewska A. 1996. *Metal species distribution in top- and sub-soil in an area affected by copper smelter emission*. Applied Geochemistry, Vol. 11: 35-42;
- [11] Karczewska A. 2002. *Metale ciężkie w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi – formy i rozpuszczalność*. Zesz. Naukowe AR Wrocław, nr 432;
- [12] Karczewska A. 2008. *Ochrona gleb i rekultywacja terenów zdegradowanych*. UWP, Wrocław;
- [13] Kersten M., Frstner U. 1995. *Chemical Speciation in the Environment*. (red. Ure A. M., Davidson C. M.), Blackie Academic and Professional, s: 234;
- [14] Kowalkowski T., Buszewski B. 2002. *Specjacja i modelowanie transportu metali ciężkich w glebach*. Ekologia i Technika, Vol. X, nr 1: 3-11;
- [15] Pusz A. 2013. *Ocena skuteczności metod remediacji gleb zanieczyszczonych metalami dla potrzeb rekultywacji zdegradowanych terenów przemysłowych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej;
- [16] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz. U. z 2016 r. poz. 1395);
- [17] Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz. U. z 2002 r. nr 165 poz. 1359);

-
- [18] Smal H. 2001. *Metody specjacji metali w roztworze wodnym/glebowym*. Acta Agrophysica, 48: 117-125;
- [19] Sobczyński T., Siepak J. 1998. *Specjacja metali ciężkich w osadach dennych jezior*. Analiza specjacyjna metali w próbkach wód i osadów dennych pod red. J. Siepaka, Poznań;
- [20] Świetlik R., Trojanowska M., 2008. *Metody frakcjonowania chemicznego stosowane w badaniach środowiskowych*. Monitoring Środowiska Przyrodniczego nr 9, s. 29-36;
- [21] Tessier A., Campbell P. G., Bisson M. 1979. *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*. Anal. Chem., 51: 844-851;
- [22] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska (Dz. U. z 2016 r. poz. 672, ze zm.);
- [23] Wolt J. D. 1994. *Soil Solution Chemistry. Applications to environmental science and agriculture*. J. Wiley and Sons, Inc.;
- [24] Żelazik M., Gawdzik J. 2015. *The content of heavy metals species in sewage sludge from wastewater treatment plants in Mniów*. Archives of Waste Management and Environmental Protection. Vol. 17, 119-126.

Stan, zagrożenia oraz możliwości ochrony jeziora usytuowanego w zlewni rolniczo-leśnej na przykładzie Jeziora Wydmiańskiego

Marlena Skrobisz¹, Sławomir Szymczyk¹

¹Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Katedra Gospodarki Wodnej, Klimatologii i Kształtowania Środowiska, Plac Łódzki 2, 11-041, 89 523 43 86, marlena.skrobisz@wp.pl, szymek@uwm.edu.pl

Streszczenie

Jezioro Wydmiańskie leży we wschodniej części województwa warmińsko-mazurskiego w gminie Wydminy. Usytuowane jest w zlewni rolniczo-leśnej, z tego względu jest narażone na zanieczyszczenia pochodzące ze źródeł obszarowych. Największy dopływ jeziora jest odbiornikiem sieci melioracyjnej odwadniającej rolniczą część zlewni. Z tego względu wody te charakteryzują się znacznym zanieczyszczeniem i obniżają jakość wód w Jeziorze Wydmiańskim. W celu jego ochrony należy podjąć działania obniżające ładunek zanieczyszczeń dopływających z obszaru użytkowanego rolniczo, a także z terenów przybrzeżnych.

Słowa kluczowe: Jezioro Wydmiańskie, rów melioracyjny, zanieczyszczenia obszarowe, ochrona wód

1. Wstęp

Wody powierzchniowe są istotnym elementem krajobrazu wiejskiego wpływającym na jego prawidłowe funkcjonowanie oraz atrakcyjność. Od wieków determinowały one położenie ludzkich osiedli i pełniły ważne funkcje użytkowe. Z czasem ich wykorzystanie znacząco się zwiększyło. Z tego względu bardzo ważnym aspektem w gospodarowaniu zasobami wodnymi na obszarach wiejskich jest ich ochrona przed nadmierną i niewłaściwą eksploatacją. Urbanizacja oraz fragmentacja obszarów wiejskich zaburza istniejące naturalne systemy zaopatrywania oraz odprowadzania wody [1].

Zagrożenia ekosystemów wodnych na obszarach wiejskich są wynikiem współdziałania presji ze źródeł naturalnych oraz antropogenicznych. Jednym z najważniejszych czynników antropogenicznych jest sposób zagospodarowania zlewni, w tym udział i rozmieszczenie gruntów omych, trwałych użytków zielonych, obszarów leśnych, mokradeł, oczek wodnych oraz zadrzewień i zakrzewień [2].

Różnorodne substancje chemiczne mogą zostać przetransportowane z terenu zlewni do jezior, co może powodować utratę wartości użytkowych zbiornika. Stan jakości wód jezior oraz stopień degradacji można badać na podstawie różnych wskaźników. Często uwzględnia się strukturę fizycznogeograficzną zlewni oraz zespół naturalnych cech zbiornika wpływających na jego odporność na czynniki zewnętrzne. Do oceny stanu wód jeziornych służą wskaźniki morfometryczne, hydrograficzne, a także zlewniowe. Dodatkowo pomocna jest ocena wskaźników fizykochemicznych i biologicznych. Każdy akwen wymaga indywidualnej, wnikliwej analizy, gdyż jego stan jest wypadkową wszystkich, często bardzo różnorodnych oddziaływań. Wnioski wynikające z oceny stanu danego jeziora pozwalają na podjęcie dalszych decyzji związanych z jego użytkowaniem, ochroną czy też ewentualną rekultywacją [3].

2. Materiały i metody

Analizę sposobu zagospodarowania zlewni pośredniej oraz bezpośredniej Jeziora Wydmiańskiego, ustalenie stopnia oraz identyfikację źródeł dopływu zanieczyszczeń wód jeziora prowadzono od marca 2014 do lutego 2015 roku. Badania wykonywano co kwartał, w miesiącach charakteryzujących się zróżnicowanymi warunkami wpływającymi na migrację substancji oraz procesy biochemiczne w wodach jeziornych (marzec, czerwiec, wrzesień, styczeń). Miało to na celu ocenę wpływu odmiennych warunków występujących w każdej z pór roku na stan jakości wód jeziora.

Pomiary właściwości fizycznych wód (pH, przewodności elektrolitycznej właściwej ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), stężenia rozpuszczonego tlenu w wodzie ($\text{mgO}_2\cdot\text{dm}^{-3}$) Jeziora Wydmiańskiego oraz jego największego dopływu wykonywano in situ wieloparametryczną sondą YSI 556.

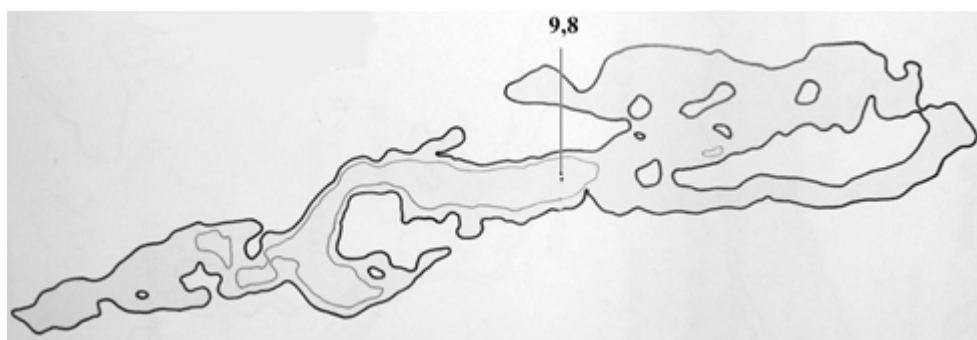
Analizę właściwości chemicznych wód wykonano *ex situ* w laboratorium działającym w Katedrze Gospodarki Wodnej, Klimatologii i Kształtowania Środowiska, UWM w Olsztynie (tab. 1). Próby wody pobierano do butelek poliestrowych o pojemności 2 dm³. Po utrwaleniu w niskiej temperaturze były przewożone do laboratorium w celu wykonania analiz ich składu chemicznego metodami podanymi przez Hermanowicza i in. (1999).

Tab. 1. Metody oznaczania badanych wskaźników [4]

L.p.	Wskaźnik	Jednostka	Metoda
1	N-NO ₂	mg·dm ⁻³	kolorymetryczna z kwasem sulfanilowym
2	N-NO ₃	mg·dm ⁻³	kolorymetryczna z kwasem dwusulfonolowym
3	N-NH ₄	mg·dm ⁻³	kolorymetryczna z odczynnikiem Nesslera
4	P-PO ₄	mg·dm ⁻³	kolorymetryczna z molibdenianem amonowym
5	P ogólny		

3. Charakterystyka obiektu badań

Jezioro Wydmieńskie leży we wschodniej części województwa warmińsko-mazurskiego, w powiecie giżyckim, na obszarze gminy Wydminy. Jest zbiornikiem wytopiskowo-rzeczynowym (rys. 3.1). Głębokość maksymalna jeziora osiąga wartość 9,8 m, natomiast średnia 2,98 m, co klasyfikuje je do jezior średniogłębokich. Powierzchnia zbiornika jest stosunkowo duża – zwierciadło wody zajmuje 336,6 ha. Długość maksymalna jeziora (D) osiąga wartość 7250 m, a jego szerokość maksymalna (S) wynosi 750 m. Kształt jeziora jest bardzo wydłużony (D/S =9,6). Długość linii brzegowej osiąga 28650 m, w tym 7200 m stanowi linia brzegowej wysp. Objętość wód jeziora wynosi około 11738,5 tysięcy m³. W zbiorniku występuje wiele plos, które są ograniczone przewężeniami, wypłyceniami oraz półwyspami i wyspami [5].



Rys. 3.1. Plan batymetryczny Jeziora Wydmieńskiego [6].

Powierzchnia zlewni całkowitej Jeziora Wydmieńskiego wynosi około 34 km². Na jej obszarze przeważają tereny użytkowane rolniczo, szczególnie w zlewni głównego dopływu w okolicach wsi Mazuchówka. Wzdłuż północnych i zachodnich brzegów na słabych glebach piaszczystych usytuowane są niewielkie kompleksy borów sosnowych z dużym udziałem świerka. Obszary podmokłe zlokalizowane w południowej części dopływu są zdominowane przez lasy liściaste z brzozą jako gatunkiem dominującym. Zlewnia bezpośrednia jeziora zajmuje stosunkowo małą powierzchnię i w głównej mierze jest ona porośnięta przez lasy. Obszar zlewni jest odwadniany przez sieć cieków i rowów melioracyjnych. Główny dopływ jeziora stanowi zbiorczy rów melioracyjny, który odwadnia wschodnią część zlewni. Oprócz niego w zachodniej części zlewni występują (funkcjonujące tylko okresowo) dwa niewielkie cieki. Woda z jeziora odpływa do rzeki Gawlik. Obszar zlewni zamieszkuje około 1000 osób, głównie w dwóch miejscowościach – Wydminach i Sucholaskach. W obrębie zlewni znajdują się również pojedyncze zagrody należące do miejscowości takich jak: Mazuchówka, Żywki, Boćwinka, Sołtmany [5].

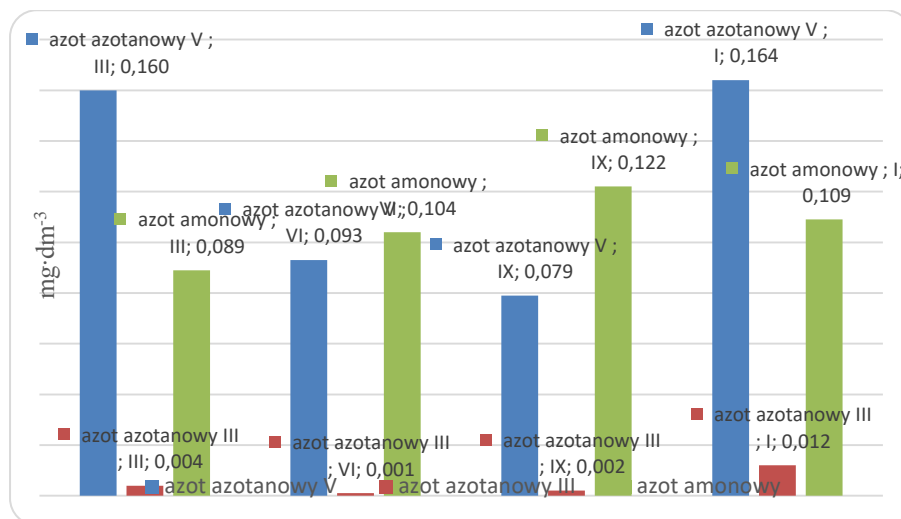
4. Wyniki badań

4.1. Wyniki analiz właściwości fizycznych i chemicznych wód jeziora oraz dopływu

Związki azotu oraz fosforu zaliczane do głównych substancji biogennych i odgrywają istotną rolę w kształtowaniu jakości wód. Azot nieorganiczny w wodzie najczęściej występuje w formie azotanów V, azotanów III oraz azotu amonowego. W zależności od stężenia i warunków środowiskowych mogą one stanowić zagrożenie dla ekosystemów wodnych. Stymulują bowiem rozwój glonów, przyczyniają się do obniżenia poziomu tlenu rozpuszczonego oraz mogą toksycznie oddziaływać względem organizmów wodnych [7].

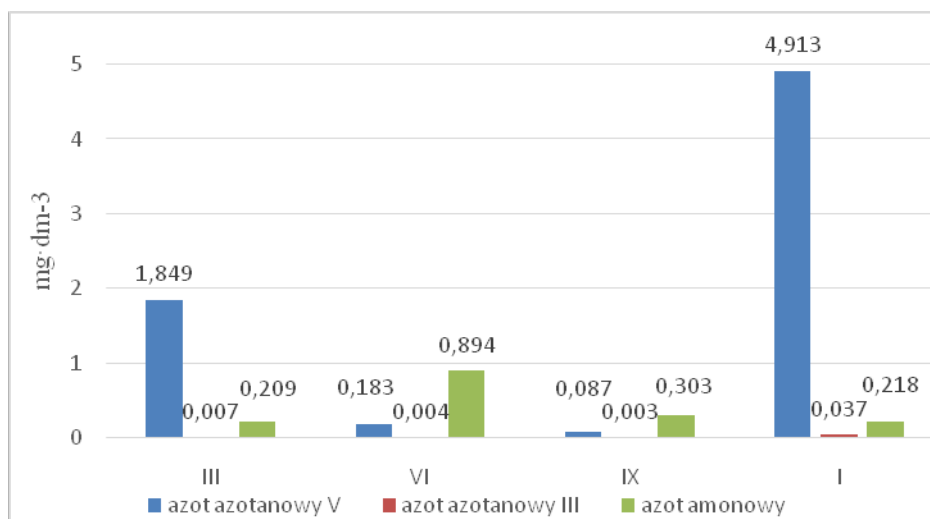
Wyniki badań jakości wód Jeziora Wydmieńskiego oraz jego największego dopływu, zawierające wielkości stężeń związków azotu, fosforu oraz parametrów fizycznych przedstawiają poniższe wykresy (rys. 4.1-4.10). Porównując stężenia zanieczyszczeń w wodach Jeziora Wydmieńskiego ze stężeniami w wodach jego dopływu można zauważyć, że w przypadku większości porównywanych parametrów, większe stężenia substancji występują w dopływie. Z tego względu należy się spodziewać, że dopływ jest istotnym donorem zanieczyszczeń do jeziora.

W przypadku związków azotu, można zauważyć wyraźną zależność stężeń od pory roku. Stężenia azotanów V i azotanów III były większe w miesiącach poza sezonem wegetacyjnym (rys. 4.1, rys. 4.2). Odwrotna tendencja wystąpiła w przypadku stężeń azotu amonowego. Jest to związane z odmiennymi warunkami środowiskowymi panującymi w wodach w różnych porach roku. Podczas okresu wegetacyjnego roślinność wodna (makrofity i fitoplankton) intensywnie pobiera mineralne związki azotu, szczególnie azot azotanowy V, obniżając tym samym ich poziom w wodach. Występowanie poszczególnych form azotu jest skorelowane z zawartością tlenu rozpuszczonego w wodzie. Wraz ze wzrostem zawartości tlenu w wodzie rośnie stężenie azotanów V, maleje natomiast stężenie amoniaku. Jest to związane z procesem nitryfikacji, której przebieg warunkuje obecność tlenu. Amoniak jest utleniany do azotanów III, następnie do azotanów V. Azotany III, jako forma nietrwała w warunkach tlenowych ulegają utlenieniu do azotanów V, a w beztlenowych zostają zredukowane do formy amonowej. Z tego względu ich stężenia w wodach powierzchniowych są zazwyczaj niewielkie. Jednakże, nawet małe stężenia azotanów III mogą być toksyczne dla organizmów żywych [8].



Oznaczenia: III – marzec 2014, VI – czerwiec 2014, IX – wrzesień 2014, I – styczeń 2015

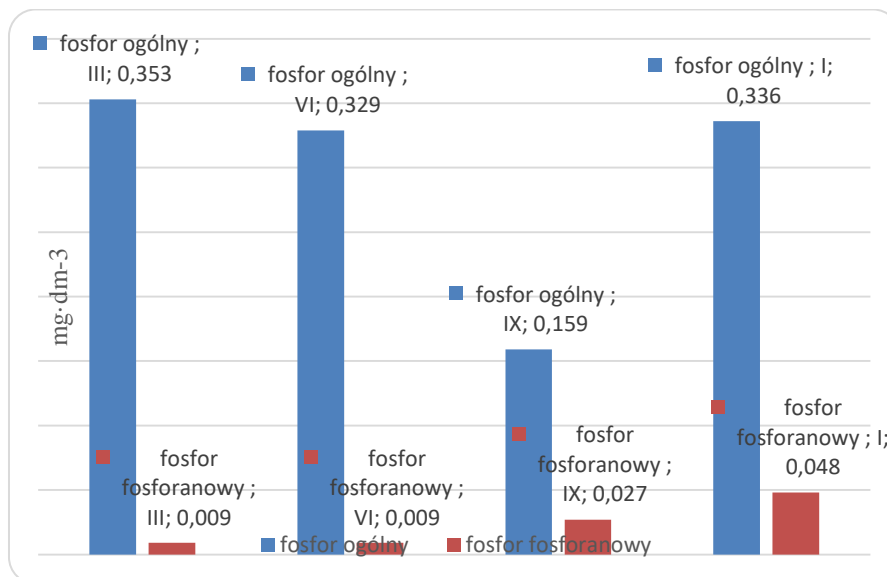
Rys. 4.1 Zawartość azotu azotanowego (V), azotu azotanowego (III) oraz azotu amoniakalnego w wodzie Jeziora Wydmieńskiego w zależności od pory roku



Oznaczenia: III – marzec 2014, VI – czerwiec 2014, IX – wrzesień 2014, I – styczeń 2015

Rys. 4.2 Zawartość azotu azotanowego (V), azotu azotanowego (III) oraz azotu amoniakalnego w wodzie rowu melioracyjnego dopływającego do Jeziora Wydmieńskiego w zależności od pory roku

Wyniki przeprowadzonych badań wykazują, iż zawartość fosforu w wodach Jeziora Wydmieńskiego jest duża (rys. 4.3, rys. 4.4). W przypadku fosforu ogólnego wartości te kształtowały się na poziomie 0,159 - 0,353 mg·dm⁻³, w tym od 0,009 do 0,048 mg·dm⁻³ w formie fosforanowej. Podobnie jak w przypadku mineralnych związków azotu wielokrotnie większe jego stężenia stwierdzono w wodach dopływających rowem ze zmeliorowanej zlewni rolniczej. Wskazuje to na bardzo duże zagrożenie zbiornika eutrofizacją, której główną przyczyną jest dopływ biogenów z terenów rolniczych. Aby stan jakości wód mógł zostać określony jako dobry, zawartość fosforu ogólnego w jeziorze nie może przekroczyć 0,12 mg·dm⁻³ [9].

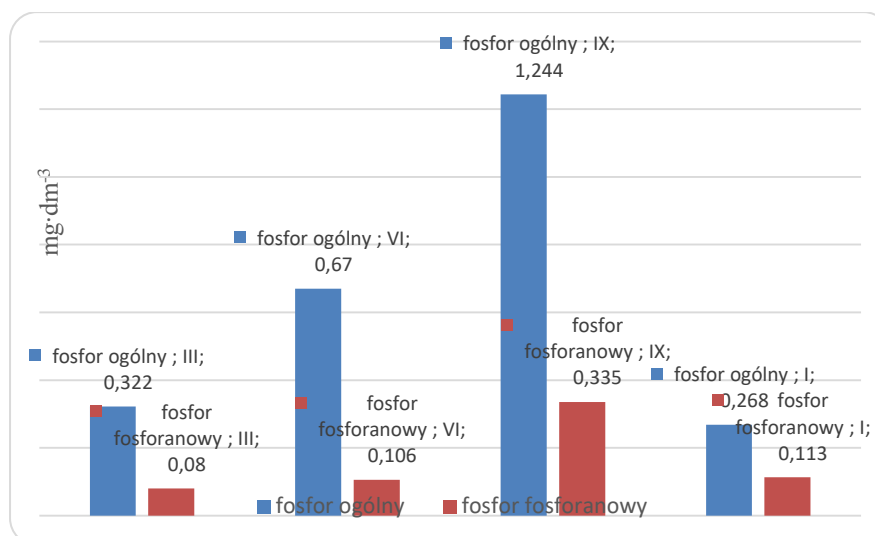


Oznaczenia: III – marzec 2014, VI – czerwiec 2014, IX – wrzesień 2014, I – styczeń 2015

Rys. 4.3 Zawartość fosforu ogólnego oraz fosforu fosforanowego (V) w wodzie Jeziora Wydmieńskiego w zależności od pory roku

Chociaż ładunki fosforu w splywie powierzchniowym nie są tak wysokie jak ładunki chociażby azotu, to biorąc pod uwagę jego rolę w procesie eutrofizacji wód powierzchniowych okazuje się, że jego ilość w ekosystemie wodnym jest kluczowa [10]. Stężenie fosforu rzędu 0,005-0,01 mg·dm⁻³ może spowodować przyspieszony rozwój glonów [11]. Pierwiastek ten dostaje się do wód powierzchniowych ze zlewni

i atmosfery, ale również wtórnie z zasobów zakumulowanych w osadach dennych i w organizmach wodnych – zwłaszcza w makrofitach [12].

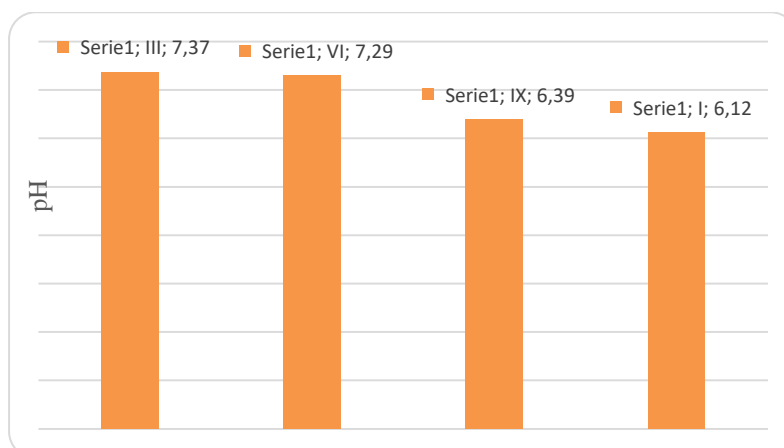


Oznaczenia: III – marzec 2014, VI – czerwiec 2014, IX – wrzesień 2014, I – styczeń 2015

Rys. 4.4 Zawartość fosforu ogólnego oraz fosforu fosforanowego (V) w wodzie rowu melioracyjnego dopływającego do Jeziora Wydmínskiego w zależności od pory roku

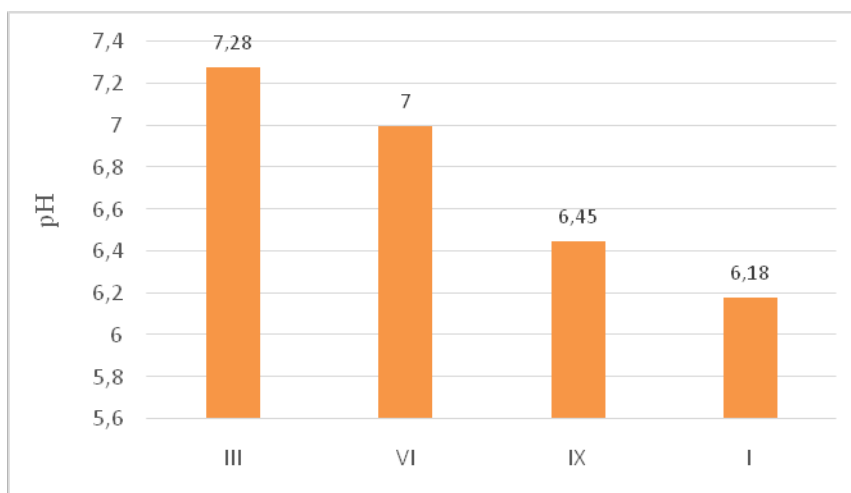
Optymalna wartość pH w wodach powierzchniowych mieści się w zakresie 6,5-8,5. Utrzymywanie się przez dłuższy czas pH mniejszego niż 6,5 wpływa niekorzystnie na warunki życia organizmów wodnych [11]. Poza tym, przy kwaśnym odczynie zostają zahamowane procesy samooczyszczania się wód, co prowadzi do kształtowania się niekorzystnego ich stanu chemicznego. Znaczne spadki pH mogą być spowodowane zanieczyszczeniami np. związkami siarki czy też azotu napływającymi z obszaru zlewni bądź zdeponowanymi wraz z opadami [13].

W badanych wodach Jeziora Wydmínskiego wartość pH wynosiła od 6,12 do 7,37 (rys. 4.5), a w jego dopływie od 6,18 do 7,28 (rys. 4.6). Wykazano, że jesienią oraz zimą odczyn wód był słabo kwaśny. Był to okres powegetacyjny, który sprzyjał deponowaniu w wodach materii organicznej pochodzącej z obumierających roślin porastających zbiornik oraz strefę przybrzeżną. Brak darni na użytkach znajdujących się na terenie zlewni mógł przyczynić się do wzmożonych spływów powierzchniowych zanieczyszczeń. Podczas sezonu wegetacyjnego w badanych wodach występował odczyn od obojętnego do lekko zasadowego, oscylując od wartości pH 7,00 do pH 7,37. Było to spowodowane najprawdopodobniej biosorpcją substancji chemicznych przez rośliny oraz działanie barier biologicznych na brzegach jeziora w postaci drzew, krzewów, szuwarów oraz roślinności trawiastej.



Oznaczenia: III – marzec 2014, VI – czerwiec 2014, IX – wrzesień 2014, I – styczeń 2015

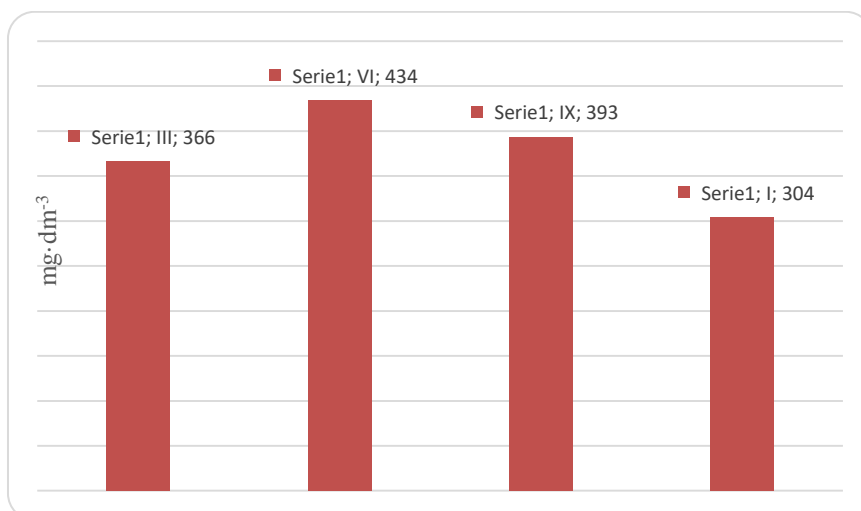
Rys. 4.5 Wartość pH w wodzie Jeziora Wydmínskiego w zależności od pory roku



Oznaczenia: III – marzec 2014, VI – czerwiec 2014, IX – wrzesień 2014, I – styczeń 2015

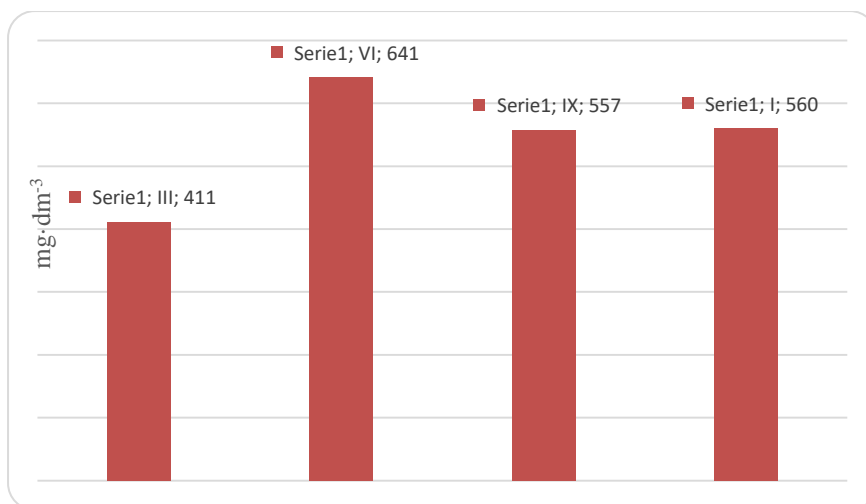
Rys. 4.6 Wartość pH w wodzie rowu melioracyjnego dopływającego do Jeziora Wydmieńskiego w zależności od pory roku

Przewodnictwo elektrolityczne właściwe jest miarą zdolności wody do przewodzenia prądu elektrycznego. Zależy od zawartości w wodzie rozpuszczonych jonów. Jest często używane jako wskaźnik mineralizacji i zanieczyszczenia wód [11]. Przewodnictwo elektrolityczne właściwe wód powierzchniowych waha się przeciętnie w granicach od 50 do 1000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [14]. Wartość tego parametru w Jeziorze Wydmieńskim kształtowała się na poziomie 304-434 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (rys.4.7). Wyższymi wartościami przewodności elektrycznej właściwej charakteryzowały się wody dopływu (411-641 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) (rys. 4.8). Z racji tego, że dopływ jest odbiornikiem sieci melioracyjnej, podwyższona wartość tego parametru może być związana z wymywaniem substancji mineralnych z gleb, które następnie migrują do wód dopływu, a w konsekwencji również do wód jeziornych.



Oznaczenia: III – marzec 2014, VI – czerwiec 2014, IX – wrzesień 2014, I – styczeń 2015

Rys. 4.7 Wartość przewodnictwa elektrolitycznego właściwego w wodzie Jeziora Wydmieńskiego w zależności od pory roku

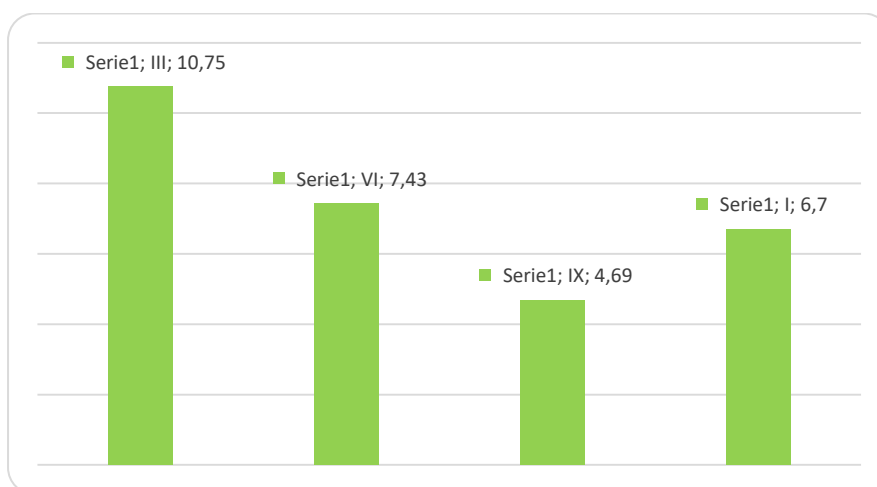


Oznaczenia: III – marzec 2014, VI – czerwiec 2014, IX – wrzesień 2014, I – styczeń 2015

Rys. 4.8 Wartość przewodnictwa elektrolitycznego właściwego w wodzie rowu melioracyjnego dopływającego do Jeziora Wydmieńskiego w zależności od pory roku

Tlen jest jednym z najważniejszych wskaźników jakości wody. Reguluje zdolność samooczyszczania się wód poprzez mineralizację substancji organicznych [11]. Badania zbiornika oraz dopływu były prowadzone w warstwie przypowierzchniowej. Wykazały znaczne zróżnicowanie sezonowe.

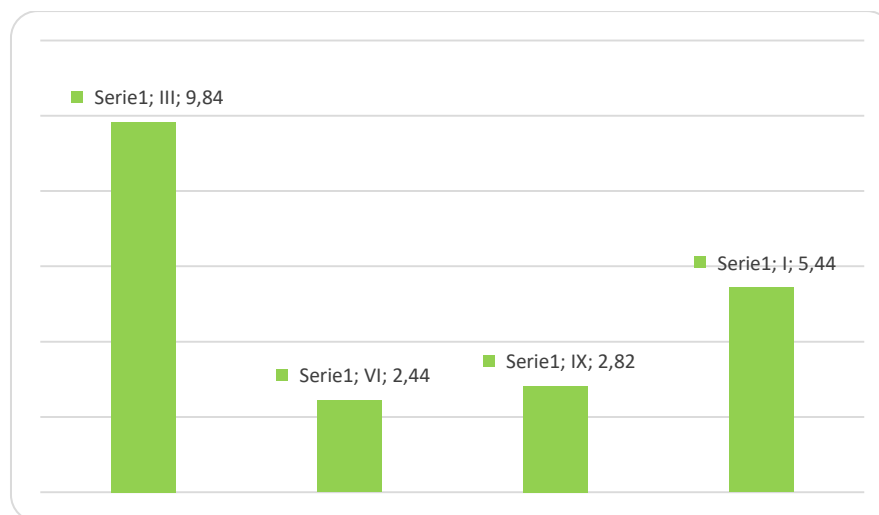
W jeziorze najwyższe stężenia tlenu w wodzie odnotowano wiosną, najniższe zaś jesienią (rys.4.9). Prawdopodobnie jest to związane ze zróżnicowaną intensywnością tlenowych procesów biochemicznych uzależnionych od warunków panujących w zbiorniku. Latem organizmy wodne zużywają duże ilości tlenu, jednak jego ubytki są rekompensowane przez proces fotosyntezy.



Oznaczenia: III – marzec 2014, VI – czerwiec 2014, IX – wrzesień 2014, I – styczeń 2015

Rys. 4.9 Stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie Jeziora Wydmieńskiego w zależności od pory roku

W dopływie, w okresie letnim zawartość tlenu w wodzie była bardzo niska (rys.4.10). Było to związane zapewne z zasiedleniem cieką przez rzęsę wodną (*Lemna L.*), która pogarszała warunki tlenowe oraz świetlne w cieką. Zimą, mimo niskiej temperatury sprzyjającej rozpuszczaniu się tlenu w wodzie, jego stężenie w wodach zbiornika i dopływu osiągnęło średnie wartości. Było to spowodowane występującą miejscami pokrywą lodową, oraz małą intensywnością fotosyntezy.



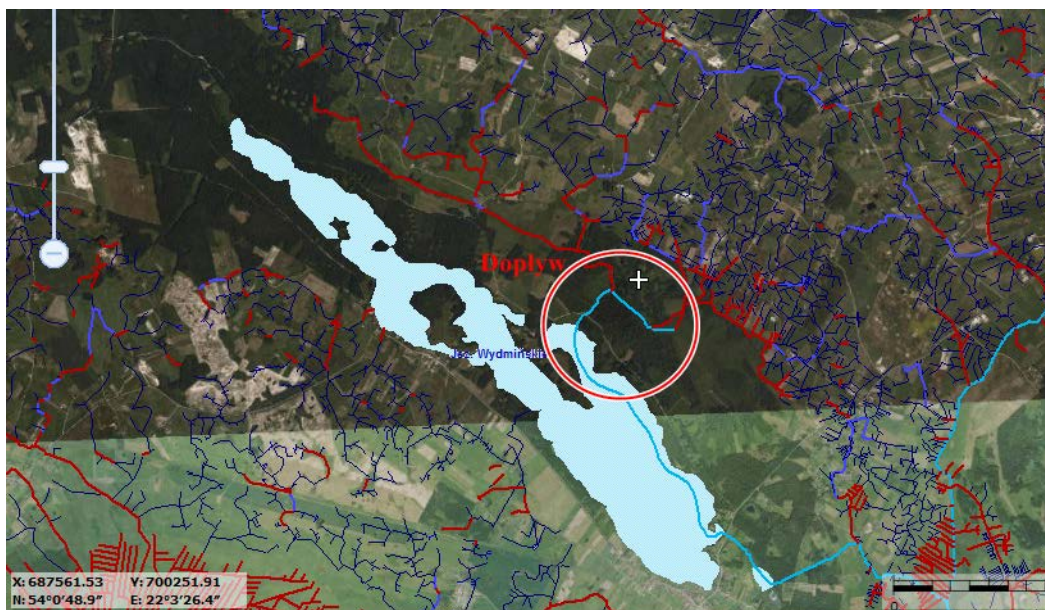
Oznaczenia: III – marzec 2014, VI – czerwiec 2014, IX – wrzesień 2014, I – styczeń 2015

Rys. 4.10 Stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie rowu melioracyjnego dopływającego do Jeziora Wydmieńskiego w zależności od pory roku

4.2. Możliwości ochrony jeziora

W celu ochrony i poprawy stanu jakości wód Jeziora Wydmieńskiego należy podjąć szereg działań ochronnych. Powinno się zadbać o prawidłowy sposób zagospodarowania zlewni. Ważnym aspektem jest utrzymanie w strukturze zlewni wysokiego udziału gruntów leśnych. Muszą być zachowane w odpowiednim stanie aby prawidłowo spełniały swoje funkcje ochronne względem jeziora. Dlatego należy przeciwdziałać ich niszczeniu. Wzdłuż brzegów zbiornika należy zachować pasy trwałej roślinności drzewiastej, krzaczastej oraz trawiastej, która przechwytuje i zatrzymuje produkty erozji, mineralne substancje pokarmowe oraz substancje toksyczne rozpuszczone w wodzie. W celu ograniczenia dopływu zanieczyszczeń obszarowych do zbiornika należy zadbać o prawidłową gospodarkę nawozową i przestrzenną. W tym celu powinno się wprowadzać odpowiednią agrokulturę, która ograniczy intensywność splywu powierzchniowego.

Przeprowadzone badania wykazały, że woda dopływająca do Jeziora Wydmieńskiego jest w dużym stopniu zanieczyszczona i zagraża jakości jego wód. Należy podkreślić, że dopływ uchodzi do zatoki (rys. 4.11), która jest w pewnym stopniu odseparowana od głównej części zbiornika. Na obszarze zatoki widać skutki eutrofizacji (rys. 4.12), gdyż lustro wody jest sukcesywnie zastępowane szuwarem trzcinowym (*Phragmites australis*). Wprawdzie dzięki temu w miejscu ujścia dopływu powstał swoisty filtr biologiczny, który ogranicza przedostawanie się zanieczyszczeń do dalszej części jeziora. Jednakże powoduje to powolne zmniejszenie powierzchni lustra wody, a w okresie jesienno-zimowym szuwar obumiera i substancje biogenne zaabsorbowane przez rośliny migrują do wód. Z tego względu należy rozważyć możliwość wykaszania trzciny porastającej zatokę po zakończeniu okresu wegetacyjnego. W ten sposób zakumulowane w roślinach substancje zostałyby wyłączone z obiegu, co przyczyniłoby się do poprawy stanu wód zarówno dopływu, jak i jeziora.



Rys. 4.11. Część zbiornika szczególnie narażona na dopływ zanieczyszczeń obszarowych [15]



Rys. 4.12. Postępujące zarastanie zatoki odbierającej wody z dopływu i sieci melioracyjnej ze wschodniej części zlewni [16]

Biorąc pod uwagę nie w pełni uregulowaną gospodarkę ściekową na tym terenie, bezpośrednie zagrożenie dla jeziora stanowi również zabudowa mieszkaniowa jak i usługowa istniejąca na jego brzegach. Niebezpieczeństwo degradacji zbiornika staje się poważnym problemem gdyż przebudowa struktury linii brzegowej zbiornika wiąże się z przekształceniem bądź nawet likwidacją siedlisk, zwłaszcza makrofitów.

Związki biogenne dostające się ze ściekami do jeziora znacząco zaburzają krążenie w nim materii. Zmiany warunków hydrologicznych i przekształcenia morfologiczne jezior przyczyniają się do wzrostu trofii, ale również bezpośrednio oddziałują na organizmy wodne [17]. Z tego względu bardzo ważnym aspektem jest uregulowanie gospodarki ściekowej na terenie zlewni oraz rozbudowanie infrastruktury rekreacyjnej wokół jeziora, która ograniczy korzystanie ze zbiornika, w niedozwolonych miejscach.

5. Podsumowanie

Najistotniejszymi zagrożeniami Jeziora Wydmieńskiego są zanieczyszczenia pochodzące ze źródeł obszarowych wynikające z działalności rolniczej w jego zlewni. Ich największym donorem jest dopływ uchodzący do jeziora nieopodal miejscowości Mazuchówka. W celu zmniejszenia depozytu zanieczyszczeń do jeziora należy ograniczyć ładunek biogenów dostających się do wód z obszaru całej zlewni, a także w okresie zimowym wykaszcać szuwar trzinowy porastający zatokę przy dopływie. Dzięki temu substancje chemiczne zakumulowane w roślinach zostaną

wylączone z obiegu. Należy utrzymać duży udział gruntów leśnych w zlewni bezpośredniej jeziora oraz monitorować ich stan, gdyż zdegradowane obszary leśne nie są w stanie pełnić funkcji ochronnych w stosunku do wód. Ograniczenie zanieczyszczeń ze źródeł obszarowych jest zadaniem trudnym i wymagającym kompleksowych działań. W tym celu należy zwiększać świadomość ekologiczną rolników oraz podnosić ich kwalifikacje, aby mogli stosować odpowiednią agrotechnikę, dzięki której zostanie ograniczony depozyt substancji biogennej do wód. Ponadto bardzo ważne jest odpowiednie zagospodarowanie brzegów i terenów nadbrzeżnych. W tym celu należy zainwestować w infrastrukturę, w tym także w kanalizację ściekową. Działania te przyczynią się do poprawy stanu jakości wód Jeziora Wydmieńskiego i tym samym poprawią jego walory ekologiczne, a także gospodarcze i turystyczne.

Literatura

- [1] Niedźwiecka-Filipiak I., Serafin L., 2015, *Function of water in the landscape of the villages in the past and in present, on example of villages in Lower Silesia*, Journal of Ecological Engineering, 16, 1, s. 92-99;
- [2] Szymczyk S., Świtajska J. I., 2013, *Wpływ użytku ekologicznego na ograniczenie odpływu zanieczyszczeń z zagrody wiejskiej*. Inżynieria Ekologiczna, 34, s. 214-221;
- [3] Miazga M., 2013, *Ocena naturalnej podatności na degradację oraz jakość wód zbiornika Wapienica*, Acta Geographica Silesiana, 13, s. 43-49;
- [4] Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerze J., 1999, *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa, s. 88-89;
- [5] Dorochołowicz A., Zega A., Gryczan J., 1998, *Ocena stanu czystości Jeziora Wydmieńskiego na podstawie badań z 1997 roku*, Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska, Olsztyn, ss. 62;
- [6] Jańczak J., 1999, *Atlas jezior Polski. Tom II*, Bogucki Wydawnictwo Naukowe S.C. Poznań, s. 20-21, s. 98-99, s. 165-176;
- [7] Gromiec M., Sadurski A., Zalewski A., Rowiński P., 2014, *Zagrożenia związane z jakością wody*, Nauka, 1, s. 99-122;
- [8] Adamczyk W., Jachimowski A., 2013, *Wpływ składników biogennej na jakość i eutrofizację powierzchniowych wód płynących, stanowiących źródło wody pitnej Krakowa*, ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość, 6 (91), s. 175 – 190;
- [9] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 października 2014 roku w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych. Dz.U. 2014 poz. 1482;
- [10] Jadczyżyn J., Mroczkowski W., Gosek S., 2014, *Erozyjne straty fosforu w doświadczeniu modelowym*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, t. 17 nr 1, s. 89-103;
- [11] Chełmicki W., 2001, *Woda. Zasoby, degradacja, ochrona*. Wydawnictwo Naukowe PWN, ss. 305;
- [12] Kajak Z., 1998, *Hydrobiologia – limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, ss. 356;
- [13] Chudy A., Chudy K., Dudek K., Marszałek E., Marszałek H., Tarka R. 2013. *Przewodnik po projektach edukacyjnych. Woda*. Uniwersytet Wrocławski: ss. 129;
- [14] Augustyn Ł., Kaniuczak J., Stanek-Tarkowska J., 2012, *Wybrane właściwości fizykochemiczne i chemiczne wód powierzchniowych Wisłoki przeznaczonych do spożycia*, Inżynieria Ekologiczna nr 28, s. 7-19;
- [15] Geomeliportal [20.07.2016 r. 22.34], <http://mapy.geomeliportal.pl/>;
- [16] Geoportal [20.07.2016 r. 00:15], <http://mapy.geoportal.gov.pl/imap/>;
- [17] Soszka H., Pasztaleniec A., Koprowska K., Kolada A., Ochocka A., 2012, *Wpływ przekształceń hydromorfologicznych jezior na zespoły organizmów wodnych – przegląd piśmiennictwa*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, nr 51, s. 24-52.

Likwidacja zagrożenia powodziowego w nieckach bezodpływowych

Grzegorz Hadulla¹

¹ Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska; e-mail: grzeshad@gmail.com

Streszczenie

W artykule przedstawiono najważniejsze metody zapobiegania zagrożenia powodziowego w nieckach bezodpływowych na terenach górniczych oraz opisano ich przykłady. Znalazły się wśród nich opisy m.in. zbiorników retencyjnych, systemów przepompowni wód oraz map zagrożenie ryzyka powodziowego.

Słowa kluczowe: powódź, ryzyko powodziowe, prawo wodne, obiekty liniowe na terenach górniczych, kanalizacja

1. Wstęp

Eksploatacja górnicza w wielu przypadkach powoduje znaczne obciążenie środowiska przyrodniczego. W skutek procesów wydobywania surowców mineralnych powstają liczne deformacje powierzchni terenu, które powodują m.in. zniszczenie flory i fauny oraz zaburzenie stosunków wodnych. Rezultatem tych procesów górniczych są częste zalewania przez wody deszczowe oraz gruntowe, zagłębień.

Zmiany te występują na skutek [1]:

- trwałych deformacji powierzchni terenu, obniżen i zmian nachyleń;
- zmian poziomu zwierciadła wód gruntowych;
- odwadniania terenów znajdujących się w zasięgu wpływów eksploatacji (drenażu);
- zanieczyszczenia powierzchniowych cieków i zbiorników wodnych ściekami odprowadzanymi

Z zakładów górniczych;

- zanieczyszczenia wód podziemnych przez związki chemiczne infiltrujące w podłoże z terenów działalności przemysłowej.

Przekształcenia hydrologiczne na terenach górniczych prowadzą do obniżenia zwierciadła wody lub podniesienia zwierciadła wody. W pierwszym przypadku obniżenie zwierciadła wody podziemnej względem powierzchni terenu jest spowodowane drenowaniem. Gdy górotwór jest odsłonięty proces ten zachodzi w nadkładzie, natomiast w górotworze izolowanym - poniżej warstwy nieprzepuszczalnej. Proces zachodzący w nadkładzie prowadzi do osuszenia warstw przypowierzchniowych. Jeżeli eksploatacja prowadzona jest na dużych głębokościach to drenaż rzadko prowadzi do całkowitego odwodnienia nadkładu, nawet w wypadku górotworu odsłoniętego. Drenowanie – usunięcie wód podziemnych z górotworu otaczającego idopływającego do wyrobiska - zawsze skutkuje obniżeniem powierzchni, stanowiąc efekt konsolidacji warstwy wodonośnej [2]. W przypadku podniesienia zwierciadła wody, do którego dochodzi często w eksploatacji wgórotworze izolowanym, efektem jest obniżenie powierzchni terenu względem zwierciadła wody, (w obliczeniach inżynierskich przyjmowane za stałe). Jednak najczęściej przyczyną jest zmiana warunków przepływu wód wynikająca ze zmian nachylenia warstwy izolującej. Podniesienie zwierciadła wody może być powodem zawodnienia gleb, podtopienia gruntów a nawet powstania zalewisk [2].

2. Metody likwidacji zagrożeń

O powstawaniu zalewisk decydują nie tylko wielkość i rozkład poeksploatacyjnych obniżen powierzchni, ale także zabiegi hydrotechniczne podejmowane przez kopalnie dla likwidacji powstałych przekształceń. Dozabiegów takich można zaliczyć: regulacje koryt, budowę i remont wałów, budowę zbiorników retencyjnych oraz budowę przepompowni odprowadzających wodę z bezodpływowych zalewisk [3] [4]. Istotnym elementem w zapobieganiu powodziom jest też opracowanie mapy zagrożenia powodziowego [5].

Większość naturalnych koryt [6] posiada przepustowość bliską przepływu dla zjawisk występujących raz na półtora roku. Koryta sztuczne projektowane są dla przepływów maksymalnych występujących raz na 2 lata (tereny leśne) dla 10 (tereny zurbanizowane) [6]. Regulacja koryt prowadzi do zwiększenia ich przepustowości dla wód wezbraniowych i przyspiesza odpływ w dół rzeki.

Wały przeciwpowodziowe stanowią najstarszy i podstawowy środek zabezpieczenia przed skutkami powodzi. Charakteryzują się prostą konstrukcją oraz stosunkowo niskim kosztem wykonania [7]. Wadami tej metody są m.in. utrudniona regulacja stosunków wodnych na obszarze doliny objętej wałami, zwężenie koryta powoduje podniesienie poziomu wody, wzrost prędkości wody. Zwiększenie dotychczasowego rozstawu wałów (szerokości międzywał) istotnie obniży stany wody. W dolinach górskich rzek wyścielonych osadami żwirowymi o wysokim współczynniku filtracji bardzo szybko dochodzi do wyrównania poziomu wody w obrębie międzywał i poza wałem przeciwpowodziowym. Zwiększenie dotychczasowego rozstawu wałów (szerokości międzywał) może istotnie obniżyć stany wody [6].

Zbiorniki retencyjne to przeważnie sztuczny zbiornik wodny, który powstał w wyniku zatamowania wód rzecznych przez zaporę wodną [8]. Pełnią one istotną rolę w przeciwdziałaniu powodziom - przechwytyją część objętości fali powodziowej, mogą istotnie przyczynić się do ograniczenia zagrożenia powodzią. Po przez przegrodzenie rzeki zbiornikiem zaporowym następuje odcięcie dostawy rumowiska dennego do jej niższego odcinka, prowadzące do obniżania dna rzeki, zwiększania przepustowości koryta i ograniczenia retencji dolinowej. Jeżeli zabieg ten połączy się z pogłębieniem koryta, wówczas efekt utraty retencji dolinowej może w zasadniczy sposób niwelować przeciwpowodziowy efekt samego zbiornika. Według literatury *rozwiązanie tego problemu stanowiłoby przemieszczanie poniżej zbiornika rumowiska dennego składanego w strefie wlotu rzeki do cofki zbiornika i zasilanie rzeki tym sztucznie wprowadzanym materiałem (tzw. Dokarmianie rzeki). Takie rozwiązanie jest już powszechnie stosowane m.in. w Niemczech, we Francji czy w USA [6].*

W większości gmin górniczych zagrożenie powodziowe związane jest przede wszystkim z terenami depresyjnymi, które muszą być odwadniane przez przepompownie. Działania mające na celu zapewnienie ochrony przeciwpowodziowej powinny opierać się na próbach optymalizacji zapewnienia odwodnienia terenu z punktu widzenia kosztów społecznych oraz techniczno-finansowych. Utrzymywanie przepompowni jest niepożądane. Wrejonach, w których jest to możliwe należy dążyć do przywrócenia spływu grawitacyjnego cieków [4].

„Dyrektywa 2007/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dn. 23 października 2007 r. w sprawie oceny ryzyka powodziowego i zarządzania nim” nakłada na państwa członkowskie opracowanie wstępnej oceny ryzyka powodziowego, map zagrożenia powodziowego, map ryzyka powodziowego i planów zarządzania ryzykiem powodziowym oraz ich publicznego udostępnienia. Dla obszarów narażonych na niebezpieczeństwo powodzi wskazanych we wstępnej ocenie ryzyka powodziowego, sporządza się mapy zagrożenia powodziowego, gdzie przedstawia się:

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

Mapy te przedstawiają zasięg powodzi, głębokość wody lub poziom zwierciadła wody, a w uzasadnionych przypadkach – prędkość przepływu wody lub natężenie przepływu wody [5] [9].

3. Studium przypadku

3.1. Charakterystyka obszaru gminy

Gmina Brzeszcze leży w powiecie oświęcimskim województwa małopolskiego (na granicy z województwem śląskim) i graniczy z gminami, Oświęcim od północy, Oświęcim i Kęty od wschodu, Kęty i Wilamowice od południa, Miedźna od zachodu. Gminę zamieszkuje ponad 21 tysięcy mieszkańców. Samo miasto Brzeszcze to ok. 12 tys. osób. Obszar gminy zajmuje 4613 ha, w tym [10]:

a) miasto - 1917 ha

b) sołectwa: Jawiszowice - 1529 ha; Przecieszyn - 325 ha; Skidziń - 401 ha; Wilczkowice -125 ha; Zasole – 316 ha.

Gmina Brzeszcze jest jedną z dziewięciu jednostek samorządu terytorialnego, wchodzących w skład powiatu oświęcimskiego, w tym jedną z czterech gmin miejsko-wiejskich w powiecie. Ludność Brzeszcz stanowi 14,1% ludności powiatu oświęcimskiego. Przez Gminę przebiega droga wojewódzka nr 949 łącząca miasto Brzeszcze z drogą wojewódzką nr 948 na odcinku Kęty-Oświęcim oraz droga wojewódzka 933 łącząca Pszczynę z Oświęcimiem i Chrzanowem (pośrednie powiązanie z istniejącą trasą Tychy-Bielsko-Biała-Granica Państwa oraz autostradą A4) [10]



Rys. 3.1 Plan poglądowy gminy Brzeszcze [11]

3.2. Charakterystyka wód

Wody powierzchniowe na terenie omawianej gminy uległy wielu przekształceniom wskutek działalności górniczej i oraz stawom hodowlanych. Przekształcenia te stanowią problem utrzymania sieci hydrograficznej – konieczne są częste korekty spadków koryt cieków oraz remontowanie stawów hodowlanych. Cieki wodne posiadają deszczowo-śnieżny reżim rzeczny. Na głównych ciekach obrzeżających gminę – Soła i Wisła – występują znaczne wahania wodostanu. Szczególnie dotyczy to rzeki Soły, której gwałtowne zebrania wód powodują liczne straty. Wewnętrzna sieć hydrograficzna tworzy system rowów odwadniających (- o przepływie poniżej 10 m³/sek) oraz cieki (- z których to najważniejsze to Młynówka, przepływ 0,32 m³/sek oraz potok Różany, przepływ 0,23m³/sek)[12].

Na obszarach gminy znajduje się 39 stawów o maksymalnej łącznej objętości około 2,10 mln m³ oraz zalewisk ozmiennej powierzchni i objętości, utworzonych w bezodpływowych nieckach poeksploatacyjnych lubw wyrobiskach po eksploatacji żwiru nad Sołą (4 wyrobiska zawadnione o objętości ok. 0,67 mln m³) [12]. Zbiorniki wodne zgrupowane są głównie we wschodniej i północno-zachodniej części gminy. Również w części południowo-zachodniej są duże zbiorniki wodne: zbiornik retencyjno-dozujący wód słonych z kopalni Brzeszcze o pojemności 1,15 mln. m³, przyległy od wschodu do obwałowania rzeki, eksploatowany bezawaryjnie od roku 1981 i grupa stawów [13].

Wody podziemne to wody czwartorzędowe, które zalegają w utworach piaszczysto-żwirowych dolin obugłównych rzek gminy oraz utworach pokrywających mioceni cokol Pogórza Wilamowickiego. Występują

one na głębokości 2-5 m pod powierzchnią terenu. Wyjątkiem są niecki obniżeniowe, gdzie zwierciadła są położone płycej oraz rejon szybów Andrzej I, II, V, VI oraz VIII, gdzie zwierciadła wyraźnie są obniżone [12]. Wody kopalni pochodzą głównie z warstwy wodonośnej utworzonej w karbonie. W czasie karbonu wytworzyły się utwory pokryte grubą serią nieprzepuszczalnych ilów trzeciorzędowych. Zasadniczym poziomem wodonośnym jest seria piaskowcowa warstw łaziskich. Pozostałe warstwy nie tworzą stałych poziomów wodonośnych i tylko w minimalnym stopniu wpływają na zawodnienie kopalni (piaskowce orzeskie, rudzkie, siodłowych i brzeźnych). Zawodnienie partii jawiszowickiej oraz głębokich poziomów w rejonie Brzeszcz jest minimalne [12] [14].

W utworach mioceńskich najczęściej spotykane są soczewki piasków lub słabo zwięzłych piaskowców oniewielkich miąższościach i rozprzestrzenieniu, zawierające wodę lub kurzawkę. Występująca forma tych utworów wyklucza istnienie ciągłego poziomu wodonośnego w trzeciorzędzie oraz rozprzestrzenienie warstw przepuszczalnych, co utrudnia warunki krążenia wód i zasilania stref wodonośnych [12].

Wody dopływające od poziomu 360 m w dół w kopalni są zasolone a na poz. 740 i 900 m. są to solanki. Największa ilość wód słonych dopływa do poz. 430 m i 740 m [12]. Wielkość dopływów maleje z głębokością. W roku 2001 zarejestrowano dopływy, tabela 1.

Tab. 1 Charakterystyka wód kopalnianych występujących w Brzeszczach [14]

Rodzaj wód	Przepływ [m ³ /min]	Udział wód [%]
Wody słodkie	5,38	57,6
Wody słone	3,96	42,4
Razem	9,34	100

3.3. Stosowane metody likwidacji zagrożeń przeciwpowodziowych

W latach sześćdziesiątych i siedemdziesiątych XX w. zaistniał problem z czystością wód rzeki Wisła w pobliżu miasta Brzeszcze. Stan ten spowodowany został przez występujące w niej silne zasolenie i duże zasolenie, co w późniejszym okresie skutkowało przekroczeniem dopuszczalnych norm wód powierzchniowych i klasyfikacji Wisły jako ścieku. Aby uniknąć dalszej degradacji życia biologicznego w rzece zaczęto budować oczyszczalnie ścieków okolicznych miast, a zakłady przemysłowe zostały zobligowane do spełnienia restrykcyjnych warunków dotyczące parametrów zrzucanych ścieków. Spełnienie tych warunków przez przemysł węglowy stał się problematyczny. Przemysł ten po licznych analizach wybrał koncepcję budowy zbiorników retencyjno-dozujących. Zbiornik ten miał za zadanie oczyszczanie grawitacyjne z zawiesiny, następnie po spełnieniu odpowiednich wymagań zrzutu tak oczyszczonych ścieków. [13] W latach 1976-1979 wybudowano największy obiekt wodny na tym terenie - zbiornik retencyjno-dozujący wód słonych „Brzeszcze”, który zlokalizowany został przy zachodniej granicy obszaru górniczego. Obiekt ten jest zbiornikiem konstrukcji ziemnej, a obecnie ma za zadanie ochronę wód Wisły przed nadmiernym zasoleniem poprzez gromadzenie wód dołowych wypompowywanych z dołu kopalni. Gromadzenie wody odbywa się, gdy poziom wody w Wiśle jest niski lub gdy zrzut ścieków mógłby spowodować podniesienie stężenia jonów Cl⁻ + SO₄²⁻ ponad 500 mg/dm³ [13].

Po licznych modernizacjach (w latach 1985-1990 oraz w roku 2012) posiada on pojemność użytkową około 1,15 mln m³ przy powierzchni 27,5 ha, o średniej głębokości ok. 15 m oraz średniej grubości wałów 5,7 m [13]. Wały posiadają obwałowania wykonane z karbońskiej skały płonnej i zapewniają odporność odpowiadającą III kategorii szkód górniczych. W ciągu roku dopływa do niego około 8 tys. m³ zasolonych wód dołowych nadobę. Wody kopalniane doprowadzane do tego zbiornika pochodzą z Ruchu I kolektorem Φ 800 mm oraz z Ruchu II (likwidacji) rurociągiem Φ 300 mm [12].



Rys. 3.2 Lokalizacja KWK Brzeszcze oraz zbiornika retencyjno-dozującego [11]

Na obszarze górniczym Kopalni znajduje się 39 zbiorników wodnych - 27 stawów hodowlanych, 4 zbiorniki przemysłowe, 7 wyrobisk po eksploatacji żwiru nad Sołą i zalewisko w trakcie likwidacji w niecce poeksploatacyjnej F. Obiekty te częściowo są podziemne, w części natomiast posiadają obwałowania wykonane na ogół z rodzimych gruntów mineralnych [12].

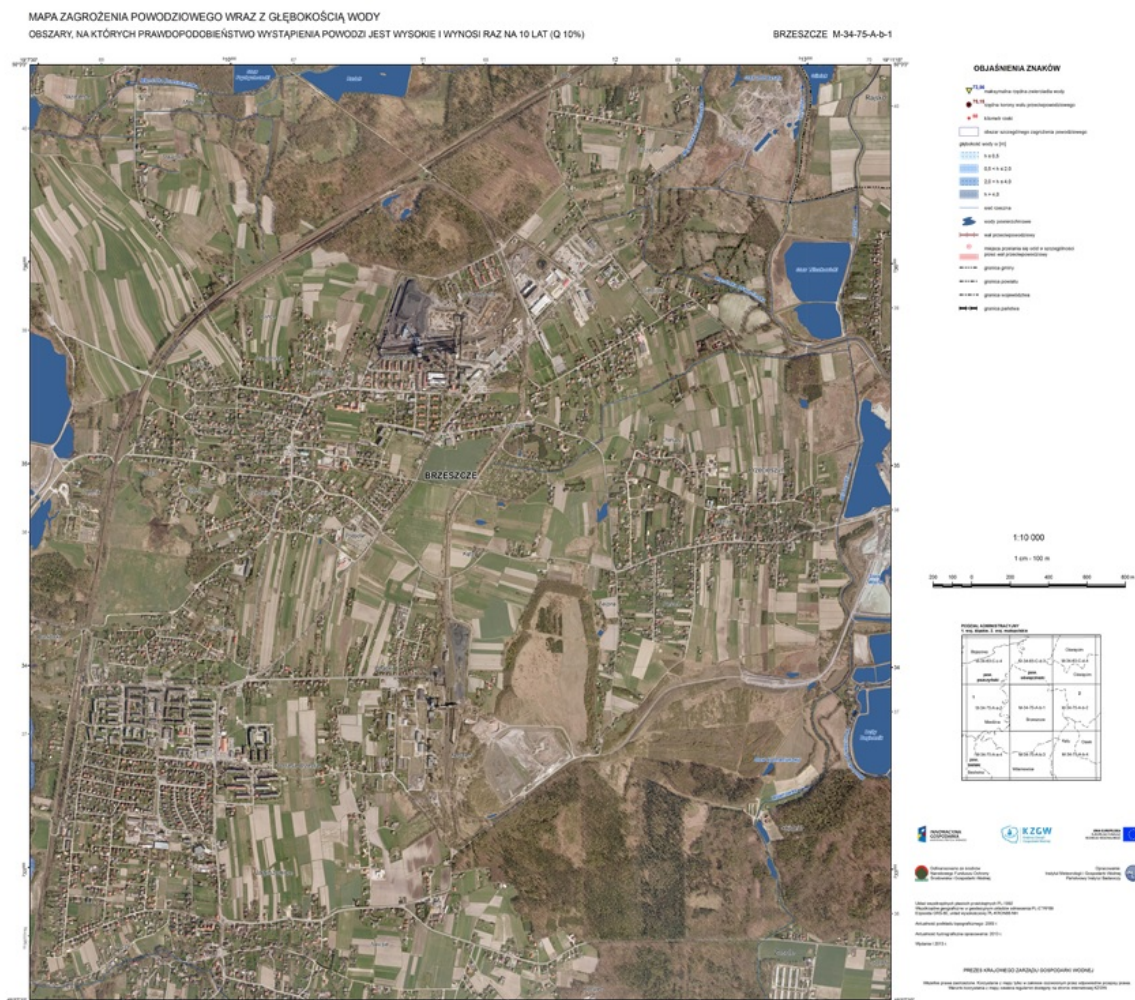
Tab. 2 Charakterystyka przepompowni wód opadowych na terenach bezodpływowych [14]

Rejon	Zlewnia [km ²]	Ilość pomp [szt.]	Łączna wydajność m ³ /h
Rejon ogródków działkowych ul. Nasala, Brzeszcze	0,42	3	300,00
Przecieszyn ul. Wyzwolenia	0,80	3	900,00
Przecieszyn ul. Graniczna	0,54	1	280,00
Nazieleńce	0,50	3	800,00
Brzeszcze ul. Sobieskiego	1,19	2	240,00
Skidzina ul. Wypoczynkowa	0,50	2	70,00
Skidzina, ul. Cicha	0,50	2	160,00

Oprócz wyżej wymienionych obiektów hydrotechnicznych istnieją także zalewiska powierzchniowe o charakterze podpowierzchniowym, których planowana jest rekultywacja i zagospodarowanie. Na obszarze gminy Brzeszcze znajdują się też rejony pozbawione możliwości grawitacyjnego odprowadzania wód opadowych. Dla zapewnienia ochrony terenów bezodpływowych przez zalewiskami umieszczono tam pompownie. Zainstalowane pompy charakteryzują się wydajnością 100-300 m³/h. W 2013 roku na terenie gminy Brzeszcze funkcjonowało siedem przepompowni. [Tab. 1]

W gminie Brzeszcze najbardziej zagrożoną miejscowością są same Brzeszcze, spowodowane jest to obecnością licznej zabudowy mieszkaniowej oraz obecnością inwestycji górniczych lub pogórniczych (problematyka wynikająca ze specyfikacji tych terenów, ich osiadania, powstawania obszarów bezodpływowych, itp.). Poza tym w gminie występują liczne gospodarstwa domowe (zagrożonych ok. 300) oraz cmentarz komunalny [15].

Plan zarządzania ryzykiem powodziowym dla obszarów dorzeczy i regionów wodnych Plan Zarządzania Ryzykiem Powodziowym dla Regionu Wodnego Małej Wisły klasyfikuje to miasto na 4 - wysokim stopniem poziomu zagrożenia powodziowego. Dla takich terenów narażonych na niebezpieczeństwo powodzi według Dyrektywy 2007/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dn. 23 października 2007 r. w sprawie oceny ryzyka powodziowego i zarządzania nim” należy wykonać mapę zagrożenia powodziowego. (Rys. 3.3)



Rys. 3.3 Mapa zagrożenia powodziowego wraz z głębokością wody Brzeszcze [16]

4. Podsumowanie

Podziemna eksploatacja górnicza ma niekorzystny wpływ na wiele elementów zagospodarowania powierzchni terenu. Szkody nią spowodowane mogą występować zarówno w trakcie jej prowadzenia, jak i po jej zakończeniu. Przyczyniają się również do powstania szkód związanych z gospodarką wodną, powodując lokalne podtopienia, czy nawet powodzie. Istnieją metody zapobiegania tym niekorzystnym zjawiskom. Nie można skupić się wyłącznie na jednej tylko metodzie. Należy korzystać z kilku metod, by wzajemnie się uzupełniały (np. instalacja pomp doprowadzających wodę do zbiorników wodnych lub cieków wodnych).

W gminie Brzeszcze zastosowano wiele metod likwidacji zagrożenia powodziowego jednocześnie, co przynosi zamierzone efekty. Jednak procesy geologiczne oraz hydrologiczne nadal postępują i konieczne jest ciągle nadzorowanie poziomu wód powierzchniowych i podziemnych oraz warunków geologicznych. Zaleca się ciągłą rozbudowę systemów zapobiegania powodziom.

Literatura

- [1] Antoni GOSZCZ, *Propozycje rozwiązania problemu terenów zdegradowanych*, Warsztaty z cyklu „Zagrożenia naturalne w górnictwie”, Mat. Symp. str. 67 – 70, marzec 2002
- [2] Olga KASZOWSKA, *Wpływ podziemnej eksploatacji górniczej na powierzchnię terenu*, Problemy Ekologii, vol. 11, nr 1, styczeń-luty 2007
- [3] Aleksandra Czajkowska, Justyna Osowska, *Wpływ prognozowanych obniżeń terenu wywołanych eksploatacją górniczą na zasięg stref zagrożenia powodziowego* [w] Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią, Polskiej Akademii Nauk, rok 2016, nr 94, str.137–148;
- [4] Marek Pozzi, Edward Cempiel, Aleksandra Czajkowska, *Koncepcja regulacji stosunków wodnych na terenie górniczym gminy Gieraltowice*[w]: *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* Tom 24,Zeszyt 2/3, 2008 , str. 109-115
- [5] Magda Hudak, Marta Żebrowska, *Implementacja prawa w ochronie przeciwpowodziowej*, *Uniwersytet Zielonogórski*ZESZYTY NAUKOWE NR 157,Nr 37 Inżynieria środowiska,2015,str. 5-13
- [6] Bartłomiej Wyżga, Artur Radecki-Pawlik *Jak zmniejszyć zagrożenie i ryzyko powodziowe w dorzeczu górnej Wisły?*[w]: *Gospodarka Wodna* nr 10/2011, str. 414-421
- [7] *Ochrona przed powodziową. Wykład 6 Wały przeciwpowodziowe* [data dostępu:22.11.2016 r.] http://michal_wasilewicz.users.sggw.pl/ochr-pp/Bud_konspekt_wykladu_6_2013.pdf.
- [8] *Zbiornik retencyjny* w Wikipedia, Wolna encyklopedia [Data dostępu:18.11.2016 r.] https://pl.wikipedia.org/wiki/Zbiornik_retencyjny
- [9] Krajowy Zarząd Gospodarki Wodnej, *Dyrektywa Powodziowa w Polskim Prawie*,[w] *ŚRODOWISKO*, Wyd. Maxpress, Nr 12 (420)/2010, str. 8-9
- [10] *Dane podstawowe* [Data dostępu: 25.11.2016 r.]: <https://brzeszcze.pl/dane-podstawowe,28>
- [11] *Plan gminy Brzeszcz* [Data dostępu: 18.11.2016 r.]: <https://www.google.pl/maps>
- [12] *Studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego gminy Brzeszcze*, Załącznik nr 1 do uchwały nr XXX/298/2013 z dnia 28 MAJA 2013 r.
- [13] Monika Śleziak, *Kompleksowa ocena zagrożenia radiologicznego w sąsiedztwie zbiorników osadowych wód kopalnianych na przykładzie kopalń Brzeszcze i Silesia*, praca doktorska, Kraków 2015
- [14] *Środowisko - Zasoby, Uwarunkowania, Kierunku kształtowania i ochrony* [Data dostępu: 15.11.2016 r.]: http://www.brzeszcze.pl/pliki_usr/2012/bozena/Rozdzia_7..pdf.
- [15] *Plany zarządzania ryzykiem powodziowym dla obszarów dorzeczy i regionów wodnych, Projekt Planu Zarządzania Ryzykiem Powodziowym dla Regionu Wodnego Małej Wisły, Nr WBS: 1.6.4.1* [Data dostępu: 24.11.2016 r.]: <http://www.powodz.gov.pl/pzrp/1.6.4.1%20Projekt%20PZRP%20dla%20RW%20Małej%20Wisły.pdf>.
- [16] *Mapa zagrożenie powodziowego raz z głębokością wody Brzeszcze (M34075Ab1_ZG_10)* w Mapy zagrożenia powodziowego – ISOK [Data dostępu: 18.11.2016 r.]: <http://mapy.isok.gov.pl/imap/>

Wpływ rolnictwa na jakość wód powierzchniowych na terenie powiatu miechowskiego.

Rafał Bielecki¹

¹Zakład Ekorozwoju i Kształtowania Środowiska Geograficznego, Instytut Geografii Uniwersytet Pedagogiczny im. KEN w Krakowie; e-mail: rafal.bielecki1@op.pl

Streszczenie

Powiat miechowski usytuowany jest w północnej części województwa małopolskiego. Charakteryzuje się dobrymi warunkami dla rozwoju rolnictwa i przemysłu rolno-spożywczego. Jakość gleb w powiecie należy do najwyższych w województwie: 64,5% terenów rolnych mieści się w I, II oraz III klasie bonitacyjnej. Powoduje to, że rolnictwo jest wysoko rozwinięte i stanowi podstawę utrzymania mieszkańców. Pod względem hydrograficznym obszar powiatu położony jest w zlewni dwóch rzek: Szreniawy i Nidzicy. Zlewnie mają charakter rolniczy, stąd też źródłami zanieczyszczeń są ścieki socjalno-bytowe z miejscowości położonych wzdłuż biegu rzeki. Zlewnie zamieszkuje ponad 50 tys. osób. Istotny wpływ, na jakość wody w całym biegu rzeki mają również zanieczyszczenia obszarowe. Wody na całej długości sklasyfikowano, jako nieodpowiadające normatywowo w grupie fizykochemicznej ze względu na stężenie biogenów.

Słowa kluczowe: rolnictwo, jakość wody, azotany, fosforany, Szreniawa, Nidzica

1. Teren badań

Powiat miechowski zalicza się do obszarów województwa małopolskiego, na których rolnictwo jest głównym działem gospodarki i stanowi podstawowe źródło utrzymania miejscowej ludności.

Powiat miechowski ma charakter typowo rolniczy. Zajmuje drugie miejsce pod względem rozwoju rolnictwa w województwie małopolskim, ustępując jedynie powiatowi proszowickiemu. Tak wysoki stopień jest zasługą bardzo dobrych warunków glebowych niezbędnych dla rozwoju roślin jak również hodowli zwierząt gospodarskich. Użytki rolne zajmują powierzchnię 51 168 ha, co stanowi 75,5% ogólnej powierzchni powiatu.

Na bardzo dużą powierzchnię użytków rolnych w powiecie miechowskim decydujący wpływ wywiera ukształtowanie powierzchni, klimat, stosunki wodne oraz gleby. Większość gleb powiatu to znakomite gleby rolnicze głównie czarnoziemy. Przeważają gleby klas II i III. Stąd też atutem powiatu jest wysoko rozwinięte rolnictwo.

2. Wody powierzchniowe – charakterystyka

Według podziału hydrogeologicznego powiat miechowski należy do regionu nidziańskiego (Mapa hydrogeologiczna Polski 1986).

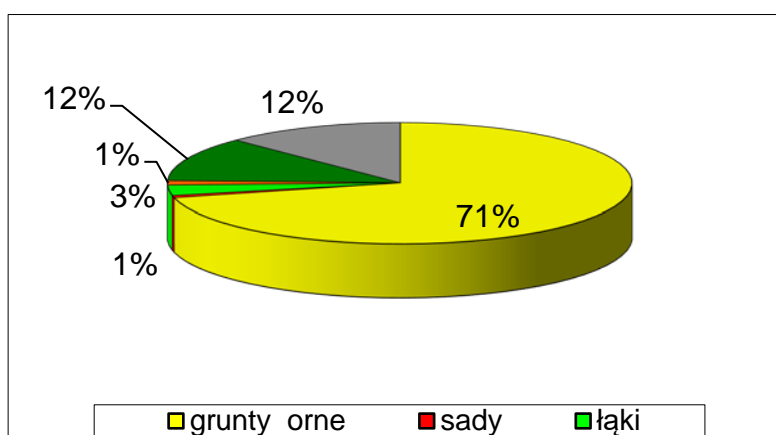
Pod względem hydrograficznym omawiany obszar graniczy na zachodzie z dorzeczami Prądnika oraz Przemszy, na północy z dorzeczem Pilicy, na wschodzie z dorzeczem Nidzicy, na południu z dolną częścią dorzecza Szreniawy oraz zlewniami małych potoków uchodzących bezpośrednio do Wisły [3].

Powiat miechowski odwadniany jest głównie przez Nidzicę i Szreniawę oraz ich dopływy. Obydwie rzeki są lewobrzeżnymi dopływami Wisły, a ich dorzecza leżą całkowicie w obrębie Nieceki Nidziańskiej.

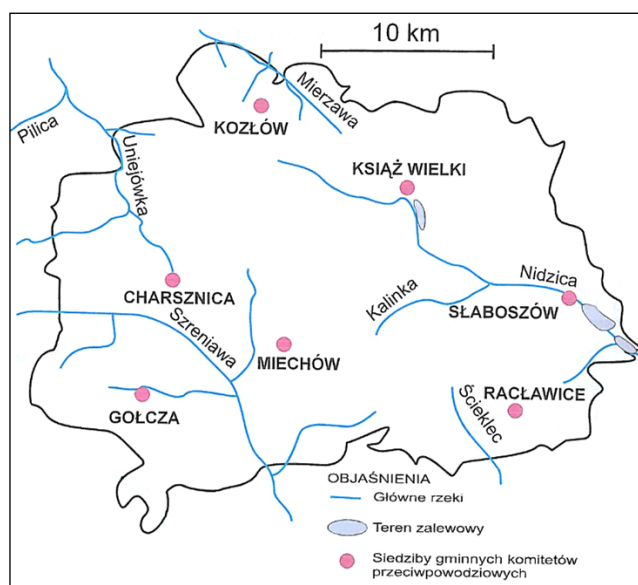
Lokalne działy wód powierzchniowych pomiędzy zlewniami tych rzek biegną po grzbiecach rozdzielających je wzniesień.

Tab. 1: Użytkowanie ziemi na terenie powiatu miechowskiego.

Użytkowanie ziemi	Gminy								Powiat
	Charsznica	Golcza	Kozłów	Książ Wielki	Miechów (miasto)	Miechów (wieś)	Raclawice	Słaboszów	
Pow. użyt. rolnych	76,6	82,6	81,9	60,2	77,1	82,3	69,2	80,1	75,6
Grunty orne	72,1	79,2	72	57,8	74,1	78,6	65,5	73,8	71,1
Sady	0,5	0,8	0,8	0,3	1,2	0,7	0,4	0,6	0,6
Łąki	3,3	1,5	6,5	1,4	1,4	1,7	2,1	4,8	2,8
Pastwiska	0,7	1,2	2,6	0,7	0,4	1,4	1,1	0,9	1,2
Lasy i grunty leśne	5,8	7,3	10,2	28	0,06	4,9	18	6,3	11,9
Pozostałe grunty	17,6	10	7,9	11,8	22,9	12,8	12,8	13,6	12,5



Rys.2.1: Struktura rolnictwa na terenie powiatu miechowskiego



Rys. 2.2: Główne ciekii wodne na terenie powiatu miechowskiego

(Źródło: Program Ochrony Środowiska dla powiatu miechowskiego.)

Szreniawa jest lewobrzeżnym dopływem Wisły o całkowitej długości 82,7 km i powierzchni zlewni 681 km². Do Wisły uchodzi w 144,0 km jej biegu. Szreniawa bierze początek na Wyżynie Olkuskiej na wysokości 380 m.n.p.m., uchodząc do Wisły na wysokości 178 m.n.p.m. Głównymi dopływami Szreniawy znajdującymi się na terenie powiatu miechowskiego są: Cicha, Potok Piotrówka, Miechówka, Ścieklec i Potok Raclawka.

Nidzica jest lewobrzeżnym dopływem Wisły o całkowitej długości 51,2 km. Do Wisły uchodzi 154,3 km jej biegu. Dorzecze Nidzicy zbudowane jest z wapieni i margli kredowych przykrytych lessem. W dolinie rzeki są stawy, podmokłości oraz rowy melioracyjne. Do głównych dopływów rzeki znajdujących się na terenie powiatu miechowskiego należy tylko jedna rzeka Kalinka.

Rzeki charakteryzują się dużym spadkiem doliny rzecznej. Dla Nidzicy wynosi on 1,44‰, a dla Szreniawy 2,61‰.

Tab. 2: Parametry nachylenia zlewni, wielkości, kształtu i ekspozycji zlewni.

Charakterystyka	Szreniawa	Nidzica
Długość rzeki (km)	82,7	62,2
Powierzchnia zlewni (km ²)	681	643
Maksymalna długość zlewni (km)	56,8	51,2
Średnia szerokość zlewni (km)	12,0	12,6
Wskaźnik formy	0,21	0,25
Wskaźnik wydłużenia	0,52	0,56
Ekspozycja zlewni	SE	SE
Nachylenie średnie części górnej	0,011	0,008
Nachylenie średnie części dolnej	0,005	0,005
Nachylenie średnie całej zlewni	0,008	0,007
Spadek (%)	3,21	2,16

Źródło: Opracowanie zbiorowe pod redakcją Ireny Dynowskiej i Macieja Maciejewskiego (1991).

Cieki wodne obydwu rzek płyną w kierunku południowo-wschodnim, a ich dorzecza mają kształt lekko wydłużony. W większości koryta cieków znajdujących się na terenie powiatu są nieuregulowane, a dna dolin rzecznych i cieków są płaskie. Działy wodne tych rzek zaliczono do II rzędu i są one w zasadzie wszędzie wyraźne.

Zarówno Nidzica jak i Szreniawa odznaczają się małą gęstością sieci rzecznej, co związane jest ze znaczną przepuszczalnością częściowo skrasowiałego i uszczelnionego podłoża (Dynowska, 1986).

Nidzica ma stosunkowo dużą amplitudę wahań stanów wody wynoszącą 295 cm. Ogólna tendencja tak wielkiego wahań uwarunkowana jest retencją podłoża, a szczególnie słabą wodonością skał budujących jej dolinę.

Szreniawa cechuje się małą amplitudą wahań stanów wody, która wynosi 220 cm. Na tak małą amplitudę wpływ wywiera dobra wodoność skał, budujących jej dolinę.

Nidzica charakteryzuje się niskim współczynnikiem odpływu ze względu na to, że jej zlewnia położona jest w cieniu opadowym Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej.

Szreniawa w przeciwieństwie do Nidzicy odznacza się stosunkowo wysokim współczynnikiem odpływu. Górna część zlewni rzeki znajduje się na Wyżynie Krakowsko-Częstochowskiej i Miechowskiej i otrzymuje stosunkowo dużo opadów atmosferycznych.

Rzeka charakteryzuje się dużym współczynnikiem zasilania podziemnego, wiąże się to ściśle z budową geologiczną podłoża, którego warunki gromadzenia wody decydują o wielkości zasilania podziemnego. Podłoże dorzecza budują w dużej części dobrze wodonośne margle kredowe.

Tab. 3: Średni roczny odpływ całkowity i podziemny

Rzeka	Posterunek	Powierzchnia	Średni roczny odpływ całkowity (l/s km ²)	Średni roczny odpływ podziemny (l/s km ²)	Współczynnik podziemnego zasilania (%)
Szreniawa	Biskupice	681	5,8	3,6	63
Nidzica	Dobiesławice	643	4,1	2,7	65

Źródło: Według materiałów Zakładu Hydrografii Instytutu Geografii UJ.

3. Zanieczyszczenia wód

Jakość wody w rzekach powiatu miechowskiego pozostaje od wielu lat katastrofalna. O niekorzystnej, jakości wód decydują w znacznej mierze ponadnormatywne zanieczyszczenia bakteriologiczne oraz substancjami biogennymi.

Do głównych źródeł zanieczyszczenia wód powierzchniowych na terenie powiatu miechowskiego należą:

- stały dopływ ścieków o charakterze socjalno – bytowym, świadczy o tym zawartość azotu azotynowego oraz stan sanitarny. Przyczyną jest wysoki poziom zwodociągowania wsi przy równoczesnym braku sieci kanalizacyjnej. Doprowadziło to do rozproszenia źródeł zanieczyszczenia, które spływając do rzek na całej ich długości powodują ich zanieczyszczenie nawet już w źródłowych odcinkach,
- duże ilości zawiesiny spłukiwanej z niechronionych przed erozją pól uprawnych o pylastych glebach lessowych,
- w okresie roztopów i intensywnych opadów podwyższona zawartość substancji nawozowych spłukiwanych z pól,
- szczegółowego rozpoznania i podjęcia działań wymaga problem dotyczący oczyszczania wód deszczowych z tras komunikacyjnych o dużym natężeniu ruchu.

Stan zanieczyszczenia dwóch głównych rzek powiatu miechowskiego - Szreniawy i Nidzicy badany jest przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Krakowie w dwóch punktach:

- Szreniawa: punkt kontrolno-pomiarowy zlokalizowany poniżej potoków Cichego i Gołczanki,
- Nidzica: w miejscowości Słaboszów.

W wyniku analizy przeprowadzonej na przełomie 2002 – 2006 Stan sanitarny wody Nidzicy w powiecie sklasyfikowano, jako wody II klasy czystości w grupie fizykochemicznej. W poszczególnych grupach zanieczyszczenia ocena przedstawiała się następująco:

- substancje organiczne i substancje nieorganiczne odpowiadały I klasie czystości
- zawiesiny były ponadnormatywne,
- stężenia związków biogennych odpowiadały II klasie czystości ze względu na ponad 1-krotne przekroczenie we wskaźniku fosfor ogólny oraz azot azotynowy.

Pozostałe parametry z tej grupy występowały na poziomie I klasy czystości,

- zanieczyszczenia specyficzne odpowiadały I klasie czystości,
- pod względem hydrobiologicznym rzeka znajdowała się w strefie β - mezosaprobowej (II klasa czystości),
- stan sanitarny Nidzicy odpowiadał III klasie czystości, o czym decyduje 50- krotne przekroczenie zanieczyszczeń bakteriologicznych.

Według oceny ogólnej Nidzica prowadziła, w powiecie miechowskim, wody III klasy czystości, o czym zadecydowały zanieczyszczenia bakteriologiczne. Świadczy to o poprawie, jakości wody w Nidzicy. Jeszcze w roku 2001 rzeka była sklasyfikowana, jako prowadząca wody nieodpowiadające normatywom.

Tab. 4: Ocena stanu rzeki Nidzicy (2002-2006 r.)

Rzeka	Klasa czystości wody według wskaźników							
	Organicznych	Nieorganicznych	Zawiesiny	Substancji Biogennych	Fizykochemicznych	Hydrobiologicznych	Stan sanitarny	Ocena ogólna
Szreniawa	I	I	Non	II	II	II	III	III

Źródło: Opracowano na podstawie danych z Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony

Głównym źródłem zanieczyszczenia wód Szreniawy w powiecie są ścieki odprowadzane z rejonu Miechowa. Na przełomie lat 2002–2006 wody Szreniawy w powiecie sklasyfikowano, jako wody nieodpowiadające normatywom w grupie fizykochemicznej. W poszczególnych grupach zanieczyszczenia ocena przedstawiała się następująco:

Zawartość substancji organicznych odpowiadała normatywom II klasy czystości z uwagi na:

- wskaźnik BZT₅,
- substancje nieorganiczne tzw. zasolenie odpowiadały I klasie czystości,
- substancje biogenne, nie odpowiadały normatywom ze względu na przekroczenia we wskaźniku azot azotynowy. Stężenia azotu amonowego, azotu ogólnego, fosforanów i fosforu ogólnego odpowiadały klasie II,
- zawiesiny, były ponadnormatywne,
- oznaczane substancje specyficzne w tym metale ciężkie, fenole lotne wystąpiły w klasie I.

Stan hydrobiologiczny plasował wody Szreniawy w klasie III.

Zanieczyszczenia bakteriologiczne występowały na poziomie ponadnormatywnym (przekroczenie normatywu dla wskaźnika miano Coli typu kałowego).

Ocena ogólna stanu, jakości rzeki Szreniawy - nie odpowiada normatywom (wody pozaklasowe). [7]

Tab. 5: Ocena stanu rzeki Szreniawy (2002-2006 r.)

Rzeka	Klasa czystości wody według wskaźników							
	Organicznych	Nieorganicznych	Zawiesiny	Substancji Biogennych	Fizykochemicznych	Hydrobiologicznych	Stan sanitarny	Ocena ogólna
Szreniawa	II	I	Non	II	II	III	Non	Non

Źródło: Opracowano na podstawie danych z Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Krakowie.

Tab.6: Stan sanitarny - rzeka Szreniawa

Parametr	Jednostka	2002			2003			2004			2005			2006		
		Max.	Sr.	Min.	Max.	Sr.	Min.	Max.	Sr.	Min.	Max.	Sr.	Min.	Max.	Sr.	Min.
Odczyn	pH	8	7,9	7,8	8	7,9	7,8	8	7,8	7,4	7,9	8	7,6	8	7,9	7,7
Przewodność	µS/cm	665	652	644	737	645	583	-	-	-	306	306	306	633	555	450
BZT - 5	Mg O ₂ /l	7,2	3,6	2,3	41,1	10,9	2,8	7	5,7	4,1	8	6,8	5,1	16	6,7	3,6
ChZT - Mn	Mg O ₂ /l	5,8	4,1	2,8	5,4	3	1,5	-	-	-	-	-	-	34	5,9	1,8
ChZT - Cr	Mg O ₂ /l	23,1	16	5,7	93,2	28,5	7,7	-	-	-	-	-	-	260,2	46,6	15,3
Azot ogólny	Mg N/l	5,5	5,1	4,8	19,3	8,4	3,8	9,6	6,8	5	16,8	7,9	6	22,6	9,3	5,2
Azot amonowy	Mg N/l	1,5	0,53	0,13	11,7	3,5	0,22	2	1,13	0,25	7,7	3,01	1,05	10,17	2,58	0,51
Azot azotynowy	Mg N/l	0,13	0,07	0,06	0,13	0,07	0,01	0,23	0,1	0,04	0,6	0,16	0,07	0,23	0,11	0,04
Azot azotanowy	Mg N/l	4,26	3,97	3,6	3,9	2,75	0,1	4,89	3,46	2,61	4,28	3,49	1,89	4,86	3,63	2,34
Tlen rozp.	Mg O ₂ /l	9,6	8,9	8,5	10,4	7,9	4,9	9,5	7,5	6	9,3	7,8	6,2	10,1	7,5	5,1
Fosfor ogólny	Mg P/l	0,26	0,19	0,13	0,37	0,29	0,19	0,65	0,33	0,2	0,5	0,36	0,15	2,98	0,57	0,12
Fosforany	Mg PO ₄ /l	0,45	0,32	0,22	1,04	0,48	0,04	-	-	-	-	-	-	1,45	0,63	0,12
Siarczany	Mg SO ₄ /l	30	26	23	48,1	34,2	28,9	-	-	-	-	-	-	33,8	27,1	22,1
Chlorki	Mg Cl/l	25	20	18	21,3	19,8	18,4	-	-	-	-	-	-	29,4	21,9	17,4
Mangan	Mg Mn/l	0,23	0,08	0,02	0,07	0,02	0,003	-	-	-	-	-	-	0,03	0,02	0,01
Żelazo ogólnie	Mg Fe/l	0,14	0,07	0,02	0,07	0,05	0,03	-	-	-	-	-	-	0,1	0,04	0,01
Zawiesina og.	Mg/l	178	86	28	111	47,5	8	-	-	-	71	42	18	720	97	370
Sucha poz.og.	Mg/l	576	475	417	490	440	390	453	453	453	453	453	453	-	-	-
Subst.rozpz.og.	Mg/l	410	389	370	406	393	379	-	-	-	-	-	-	489	420	370
Zasadowość og.	Mg CaCO ₃ /l	270	256	242	299	274	263	-	-	-	-	-	-	326	275	255

Źródło: Opracowano na podstawie danych z Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Krakowie.

Tab.7: Stan sanitarny – rzeka Nidzica

Parametr	Jednostka	2002			2003			2004			2005			2006		
		Max.	Sr.	Min.	Max.	Sr.	Min.	Max.	Sr.	Min.	Max.	Sr.	Min.	Max.	Sr.	Min.
Odczyn	pH	8,1	8	7,8	8,2	8	7,8	8,1	7,9	7,6	8,2	7,9	7,2	8,4	8	7,8
Przewodność	µS/cm	696	658	624	667	633	604	575	541	479	565	536	495	587	556	495
BZT – 5	Mg O ₂ /l	4,5	2,2	1,1	1,8	1,5	1,2	3,3	1,8	0,8	6,1	2,2	0,6	4	2,3	0,6
CHZ – Mn	Mg O ₂ /l	7,9	4,5	2,4	3	2,1	1,3	4,4	2,3	1,1	6,9	2,7	0,7	7,6	3,5	0,6
CHZ – Cr	Mg O ₂ /l	24,7	15,7	7,7	14,2	9,2	3,9	18,7	10,3	4	31,1	12,7	2,5	31,5	16,1	8
Azot ogólny	Mg N/l	2,7	2,1	1,3	2,9	2,1	1,4	2,4	1,9	1,5	2,5	1,9	1,1	3,4	2,4	1,7
Azot amonowy	Mg N/l	0,59	0,17	0,05	0,2	0,13	0,08	0,17	0,12	0,04	0,28	0,12	0,06	0,28	0,11	Nw.
Azot azotanowy	Mg N/l	0,02	0,01	0,007	0,03	0,01	0,006	0,03	0,01	0,003	0,07	0,02	0,004	0,03	0,01	Nw.
Azot azotanowy	Mg N/l	1,82	1,37	1,01	1,53	1,18	0,83	1,63	1,13	0,68	1,2	0,95	0,56	2,16	1,21	0,78
Tlen rop.	Mg O ₂ /l	10,8	9,8	9	10,7	10	8,9	13,8	10,5	9	11,5	10,3	8,4	12,4	10,2	8,9
Fosfor ogólny	Mg P/l	0,14	0,1	0,06	0,11	0,08	0,05	0,13	0,08	0,04	0,2	0,1	0,06	0,66	0,36	0,14
Fosforany	Mg PO ₄ /l	0,18	0,11	0,05	0,22	0,12	0,08	0,19	0,12	0,04	0,26	0,14	0,07	0,28	0,14	0,03
Siarczany	Mg SO ₄ /l	40	28,8	24	46,1	32,6	20	32,8	28,7	19,1	38	26,7	19,5	39,4	28,7	15,5
Chlorki	Mg Cl/l	15	14,2	13	14,5	13,4	12,1	26,2	14,3	10,6	19,2	14,5	12	17,1	15,4	13,2
Mangan	Mg Mn/l	0,33	0,1	0,02	0,08	0,03	0,01	0,02	0,01	0,001	0,06	0,04	0,003	0,07	0,04	0,01
Żelazo ogólnie	Mg Fe/l	0,21	0,09	0,04	0,09	0,06	0,04	0,14	0,07	0,02	0,48	0,27	0,02	0,22	0,11	Nw.
Zawiesina go.	Mg /l	286	101	31	110	49	11	-	-	-	74	32	4	89	42	7
Sucha poz. og.	Mg /l	663	428	6	470	429	382	-	-	-	438	438	438	-	-	-
Subst.rozpp.og.	Mg /l	427	390	353	406	382	360	447	399	346	413	387	338	438	406	362
Zasadowość og.	Mg CaCO ₃ /l	300	281	270	302	288	278	309	285	268	301	283	256	319	286	263

Źródło: Opracowano na podstawie danych z Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Krakowie.

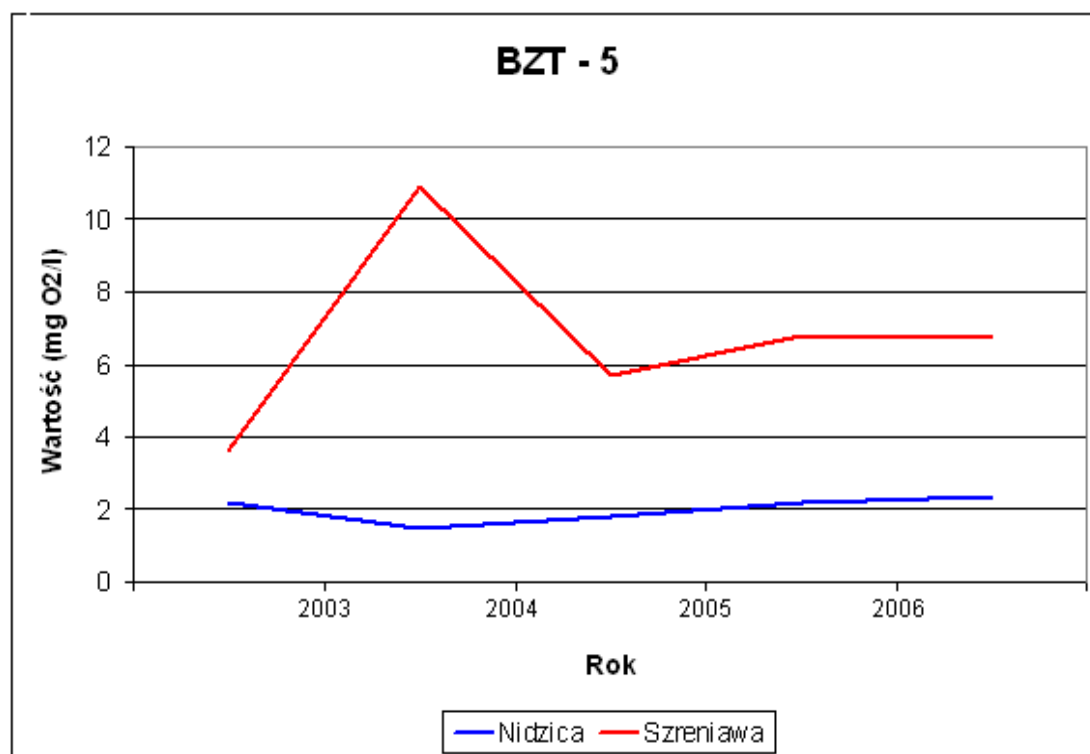
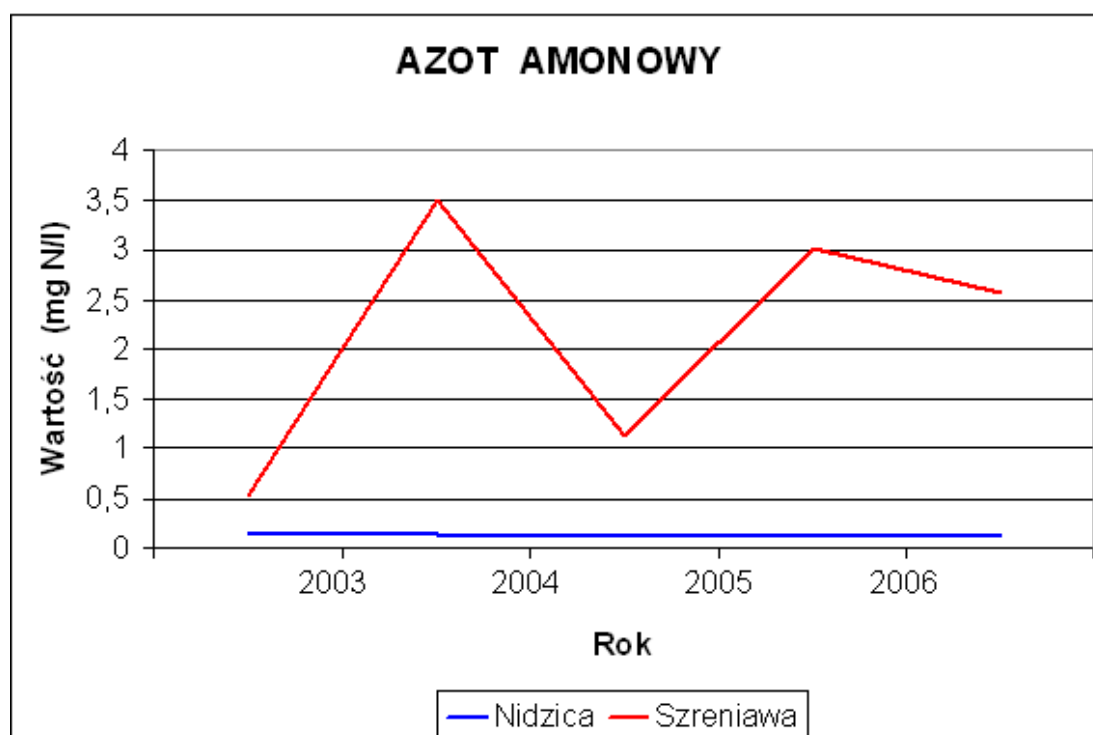
Reasumując, w wyniku analizy, jakości i składu chemicznego wód powierzchniowych, odnotowano znaczne zmiany.

Głównymi, wskaźnikami, które odgrywają zasadniczy wpływ, na jakość i stan sanitarny wód powierzchniowych należą między innymi azot amonowy, fosfor ogólny, azot ogólny, azot azotynowy oraz fosforany.

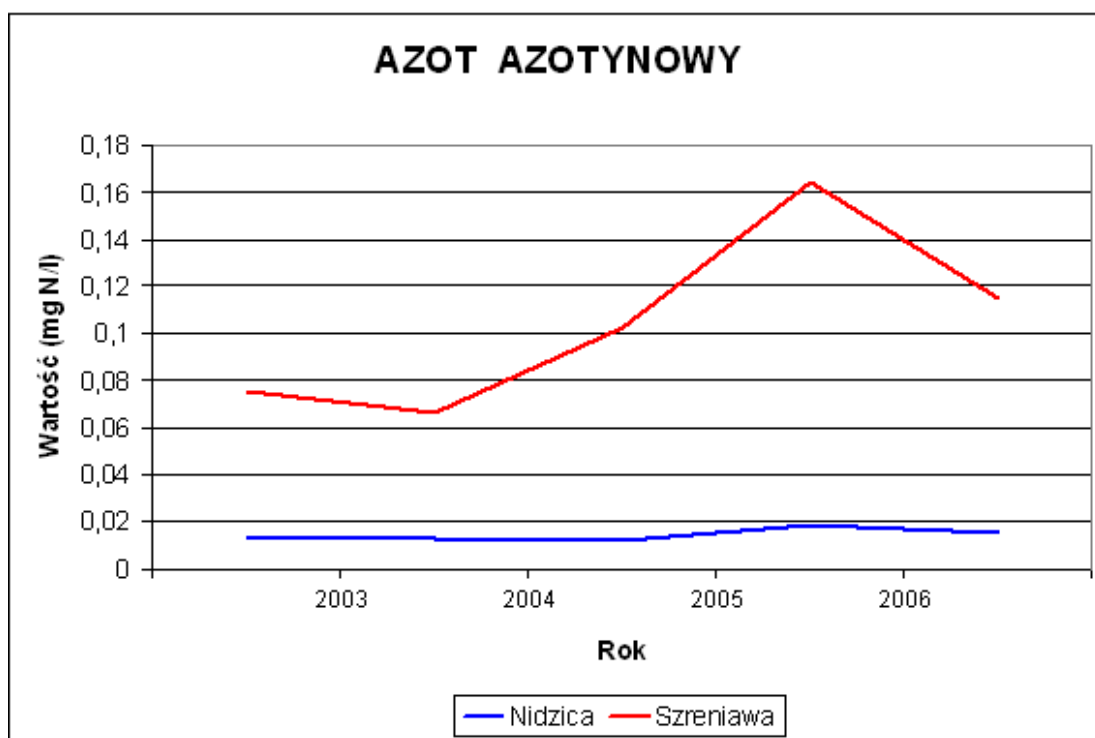
Tab. 8: Stan sanitarny wód powierzchniowych.

Parametr	Nidzica			Szreniawa		
	Wartość średnia 2002/6	Klasa Jakości	Dynamika zmian	Wartość średnia 2002/6 2006	Klasa jakości	Dynamika zmian
Odczyn	7,96	I	100,0	7,88	I	100,0
Przewodność	584,8	I	84,5	539,5	I	85,1
BZT – 5	2,01	I	103,8	6,74	II	185,0
ChZT – Mn	3,02	I	77,8	4,30	I	143,9
ChZT – Cr	12,8	I	102,5	30,40	II	291,2
Azot ogólny	2,07	I	118,3	7,51	II	181,5
Azot amonowy	0,13	I	66,5	2,15	II	486,8
Azot azotynowy	0,014	II	107,1	0,11	III	153,3
Azot azotanowy	1,17	I	88,7	3,46	I	91,4
Tlen rozp.	10,15	I	103,9	7,93	I	84,5
Fosfor ogólny	0,14	II	362,0	0,35	II	302,1
Fosforany	0,10	I	131,8	0,48	II	199,7
Siarczany	29,10	I	99,8	29,1	I	104,3
Chlorki	14,36	I	108,7	20,5	I	109,3
Mangan	0,04	I	39,8	0,04	I	25,9
Żelazo ogólne	0,12	I	121,8	0,05	I	64,7
Miedź	0,003	I	33,3	0,004	I	300,0
Cynk	0,007	I	57,1	0,011	I	36,4
Kadm	0,0002	I	250,0	0,00015	I	50,0
Rtęć	0,0005	I	25,0	0,00065	I	62,5
Ołów	0,002	I	66,7	0,0015	I	50,0
Zawiesina og.	56,07	III	41,7	68,06	III	112,8
Sucha pozost.	431,7	I	102,3	455,2	I	95,4
Sub. rozp.	392,8	I	104,1	400,6	I	107,9
Zasadowość	284,5	I	102,0	268,5	I	107,1

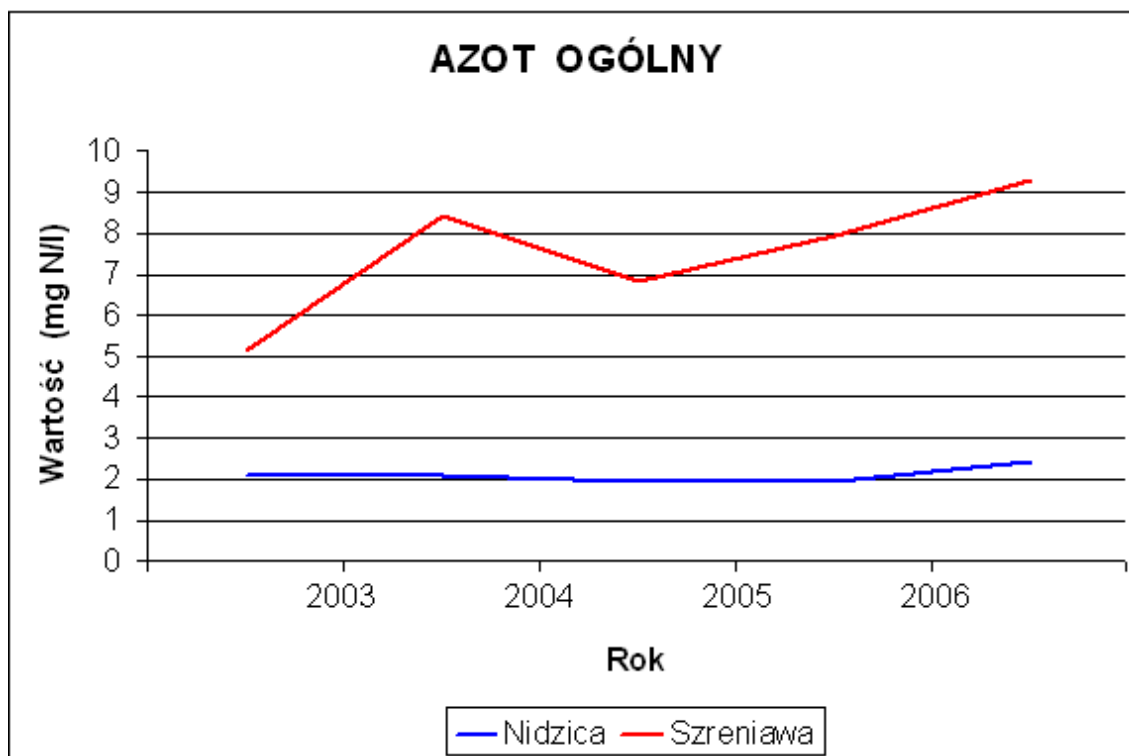
Źródło: Opracowano na podstawie danych z Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Krakowie.

Rys.3.1 Analiza składu chemicznego wód powierzchniowych - BZT₅

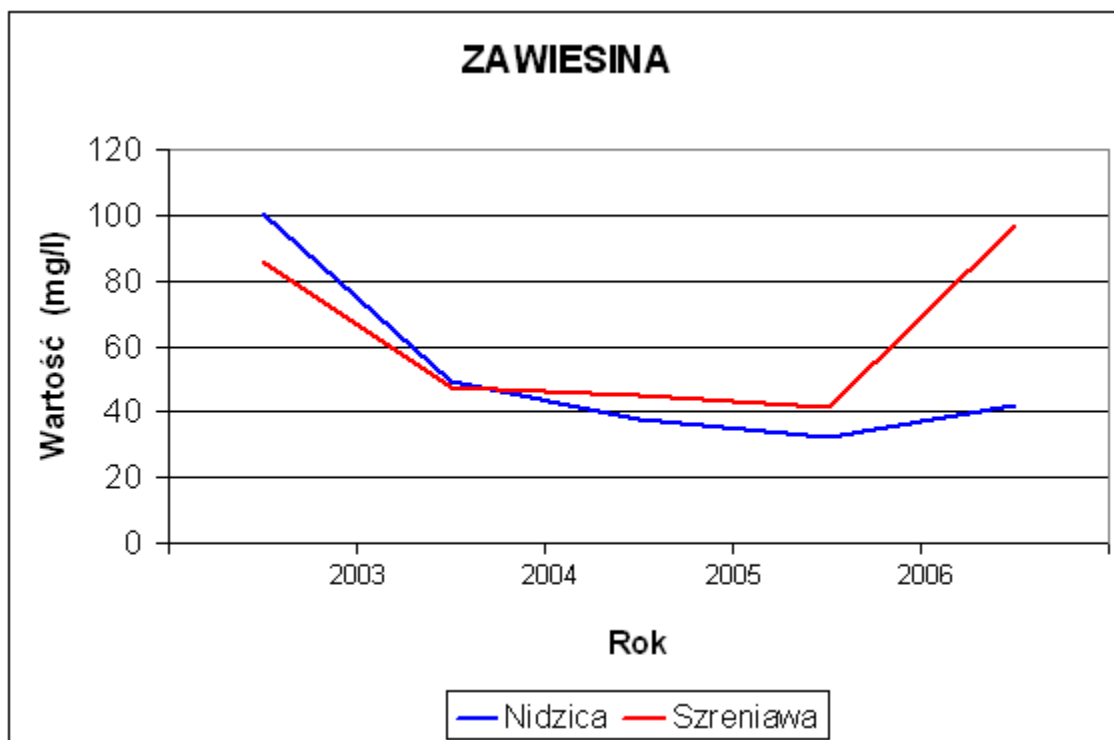
Rys 3.2 Analiza składu chemicznego wód powierzchniowych - azot amonowy



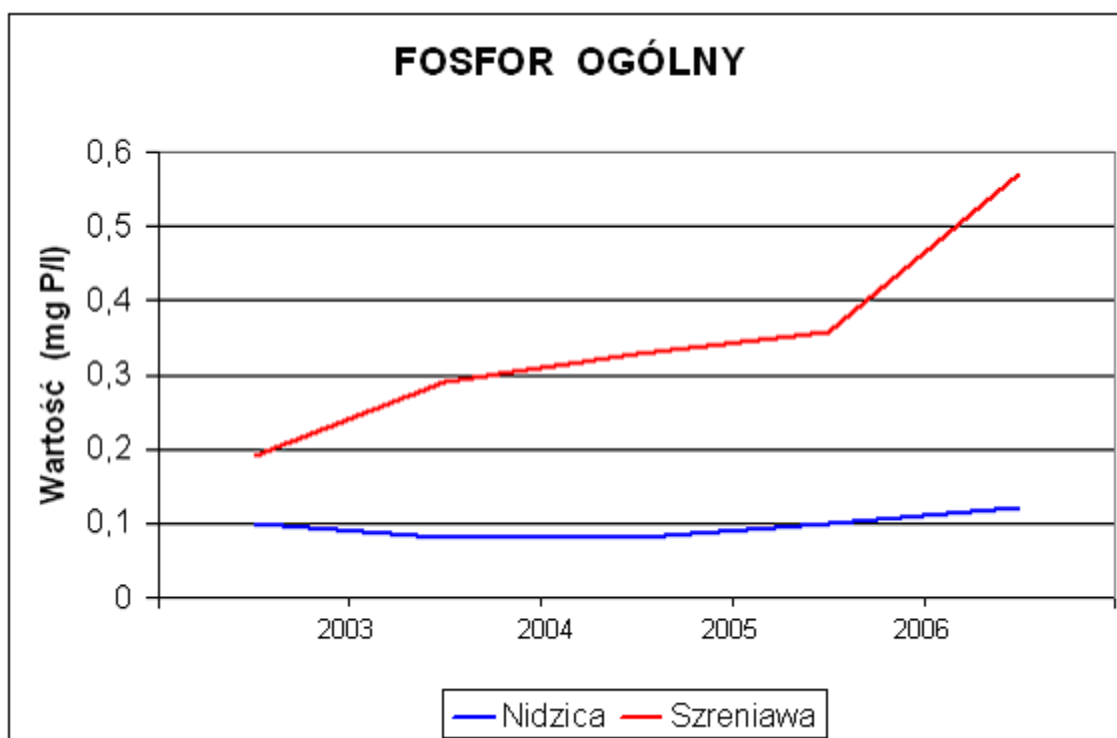
Rys.3.3. Analiza składu chemicznego wód powierzchniowych - azot azotynowy



Rys 3.4 Analiza składu chemicznego wód powierzchniowych - azot ogólny



Rys 3.5 Analiza składu chemicznego wód powierzchniowych – zawiesina



Rys.3.6 Analiza składu chemicznego wód powierzchniowych - fosfor ogólny

Na przełomie lat 2002–2006 odnotowano wzrost zawartości zanieczyszczeń w ciekach wodnych na terenie powiatu miechowskiego. W Nidzicy odnotowano 4-krotny wzrost fosforu ogólnego i 2-krotny fosforanów. Również stężenie azotu ogólnego i azotynowego utrzymywały się na wysokim poziomie. W 2006 roku Nidzica odprowadzała wody III klasy czystości.

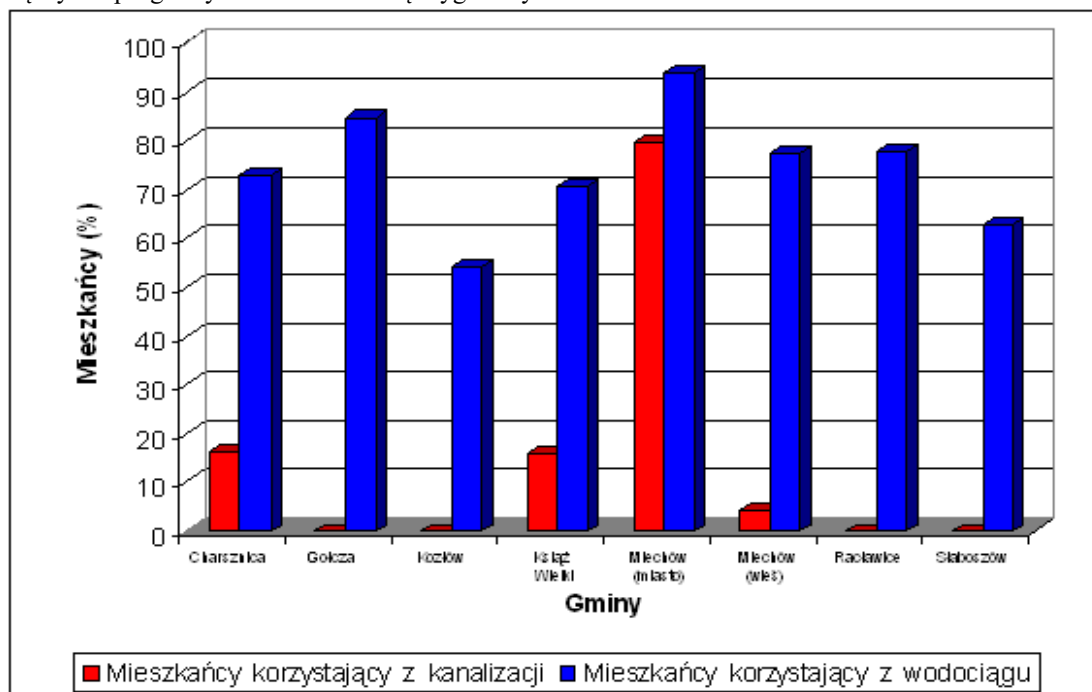
Szreniawa zanieczyszczona była głównie związkami azotu amonowego i fosforu ogólnego. Na przełomie 2002–2006 r. odnotowano wzrost wskaźników. Zawartość azotu amonowego wzrosła ponad 5-krotnie, a fosforu ogólnego ponad 3-krotnie. Najwyższe stężenia azotanów obserwowane były zimą, kiedy azot nie jest pobierany przez rośliny na produkcję biomasy. Zaobserwowano również znaczny wzrost fosforanów oraz azotów ogólnego i azotynowego. W 2006 roku rzeka odprowadzała wody pozaklasowe, to znaczy nieodpowiadające normatywom, z uwagi na przekroczenie dopuszczalnych wskaźników fizyczno-chemicznych i bakteriologicznych wody.

4. Podsumowanie

Wody powierzchniowe zlokalizowane na terenie powiatu miechowskiego są w znacznej mierze zanieczyszczone. Wpływ na jakość wód ma działalność rolnicza, między innymi nawożenie gruntów ornych. Związki przedostają się do wód powierzchniowych i przyczyniają się do zmiany stanu sanitarnego. Zjawisko to jest szczególnie widoczne po wystąpieniu opadów, wówczas w rzekach następuje wzrost stężenia azotanów, jest to związane z przemywaniem pokryw. Pożądane, zatem jest ograniczenie stosowania nawozów i środków ochrony roślin oraz ciągły monitoring wód, w celu utrzymania ich na stałym poziomie sanitarnym.

Wymagana jest kontrola intensywności produkcji rolnej oraz ograniczenia bezściółkowej hodowli zwierząt. Konieczna jest likwidacja dzikich wysypisk oraz uporządkowanie gospodarki wodno-ściekowej. Niezbędne jest również stosowanie środków ochrony roślin o okresie połowicznego rozpadu w glebie krótszym niż 6 miesięcy.

Brak kanalizacji sanitarnej i oczyszczalni ścieków jest jednym z najpoważniejszych problemów do rozwiązania na obszarze powiatu miechowskiego. Na terenie czterech gmin powiatu tj. Gołcza, Kozłów, Raclawice i Słaboszów w ogóle brak jest takiej kanalizacji. Negatywny wpływ tej sytuacji na stan wód powierzchniowych jest bezsporny. Jednak realizacja kompleksowego programu porządkowania gospodarki wodno-ściekowej wymaga wielomilionowych nakładów finansowych. Ciężar finansowy tych inwestycji dla poszczególnych gmin bez pozyskania odpowiednich środków finansowych z Unii Europejskiej jest bardzo trudny do zrealizowania. Przy pozyskiwaniu wsparcia finansowego z funduszy unijnych zamierzenia inwestycyjne należy łączyć w programy o charakterze międzygminnym.



Rys.4.1. Udział mieszkańców powiatu miechowskiego z przyłączami do sieci wodociągowej i kanalizacyjnej.

Literatura

- [1] Długość i kilometraż wybranych rzek polskich, 1978, kier. nauk. Czarnecka H., Wydaw. Komunik. I Łączności, Nr 4, Warszawa.
- [2] Dorzecze Górnej Wisły, 1991, red. Dynowska I., Maciejewski M., Państw. Wydaw. Nauk., Warszawa.
- [3] Dynowska I., 1963, Stosunki hydrograficzne oraz zagadnienia ochrony wód zachodniej części Wyżyny Miechowskiej, Ochr. Przyr., R.29, Kraków.
- [4] Dynowska I., 1972, Typy reżimów rzecznych w Polsce, Prace geogr., z 28, Kraków.
- [5] Dynowska I., 1986, Charakterystyka rzek i dolin Niecki Nidziańskiej, [w:] Studia Ośr.Dok. Fizjogr., t. 14, Kraków.
- [6] Dynowska I., 1986, Obieg wody w Niece Nidziańskiej, [w:] Studia Ośr. Dok. Fizjograf., t. 14, Kraków.
- [7] Program Ochrony Środowiska dla powiatu miechowskiego na lata 2004-2015, Miechów, 20

Przegląd innowacyjnych pojemników na odpady

Artur Czachor, Bartłomiej Milewicz

¹ Afiliacja; Politechnika Śląska wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki Katedra Technologii Urządzeń i Zagospodarowania Odpadów., adres: Gliwice 44-100, ul Konarskiego 18, e-mail: artur.czachor@polsl.pl

Streszczenie

System gromadzenia odpadów to podstawowy problem występujący już nie tylko w dużych zakładach przemysłowych ale również w gospodarstwach. Działy projektowe producentów pracują nad coraz to bardziej oryginalnymi konstrukcjami, które mają zdobyć jak największą ilość nabywców. Nowoczesna stylistyka, proste elementy mechaniczne pozwalające na uzyskanie większej efektywności pojemnika to tylko niektóre z elementów wdrażanych do prostych pojemników, których możemy stać się nabywcami. Odpady i sposób ich gromadzenia to również ciekawa tematyka, która wykorzystywana jest podczas kampanii marketingowych różnego rodzaju producentów towarów.

Słowa kluczowe: pojemniki na odpady, sortowanie odpadów, recykling

1. Wstęp

Większość nabywców szuka oryginalnych i niepowtarzalnych elementów będących dodatkowym wystrojem ich gospodarstw domowych. Z tego też powodu większość producentów wprowadza w zakresie swojej oferty pojemniki mające oryginalny wzór lub kształt. Niestety w wielu wypadkach funkcjonalność tego typu produktów schodzi na drugi plan, ponieważ bardziej liczą się jego walory wizualne i estetyczne. Oczywiście są przykłady produktów które łączą ponad czasową stylistykę z praktycznym użytkowaniem.

2. Stylistyka i funkcjonalność pojemników w gospodarstwach domowych

Bardzo ciekawym produktem jest technologia wykonania pojemnika na odpady firmy [Sukwon & Sungwoo Park](#). To proste urządzenie łączy w sobie elegancki wygląd i innowacyjny mechanizm zgniatania. Harmonijkowata budowa urządzenia umożliwia zdeponowanie większości domowych odpadów, po czym po zamknięciu pojemnika, wystarczy nacisnąć go stopą aby zgnieść odpad w celu wykorzystania większej przestrzeni zbiornika. Na rysunku 2.1 została przedstawiona wizualizacja projektu firmy [Sukwon & Sungwoo Park](#).



Rys 2.1. Wizualizacja projektu pojemnika [Sukwon & Sungwoo Park](#) [1]

Innym ciekawym projektem jest produkt stworzony przez firmę Faris Elmasu, na pierwszy rzut oka pojemnik nie wiele różni się od innych dostępnych produktów tego segmentu na rynku. Jednak warto podkreślić i wyróżnić jego designerską linię. Zaprojektowane kształty będą pasować zarówno do użytku w nowoczesnym gospodarstwie domowym jak również w siedzibie firmy. Projekt firmy Faris Elmasu, prócz

nowoczesnego wyglądu również łączy cechy funkcjonalności. Pojemnik został tak zbudowany by łączyć się w całość z wykonaną pod niego szuflą, odkurzaczem bezprzewodowym lub mopem. Takie ciekawe i oryginalne rozwiązanie z pewnością znalazło by grono odbiorców. Na rysunku 2.2 została przedstawiona wizualizacja projektu Faris Elmasu.



Rys 2.2. Wizualizacja projektu pojemnika Faris Elmasu [2]

Ostatnim produktem, który warto wymienić jest innowacyjny zbiornik o nazwie Intelligent Waste Tower Bin. Pojemnik charakteryzuje się prostą linią stylistyczną, pasuje do nowoczesnego jak również klasycznego wystroju. Pojemność produktu wynosi 60l, jego innowacyjna budowa oparta jest na zestawie szuflad zbudowanych i zaprojektowanych w sposób umożliwiający szybkie opróżnienie zbiornika. Urządzenie wzbogacone jest dodatkowo o szufladę na odpady biodegradowalne, z zamontowanym filtrem powietrza, co dodatkowo przyczynia się do jego wysokiego stopnia funkcjonalności. Na rysunku 2.3 przedstawiono pojemnik Intelligent Waste Bin Tower.



Rys 2.3. Zdjęcie produktu Intelligent Waste Bin Tower [3]

3. Pojemniki na odpady w miastach

Nowoczesna stylistyka oraz dodatkowe funkcje to aspekty również bardzo ważne w pojemnikach użytkowanych w miastach. Większość nowoczesnych kontenerów użytkowanych w celu gromadzenia odpadów w miastach przystosowana jest do zabudowy podziemnej. Jednak coraz większą popularność zdobywają pojemniki połączone z funkcją display signage czyli połączenie pojemnika wraz z obudową wyświetlacza reklamowego. Tego typu rozwiązanie posiada dwie podstawowe zalety. Rozwiązanie takie pozwala przyciągnąć użytkownika w celu zdeponowania odpadu, jak również skupić jego uwagę na wyświetlanej informacji lub reklamie. Ciekawa stylistyka oraz projekt uzależniony od wielkości pozwala na zbudowanie pojemników na odpady mieszane lub segregowane. Oryginalnym rozwiązaniem są również wyświetlacze ledowe zasilane bateriami fotowoltaicznymi, w których u spodu konstrukcji znajdują się pojemniki na odpady. Takie rozwiązania są znacznie częściej stosowane ze względu na niższą cenę systemu

informacji świetlnej jak również z powodu braku dostępu do sieci elektrycznej. Innym ciekawym przykładem są również kontenery łączące się za pomocą sygnału bezprzewodowego z dostępną siecią wifi. Urządzenia takie są wyposażone w czujniki napełnienia. Dzięki takiemu rozwiązaniu odbiorca odpadów na bieżąco jest informowany o konieczności opróżniania pojemników.

4. Wnioski

Nowoczesna gospodarka odpadami to nie tylko zaawansowane technologie identyfikacji odpadów ale głównie nadal proces oparty na sortowaniu odpadów „u źródła”. Tutaj wciąż wielką popularnością cieszą się zwykłe pojemniki na odpady. Ze względu na kreowany i tworzony widok architektury miejskiej czy też mieszkań, pojemniki te wyróżniają się ponad przeciętnymi stylistykami. W wielu wypadkach posiadają one ciekawe opcje nadające im oryginalną funkcjonalność. Prosty pojemnik na odpady może być rozbity na segmenty dzięki czemu może zostać przystosowany do użytkowania w pomieszczeniach lub miejscach o zróżnicowanej kubaturze. Produkowane pojemniki łączone są również z wyświetlaczami reklamowymi wykorzystując tym samym fakt potrzeby użytkowania pojemnika na odpady w celu zareklamowania danego produktu.

Literatura

- [1] [www.yankodesign.com](http://www.yankodesign.com/?s=Sungwoo+Park)[21.11.2016],<http://www.yankodesign.com/?s=Sungwoo+Park>
- [2] [www.yankodesign.com](http://www.yankodesign.com/?s=faris+elmasu&x=0&y=0&lang=ICL_LANGUAGE_CODE)[21.11.2016],http://www.yankodesign.com/?s=faris+elmasu&x=0&y=0&lang=ICL_LANGUAGE_CODE
- [3] [www.proidee.co.uk](https://www.proidee.co.uk/cuisine/by-categories/kitchen-helpers-accessories/intelligent-waste-tower-bin)[21.11.2016],<https://www.proidee.co.uk/cuisine/by-categories/kitchen-helpers-accessories/intelligent-waste-tower-bin>

Ocieki składowiskowe: charakterystyka, zagrożenia, sposoby unieszkodliwiania, rozwiązania stosowane na terenie Polski i na świecie

Olga Andrzejczak¹;

¹ Politechnika Łódzka; Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, adres: ul. Wólczańska 171/173 90-924 Łódź, tel: (42) 631-34-00, email: oandrzejczak.o@wp.pl

Streszczenie

Ocieki składowiskowe stanowią duże zagrożenie dla środowiska naturalnego oraz zdrowia mieszkańców ze względu na cechujące je wysokie obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń, wysoką zawartość substancji toksycznych oraz refrakcyjnych. Ponadto brak typowego składu i proporcji tych substancji w odciekach. Dotychczas opracowane metody oczyszczania odcieków można podzielić na biologiczne (m.in. złoża tarczowe, SBR, MBBR i UASB), fizyczne (np. UV), chemiczne (np. proces Fentona), fizykochemiczne oraz stanowiące ich różnorodne kombinacje rozwiązania zintegrowane. Dobierając odpowiednią metodę, należy kierować się głównie jej elastycznością, by wybrane rozwiązanie stwarzało możliwość modernizacji wraz ze zmianą charakteru oczyszczanych odcieków. Celem pracy jest przybliżenie problemu odcieków powstających na składowiskach komunalnych, z uwzględnieniem najnowszych doniesień literaturowych w tej dziedzinie, w odniesieniu zarówno do Polski, jak i świata.

Słowa kluczowe: ocieki składowiskowe, unieszkodliwianie, zagrożenia, metody fizykochemiczne, metody biologiczne

1. Wstęp

Ocieki powstające na składowiskach komunalnych można zdefiniować jako ścieki powstające w wyniku przesiąkania wód opadowych poprzez złoża składowiska. Stanowią one niewielki odsetek w porównaniu do ścieków komunalnych, jednakże niosą one ze sobą duże zagrożenie ze względu na charakteryzujące je wysokie obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń, wysoką zawartość substancji toksycznych oraz refrakcyjnych [1]. Dodatkową trudność stanowi fakt, iż brak typowego, charakterystycznego składu i proporcji tych substancji w odciekach. Jest on natomiast uzależniony od szeregu czynników, m.in. od rodzaju i składu odpadów, topografii terenu i ilości przepływającej przez składowisko wody czy też wieku składowiska i sposobu, w jaki jest eksploatowane [1,2].

Wśród różnych rodzajów zanieczyszczeń organicznych obecnych w odciekach wymienić, można m. in. cykliczne oraz aromatyczne węglowodory, fenole, furany, ketony, czy też szczególnie toksyczne związki jak chlorobenzen i dichlorobenzen oraz toluen [3]. W celu rozwiązania tego problemu proponowane są różnorodne metody oczyszczania odcieków, wśród których wymienić można metody biologiczne (metodę osadu czynnego, biofilmu, złoża tarczowych, oczyszczalnie trzcinowe, filtry tlenowe i beztlenowe, reaktory biomembranowe, SBR, MBBR i UASB), mechaniczne, chemiczne, fizyczne, fizykochemiczne oraz ich kombinacje określane mianem metod zintegrowanych [4,5,6].

Każdą z wymienionych powyżej metod cechują zarówno pewne wady, jak i zalety, a dobierając odpowiednią z nich, należy kierować się przede wszystkim jej elastycznością, tak, by wybrane rozwiązanie stwarzało możliwość zmian i modernizacji wraz ze zmianą charakteru oczyszczanych odcieków.

Celem niniejszej pracy jest przybliżenie problemu odcieków składowiskowych w kontekście ich charakterystyki, zagrożeń, jakie ze sobą niosą oraz aktualnych doniesień dotyczących sposobów rozwiązania problemów, jakie stanowią. W pracy uwzględniono stan wiedzy z ostatnich lat, ze szczególnym uwzględnieniem rozwiązań stosowanych na terenie Polski.

2. Podstawa prawna zagospodarowania odcieków składowiskowych w Polsce

W Polsce rocznie wytwarzanych jest ok. 14 mln Mg odpadów komunalnych, z których ponad 90% deponuje się na składowiskach [7]. Według ustawy z dnia 27 kwietnia 2001 roku z późniejszymi zmianami, składowisko odpadów to obiekt budowlany zlokalizowany i urządzony zgodnie z przepisami, przeznaczony do zorganizowanego deponowania odpadów o znanych właściwościach [8]. Składowisko ma na celu składowanie odpadów na powierzchni terenu w taki sposób, aby nie było to uciążliwe dla środowiska w czasie trwania eksploatacji danego składowiska oraz po jej zakończeniu. Nie ma możliwości całkowitego wyeliminowania obecności składowisk, gdyż niemożliwe jest całkowite unieszkodliwienie wszystkich powstających odpadów. Niezależnie od zastosowanych zabezpieczeń, deponowanie odpadów na składowiskach zawsze niesie ze sobą pewne zagrożenie dla stanu środowiska naturalnego. Z obecnością składowisk wiąże się problem odcieków.

Według Ustawy z 18 lipca 2001 roku [9], odcieki powstające ze składowisk odpadów są wodami odciekowymi, które zalicza się do ścieków przemysłowych. Klasyfikacja ta nakłada konieczność ich oczyszczenia przed wprowadzeniem do wód podziemnych, które zgodnie z przepisami prawnymi powinny być unieszkodliwione przed wprowadzeniem ich do środowiska naturalnego. Różnorodność składu zanieczyszczeń odcieków składowiskowych i duże wahania ich stężeń sprawiają, iż zadanie to jest jednym z najtrudniejszych technologicznie. Pomimo tych problemów, opracowano kilkanaście metod oczyszczania ścieków, mogących stanowić rozwiązanie zaistniałego problemu. Rozporządzenie Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 roku [10] oraz Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 roku [11] podają z kolei dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń w wodach odciekowych. Odczyn ścieków wprowadzanych do wód i ziemi powinien zawierać się w granicach od 6,5 do 9, wartość ChZT nie powinna przekraczać 125 mg/l, wartość BZT5 25 mg/l, dopuszczalna zawartość chlorków to 1000 mg/l, azotu: amonowego 10 mg/l, azotanowego 30 mg/l zaś azotynowego 1 mg/l. Poziom żelaza nie powinien przekraczać 10 mg/litr, cynku 2 mg/litr, natomiast ołowiu, miedzi, chromu ogólnego i niklu po maksymalnie 0,5 mg/l [11].

3. Skład chemiczny odcieków i wynikające z niego zagrożenia

Odcieki składowiskowe powstają w wyniku infiltracji wód opadowych do bryły składowiska. Zawierają w składzie substancje rozpuszczalne w odpadach, jak również hydrolizaty będące wynikiem przemian biochemicznych przebiegających w masie odpadowej [12,13]. Skład chemiczny odcieków składowiskowych jest labilny i zależy od szeregu czynników, które podzielić można na trzy główne grupy. Są to cechy składowanych na danym składowisku odpadów (ich rodzaj, skład chemiczny, wiek, podatność na rozpuszczanie itd.), cechy eksploatacyjne składowiska (wiek, sposób eksploatacji, zastosowana technika składowania, intensywność przemian biochemicznych zachodzących w hałdzie) oraz szeroko rozumiana charakterystyka obszaru, na którym składowisko jest zlokalizowane (topografia terenu i ilość przepływającej przez niego wody, klimat i pora roku, warunki meteorologiczne w danym okresie itd.) [3,14,15,16,17,18].

Z dotychczasowych badań wynika, iż zidentyfikowane dotychczas zanieczyszczenia odcieków to substancje organiczne- występujące z różną częstotliwością i w większych stężeniach; substancje nieorganiczne- chlorki, jony potasu, sodu, wodorowęglanu, magnezu, jony wapnia; metale ciężkie; mikrozanieczyszczenia- obecne w ilościach śladowych, występują rzadko. Tabela 1 przedstawia bilans masowy substancji występujących w odciekach ze składowisk odpadów komunalnych [19, 20].

Bazując na zmianach podstawowych wskaźników chemicznych odcieków składowiskowych, składowiska dzieli się na „młode”, „przejściowe” i „stare” w zależności od stopnia zaawansowania procesu stabilizowania przemian w masie odpadów. Porównanie odcieków składowiskowych z dwóch skrajnych typów składowisk przedstawiono w tabeli 2 [7,21,22].

Tab. 1 Bilans masowy substancji występujących w odciekach ze składowisk odpadów komunalnych [19,20].

Substancje organiczne: ChZT, BZT ₅ , OWO, AOX 0,1-3g (5-20% wagowych)		
Substancje nieorganiczne: 1,6 – 14,3 g (80-95% wagowych)		
Azot 0,3 – 2 g	Jony 1,3 – 12,3 g	Metale ciężkie 0,0005 – 0,004 g
N-NH ₄ : 97% N-NO ₃ : 2% N-NO ₂ : 1%	Wodorowęglan: 57% Chlorki: 17% Sód: 11% Potas: 8% Inne: 7%	Cynk: 35% Chrom: 15% Nikiel: 15% Ołów: 12% Miedź: 12% Kadm: 5% Arsen: 4% Rtęć: 2%

Do substancji organicznych obecnych w odciekach należy szereg związków- węglowodorów (aromatycznych i cyklicznych), eterów (liniowych i cyklicznych) związków dwupierścieniowych, alkoholi, kwasów organicznych i ich estrów, ketonów, furanów, związków azotu, fenoli, związków zawierających krzemionkę, fosfor oraz związków siarki. Do szczególnie niebezpiecznych ze względu na toksyczne oddziaływanie na organizmy żywe należą obecne w odciekach chloro- i dichlorobenzen, ksylen, styren, naftalen, toluen oraz absorbowalne związki halogenowe (AOX, ang. absorbable organic halides). Metale ciężkie występujące w odciekach składowiskowych to przede wszystkim chrom, kadm, ołów, rtęć, nikiel oraz arsen. Ich obecność wpływa inhibująco na szereg procesów biologicznych. Sprzyja jej młody wiek składowiska, jako że w środowisku kwaśnym niskie pH sprzyja lepszej rozpuszczalności metali a tym samym ich przenikaniu do środowiska. Przykładem mikrozanieczyszczeń są polichlorowane bifenyle (PCB). Obecność PCB w odciekach wiąże się ze składowaniem na składowiskach komunalnych odpadów niebezpiecznych, np. olejów transformatorowych [3,14,15].

Tab. 2 Bilans masowy substancji występujących w odciekach ze składowisk odpadów komunalnych [7,21,22].

Parametr	Jednostka	„Młode” składowiska (< 1-2 lat)	„Stare” składowiska (> 5 -10 lat)	Wartości dopuszczalne wg [10]
pH	-	6,0	6,6-7,5	6,5-9,0
BZT ₅	[mg/ dm ³]	1800-60000	0-260	25
ChZT	[mg/ dm ³]	3000-6000	100-500	125
OWO	[mg/ dm ³]	1500-20000	80-465	30
Azot amonowy	[mg/ dm ³]	10-800	20-370	10
Zawiesina ogólna	[mg/ dm ³]	200-3000	100-400	35
Fosfor ogólny	[mgP/ dm ³]	5-100	5-10	10
Chlorki	[mg/ dm ³]	200-300	100-2018	1000

Ocieki składowiskowe nie mogą być bezpośrednio wprowadzane do żadnego odbiornika naturalnego ze względu na wysokie stężenie zawartych w nich zanieczyszczeń [10]. Poważnym zagrożeniem dla środowiska naturalnego jest możliwość przedostawania się odcieków w głąb gruntu, poza obszary składowisk [23,24].

Obecnie stosowanych jest kilka sposobów postępowania z odciekami składowiskowymi. Pierwszym z nich jest oczyszczanie w oczyszczalniach ścieków komunalnych. Metoda ta jest najczęściej stosowaną na terenie Polski. Alternatywą dla niej jest oczyszczanie w oczyszczalni zlokalizowanej na składowisku lub w jego bliskim sąsiedztwie. Stosuje się również częściowe lub całkowite zwracanie odcieków na kwatery składowiska. Ostatnim z rozwiązań jest zatężanie osadów, a następnie spalanie ich w spalarni. Podejścia tego nie stosuje się w Polsce [19,25].

Na efektywność oczyszczania odcieków składowiskowych wpływa szereg czynników, m.in. wiek składowiska i proporcja BZT 5 /ChZT w odciekach. Drugi z czynników dla odcieków z młodych składowisk przyjmuje wartości od 0,5 do 1, średnich od 0,1 do 0,5, natomiast dla odcieków ze składowisk „starych”, ustabilizowanych nie przekracza 0,1 [18].

4. Metody oczyszczania odcieków składowiskowych

W celu oczyszczenia odcieków składowiskowych stosuje się różne procesy i technologie oraz ich kombinacje. W niniejszej pracy przyjęto podział stosowany Lipniacką – Piaskowską [19]. Według niego wyróżnia się 4 podstawowe grupy metod obróbki odcieków. Są to metody biologiczne (w warunkach tlenowych, beztlenowych, anoksycznych, nityfikacja), fizyczne (filtracja, odparowywanie, stripping), chemiczne (utlenianie za pomocą ozonu/UV, mokre utlenianie nadtlenkiem wodoru, utlenianie ozonem/złoże katalityczne) oraz fizykochemiczne (adsorpcja, flokulacja/ strącanie, wymiana jonowa, techniki membranowe) [19,26,27]. Ponadto ze względu na dużą różnorodność oraz zmienność składu chemicznego odcieków niejednokrotnie konieczne jest stosowanie kombinacji kilku procesów, co określane jest wspólnym mianem rozwiązań zintegrowanych [5,19,28,29,30,31,32,33,34]. Poszczególne grupy rozwiązań oraz przykłady ich kombinacji z ostatnich lat przedstawiono poniżej, skupiając się na rozwiązaniach doniesieniach z ostatnich lat.

4.1. Fizyczne, chemiczne, fizykochemiczne metody unieszkodliwiania odcieków

Wśród metod oczyszczania odcieków składowiskowych wymienić można m.in. chemiczne, fizyczne i fizykochemiczne, które zostaną w niniejszym rozdziale omówione wspólnie. Techniki należące do tej grupy pozwalają na obniżenie intensywności barwy odcieków, usunięcie substancji rozpuszczonych, koloidalnych oraz związków toksycznych [35,36]. W tabeli 3 zestawiono charakterystykę wybranych metod należących do tych grup, natomiast w tabeli 4 przykłady kierunków badań i najnowszych rozwiązań wykorzystujących mechaniczne, fizyczne, chemiczne, fizykochemiczne i membranowe metody w oczyszczaniu odcieków składowiskowych zarówno dla Polski, jak i świata.

Do metod fizykochemicznych należy proces adsorpcji, skuteczny w przypadku odcieków ze składowisk starych [28,30]. Na rynku dostępnych jest wiele różnorodnych adsorbentów. Najpopularniejszym z nich jest węgiel aktywny [53]. Inne to np. zeolity czy aktywowany tlenek glinowy (tab. 3). W praktyce wykorzystuje się węgiel aktywny dostępny komercyjnie lub specjalnie preparowany [37]. W zależności od jego rodzaju i dawki, jak również składu odcieków stopień usunięcia zanieczyszczeń organicznych może być bardzo różny (od 19 do 90% redukcji ChZT) [38]. W jednej z prac węgiel aktywny przygotowany z liści bananowca (BFAC) wykorzystano do usuwania boru i żelaza z odcieków składowiskowych w warunkach niedotlenionych. Uzyskano efektywność równą odpowiednio 93,56% oraz 95,14% [37].

Stosunkowo prostymi, ale skutecznymi wg doniesień literaturowych technikami są koagulacja i flokulacja z zastosowaniem siarczanu glinu samodzielnie lub w połączeniu z siarczanem i chlorkiem żelaza (tab. 3).

Efektywność procesu jest zależna od dawki koagulantu oraz pH procesu. Sole żelaza (III) wykazują większą skuteczność niż sole glinu (III). Dodatek substancji wspomagających (krzemionka, perlit, bentonit, zeolity, pylisty węgiel aktywny, flokulanty) w procesie koagulacji sprzyja uzyskaniu dużych, łatwo osadzających się kłaczków [36,67]. Stwierdzono przydatność zastosowania koagulacji- flokulacji jako metody wstępnego oczyszczania odcieków ze składowiska ustabilizowanego oraz ścieków komunalnych, z zastosowaniem chlorku żelaza jako koagulantu i nowatorskiego flokulantu, jakim był poliakrylamid w połączeniu z gumą ghandi (GGI-g-PAM) [48]. W toku badań odnotowano znaczący spadek barwy oraz wysoką efektywność usunięcia substancji organicznych (79-93% redukcji ChZT). Inne przykłady przedstawiono w tabeli 4.

W ostatnich latach na popularności zyskały techniki membranowe. Zalicza się do nich mikrofiltrację, ultrafiltrację, nanofiltrację oraz odwróconą osmozę [55,60,68]. Odwrócona osmoza polega na wymuszonej (ciśnienie 1- 10 Mpa, proces wysokociśnieniowy) dyfuzji jonów lub cząsteczek przez półprzepuszczalną błonę zroztworu o wyższym stężeniu do roztworu o niższym stężeniu. Daje możliwość stosowania układów

kilkustopniowych. Może być stosowana jako niezależny proces lub w kombinacji z innymi. Jej zaletą jest wysoka skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych (90- 99%) i z tego względu znalazła zastosowanie w procesie oczyszczania odcieków składowiskowych [37,60].

Tab. 3. Porównanie wybranych metod fizycznych, chemicznych oraz fizykochemicznych pod kątem przydatności w procesie oczyszczania odcieków

Metoda	Rodzaj odcieków
Adsorpcja [30,39,26,40,41,42,43,44]	<ul style="list-style-type: none"> – Przydatna w oczyszczaniu odcieków ze składowisk starych i młodych, przykłady adsorbentów: węgiel aktywny, aktywowany tlenek glinu, zeolity, żywice; możliwość wykorzystania adsorbentów tanich lub materiałów odpadowych z innych procesów (popioły ze spalarni odpadów miejskich, kamień wapienny, popiół z łusek ryżu i tofu). – Możliwość regeneracji adsorbentu (czasem często lub równoważnie wysokie jego zużycie). – Często stosowany w połączeniu z metodami biologicznymi.
Koagulacja i flokulacja [45,46,47,48,30]	<ul style="list-style-type: none"> – Przydatna w oczyszczaniu odcieków ze składowisk starych i młodych. – Przykłady koagulantów: siarczan glinu, siarczan żelaza, chlorek żelaza i siarczan chlorożelazowy. – Zwyczajnie etap wstępny przed metodami biologicznymi, technikami membranowymi lub trzeciego stopnia oczyszczania, usuwanie substancji o dużych masach molekularnych. – Wady: osady jako odpad po procesie, wzrost stężenia metali w odciekach (z soli stosowanych koagulantów/flokulantów).
Stripping [49,50,51]	<ul style="list-style-type: none"> – Obniżenie stężenia jonów amonowych w odciekach i wysoka efektywność procesu, rzędu 85–95%. – Metoda kosztowna, konieczność silnie alkalicznego środowiska reakcji może powodować zakłócenia procesu (scaling).
Strącanie chemiczne [28,52,53]	<ul style="list-style-type: none"> – Niskie koszty, wysoka efektywność usuwania metali ciężkich, spadek intensywności barwy i mętności. – Do wstępnego oczyszczania odcieków. – Przykłady związków: wodorotlenek wapnia, chlorek magnezu, wodorofosforan sodu, stuwit.
Mikrofiltracja [48,54,55]	<ul style="list-style-type: none"> – Separacja cząstek (0,02–10 µm), których oddzielenie w inny sposób (sedymentacja, wirowanie) jest zbyt kosztowne. – Tylko we wstępnym etapie obróbki odcieków, w celu usunięcia z nich koloidów i zawiesiny.
Nanofiltracja [48,56,57]	<ul style="list-style-type: none"> – Membrany z polimerowych filmów o cut-off 200 do 2000 Da. – Niższe ciśnienie robocze (350 do 1000 kPa). – Dobre usunięcie zanieczyszczeń organicznych i azotu amonowego.
Ultrafiltracja [48,58,59]	<ul style="list-style-type: none"> – Efektywność procesu silnie uzależniona jest od materiału membrany, do wstępnego oczyszczania odcieków.
Odwrócona osmoza [37,48,60]	<ul style="list-style-type: none"> – Wysoka skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych (90- 99%). – Proces samodzielny lub w kombinacji z innymi.
AOPs [30,47,61,62,63,64,65,66]	<ul style="list-style-type: none"> – Niemal całkowity brak odpadów, możliwość stosowania jako samodzielny proces lub w połączeniu z innymi, dostępne liczne modyfikacje klasycznych metod podnoszące ich efektywność (np. proces foto- Fentona).

Do metod chemicznych należy również strącanie chemiczne, które jest rozwiązaniem bardzo ekonomicznym (tab. 4). W oczyszczaniu odcieków składowiskowych wykorzystywane są również procesy zaawansowanego utleniania AOPs (ang. advanced oxidation processes), ze względu na sposób generowania czynnika utleniającego dzielone na utlenianie chemiczne (rodnik hydroksylowy generowany czynnikiem chemicznym, np. ozon i H₂O₂, reakcja Fentona, ozon w środowisku alkalicznym) oraz fotochemiczne (potrzebne również działanie promieniowania UV) [61,62,69,70]. W celu zmniejszenia zużycia odczynników w metodach AOPs stosuje się często wstępną obróbkę odcieków, np. za pomocą koagulacji/flokulacji [71]. Inną metodą jest wstępne wapniowanie odcieków [72]. Zaletą tego typu metody jest niemal całkowity brak odpadów wymagających zagospodarowania [19].

W procesie pogłębionego utleniania przy użyciu odczynnika Fentona nadtlenu wodoru odgrywa rolę utleniacza, natomiast jony żelaza Fe²⁺ są katalizatorem. Reakcja pomiędzy substancjami rozpuszczonymi w odciekach a odczynnikiem Fentona prowadzi do przekształcenia związków wielkocząsteczkowych do

takich oniskiej masie. Ponadto rozbudowane aromatyczne oraz alifatyczne łańcuchy hydrofobowe ulegają przemianie dosubstancji odznaczających się budową hydrofilową [45,64,73,74]. Istotny wpływ na przebieg procesu ma temperatura. Jeśli przekracza ona 50°C negatywnie wpływa na efektywność usuwania ChZT z powodu destabilizacji powstających osadów [75,76].

Obecnie stosuje się również modyfikacje tego procesu, takie jak proces quasi-Fentona, elektro-Fentona czy foto-Fentona (proces Fentona zmodyfikowany działaniem pola ultrafioletowego) [62,63,77,61,65,74,78]. Zdecydowanym atutem metody Fentona jest jej ekonomiczność, prostota oraz wysoka skuteczność pod warunkiem właściwego doboru warunków procesu [63,72,79]. Dla przykładu wydajność procesu obniża temperatura powyżej 45°C [37,80]. Istotny jest również czas reakcji, wysokość początkowa ChZT, proporcje reagentów, pH [63,65,81,82]. Przykładem metod fizycznych jest odpędzanie amoniaku (stripping). Stosowane jest dla odcieków starszych, o dużej zawartości azotu [60]. Strumień powietrza wypłukuje z oczyszczanego materiału amoniak, który następnie ulega absorpcji przez gazowy nośnik z zastosowaniem mocnych kwasów (siarkowy, solny). Wydajność procesu zależy w dużej mierze od pH i temperatury.

Tab. 4. Przykłady rozwiązań wykorzystujących mechaniczne, fizyczne, chemiczne, fizykochemiczne i membranowe metody w oczyszczaniu odcieków składowiskowych

Kraj	Metoda	Charakterystyka
Polska [83]	– koagulacja	– Użyte koagulanty: polichlorek glinu chlorek żelaza (III), 5% roztwór CaO. – Odcieki: pH 824, mętność 45 NTU, ChZT 2205 mgO ₂ /dm ³ . – Najwyższa efektywność (54% redukcji ChZT, 75% redukcji barwy) dla polichloru glinu. Wysoki efekt również dla CaO.
Polska [84]	– pogłębione utlenianie	– Odczynnik Fentona. Stała dawka H ₂ O ₂ , zmienna proporcja Fe ²⁺ :H ₂ O ₂ . – Odcieki z 21- letniego składowiska odpadów komunalnych. – Najniższa efektywność oczyszczania: 40°C, niezależnie od proporcji Fe ²⁺ :H ₂ O ₂ . – Najefektywniejsza: stosunek Fe ²⁺ :H ₂ O ₂ równy 1:1, temperatura 30°C.
Polska [53]	– adsorpcja	– Adsorbent: węgiel aktywny dwóch typów (CWZ-22 oraz CWZ-14). – Usuwanie zabarwienia i substancji organicznych z odcieków składowiskowych z wysoką efektywnością, zależną od zastosowanej dawki adsorbentu.
Turcja [43]	– adsorpcja	– Adsorbent: naturalny turecki zeolit w dawce 30-150g/dm ³ . – Warunki procesu: pH 2-8, czas kontaktu 5- 1440min, prędkość mieszania 100-300 rpm, początkowe stężenie 262,2-1363,6 mg/dm ³ . – Wysoka efektywność usuwania NH ₄ -N.
Iran [82]	– proces Fentona, quasi-Fentona i foto-Fentona	– Proces foto-Fentona prowadzono w szklanym reaktorze fotograficznej. – We wszystkich procesach H ₂ O ₂ był utleniaczem, FeSO ₄ x 7H ₂ O i FeCl ₃ x 6H ₂ O stosowano jako odczynniki. – W optymalnych warunkach stopień usuwania ChZT wynosił 69,6%, 65,9% i 83,2% odpowiednio dla procesu Fentona, quasi-Fenton i foto-Fentona.
Tunezja [85]	– koagulacja-flokulacja	– Odcieki o wysokim ChZT oraz wysokiej zawartości amoniaku i metali ciężkich. – Zoptymalizowano następujące kluczowe parametry operacyjne: pH, dawki koagulantu i flokulantu. – Optymalne stężenie koagulantu 0,87 g/dm ³ , flokulantu 26 mg/dm ³ .
Maroko [86]	– koagulacja-flokulacja	– Odcieki o wysokim ChZT (od 2153 do 2707 mg/dm ³), materia organiczna trudno biodegradowalna (BZT ₅ /ChZT: 02-0,135), stężenie metali ciężkich 0,1-4,2 mg / dm ³ dla Cr, 0.005-0.04 mg / dm ³ Cd i 0,3-0,8 mg / dm ³ Pb. – Oczyszczanie z zastosowaniem FeCl ₃ i Al ₂ (SO ₄). – Redukcja zmętnienia 95 i 98%, usunięcie zanieczyszczeń organicznych rzędu 67 i 60%.

4.2.Przegląd metod biologicznego oczyszczania odcieków składowiskowych

Metody biologiczne opierają się na wykorzystaniu możliwości wybranych drobnoustrojów do włączenia zanieczyszczeń organicznych oraz niektórych nieorganicznych w procesy metaboliczne [87]. Ich zadaniem jest eliminacja zanieczyszczeń organicznych wyrażanych jako wartość BZT oraz ChZT [88].

Stosunek pierwszego do drugiego z wymienionych parametrów jest miarą rozkładu zanieczyszczeń organicznych [19]. Zalecane są szczególnie dla odcieków z młodych składowisk, o wysokiej wartości stosunku BZT5 /ChZT [60]. Ponadto metody biologiczne powinny umożliwiać usunięcie azotu amonowego (nityfikacja). Zaletą tej grupy metod jest prostota rozwiązania i jego ekonomiczność. Z tych względów są obecnie bardzo popularne [89,90]. Wadą i ograniczeniem stosowania tego typu metod są substancje niebezpieczne i toksyczne zawarte w odciekach oraz zanieczyszczenia oniskiej podatności na biodegradację [71]. Duże utrudnienie w przypadku zastosowania metod biologicznych stanowią wahania składu istężenia zanieczyszczeń w odciekach [88].

Do grupy metod biologicznych należy oczyszczanie w komorach osadu czynnego, stosowanie napowietrzanych lagun, różnego rodzaju reaktorów (SBR, UASB, MBR, MBBR), czy technik hydrofitowych [91,92,93,94,95,96]. W tabeli 5 przedstawiono przykłady rozwiązań należących do tej grupy metod wraz z ich krótką charakterystyką.

Metoda osadu czynnego pozwala zredukować najważniejsze parametry oczyszczanych odcieków, tj. zawiesinę, obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń wyrażone jako ChZT i BZT, jak również obniżyć zawartość azotu. Najlepsze efekty pozwala uzyskać dla odcieków młodych, dając redukcje wskaźników obciążenia odcieku ładunkiem zanieczyszczeń na poziomie ok. 90%. Ze wzrostem wieku odcieków, wydajność oczyszczania spada. Wadą metody są występujące w toku działania zakłócenia związane zesterowaniem właściwościami sedymentacyjnymi biomasy [26].

Wiele korzyści niesie ze sobą rozwiązanie, jakim są sekwencyjne reaktory porcjowy SBR (ang. sequencing batch reactor). Choć ich eksploatacja wymaga odpowiedniego przeszkolenia personelu, nie wymagają osadnika wtórnego i pozwalają zoptymalizować zużycie energii dzięki możliwości regulowania intensywności i czasu trwania napowietrzania procesu. Jednocześnie łatwo dostosować czas reakcji oraz objętość reaktora do aktualnych potrzeb [92]. Badania reaktora SBR ze zmiennym napowietrzaniem wykazały stopień usuwania związków organicznych przekraczający 95% i redukcję azotu amonowego 80% [94]. W innych badaniach reaktor SBR wykorzystano w celu usunięcia azotu z odcieków składowiskowych w procesie nityfikacji- denityfikacji. Wykazano, iż niezależnie od zastosowanej strategii napowietrzania- limitowaniem stężenia tlenu w I fazie napowietrzania oraz stosowania naprzemiennych warunków tlenowo/ anoksycznych- utlenianie azotu amonowego do azotu azotanowego (III) (nityfikacja) przebiega z wysoką efektywnością (średnia sprawność procesu wynosiła 98,2% w pierwszym i 94,4% w drugim wariancie napowietrzania). Ponadto naprzemienne warunki tlenowo/ anoksyczne sprzyjały denityfikacji, dając sprawność procesu dla tego wariantu napowietrzania równą 77,4% i 1,5- krotnie wyższą niż w pierwszym wariancie [97].

Stwierdzono również, iż duży wpływ na efekt usuwania azotu ze ścieków mają wahania jakości materiału oczyszczanego doprowadzanego do układu, wpływając niekorzystnie na metabolizm mikroorganizmów [98]. W innych badaniach z zastosowaniem wybranych testów ekotoksycznych (organizmy wodne: larwy owadów *Chironomus* sp., skorupiaki *Daphnia magna*, ryby *Lebistes reticulatus* oraz glony *Scenedesmus quadricauda*) wykazano spadek toksyczności odcieków składowiskowych po procesie ich oczyszczania w modelowym reaktorze SBR [99]. W ostatnich latach pojawiły się również próby modyfikacji tego rozwiązania, np. sekwencyjny reaktor porcjowy z osadem granulowanym (GSBR-Granular Sequencing Batch Reactor) lub reaktor AC-SBR (dodatek pylistego węgla aktywnego w reaktorze SBR, PAC-powdered activated carbon [100,101].

Duże możliwości daje również reaktor z warstwą zawieszono osadu UASB (ang. upflow anaerobic sludge blanket) [111]. W jednej z prac połączono wstępne oczyszczanie odcieków w reaktorze UASB z mikrobiologicznymi ogniwami paliwowymi MFCs (ang. microbial fuel cell). Rozwiązanie to pozwoliło na zwiększenie wydajności procesu, eliminując ograniczenie jakim jest dla systemów MFCs wysokie stężenie azotu amonowego i ChZT, niski iloraz C/N oraz niska zasadowość odcieków ze składowisk młodych [112].

Tab. 5. Porównanie wybranych metod biologicznych pod kątem przydatności w procesie oczyszczania odcieków

Metoda	Charakterystyka
--------	-----------------

Filtry beztlenowe (AnF) [4,5]	– Możliwość wyeliminowania osadnika wtórnego, niezbędne kontrolne płukanie.
Filtry tlenowe [4,5]	– Wysoki stopień redukcji azotu (do 97%), ale niski ChZT. – Możliwość wyeliminowania osadnika wtórnego, niewymagane płukanie.
Laguny [4,5,102]	– Niski koszt i wysoki stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych i azotu amonowego (ponad 90%). – Wadą są sezonowe wahania wydajności procesu.
Systemy hydrofitowe [5,5,103]	– Usunięcie substancji organicznej, związków azotu, metali ciężkich, wielu mikrozanieczyszczeń (m.in. WWA, PCB, detergenty). – Często odcieki najpierw wstępnie podczyszczane, np. na drodze sedymentacji.
Metoda osadu czynnego [5,26,47]	– Głównie do oczyszczania mieszaniny ścieków komunalnych i odcieków (udział objętościowy do 20%). – Zadowalająca wydajność, ale możliwość wystąpienia zakłóceń procesu (m.in. inhibicja wzrostu mikroorganizmów na skutek dużych stężeń azotu amonowego).
Reaktor biomembranowy MBR [104,105,106]	– Membrany ultrafiltracyjne oraz mikrofiltracyjne, wysoki stopień usunięcia zanieczyszczeń organicznych. – Wysokie koszty eksploatacji (konserwacja membran).
Reaktor SBR [92,101,107,108]	– Usuwanie substancji organicznych oraz procesy nityfikacji- denityfikacji, wysoki stopień redukcji zanieczyszczeń organicznych (powyżej 75% redukcji ChZT). – Oczyszczanie odcieków o niskim stosunku BZT ₅ /ChZT, możliwość stosowania modyfikacji (np. GSBR, PAC-SBR).
Reaktor SBBR [4,92,109]	– Zintensyfikowanie procesu nityfikacji, wyższe dopuszczalne obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń niż w klasycznej metodzie osadu czynnego.
Reaktor UASB [110,111,112,113]	– Proces beztlenowy, niskie zużycie energii, proces realizowany zazwyczaj w 20–35 °C, co daje wyższe niż 70% obniżeniem ChZT w temperaturze pokojowej (20–23 °C), dochodzące do 80% dla 35°C – Możliwość prowadzenia procesu także w niższych temperaturach.
Reaktor MBBR [5,54,114]	– Wysoka efektywność oczyszczania, niższa podatność na działanie substancji toksycznych w odciekach, wyższe koszty eksploatacji związane z pracą mieszadeł.
Złoże tarczowe RBC [5,115]	– Niskie zużycie energii, wyższy stopień kontroli procesu niż w metodzie z osadem czynnym, niższa niż w metodzie osadu czynnego wydajność procesu.

Kolejnym rozwiązaniem przydatnym w oczyszczaniu odcieków składowiskowych jest zastosowanie reaktora hybrydowego SBBR (ang. sequencing biofilm batch reactor). W reaktorze tego typu biomasa mikroorganizmów znajduje się jednocześnie w formie zawieszonyj w ściekach w całej objętości reaktora oraz w formie utwardzonej na powierzchni nośnika. Reaktor SBBR umożliwia zintensyfikowanie procesu nityfikacji oraz dopuszcza większe obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń niż w klasycznej metodzie osadu czynnego [92]. Z kolei reaktory UASB cechują się niskim zużyciem energii ze względu na warunki beztlenowe oraz niską produkcją osadu nadmiernego i krótkimi czasami zatrzymania ścieków. Dają też możliwość produkcji biogazu. Ich wadą jest nieodporność systemu nametale ciężkie, które mogą działać inhibująco. Proces zakłócają też zmiany pH oczyszczanych ścieków. Temu rozwiązaniu towarzyszy często akumulacja amoniaku, co jest jego niewątpliwą wadą. Jednym z rozwiązań jest zastosowanie systemu, w którym ścieki oczyszczane są w pierwszej kolejności w reaktorze UASB, a następnie w reaktorze SBR [116].

Reaktor biomembranowy (MBR) jest rozwiązaniem pozwalającym na znaczną redukcję wartości ChZT oraz BZT (powyżej 80%), jednak konieczność okresowej wymiany i czyszczenia membran generuje znaczne koszty. Możliwe są modyfikacje i usprawnienia tej metody [104,124]. W jednej z prac oceniano efektywność oczyszczania reaktorów MBR z membraną płaską oraz kapilarną. Oba rozwiązania osiągnęły porównywalnie wysoki poziom redukcji zanieczyszczeń organicznych (stopień redukcji BZT na poziomie 92,2% oraz 93,2%) jak również wysoki stopień usunięcia fosforu całkowitego (79,4% oraz 78,5%)[105].

Alternatywą dla konwencjonalnych systemów biologicznych są również reaktory z ruchomym złożem (MBBR). Oznaczają się one wysoką efektywnością oczyszczania, dużym stężeniem biomasy mikroorganizmów w bioreaktorze, ograniczeniem czasu sedymentacji. Układ jest jednak droższy eksploatacji ze względu na ciągłą pracę mieszadła [54].

Złoża tarczowe (RBC) odznaczają się z kolei łatwością obsługi i kontroli w porównaniu do metody osadu czynnego i niskim zużyciem energii. Także w przypadku tego rozwiązania obserwuje się lepsze utrzymanie biomasy mikroorganizmów w systemie. Niestety, w porównaniu z systemami wykorzystującymi osad czynny, złoża RBC generują ok. 20% wyższe koszty eksploatacji, przy jednocześnie gorszej wydajności procesu. W przypadku odcieków acetogennych są one spowodowane nadmiernym wzrostem osadu i zapychaniem szczelin rotorów [4].

Tanim, generującym niskie koszty operacyjne, energetyczne oraz eksploatacyjne rozwiązaniem są systemy hydrofitowe. Ich niewątpliwą zaletą jest estetyka oraz korzystny wpływ na bioróżnorodność środowiska, są dobrym rozwiązaniem dla małych i średnich przepływów. W przypadku tego rozwiązania nie ma jednak możliwości standaryzacji konstrukcji, zajmuje też ono stosunkowo duży obszar [85]. Innym rozwiązaniem może być zastosowanie biofiltrów. Złoże powinno być dobrane tak, by odznaczało się odpowiednio wysoką efektywnością usuwania zanieczyszczeń oraz sprawnym, możliwie bezawaryjnym funkcjonowaniem [90]. Wypełnienie złoża może być bardzo różne, w jednej z prac zastosowano pierścienie Raschiga z polietylenu, w zanurzonych tlenowych biofiltrach [95].

Filtry tlenowe odznaczają się wysoką, sięgającą do 97%, efektywnością usuwania azotu i możliwością redukcji kosztów eksploatacji poprzez regenerację z osadnika wtórnego. Zanurzone, nie wymagają płukania. Ich niewątpliwą wadą jest jednak niskie usunięcie ChZT. Problem ten nie występuje w przypadku lagun (usunięcie ChZT w warunkach aerobowych do 97%), które są także technicznie i ekonomicznie opłacalne pełnoskalowo. Do ich funkcjonowania niezbędne jest wygospodarowanie znacznego obszaru, natomiast warunki tlenowe generują wyższe koszty. Filtry beztlenowe (AnF) pozwalają zredukować koszty przez rezygnację z osadnika wtórnego, niezbędne jest jednak kontrolne płukanie [5].

4.3. Rozwiązania zintegrowane w oczyszczaniu odcieków składowiskowych

Odcieki składowiskowe ze względu na czas stabilizacji na składowisku, odznaczają się niską biodegradowalnością. Z tego powodu metodom biologicznym muszą w praktyce towarzyszyć metody fizykochemiczne. Stanowią one często pierwszy etap oczyszczania [71]. O ile w przypadku odcieków młodych, efektywność oczyszczania w przypadku większości zastosowanych rozwiązań biologicznych jest dobra, o tyle w odniesieniu do odcieków cechujących się wiekiem średnim już zaledwie akceptowalna, natomiast w przypadku odcieków starych większość rozwiązań biologicznych nie daje pozytywnych efektów. Interesującym wyjątkiem od reguły są tu oczyszczalnie trzcinowe, które najsprawniej działają właśnie w przypadku odcieków starych [5].

Z badań wynika, iż stosowanie takich rozwiązań jak ozonowanie czy wstępne podczyszczanie reakcją Fentona nie podnosi stopnia biodegradowalności odcieków, mimo znacznej redukcji wartości ChZT i BZT. Pozwala jednak zmniejszyć ich toksyczność [117].

Prowadzono również badania mające na celu porównanie skuteczności różnego rodzaju metod w oczyszczaniu odcieków składowiskowych. Materiał badawczy stanowiły odcieki jednego z ustabilizowanych składowisk, w Maleszynie. Analizowano takie procesy jak oczyszczanie biologiczne, wymiana jonowa, koagulacja-flokulacja, adsorpcja, AOPs i flotacja. Ich skuteczność określano na podstawie stopnia redukcji ChZT, barwy oraz udziału $\text{NH}_3\text{-N}$. Najlepsze wyniki osiągnięto dla wymiany jonowej- redukcja barwy o 93,8%, redukcja ChZT o 87,9%, redukcja zawartości $\text{NH}_3\text{-N}$ o 93,8%. Koagulacja-flokulacja i metody AOPs skutecznie obniżały wartość ChZT i barwę, ale nie usuwały skutecznie $\text{NH}_3\text{-N}$. Z problemem tym z kolei radziło sobie oczyszczanie biologiczne (71%), ale wydajność usuwania barwy (22%) i zmniejszania ChZT (29%) była bardzo słaba w tym przypadku. Lepszy stopień zmniejszenia ChZT (68,4%) oraz $\text{NH}_3\text{-N}$ (92,6%) uzyskano dla adsorpcji z zastosowaniem nowego materiału kompozytowego węglowo-mineralnego [47]. Z przytoczonych badań wynika, iż ze względu na złożony, labilny charakter odcieków najkorzystniejszym rozwiązaniem w ich oczyszczaniu często są metody zintegrowane, łączące metody biologiczne i fizykochemiczne. Dowykorzystywanych praktycznie metod fizykochemicznych wymienić można procesy membranowe, koagulację, głębokie utlenianie zużyciem ozonu lub nadtlenu wodoru [118,119].

Rzadziej stosuje się adsorpcję na węglu aktywnym i metody termiczne, np. zateżanie, destylację czy spalanie. W Polsce stosowano takie połączenia jak połączenie reaktora SBR z reakcją Fentona [120] lub

adsorpcją na węglu aktywnym [91]. Innym zastosowanym połączeniem dwóch rodzajów metod była odwrócona osmoza wraz z reaktorem UASB lub MBR [34,121].

Przykładem bardziej złożonych połączeń kilku metod oczyszczania może być zintegrowane rozwiązanie zaproponowane w Chinach, w odcieki poddawano oczyszczaniu zwykoryzowaniem aż czterech równych metod- odpędzenia amoniaku, reakcji Fentona, oczyszczania w reaktorze SBR (z dodatkiem 200% ścieków komunalnych) oraz koagulacji [29]. Podobny dobór metod zastosowano w innej pracy [50]. Równie złożone rozwiązanie zintegrowane zaproponowano w jednej z koreańskich oczyszczalni, w której zastosowano chemiczne strącanie, natlenianie, złożę tarczowe oraz adsorpcję na węglu aktywnym, granulowanym [22]. Innym rozwiązaniem są procesy hybrydowe, wykorzystujące chemiczne utlenianie (ozon, nadtlenek wodoru + UV) oraz ultrafiltrację i/lub odwróconą osmozę [3,35]. Przykłady rozwiązań zintegrowanych przedstawiono w tabeli 6.

Tab. 6. Przykłady rozwiązań zintegrowanych w oczyszczaniu odcieków składowiskowych

Kraj	Metoda	Charakterystyka
Belgia [32]	Połączenie procesów koagulacji-flokulacji, ozonowania i adsorpcji na granulowanym węglu aktywnym.	Koagulanty: chlorek żelaza (III) i chlorek poliglinu. Wysoki stopień redukcji ChZT.
Brazylia [33]	Połączenie strippingu, reaktora MBR i nanofiltracji w procesie oczyszczania odcieków składowiskowych.	We wstępnym oczyszczaniu (stripping bez regulacji pH) usunięto 65% NH ₃ -N. Proces MBR pozwolił na redukcję 44% ChZT i przekształcenie części NH ₃ -N. Po zastosowaniu nanofiltracji, końcowym efektem całego procesu oczyszczania uzyskano stopień usunięcia ChZT na poziomie 88%, amoniaku 95% oraz 100% usunięcia barwy i toksyczności.
Chiny [29]	Połączenie czterech różnych procesów- strippingu, procesu Fentona, reaktora SBR (+200% ścieków komunalnych) i koagulacji.	Redukcja 93,3% ChZT i 98,3% azotu amonowego, ponadto redukcja 96,6% amoniaku w pierwszym etapie w stosunku do wartości początkowej i redukcją 82,8% ChZT i 97,9% N-NH ⁴⁺ w reaktorze SBR w stosunku do wartości przed wprowadzeniem do reaktora.
Chiny [31]	Połączenie procesów UASB, SBR, denitryfikacji i procesu Fentona.	Wydajność usuwania ChZT równa 91%, natomiast stopień usunięcia NH ₃ -N równy 94%.
Chiny [46]	Proces Fentona w połączeniu z koagulacją.	Zoptymalizowana wydajność usuwania ChZT wynosi 92,11%.
Chorwacja [28]	Koagulacja/ ultrafiltracja i adsorpcja/ ultrafiltracja jako opcje wstępnej obróbki odcieków stabilizowanych za pomocą nanofiltracji i odwróconej osmozy.	Zastosowanie koagulacji dało wyższą redukcję ChZT (65%), całkowitego węgla organicznego (86%), i mętności (87%) niż adsorpcja (odpowiednio 32%, -132%, 7%).
Malezja [27]	Połączenie ozonowania i działania nadsiarczanem na odcieki składowiskowe.	W optymalnych warunkach reakcji uzyskano stopień zmniejszenia ChZT równy 72%, redukcję barwy o 93% i redukcję zawartości NH ₃ -N równą 55%.
Polska [34]	Połączenie działania ultradźwiękami, procesu w reaktorze MBR oraz procesu odwróconej osmozy.	Stopień usunięcia ChZT w MBR na poziomie 80,5–84,5% i ponad 96% usunięcia po odwróconej osmozie. Oczyszczanie wspomagano wcześniejszą dezintegracją osadu ultradźwiękami.
Tunezja [30]	Połączenie procesów koagulacji/flokulacji, procesu Fentona i adsorpcji zeolitem.	Wzrost efektywności usuwania ChZT, amoniaku, żelaza i glinu odpowiednio 97%, 91%, 99%, i 97%. Test fitotoksyczności wykazał łączny spadek toksyczności odcieków na skutek zastosowanych metod do 90%.

5. Kryteria doboru metody oczyszczania odcieków składowiskowych

Istnieje wiele różnych metod oczyszczania odcieków składowiskowych. Wyboru odpowiedniego procesu lub też kombinacji procesów należy dokonywać, rozpatrując konkretny przypadek, z zastosowaniem kilku istotnych kryteriów. Należą do nich przede wszystkim rodzaj zanieczyszczeń obecnych w odciekach, ich podatność na biodegradację i stopień ich koncentracji oraz wymagania, jakie mają zostać spełnione w wyniku procesu oczyszczania. Równie istotna jest ilość obecnie powstających odcieków oraz przewidywania dotyczące tego kryterium na przyszłość. Kolejnym kryterium jest możliwość odzysku bądź unieszkodliwiania pozostałości. Nie bez znaczenia są również argumenty ekonomiczne – należy rozważyć dostępne rodzaje energii oraz ekonomiczne możliwości osoby zarządzającej przedsiębiorstwem. Istotne są również uwarunkowania miejscowe [19].

Przyjmuje się, iż dla odcieków ze składowisk „młodych” skutecznym sposobem oczyszczania są metody biologiczne (tlenowe/beztlenowe), natomiast dla „starych”, w których obecne są związki refrakcyjne, korzystniejsze rozwiązanie stanowią metody fizyczne, chemiczne i ich połączenia – utlenianie chemiczne, sedymentacja, koagulacja, adsorpcja, strącanie itd. Z kolei metody zintegrowane stanowiące połączenie biologicznych i fizykochemicznych zalecane są w przypadku bardzo wysokich stężeń substancji organicznych, w tym refrakcyjnych [23,30, 60,122,123].

Jednym z kryteriów podziału procesów stosowanych w oczyszczaniu odcieków jest wyróżnienie procesów przebiegających z oddzieleniem zanieczyszczeń oraz bez ich oddzielenia. W pierwszym przypadku proces prowadzony jest tak, iż substancje zanieczyszczające są usuwane z wody w taki sposób, iż w sytuacji idealnej końcowymi produktami procesu byłyby czysta woda oraz usunięte zanieczyszczenia w formie skoncentrowanej [19].

Drugi z wariantów zakłada pozostawienie zanieczyszczeń w wodzie i ich związanie, zniszczenie, przekształcenie, a w ten sposób unieszkodliwienie. Może się to odbywać na drodze biologicznej, chemicznej lub kombinacji obydwu [19]. Poszczególne metody różnią się od siebie również rodzajem pozostałości po procesie oraz przydatnością do usuwania różnego rodzaju zanieczyszczeń – mogą być w danym przypadku skuteczne, nieskuteczne lub być przydatne warunkowo – pod pewnymi warunkami albo eliminacja danego rodzaju zanieczyszczeń jest dodatkowym efektem procesu [19].

Stosując powyższe kryteria, w tabeli 7 dokonano zestawienia i porównania poszczególnych, omówionych w tej pracy metod [19].

Tab. 7. Porównanie różnych metod oczyszczania odcieków składowiskowych pod względem wybranych kryteriów [19]

Proces	Oddzielanie zanieczyszczeń	Pozostałość	Azot	BZT	ChZT	AOX	Węglowodory
Adsorpcja	tak	adsorbent	nie	warunkowo	warunkowo	tak	tak
Biologiczne	nie	osady	tak	tak	warunkowo	warunkowo	warunkowo
Filtracja	tak	ścieki	nie	warunkowo	warunkowo	warunkowo	nie
Flokulacja/ Strącanie	tak	szlam	nie	nie	warunkowo	warunkowo	warunkowo
Odparowywanie	tak	Koncentrat, destylat	warunkowo	tak	tak	warunkowo	warunkowo
Odwrócona osmoza	tak	koncentrat	warunkowo	warunkowo	warunkowo	tak	tak
Stripping	tak	-	tak	nie	warunkowo	warunkowo	warunkowo
Utlenianie chemiczne	nie	-	nie	warunkowo	warunkowo	warunkowo	warunkowo
Wymiana jonowa	tak	reagent	nie	nie	nie	nie	nie

6. Podsumowanie

Problem unieszkodliwiania odcieków składowiskowych jest niezwykle istotny z punktu widzenia ochrony środowiska naturalnego. Pomimo iż ilościowo nie stanowią one dużego udziału w stosunku do całości ścieków odprowadzanych z różnych źródeł, mogą być źródłem wielu niebezpiecznych substancji. Dodatkowo labilność składu sprawia, iż trudno o uniwersalną metodę pozwalającą radzić sobie z tego typu zanieczyszczeniami. Próba odpowiedzi na ten problem są różnorodne podejścia bazujące o metody chemiczne, fizyczne, fizykochemiczne, biologiczne lub rozwiązania zintegrowane. W grupie metod fizykochemicznych znaleźć można zarówno stosunkowo proste, a jednocześnie bardzo skuteczne w niektórych przypadkach rozwiązania, jak również bardziej skomplikowane metody. Metody biologiczne, mimo iż częstokroć wymagają wsparcia fizykochemicznymi metodami oczyszczania, stanowią istotny wkład w rozwiązanie tego problemu. W przypadku rozwiązań zintegrowanych różnego rodzaju metody uzupełniają się wzajemnie, pozwalając uzyskać efekt lepszy niż w przypadku korzystania z każdej z użytych technik oczyszczania osobno. Wybierając sposób postępowania z odciekami składowiskowymi należy pamiętać o indywidualnym podejściu do aktualnie oczyszczanego materiału i być przygotowanym na wahania jego składu fizykochemicznego.

Literatura

- [1] El-Fadel M., Bou-Zeid E., Chahine W, Alayli B., Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content, *Waste Management*, 2002, 22(3), s. 269-282.
- [2] Kang K.H. , Shin H.S., Park H., Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications, *Water Research*, 2002, 36(16), s. 4023-4032.
- [3] Raszka A., Tytła M., Biological treatment of landfill leachate, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 2012, 7, s. 312- 316.
- [4] Wiszniowski J., Robert D., Surmacz-Górska J., Miksch K., Weber K., Landfill leachate treatment methods: A review, *Environmental Chemistry Letters* 2006, 4(51), s. 51–61.
- [5] Renou S. , Givaudan J.G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P., Landfill leachate treatment: review and opportunity, *Journal of hazardous Materials*, 2008, 150(3), s. 468–493.
- [6] Madu JI., New leachate treatment methods, Master Thesis, Water and Environmental Engineering, Department of Chemical Engineering. Lund Univeristy, 2008.
- [7] Gawdzik J., Latosińska J, Żygadło M., Application of Fenton for the landfill leachate treatment, *Archives of Waste Management and Environmental Protection*, 2012, 14(3), s. 21-27.
- [8] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 roku o odpadach. (Dz. U. 2001 nr 62 poz. 628).
- [9] Ustawa z dnia 18 lipca 2001 roku, Prawo Wodne. (Dz. U. Nr 239, poz. 2019).
- [10] Rozporządzenie Ministra Budownictwa z 14 lipca 2006 roku w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych (Dz. U. Nr 136, poz. 964).
- [11] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 roku zmieniające Rozporządzenie w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska (Dz. U. Nr 27, poz. 169).
- [12] Maleki A., Zazouli M.A., Izanloo H., Rezaee R., *Composting plant. Leachate treatment by a coagulation – flocculation process*, *America-Eurasian J.Agric.&Environ.Sci.*, 2009, 5(5), s. 638-643.
- [13] Rivas F.J., Beltran F., Calvarho F., Acedo B., Gimeno O., 2004, Stabilized leachates: sequentia
- [14] Białowiec A., *Racjonalna gospodarka odciekami*, *Przegląd Komunalny*, 2009, 10, s. 30-35.
- [15] Malara M., *Monitoring środowiska w rejonie składowiska odpadów*, *Przegląd Komunalny*, 2009, 7, s. 35–38.
- [16] Kurniawan T.A., Lo W., Chan G.Y.S., *Radicals-catalysed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate*, *Chemical Engineering Journal*, 2006, 125, s. 35-57.
- [17] Singh S.K., Tang W.Z., *Statistical analysis of optimum Fenton oxidation conditions for landfill leachate treatment*, *Waste Management*, 2013, 33, s. 81-88.

- [18] Ahmed F.N., Lan C.Q., *Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review*, Desalination, 2012, 287, s. 41-54.
- [19] Lipniacka – Piaskowska A., *Funkcjonowanie składowiska odpadów z recykulacją odcieków*, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, praca doktorska, 2010.
- [20] Al Sabahi E., Al-Nozaily F., *Ecological study on characterization of leachate at Ibb landfill using physicochemical and biological analysis*, Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, 2012, 14(2), s. 29-42.
- [21] Deng Y., Ehglehardt J.D., *Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment*, Waste Management, 2007, 27, s. 380-388.
- [22] Szyc J., *Odcieki ze składowisk odpadów komunalnych*, Warszawa, Instytut Ochrony Środowiska, 2003.
- [23] Tatsi A.A., Zouboulis A.I., Matis K.A., Samara P., *Coagulation flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates*, Chemosfere, 2003, 53, s. 737-744.
- [24] Uygur A., Kargi F., *Biological nutrient removal from pre-treated landfill leachate in a sequencing batch reactor*, Journal of Environmental Management, 2004, 71, s. 9-14.
- [25] Baran W., Adamek E., Sochacka J., Sobczak A., Makowski A., *Prognozowanie kumulacji trudno biodegradowalnych zanieczyszczeń w odciekach ze składowisk odpadów*, Proceedings of ECOpole, 2009, 3(1), s. 121-125.
- [26] Neczaj E., *Ultradźwiękowe wspomaganie biologicznego oczyszczania odcieków wysypiskowych*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2010.
- [27] Amr S. S.A., Aziz H.A., Adlan M.N., Bashir M.J., *Pretreatment of stabilized leachate using ozone/persulfate oxidation process*, Chemical Engineering Journal, 2013, 221, s. 492-499.
- [28] Dolar D., Košutić K., Strmecky T., *Hybrid processes for treatment of landfill leachate: Coagulation/UF/NF-RO and adsorption/UF/NF-RO*, Separation and Purification Technology, 2016, 168, s. 39-46.
- [29] Guo J.S., Abbas A.A., Chen Y.P., Liu Z.P., Fang F., Chen P., *Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process*, Journal of Hazardous Materials, 2010,, 178(1), s. 699-705.
- [30] Turki N., Elghniji K., Belhaj D., Bouzid J., *Effective degradation and detoxification of landfill leachates using a new combination process of coagulation/flocculation-Fenton and powder zeolite adsorption*, Desalination and Water Treatment, 2015, 55(1), s. 151-162.
- [31] Shulong W., Zhiyong Y., Jie W., Peng S., Junfeng C., *Living Example of Processes Combination of UASB/SBR/Denitrification/Fenton for Landfill Leachate Treatment*, Water Purification Technology, 2015, 2 (20).
- [32] Oloibiri V., Ufomba I., Chys M., Audenaert W. T., Demeestere K., Van Hulle S.W., *A comparative study on the efficiency of ozonation and coagulation-flocculation as pretreatment to activated carbon adsorption of biologically stabilized landfill leachate*, Waste Management, 2015, 43, s. 335-342.
- [33] Amaral M.C., Moravia W.G., Lange L.C., Zico M.R., Magalhães N.C., Ricci B. C., Reis B., *Pilot aerobic membrane bioreactor and nanofiltration for municipal landfill leachate treatment*, Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2016, 51(8), s. 640-649.
- [34] Bohdziewicz J., Kwarciak-Kozłowska A., Kuglarz M., *Wpływ procesu dezintegracji ultradźwiękowej na efektywność współczyszczania odcieków w układzie membranowym*, Proceedings of ECOpole, 2008, 2(2), s. 423-427.
- [35] Mahmud K., Hossain M.D., Shams S., *Different treatment strategies for highly polluted landfill leachate in developing countries*, Waste Management, 2012, 32, s. 2096-2105.
- [36] Singh S.K., Townsend T.G., Mazyck D., Boyer T.H., *Equilibrium and intraparticle diffusion of stabilized landfill leachate onto micro- and meso-porous activated carbon*, Water Research, 2012, 46, s. 491-499.
- [37] Foo K.Y., Lee L.K., Hameed B.H., *Preparation of banana frond activated carbon by microwave induced activation for the removal of boron and total iron from landfill leachate*, Chemical engineering journal, 2013, 223(15), s. 604-610.

- [38] Foo K.Y., Lee L.K., Hameed B.H., *Batch adsorption of semi-aerobic landfill leachate by granular activated carbon prepared by microwave heating*, Chemical Engineering Journal, 2013, 2229(1), s. 259–264.
- [39] Zhang J., Yang T., Wang H., Yang K., Fang C., Lv B., Yang, X., *Study on treating old landfill leachate by Ultrasound–Fenton oxidation combined with MAP chemical precipitation*, 2015, Chemical Speciation & Bioavailability, 27(4), s. 175-182.
- [40] Aydin F., Kuleyin A., *The effect of modification and initial concentration on ammonia removal from leachate by zeolite*, World Academy of Science, Engineering and Technology, 2011, 5(6), s. 250–253.
- [41] Halim A.A., Aziz H.A., Johari M.A.M., Ariffin K.S., *Comparison study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment*, Desalination, 2010, 262(1), s. 31-35.
- [42] Cheng W.P., Gao W., Cui X., Ma J.H., Li R. F., *Phenol adsorption equilibrium and kinetics on zeolite X/activated carbon composite*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 62, s. 192-198.
- [43] Temel A.F., Kuleyin A., *Ammonium removal from landfill leachate using natural zeolite: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies*, Desalination and Water Treatment, 2016, 57(50), s. 23873-23892.
- [44] Aydın F., Kuleyin A., *The effect of modification and initial concentration on ammonia removal from leachate by zeolite*, World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering, 2011, 5(6), s. 336-339.
- [45] Koc-Jurczyk J., *Removal of Refractory Pollutants from Landfill Leachate Using Two-Phase System*, Water Environment Research, 2014, 86(1), s. 74-80.
- [46] Rusdizal N., Aziz H.A., Fatehah, M.O., *Potential Use of Polyaluminium Chloride and Tobacco Leaf as Coagulant and Coagulant Aid in Post-Treatment of Landfill Leachate*, Avicenna Journal of Environmental Health Engineering, 2016, (InPress).
- [47] Bashir M.J., Aziz H.A., Amr S.S. A., Sethupathi, S.A.P., Ng, C.A., Lim, J.W., *The competency of various applied strategies in treating tropical municipal landfill leachate*. Desalination and Water Treatment, 2015, 54(9), s. 2382-2395.
- [48] Verma M., Kumar R.N., *Can coagulation–flocculation be an effective pre-treatment option for landfill leachate and municipal wastewater co-treatment?*, Perspectives in Science, 2016, 8, s. 492-494.
- [49] Poveda M., Yuan Q., Oleszkiewicz J., *The Effectiveness of Pretreatment Methods on COD and Ammonia Removal from Landfill Leachate*, International Journal of Environmental Science and Development, 2016, 7(4), s. 257-262.
- [50] Liu Z., Wu W., Shi P., Guo J., Cheng J., *Characterization of dissolved organic matter in landfill leachate during the combined treatment process of air stripping, Fenton, SBR and coagulation*, Waste Management, 2015, 41, s. 111-118.
- [51] Viotti P., Gavasci R., *Scaling of ammonia stripping towers in the treatment of groundwater polluted by municipal solid waste landfill leachate: study of the causes of scaling and its effects on stripping performance*, Revista Ambiente & Agua, 2015, 10(2), s. 240-252.
- [52] Huang H., Xiao D., Zhang Q., Ding L., *Removal of ammonia from landfill leachate by struvite precipitation with the use of low-cost phosphate and magnesium sources*, Journal of environmental management, 2014, 145, s. 191-198.
- [53] Kulikowska D., *Usability of powdered activated carbon for landfill leachate treatment—continued research*, Desalination and Water Treatment, 2016, 57(59), s. 1-10.
- [54] Zayen A., Schories G., Sayadi S., *Incorporation of an anaerobic digestion step in a multistage treatment system for sanitary landfill leachate*, Waste Management, 2016, 53, s. 32-39.
- [55] Ameen, E.S., Muiyibi S.A., Abdulkarim M.I., *Microfiltration of pretreated sanitary landfill leachate*, The Environmentalist, 2011, 31(3), s. 208–215.
- [56] Huang J., Chen J., Xie Z., Xu X., *Treatment of nanofiltration concentrates of mature landfill leachate by a coupled process of coagulation and internal micro-electrolysis adding hydrogen peroxide*. Environmental technology, 2015, 36(8), s. 1001-1007.

- [57] Košutić K., Dolar D., Strmecky T., *Treatment of landfill leachate by membrane processes of nanofiltration and reverse osmosis*, Desalination and Water Treatment, 2015, 55(10), s. 2680-2689.
- [58] Smol M., Włodarczyk-Makuła M., Mielczarek K., Bohdziewicz J., *Comparison of the retention of selected PAHs from municipal landfill leachate by RO and UF processes*, Desalination and Water Treatment, 2014, 52(19-21), s. 3889-3897.
- [59] Zhang Q.Q., Tian B.H., Zhang X., Ghulam A., Fang C.R., He R., *Investigation on characteristics of leachate and concentrated leachate in three landfill leachate treatment plants*. Waste management, 2013, 33(11), 2277-2286.
- [60] Talalaj I. A., *Zastosowanie odwróconej osmozy w procesie oczyszczania odcieków*, Ekonomia i Środowisko, 2013, 2(45), s. 93-106.
- [61] Müller G. T., Giacobbo A., dos Santos Chiamonte E. A., Rodrigues M. A. S., Meneguzzi A., Bernardes A. M., *The effect of sanitary landfill leachate aging on the biological treatment and assessment of photoelectrooxidation as a pre-treatment process*, Waste Management, 2015, 36, s. 177-183.
- [62] Długosz J., *Fenton method and its modifications in the treatment leachate-for review*, Archives of Waste Management and Environmental Protection, 2014, 16(4), s. 33-42.
- [63] Bernardo-Bricker A.R., Singh S.K., Trowó A.G., Tang W.Z., Tachiev G., *Biodegradability Enhancement of Mature Landfill Leachate Using Fenton Process under Different COD Loading Factors*, Environmental Processes, 2014, 1(3), s. 207-219.
- [64] Amr S.S.A., Aziz H.A., *New treatment of stabilized leachate by ozone/Fenton in the advanced oxidation process*, Waste Management, 2012, 32(9), s. 1693-1698.
- [65] Naumczyk J., Prokurat I., Marcinkowski P., *Landfill Leachates Treatment by H₂O₂ /UV, O₃ /H₂O₂ , Modified Fenton, and Modified Photo-Fenton Methods*, International Journal of Photoenergy, 2012, s. 1-9.
- [66] Silva T.F., Silva M.E.F., Cunha-Queda A.C., Fonseca A., Saraiva I., Bonaventura R.A., Vilar V.J., *Sanitary landfill leachate treatment using combined solar photo-Fenton and biological oxidation processes at pre-industrial scale*, Chemical Engineering Journal, 2013, 228, s. 850-866.
- [67] Raghav S.M., El Meguid A.M.A., Hegazi H.A., *Treatment of leachate from municipal solid waste landfill*, HBRC Journal, 2013, 9(2), s. 187-192
- [68] Zhang T. C., Surampalli R.Y., *Landfill Leachate Collection and Treatment*, In Sustainable Solid Waste Management, 2016, 19, s. 605-631.
- [69] He R., Tian B.H., Zhang Q.Q., Zhang, H.T., *Effect of Fenton oxidation on biodegradability, biotoxicity and dissolved organic matter distribution of concentrated landfill leachate derived from a membrane process*, Waste Management, 2015, 38, s. 232-239.
- [70] Cortez S., Teixeira P., Oliveira R., Mota M., *Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments*, Journal of Environmental Management, 2011, 92(3), s. 749-755.
- [71] Moradi M., Ghanbari F., *Application of response surface method for coagulation process in leachate treatment as pretreatment for Fenton process: Biodegradability improvement*, Journal of Water Process Engineering, 2014, 4, s. 67-73.
- [72] Kilic M.Y., Yonar T., Mert B.K., *Landfill Leachate Treatment by Fenton and Fenton - Like Oxidation Processes*, Clean-Soil, Air, Water, 2014, 42(5), s. 586-593.
- [73] Zhao X., Wei X., Xia P., Liu H., Qu, J., *Removal and transformation characterization of refractory components from biologically treated landfill leachate by Fe²⁺ /NaClO and Fenton oxidation*, Separation and Purification Technology, 2013, 116, s. 107-113
- [74] Amor C., De Torres-Socias E., Peres J.A., Maldonado M.I., Oller, I., Malato S., Lucas M.S., *Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes*, Journal of hazardous materials, 2015, 286, s. 261-268.
- [75] Wu Y., Zhou S., Qin F., Zheng K., Ye X., *Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid*, Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1-3), s. 533-539.
- [76] Umar M., Aziz H.A., Yusoff M.S., *Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate*, Waste Management, 2010, 30(11), s. 2113-2121.

- [77] Wang Y., Li X., Zhen L., Zhang H., Zhang Y., Wang C., *Electro-Fenton treatment of concentrates generated in nanofiltration of biologically pretreated landfill leachate*, Journal of hazardous materials, 2012, 229, 115-121.
- [78] Vilar V.J., Capelo S.M., Silva T.F., Boaventura R.A., *Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs*, Catalysis Today, 2011, 161(1), s. 228-234.
- [79] Amiri A., Sabour M.R., *Multi-response optimization of Fenton process for applicability assessment in landfill leachate treatment*, Waste Management, 2014, 34(12), s. 2528-2536.
- [80] Wu Y., Zhou S., Ye X., Zhao R., Chen, D., *Oxidation and coagulation removal of humic acid using Fenton process*, Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 379(1), s. 151-156.
- [81] Vilar V.J., Silva T.F., Santos M.A., Fonseca A., Saraiva I., Boaventura R.A., *Evaluation of solar photo-Fenton parameters on the pre-oxidation of leachate from a sanitary landfill*, Solar Energy, 2012, 86(11), s. 3301-3315.
- [82] Zazouli M.A., Yousefi Z., Eslami A., Ardebilian M.B., *Municipal solid waste landfill leachate treatment by fenton, photo-fenton and fenton-like processes: Effect of some variables*, Iranian Journal on Environmental Health Sciences and Engineering, 2012, 9(1), open acces.
- [83] Leszczyński J., *Podczyszczanie odcieków ze składowiska odpadów stałych metodą koagulacji*, Inżynieria Ekologiczna, 2011, 25, s. 242-250.
- [84] Koc-Jurczyk J., Jurczyk Ł., *Optymalizacja warunków procesu pogłębionego utleniania odcieków składowiskowych odczynnikiem Fentona*, Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, 2015, 17(3), s. 1-8.
- [85] Smaoui Y., Chaabouni M., Sayadi S., Bouzid J., *Coagulation-flocculation process for landfill leachate pretreatment and optimization with response surface methodology*, Desalination and Water Treatment, 2016, 57(31), s. 14488-14495.
- [86] Assou M., El Fels L., El Asli A., Fakidi H., Souabi S., Hafidi M., *Landfill leachate treatment by a coagulation-flocculation process: effect of the introduction order of the reagents*, Desalination and Water Treatment, 2016, 1(10), s. 21817-21826.
- [87] von Deponiesickerwässern B., *Grundlagen, Forschung und Praxis*, Bayrisches Landesamt für Umweltschutz, 2002, s. 16-30.
- [88] Kulikowska D., *Characterization of organics and methods treatment of leachate from stabilized municipal landfills*. Ecological Chemistry and Engineering S, 2009, 16(3), s. 389-402.
- [89] Chung J., Kim S., Baek S., Lee N.H., Park S., Lee J., Lee H., Bae W., *Acceleration of aged-landfill stabilization by combining partial nitrification and leachate recirculation: A field-scale study*, Journal of hazardous materials, 2015, 285(21), s. 436-444.
- [90] Xie B., Xiong S., Liang S., Hu C., Zhang X., Lu J., *Performance and bacterial compositions of aged refuse reactors treating mature landfill leachate*, Bioresource technology, 2012, 103(1), s. 71-77.
- [91] Kulikowska D., Klimiuk E., Drzewicki A., *BOD 5 and COD removal and sludge production SBR working with or without anoxic phase*, Bioresource Technology, 2007, 98(7), s. 1426-1432.
- [92] Makowska M., Maciejewska E., *Wpływ czasu napowietrzania na pracę reaktora SBR i SBBR*, 2016, 15(2), s. 105-116.
- [93] Sun H.W., You Y.J., Guo Y., *Biological Treatment of High Ammonium Content Urban Landfill Leachate Using an Anaerobic-Aerobic Process*, Advanced Materials Research, 2013, 781, s. 2095-2099.
- [94] Sowinska A., Makowska M., *Wykorzystanie reaktora porcjowego (SBR) w indywidualnym systemie oczyszczania ścieków*, Nauka Przyroda Technologie, 2014, 8(3), s. 1-19.
- [95] Erraz F.M., Povinelli J., Pozzi E., Vieira E.M., Trofino J.C., *Co-treatment of landfill leachate and domestic wastewater using a submerged aerobic biofilter*, Journal of environmental management, 2014, 141, s. 9-15.
- [96] Wu L.N., Liang D.W., Xu Y.Y., Liu T., Peng Y.Z., Zhang J., *A robust and cost-effective integrated process for nitrogen and bio-refractory organics removal from landfill leachate via short-cut nitrification, anaerobic ammonium oxidation in tandem with electrochemical oxidation*, Bioresource technology, 2016, 212, s. 296-301.

- [97] Kulikowska D., Bernat K., Kowalski B., *Wpływ strategii napowietrzania w cyklu pracy SBR na efektywność nitracji-denitracji podczas oczyszczania odcieków składowiskowych*, Inżynieria Ekologiczna, 2012, s. 32-42.
- [98] Bugajski P., Kaczor G., Bergel T., *Niezawodność usuwania azotu ze ścieków w zbiorczej oczyszczalni z sekwencyjnym reaktorem biologicznym*, Acta Scientiarum Polonorum. Formatio Circumiectus, 2015, 14(3), s. 19-27.
- [99] Szyłak-Szydłowski M., *Ocena zmian toksyczności odcieków ze składowiska odpadów podczas ich biologicznego oczyszczania*, Ochrona Środowiska, 2011, 33(2), s. 65-68.
- [100] Wei Y., Ji M., Li R., Qin F., *Organic and nitrogen removal from landfill leachate in aerobic granular sludge sequencing batch reactors*, Waste management, 2012, 32(3), s. 448-455.
- [101] Aziz S.Q., Aziz H.A., Yusoff M.S., Bashir M.J., *Landfill leachate treatment using powdered activated carbon augmented sequencing batch reactor (SBR) process: Optimization by response surface methodology*, Journal of Hazardous Materials, 2011, 189(1), s. 404-413.
- [102] Nivala J., Hoos M.B., Cross C., Wallace S., Parkin G., *Treatment of landfill leachate using an aerated, horizontal subsurface-flow constructed wetland*, Science of the Total Environment, 2007, 380(1), s. 19-27.
- [103] Obarska-Pempkowiak H., Gajewska M., Wojciechowska E., *Hydrofitowe oczyszczanie wód i ścieków*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
- [104] Chiemchaisri C., Chiemchaisri W., Nindee P., Chang, C.Y., Yamamoto K., *Treatment performance and microbial characteristics in two-stage membrane bioreactor applied to partially stabilized leachate*, Water Science and Technology, 2011, 64(5), s. 1064-1072.
- [105] Hashisho, J., El-Fadel M., Al-Hindi M., Salam D., Alameddine I., *Hollow fiber vs. flat sheet MBR for the treatment of high strength stabilized landfill leachate*, Waste Management, 2016, 55, s. 249-256.
- [106] Boonnorat J., Chiemchaisri C., Chiemchaisri W., Yamamoto K., *Kinetics of phenolic and phthalic acid esters biodegradation in membrane bioreactor (MBR) treating municipal landfill leachate*, Chemosphere, 2016, 150, s. 639-649.
- [107] Aziz S.Q., Aziz H.A., Mojiri A., Bashir M.J., Amr, S.S.A., *Landfill Leachate Treatment Using Sequencing Batch Reactor (SBR) Process: Limitation of Operational Parameters and Performance*, International Journal of Scientific Research in Knowledge (IJSRK), 2013, 1(3), s. 34-43.
- [108] Jinadasa K.B.S.N., Wimalaweera T.I.P., Premarathne H.M.W.A.P., Senarathne S.M.A.L., *Step-Feed Technology in SBR to Enhance the Treatment of Landfill Leachate*, In *Trends in Asian Water Environmental Science and Technology*, Springer International Publishing, 2017, s. 61-91.
- [109] Miao L., Wang S., Cao T., Peng Y., Zhang M., Liu, Z., *Advanced nitrogen removal from landfill leachate via Anammox system based on Sequencing Biofilm Batch Reactor (SBBR): Effective protection of biofilm*, Bioresource Technology, 2016, 220, s. 8-16.
- [110] Wang B., Li W., Liu L., Huang, G.H., *Influence of sludge reflux ratios on biodegradation performance in a coupled landfill leachate treatment process based on UASB and submerged MBR*, Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2016, s. 1-6.
- [111] Campos J.C., Moura D., Costa A.P., Yokoyama L., Araujo F.V.D.F., Cammarota, M. C., Cardillo L., *Evaluation of pH, alkalinity and temperature during air stripping process for ammonia removal from landfill leachate*, Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2013, 48(9), s. 1105-1113.
- [112] Tugtaz A.E., Cavdar P., Calli B., *Bio-electrochemical post-treatment of anaerobically treated landfill leachate*, Bioresource technology, 2013, 128, s. 266-272.
- [113] Lu T., George B., Zhao H., Liu W., *A case study of coupling upflow anaerobic sludge blanket (UASB) and ANITA™ Mox process to treat high-strength landfill leachate*, Water Science and Technology, 2016, 73(3), s. 662-668.
- [114] Mohammad-pajoo, E., Weichgrebe, D., Cuff, G., *Municipal landfill leachate characteristics and feasibility of retrofitting existing treatment systems with deammonification—A full scale survey*, Journal of Environmental Management, 2016 (In Press, Corrected Proof).
- [115] Bove D., Merello S., Frumento D., Arni S.A., Aliakbarian, B., Converti A., *A Critical Review of Biological Processes and Technologies for Landfill Leachate Treatment*, Chemical Engineering & Technology, 2015, 38(12), s. 2115-2126.

-
- [116] Sun H., Peng Y., Shi X., *Advanced treatment of landfill leachate using anaerobic–aerobic process: Organic removal by simultaneous denitrification and methanogenesis and nitrogen removal via nitrite*, *Bioresource technology*, 2015, 177, s. 337–345.
- [117] Chen Y.N., Liu C.H., Nie J.X., Luo X. P., Wang, D.S., *Chemical precipitation and biosorption treating landfill leachate to remove ammonium-nitrogen*, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2013, 15(2), s. 395–399.
- [118] Chou S., Huang C., *Effect of Fe²⁺ on catalytic oxidation in a fluidized bed reactor*, *Chemosphere*, 1999, 39(12), s. 1997–2006.
- [119] Zhang H., Choi H.J., Huang Ch.P., *Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate*, *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 125(1), s. 166–174.
- [120] Koc- Jurczyk J., Jurczyk Ł., *Efficiency of removal of heavy metals from municipal landfill leachate*, *Journal of Elementology*, 2007, 12(4), s. 327–334.
- [121] Min, H.H., Du Y., Liu S.L., Li Y.N., Wang Q., *MBR/RO Process for Treatment of Landfill Leachate [J]*, *China Water & Wastewater*, 2010, 4, 019.
- [122] Trebouet D., Schlumpf J.P., Jaouen P., Quemeneur F., *Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical –nanofiltration processes*, *Water Research*, 2001, 35(12), s. 2935–2942.
- [123] Wang Z.P., Zhang Z., Lin Y.J., Deng N.S., Tao T., Zhuo K., *Landfill leachate treatment by a coagulation –photooxidation process*, *Journal of Hazardous Material*, 2002, 95(1/2), s. 153–159.
- [124] Insel G., Dagdar M., Dogruel S., Dizge N., Cokgor E.U., Keskinler B., *Biodegradation characteristics and size fractionation of landfill leachate for integrated membrane treatment*, *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260, s. 825–832.

**Monografia została wydana dzięki aktywności
studentów specjalności gospodarka odpadami**



**Publikacja składa się z artykułów prezentowanych podczas
IV Konferencji Ochrona Środowiska i Energetyka,
na Politechnice Śląskiej w Gliwicach, 2016**

ISBN 978-83-930232-6-4



OŚIE 2016
Konferencja
Ochrona środowiska
i energetyka