

Artykuły

Papers

Monika ARASIMOWICZ¹, Marcin NIEMIEC¹ i Barbara WIŚNIEWSKA-KIELIAN¹

ZMIANY ODCZYNU GLEBY ORAZ FITOPRZYSWAJALNOŚCI NIKLU POD WPŁYWEM DODATKU OSADU DENNEGO DO PODŁOŻA

CHANGES OF SOIL pH VALUE AND NICKEL PHYTOAVAILABILITY AS AN EFFECT OF BOTTOM SEDIMENT ADDITION TO THE SUBSTRATUM

Abstrakt: Celem badań była ocena wpływu dodatku osadu dennego na odczyn podłoża oraz pobranie niklu przez rośliny w warunkach doświadczenia wazonowego. Komponentami podłoża były gleba lekka, bardzo kwaśna oraz osad denny bagrowany ze Zbiornika Rożnowskiego. Udział osadu dennego wynosił od 0 do 16% całkowitej masy podłoża. Rośliny testowe były uprawiane w następstwie: kukurydza i bobik oraz owies i łubin. Po okresie wegetacji rośliny zebrano na zieloną masę. Zawartość Ni w mineralizatach uzyskanych z materiału roślinnego oznaczono metodą ICP-AES. W pracy porównano zmiany pobrania Ni z plonem roślin testowych w zależności od gatunku roślin uprawianych w następstwie po sobie i dodatku osadu dennego do podłoża. Pomimo wzrostu zawartości Ni w podłożu spowodowanego dodatkowym ładunkiem tego metalu wniesionym wraz z zastosowanym osadem dennym nie następowało zwiększenie zawartości niklu w tkankach większości roślin testowych. Dodatek osadu dennego w ilości przekraczającej 4% masy podłoża powodował zmniejszenie zawartości Ni w częściach nadziemnych wszystkich roślin testowych w porównaniu z roślinami z obiektów kontrolnych. W warunkach zwiększającego się udziału osadu w podłożu największe całkowite pobranie Ni zanotowano w przypadku kukurydzy, a najmniejsze w przypadku owsa. W celu oceny zmian pobrania Ni z plonem roślin testowych obliczono współczynniki bioakumulacji (WB) Ni dla poszczególnych roślin. Największe wartości tego współczynnika zanotowano w przypadku bobiku, następnie porównywalne w przypadku owsa i łubinu, a najmniejsze dla kukurydzy. Średnie wartości WB dla badanych roślin zmniejszały się następująco: 0,74 - bobik, 0,37 - owies, 0,31 - łubin, 0,16 - kukurydza, co należy wiązać z przynależnością roślin do jedno- lub dwuliściennych oraz wielkością plonu ich biomasy. Uzyskane zależności można tłumaczyć zdolnością osadu dennego do neutralizacji podłoża, na co wskazują zmiany pH zanotowane po zbiorze roślin następnych.

Słowa kluczowe: osad denny, nikiel, rośliny, odczyn, pobranie, współczynnik bioakumulacji

Większość roślin znajduje optymalne warunki wzrostu na glebach o odczynie obojętnym, stąd też jest uzasadnione stosowanie materiałów zwiększających wartość pH gleb uprawnych [1]. Osady dennie zawierają znaczne ilości frakcji pylastej i ilastej w składzie granulometrycznym oraz z reguły mają odczyn obojętny lub zasadowy [2-4], co skłania do ich rolniczego wykorzystania.

Celem pracy było uchwycenie zmian odczynu podłoża oraz fitoprzyswajalności niklu pod wpływem dodatku osadu dennego bagrowanego ze Zbiornika Rożnowskiego do podłoża z wykorzystaniem kilku gatunków roślin.

Materiał i metody badań

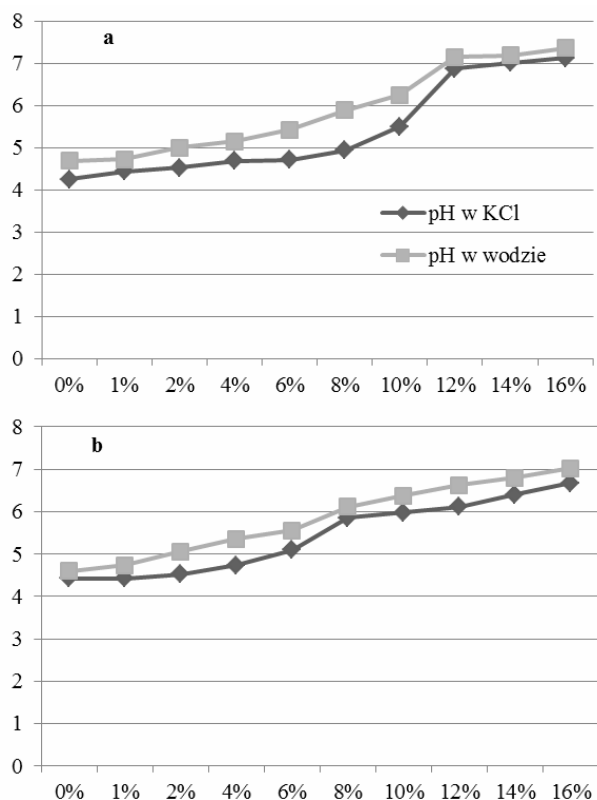
Materiał do badań stanowiły próbki roślin uzyskane w doświadczeniu wazonowym, prowadzonym w hali wegetacyjnej Akademii Rolniczej w Krakowie (obecnie Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie) w 2005 roku. Podłoże do doświadczeń stanowiła gleba lekka kwaśna z dodatkami osadu dennego bagrowanego ze Zbiornika Rożnowskiego. Udział

¹ Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie, al. A. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków, tel. 12 662 43 47, fax 12 662 48 41, email: komorowska.monika@interia.pl

osadu dennego w podłożu wynosił od 1 do 16% jego całkowitej masy. Rośliny uprawiano w następstwie: kukurydza i bobik oraz owies i łubin. Po okresie wegetacji rośliny zebrano na zieloną masę, wysuszono i w uzyskanym materiale oznaczono zawartość niklu metodą ICP-AES. Po zbiorze roślin oznaczono pH podłoża w zawiesinie wodnej oraz w KCl o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Wyniki i dyskusja

Materiały stosowane do podłoża w celu zwiększenia jego żyzności lub poprawiające jego właściwości fizyczne i chemiczne (nawozy naturalne, organiczne i mineralne, materiały odpadowe) oddziałują m.in. na jego odczyn [5, 6], dlatego aby uchwycić kierunek zmian odczynu powodowanych przez dodatek osadu dennego, wykonano pomiar pH podłoża w zawiesinie wodnej oraz KCl o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ w próbkach pobranych po zbiorze roślin. Zwiększające się dodatki osadu do gleby bardzo kwaśnej, wynoszące od 1 do 16% masy podłoża, powodowały sukcesywny wzrost wartości pH podłoża po zbiorze obydwu grup roślin (rys. 1).

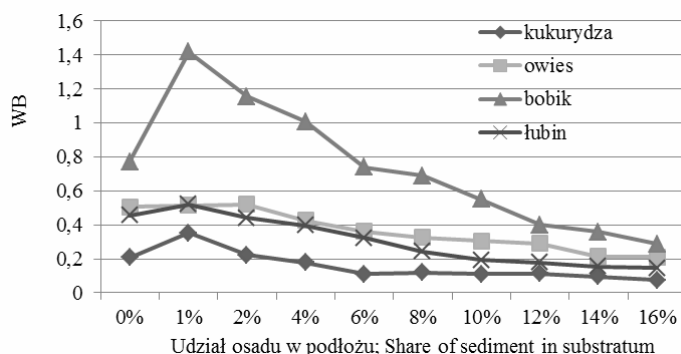


Rys. 1. Wartości pH podłoża po zbiorze roślin testowych: a) po zbiorze bobiku, b) po zbiorze łubinu

Fig. 1. pH value of substratum after harvest of test plants: a) after horse bean, b) after lupine

Po zakończonym doświadczeniu z obiema grupami roślin wartość pH podłoża z obiektów kontrolnych zmierzona w zawieszynie KCl wyniosła około 4,5, natomiast wartość pH podłoża z obiektu z 16% udziałem osadu wzrosła do około 7. Dodatek 14% osadu doprowadził do zobojętnienia podłoża po uprawie kukurydzy i bobiku, a po zastosowaniu największego 16% dodatku osadu nie następowała dalsza wyraźna zmiana pH podłoża (rys. 1a). Natomiast wartości pH podłoża po uprawie owsa i łubinu regularnie wzrastały ze zwiększającym się udziałem osadu dennego aż do największego jego dodatku (rys. 1b). Podobne tendencje zmian zanotowano w przypadku pomiaru pH w zawieszynie wodnej.

Osady denne bagrowane ze zbiorników wodnych wykazują zwykle znaczny udział frakcji pyłastej i ilastej w składzie granulometrycznym oraz stosunkowo wysoką wartość pH ze względu na dużą zawartość węglanu wapnia oraz magnezu [6, 7]. Zwiększające się dodatki osadu dennego zastosowane w doświadczeniu powodowały wzrost wartości pH podłoża oraz jego zdolności sorpcyjnych. W efekcie sukcesywnie zmniejszała się mobilność metali ciężkich oraz ich fitoprzyswajalność, na co wskazują wartości współczynników bioakumulacji niklu w nadziemnych częściach testowych roślin (zawartość Ni w roślinie *versus* zawartość Ni w glebie) (rys. 2).



Rys. 2. Zmiany wartości współczynników bioakumulacji (WB) w zależności od udziału osadu dennego w podłożu
Fig. 2. Changes of bioaccumulation coefficient (WB) depending on share of bottom sediment in substratum

Niezależnie od udziału osadu dennego w podłożu, największe wartości WB dla niklu stwierdzono w przypadku bobiku, a najmniejsze dla kukurydzy. Rośliny dwuliścienne wykazały większe zdolności do akumulowania niklu w porównaniu z roślinami jednoliściennymi niezależnie od stopnia zanieczyszczenia podłoża tym metalem [8, 9]. Jest to zgodne z wynikami otrzymanymi przez Hermsa i Brummera [10], którzy stwierdzili, że odczyn gleby jest jednym z ważniejszych parametrów fizykochemicznych gleby, wywierającym wpływ na dostępność metali ciężkich dla roślin.

Wnioski

1. Dodatek osadu dennego do podłoża, w ilości od 0 do 16% jego całkowitej masy, spowodował sukcesywny wzrost wartości pH podłoża ze względu na zdolność osadu do odkwaszania podłoża.

2. Efekt neutralizacji podłoża w przypadku następstwa kukurydza-bobik nastąpił przy udziale osadu dennego wynoszącym 14% masy podłoża, a w przypadku następstwa owies-lubin nastąpił dopiero po zastosowaniu 16% dodatku osadu.
3. Wzrastający udział osadu dennego w podłożu ograniczał przyswajalność Ni i powodował obniżenie zawartości tego pierwiastka w częściach nadziemnych roślin, co skutkowało zmniejszeniem wartości współczynników bioakumulacji Ni w nadziemnych częściach wszystkich roślin testowych.
4. Niezależnie od udziału osadu dennego w podłożu, największe wartości współczynnika bioakumulacji niklu stwierdzono w przypadku bobiku, a najmniejsze dla kukurydzy.

Literatura

- [1] Gorlach E. i Mazur T.: Chemia rolna. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2001.
- [2] Ciesielczuk T., Kusza G. i Karwaczyńska U.: Roczn. Ochr. Środow., 2011, **13**, 1327-1338.
- [3] Gwóźdź R.: Właściwości osadów spoistych Jeziora Rożnowskiego w aspekcie ich geotechnicznego wykorzystania. Praca doktorska. Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii Środowiska, Instytut Geotechniki, Kraków 2007, s. 140.
- [4] Gałka B. i Wiatkowski M.: Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie - Water-Environ.-Rural Areas 2010, **10**, 4(32), 53-63.
- [5] Kalembsa S. i Wysokiński A.: Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2002, **482**, 251-256.
- [6] Saeedi M., Hosseinzadeh M. i Rajabzadeh M.: Environ. Earth Sci., 2011, **62**, 519-527.
- [7] Niemiec M.: Możliwości rolniczego zagospodarowania osadu bagrowanego ze Zbiornika Rożnowskiego. Praca doktorska. Akademia Rolnicza im. H. Kołłątaja w Krakowie, Wydział Rolniczo-Ekonomiczny, Katedra Chemii Rolnej, Kraków 2006, s. 198.
- [8] Guo Y. i Marschner H.: J. Plant Nutr., 1995, **18**, 2691-2706.
- [9] Właśniewski S.: Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2003, **493**, 269-278.
- [10] Herms U. i Brümmer G.W.: Ztschr. Pflanzenernähr. Bodenk., 1984, **147**, 400-424.

CHANGES OF SOIL pH VALUE AND NICKEL PHYTOAVAILABILITY AS AN EFFECT OF BOTTOM SEDIMENT ADDITION TO THE SUBSTRATUM

Department of Agricultural and Environmental Chemistry, Hugo Kollataj University of Agriculture in Krakow

Abstract: The aim of the studies was an estimate of effect of bottom sediment addition on substratum reaction and on nickel uptaking by plants under conditions of pot experiment. Very acid soil and bottom sediments dredged from Rożnow Reservoir were used as components of substratum. Bottom sediment share ranged from 0 to 16% of total mass of substratum. Test plants were grown in orders: maize and faba bean as well as oat and lupine. After vegetation the plants were harvested on green mass. The content of Ni in mineralizats obtained from plant material was determined by the ICP-AES method. The changes of Ni amount removed with yield of plants depending on species of the plant and of bottom sediment share in substratum were compared. In spite of increase of nickel content in substratum as an effect of additional Ni load with applied bottom sediment, an increased its content in plant tissue of most test plant was not found. Bottom sediment addition in an amount exceeding 4% of the substrate mass caused a decrease of Ni content in the aboveground parts of all test plants, in comparison with plant of control objects. Under conditions of increased share of sediment in substratum the highest amounts of nickel were removed with yield of maize and the lowest in case of oat yield. For estimate the changes of Ni uptake with yield of test plants the Ni bioaccumulation coefficients (BC) (content in tops *versus* content in soil) for individual plants were calculated. The highest values of this coefficient were noted in case of horse bean, for oat and lupine had similar values, and the lowest ones were observed in case of maize. The average values of BC for individual plants decreased as follow: 0.74 - faba bean, 0.37 - oat, 0.31 - lupine, 0.16 - maize, what may be connected with belonging of plant to mono- or dicotyledonous plants and quantity of biomass yield. Interrelationships obtained in this experiment one may explain as an effect of bottom sediment ability to substratum neutralization, which was affirmed in pH values noted after harvesting of consecutive plants.

Keywords: bottom sediment, nickel, plants, uptake, reaction, bioaccumulation coefficients

Wojciech BARAN¹, Dominik ZAWORA, Ewa ADAMEK¹, Andrzej MAKOWSKI¹
i Andrzej SOBCZAK^{1,2}

USUWANIE SULFONAMIDÓW ZE ŚCIEKÓW METODĄ ELEKTROKOAGULACJI

REMOVAL OF SULFONAMIDES FROM WASTEWATER BY ELECTROCOAGULATION

Abstrakt: Celem pracy było zbadanie możliwości usuwania sulfonamidów ze ścieków za pomocą procesów koagulacji chemicznej i elektrochemicznej. Zamierzano również optymalizować proces elektrokoagulacji ze względu na usuwania sulfonamidów. W trakcie badań stosowano próbki rzeczywistych ścieków komunalnych aplikowanych mieszaniną sulfadiazyny, sulfanilamidu, sulfametoksazolu i sulfatiazolu o stężeniach od 1 do 10 mg/dm³. Jako koagulant chemiczny stosowano wyłącznie roztwór FeCl₃. Skuteczności koagulacji wyznaczano na podstawie obniżenia mętności ścieków oraz stopnia usunięcia wybranych do badań sulfonamidów. Porównano efekty uzyskiwane metodą koagulacji chemicznej i elektrokoagulacji oraz określono w szerokim zakresie wpływ pH i zastosowanej dawki koagulantu. W przypadku elektrokoagulacji określono dodatkowo wpływ rodzaju zastosowanej anody, gęstości prądowej, czasu trwania elektrolizy, natężenia prądu oraz wyjściowego stężenia sulfonamidów. W trakcie badań określono również wydajność prądową procesu. Stwierdzono, że zarówno klasyczna koagulacja chemiczna, jak i elektrokoagulacja są mało efektywnymi metodami usuwania sulfonamidów ze ścieków. W przypadku elektrokoagulacji można uzyskać nieznaczne zwiększenie usunięcia sulfonamidów, obniżając natężenie prądu i przedłużając czas trwania elektrolizy. Stwierdzono również, że proces usuwania sulfonamidów ze ścieków zachodzi bardziej efektywnie z użyciem anody wykonanej z żelaza niż z glinu. Ponadto konieczne jest każdorazowe eksperymentalne ustalanie optymalnej wartości pH roztworu poddawanego elektrokoagulacji.

Słowa kluczowe: sulfonamidy, elektrokoagulacja, ścieki

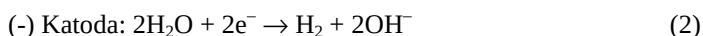
Amidy kwasu 4-aminobenzenosulfonowego (sulfonamidy) są substancjami o działaniu bakteriostatycznym. Obecnie mają one ograniczone zastosowanie w lecznictwie, lecz nadal są powszechnie stosowane w weterynarii, bowiem mają niską cenę, szerokie spektrum działania bakteriostatycznego i doskonale sprawdzają się na rutynowych zabiegach. Bywają również dodawane profilaktycznie do pasz dla zwierząt hodowlanych [1-3]. Wprowadzone do środowiska są w nim trwałe, a zarazem łatwo się rozprzestrzeniają, przedostając się nawet do wód gruntowych [2-5]. Ze względu na formę aktywności biologicznej ich śladowa obecność sprzyja generowaniu lekooporności i może być potencjalnie niebezpieczna dla zdrowia ludzi [6, 7].

Ocena usuwania sulfonamidów ze ścieków w klasycznych mechaniczno-biologicznych oczyszczalniach ścieków jest kontrowersyjna [5, 8]. Wielu autorów wskazuje na niską skuteczność stosowanych tam technologii, zwłaszcza w przypadku ścieków zawierających znaczne ilości substancji toksycznych dla drobnoustrojów [8, 9]. Tego typu ścieki często oczyszcza się metodą koagulacji wywoływanej dodatkiem jonowych związków żelaza lub glinu. Mimo dużej skuteczności wobec zanieczyszczeń koloidalnych metoda ta jest bardzo mało skuteczna w przypadku sulfonamidów [5, 10]. Według danych literaturowych,

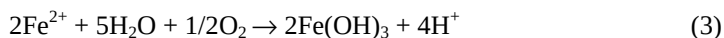
¹ Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 364 15 62, email: bw-xxl@wp.pl

² Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, ul. Kościelna 13, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 634 11 92, email: andsobcz@poczta.onet.pl

redukcja stężenia sulfametoksazolu po koagulacji ścieków zawierających ten lek wyniosła od 7,5 do 18,9% w przypadku zastosowania roztworu FeCl_3 o stężeniu 50 ppm, oraz od –50 do 21,3%, gdy jako koagulant zastosowano roztwór $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ o stężeniu 25 ppm [10]. Modyfikacją procesu koagulacji jest elektrokoagulacja. Jej mechanizm jest prawie taki sam jak w przypadku koagulacji, jednak istotną różnicę stanowi sposób dodania koagulantu, a dokładniej źródło jonów powodujących destabilizację koloidu. W procesie elektrokoagulacji są one uwalniane podczas elektrolizy, której poddaje się roztwór koloidu. Na przykład w przypadku elektrod wykonanych z żelaza zachodzą następujące procesy elektrodowe [11]:



Jony Fe^{2+} w międzyczasie są utleniane tlenem z powietrza:



W stosunku do klasycznej koagulacji ma ona następujące korzyści: jony metali są wytwarzane *in situ*; nie wymaga to dodatku odczynników, a więc nie powoduje to ewentualnego zanieczyszczenia roztworu, elektrokoagulacja jest łatwa w realizacji i charakteryzuje się krótszym czasem trwania niż klasyczna koagulacja [12, 13]. Poza tym podczas elektrolizy wodnych roztworów zawierających leki teoretycznie możliwa jest ich degradacja na skutek ich jednoczesnego elektrochemicznego utleniania [14].

Celem tej pracy było zbadanie możliwości usuwania sulfonamidów ze ścieków za pomocą procesów koagulacji chemicznej i elektrochemicznej. Zamierzano również optymalizować proces elektrokoagulacji pod kątem usuwania sulfonamidów.

Metodyka

Do badań użyto ścieków komunalnych (tzw. ścieki białe o niskiej podatności na koagulację), pobieranych przy ujściu kolektora w oczyszczalni ścieków dzielnicy Zagórze w Sosnowcu. Ścieki przechowywano w lodówce, a przed eksperymentami doprowadzano do temperatury pokojowej za pomocą ogrzewanej płuczki ultradźwiękowej. Ścieki charakteryzowały się następującymi parametrami: mętność $85 \div 180$ FTU, konduktywność $0,57 \div 0,79$ $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, pH $6,5 \div 7,5$. Przed eksperymentami aplikowano je do stężenia po $1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztworem zawierającym *sulfanilamid* (SAD), *sulfametoksazol* (SMX) oraz sole sodowe *sulfadiazyny* (SDZ) i *sulfatiazolu* (STZ).

Koagulację prowadzono w zlewkach (wys. 7 cm, śr. 5,5 cm) zawierających po 100 cm^3 ścieków. Próbkę mieszano sprężonym powietrzem (nie krócej niż przez 5 min), a następnie pozostawiano do sedymentacji (30 min). Jako koagulant chemiczny stosowano 1 cm^3 odpowiednio stężonego roztworu FeCl_3 (dawka wynosiła $20,4 \div 124,4$ mg Fe na 1 dm^3 ścieków). W trakcie trwania eksperymentów próbki były chronione przed światłem ze względu na właściwości fotosensybilizacyjne soli żelaza.

Podczas elektrokoagulacji katodę każdorazowo stanowił cylindryczny pręt ze stali niskiej jakości, natomiast anodę odpowiednio cylindryczny pręt stalowy lub aluminiowy. Powierzchnia elektrod zawsze wynosiła $5,7 \text{ cm}^2$. Odpowiednią gęstość prądową uzyskiwano dzięki korekcie napięcia elektrolizera (EP5/1) do maksymalnej wartości 7 V. Zmianę pH próbek uzyskiwano poprzez dodatek roztworów HCl lub NaOH o stężeniach

$1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. W trakcie eksperymentów kontrolowano czas, napięcie i natężenie prądu, pH i konduktywność (przewodnictwo). Skuteczności koagulacji wyznaczano na podstawie obniżenia mętności ścieków oraz stopnia usunięcia sulfonamidów wybranych do badań. Mętność ścieków wyznaczano metodą turbidymetryczną (metoda HACH nr 8237; spektrofotometr Varian Cary 50-bio; $\lambda = 450 \text{ nm}$). Stężenie sulfonamidów oznaczano metodą HPLC (detektor-Waters TAD-486; $\lambda = 254 \text{ nm}$; pompa - Knauer 64; kolumna - Supelcosil LC-18, ziarno $5 \mu\text{m}$, $250 \times 4,6 \text{ mm}$; faza ruchoma - $5\% \text{ CH}_3\text{CN} + \text{bufor } \text{KH}_2\text{PO}_4$ $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ o $\text{pH} = 8,2$).

Omówienie wyników

Uzyskane rezultaty oraz parametry badanych procesów w skróconej formie zebrano w tabeli 1, natomiast na rysunkach 1 i 2 przedstawiono szczegółowe wyniki wybranych eksperymentów. We wszystkich eksperymentach uzyskano obniżenie mętności ścieków. Zazwyczaj przekraczało ono 60%, co może świadczyć o prawidłowym przebiegu koagulacji.

Tabela 1

Parametry i wyniki badanych procesów koagulacji i elektrokoagulacji

Table 1

Parameters and results of studied coagulation and electrocoagulation processes

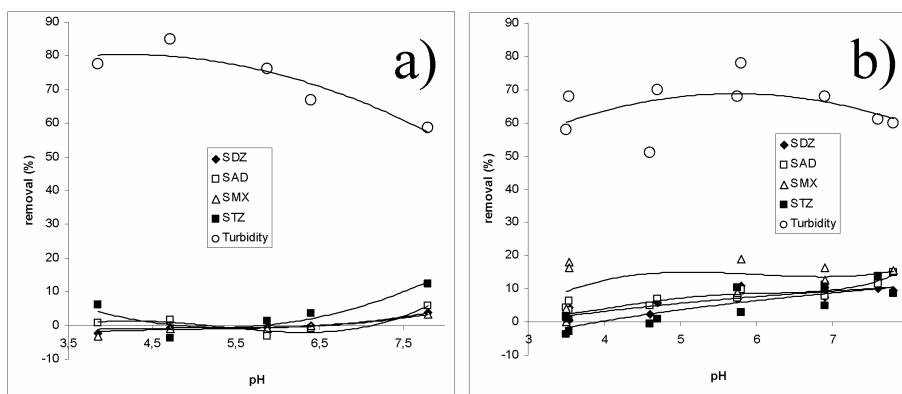
Stałe warunki koagulacji	Zmienne warunki koagulacji	Mętność ścieków [FTU]	Stopień usunięcia średnia/min-max/warunki [%]					Komentarz
			SDZ	SDA	SMX	STZ	Mętność	
Koagulacja chemiczna za pomocą FeCl ₃								
D _K = 41,5 mg Fe dm ⁻³	pH = 3,85÷7,80	85	0 -2,2÷3,7 (pH = 7,80) ¹	0,8 -3,3÷5,8 (pH = 7,80) ¹	-0,4 -3,3÷3,3 (pH = 7,80) ¹	3,9 -3,7÷12,2 (pH = 7,80) ¹	72,9 58,8÷85,0 (pH = 7,80) ¹	Niska wydajność i brak istotnych korelacji (rys. 1a)
pH ≈ 7,0	D _K = 20,4÷102 mg Fe dm ⁻³	89÷180	5,0 -1,8÷16,1 (D _K = 20,4) ¹	1,9 -3,3÷9,6 (D _K = 102) ¹	1,6 -5,8÷8,6 (D _K = 102) ¹	-0,8 -19÷6,0 (D _K = 102) ¹	67,1 50,6÷79,6 (D _K = 102) ¹	Stopień usunięcia sulfonamidów i mętności rósł ze wzrostem D _K
Bez korekty pH	pH = 4,33÷7,26 D _K = 10,4÷124,4 mg Fe dm ⁻³	145	5,2 2,5÷8,3 (pH = 4,33, D _K = 124,4) ¹	7,5 -0,3÷21,4 (pH = 4,33, D _K = 124,4) ¹	10,0 1,6÷21,0 (pH = 4,33, D _K = 124,4) ¹	8,2 2,4÷18,6 (pH = 4,33, D _K = 124,4) ¹	68,6 54,6÷79,6 (pH = 7,01, D _K = 102) ¹	Stopień usunięcia sulfonamidów nieznacznie rósł ze wzrostem D _K
Elektrokoagulacja z anodą stalową o powierzchni 5,7 cm ²								
t _E = 6 min CD = 105,3 A m ⁻²	pH = 3,50÷7,80	145	5,9 0,5÷11,0 (pH = 5,80) ¹	7,1 -3,6÷14,8 (pH = 7,80) ¹	12,4 0÷18,8 (pH = 5,80) ¹	4,0 -3,6÷13,9 (pH = 7,60) ¹	64,7 54,0÷78,1 (pH = 5,80) ¹	Stopień usunięcia sulfonamidów nieznacznie rósł ze wzrostem pH (rys. 1b)
pH ≈ 6,5 CD = 105,3 A m ⁻²	t _E = 1÷30 min	145	3,6 -14÷13,0 (t _E = 6) ¹	3,4 -24÷17,2 (t _E = 6) ¹	9,8 -12÷22,1 (t _E = 10) ¹	2,9 -7,6÷21,7 (t _E = 6) ¹	47,8 21,2÷68,0 (t _E = 30) ¹	Stopień usunięcia sulfonamidów osiągał maksimum (po 6 min), a mętności rósł ze wzrostem t _E (rys. 2a)

pH $\approx$ 7,0 $D_{Fe} \approx 70 \text{ mg dm}^{-3}$	CD = 17,5 $\pm$ 158 A m^{-2} $t_E =$ 4 $\pm$ 36 min	145	2,0 -4,4 $\pm$ 7,5 (CD = 158, $t_E = 4$) ¹	6,5 -3,6 $\pm$ 21 (CD = 17,5; $t_E = 36$) ¹	9,3 -31 $\pm$ 40 (CD = 17,5; $t_E = 36$) ¹	10,6 -14 $\pm$ 37 (CD = 17,5; $t_E = 36$) ¹	64,1 50,3 $\pm$ 74,4 (CD = 17,5; $t_E = 36$) ¹	Korzystne jest przewodzenie elektrolizy przez dłuższy czas przy niskich wartościach CD (rys. 2b)
Elektrokoagulacja z anodą aluminiową o powierzchni 5,7 cm²								
$t_E = 6 \text{ min}$ CD = 105,3 A m^{-2}	pH = 3,46 $\pm$ 9,60	145	-0,7 -4,3 $\pm$ 2,2 (pH = 9,6) ¹	-0,9 -8,2 $\pm$ 2,1 (pH = 6,8) ¹	0,8 -2,7 $\pm$ 2,5 (pH = 5,2) ¹	-4,3 -6,1 $\pm$ 1,2 (pH = 9,6) ¹	-	Niska wydajność i brak korelacji

D_K - dawka koagulantu, t_E - czas elektrolizy, CD - gęstość prądowa, D_{Fe} - ilość jonów Fe wprowadzonych do roztworu podczas elektrolizy

¹⁾ warunki, w jakich obserwowano maksymalne wartości usunięcia

Stwierdzono, że usuwanie sulfonamidów (SDZ, SDA, SMX, STZ) ze ścieków w trakcie koagulacji chemicznej zachodzi z bardzo niskimi wydajnościami, przeciętnie nieprzekraczającymi 10%. Jedynie incydentalnie uzyskiwano wydajności rzędu 20%, przy czym wyniki poszczególnych serii pomiarowych znacznie różniły się między sobą. Podobne rezultaty zostały opisane w pracy Suareza i współprac. [10]. Nie stwierdzono związku pomiędzy rodzajem sulfonamidu a stopniem jego usunięcia (tab. 1) oraz znaczącego wpływu pH na ten proces (rys. 1a). Natomiast zwiększanie dawki koagulantu (D_K) miało wpływ na nieznaczny wzrost wydajności usuwania sulfonamidów (tab. 1).

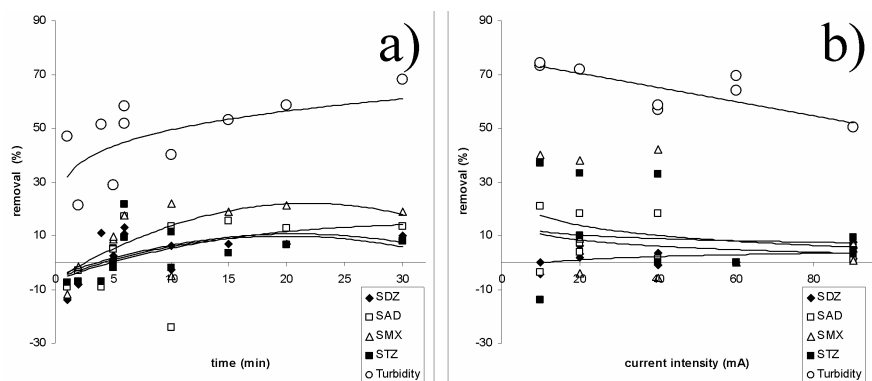


Rys. 1. Zależność pomiędzy pH a efektywnością koagulacji chemicznej (a) lub elektrokoagulacji (b). Parametry procesów zamieszczono w tabeli 1

Fig. 1. Relationship between pH and efficiency of chemical (a) or electrochemical (b) coagulation. Parameters of processes were inserted in Table 1

W przypadku elektrokoagulacji prowadzonej z anodą stalową poprzedzające ją elektrolityczne roztwarzanie żelaza zachodziło z bardzo dużymi wydajnościami prądowymi (do 96%). Po zakończeniu elektrokoagulacji w pojedynczych eksperymentach uzyskiwano dosyć wysokie stopnie usunięcia badanych sulfonamidów (nawet do 40%, tab. 1), niemniej rozbieżności pomiędzy wynikami poszczególnych serii pomiarowych były bardzo duże. Podobnie jak w przypadku koagulacji chemicznej, przeciętny uzyskiwany stopień usunięcia

sulfonamidów wynosił jedynie ok. 10%. Jednak w tym przypadku stwierdzono, że SMX jest nieco bardziej podatny na usuwanie w trakcie elektrokoagulacji niż pozostałe sulfonamidy. Większy był również wpływ pH (rys. 1b). Dla większości sulfonamidów (z wyjątkiem SMX) lepsze rezultaty uzyskiwano przy $\text{pH} > 6$.



Rys. 2. Zależność pomiędzy czasem elektrolizy (a) lub natężeniem prądu elektrolizy (b) a efektywnością elektrokoagulacji. Parametry procesów zamieszczono w tabeli 1

Fig. 2. Relationship between time (a) or current intensity (b) of electrolysis and efficiency of electrochemical coagulation. Parameters of processes were inserted in Table 1

Bardzo ważnym parametrem procesu elektrokoagulacji okazał się czas prowadzenia etapu elektrolizy (t_E). Stwierdzono, że w próbkach o bardzo krótkim czasie elektrolizy ($t_E < 5$ min) uzyskiwano wyraźnie niższą efektywność koagulacji (rys. 2a). Może być to efektem zbyt niskiego stężenia jonów Fe, ponieważ przy stałej gęstości prądowej (CD) ilość tych jonów wprowadzonych do ścieków jest wprost proporcjonalna do czasu [11]. Po 5 minutach elektrolizy prądem o natężeniu 60 mA do ścieków wprowadzono ponad $52 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ jonów Fe, czyli więcej niż podczas badań koagulacji chemicznej, w trakcie których uzyskiwano znacznie wyższe stopnie usunięcia (tab. 1).

Aby ilość jonów Fe wprowadzonych do roztworu podczas elektrolizy (D_{Fe}) przy różnych gęstościach prądowych (CD) była stała, odpowiednio korygowano wartość t_E w taki sposób, by ładunek elektryczny przepływający przez badaną próbkę był każdorazowo identyczny. Wyniki przedstawione na rysunku 2b wskazują, że lepsze efekty uzyskuje się przy niskich wartościach CD (przy niskim natężeniu prądu), jednak wymaga to stosowania dłuższego czasu prowadzenia elektrolizy, co w konsekwencji może pogorszyć ekonomikę procesu.

Stopień usunięcia sulfonamidów podczas elektrokoagulacji prowadzonej z użyciem anody aluminiowej w całym badanym zakresie pH był bardzo niski (≈ 0) i nie wykazywał jakiegokolwiek korelacji (tab. 1).

Reasumując, brak skuteczności obu metod koagulacji może wynikać z budowy sulfonamidów. Leki te ze względu na swój wysoce polarny charakter nie adsorbują się na powierzchni koloidalnego wodorotlenku żelaza powstającego podczas klasycznej koagulacji chemicznej, jak i elektrokoagulacji. Z drugiej strony uzyskane rezultaty wskazują, że ruchliwość jonowych form badanych sulfonamidów okazała się zbyt niska, by

mogły one aktywnie uczestniczyć w poprzedzającym elektrokoagulację procesie elektrolizy.

Wnioski

- Elektrokoagulacja, podobnie jak klasyczna koagulacja, chemiczna nie jest efektywną metodą oczyszczania ścieków z sulfonamidów.
- Nieznaczne, aczkolwiek zauważalne zwiększenie efektywności elektrokoagulacji można uzyskać, stosując bardzo niską gęstość prądową przy jednoczesnym znacznym wydłużeniu trwania elektrolizy.

Podziękowania

Praca była finansowana z umowy statutowej KNW 1-015/10.

Literatura

- [1] Patrick G.L.: Chemia medyczna. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 2003.
- [2] Sarmah A.K., Meyer M.T i Boxall A.B.A.: Chemosphere, 2006, **65**, 725-759.
- [3] Sukul P. i Spittler M.: Toxicol. Sci., 2006, **187**, 67-101.
- [4] Burkhardt M., Stamm Ch., Waul Ch., Singer H. i Müller S.: J. Environ. Qual., 2005, **34**, 1363-1371.
- [5] Ternes T.: POSEIDON detailed report related to the overall duration, 2005. www.eu-poseidon.com.
- [6] Kemper N.: Ecol. Indic., 2008, **8**, 1-13.
- [7] Narodowy Program Ochrony Antybiotyków na lata 2006-2010, Ministerstwo Zdrowia, http://www.mz.gov.pl/wwwfiles/ma_struktura/docs/zal_ochr_antybiotyky_26032007.pdf
- [8] Turkdogan F.I. i Yetilmezsoy K.: J. Hazard. Mater., 2009, **166**, 297-308.
- [9] Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt, Literaturstudie Fachbericht 2, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, Recklinghausen 2007.
- [10] Suarez S., Lema J. i Omil F.: Bioresource Technol., 2009, **100**, 2138-2146.
- [11] Jing-Wei F., Ya-Bing S., Zheng Z., Ji-Biao Z., Shu L. i Yuan-chun T.: J. Environ. Sci., 2007, **17**, 1409-1415.
- [12] Emmamjomeh M. i Sivakumar M.: J. Environ. Manage., 2009, **90**, 1663-1679.
- [13] Linares-Hernández Y., Barrera-Díaz C., Bilyeu B. i Juárez-García R.P.: J. Hazard. Mater., 2010, **175**, 688-694.
- [14] Klavarioti M., Mantzavinos D. i Kassinos D.: Environ. Int., 2009, **35**, 402-417.

REMOVAL OF SULFONAMIDES FROM WASTEWATER BY ELECTROCOAGULATION

¹ Department of General and Analytical Chemistry, Medical University of Silesia, Sosnowiec

² Institute of Occupational Medicine and Environmental Health, Sosnowiec

Abstract: The aim of this study was to evaluate the possibility of removal of sulfonamides from wastewater using chemical and electrochemical coagulation processes. It was also intended to optimize the process of electrocoagulation from the viewpoint of sulfonamides removal. In the experiments, mixtures of sulfadiazine, sulfanilamide, sulfamethoxazole and sulfathiazole at concentrations from 1 to 10 mg/dm³ were added to real wastewater. FeCl₃ solution was used as a chemical coagulant. Effectiveness of coagulation was determined based on the reduction in turbidity of wastewater and the degree of removal of selected sulfonamides. Moreover, the effects obtained by chemical coagulation and electrocoagulation were compared and effect of a wide range of pH and applied coagulant dose were determined. In the case of electrocoagulation the specific additional effect, such as the type of anode used, current density and intensity, time of electrolysis, and the initial concentration of sulfonamide were determined. In these experiments, the current efficiency of the process was also estimated. It was found that both the classical, chemical coagulation and electrocoagulation are low effective methods for the removal of sulfonamides from wastewater. In the case of electrocoagulation, a slight increase in the removal of

drugs can be obtained by reducing current intensity and prolonging the time of electrolysis. The sulfonamides removal from wastewater occurred more efficiently with the use of iron than aluminum anode. Moreover, the experimental determination of the optimal pH in solution before electrocoagulation process was necessary each time.

Keywords: sulfonamides, electrocoagulation, wastewater

Robert BICZAK¹, Barbara HERMAN¹ i Piotr RYCHTER¹

**WPLYW NAWOŻENIA AZOTEM, FOSFOREM I POTASEM
NA PLONOWANIE I WARTOŚĆ BIOLOGICZNĄ
SELERA NACIOWEGO.
CZĘŚĆ II*: POZIOM SUCHEJ MASY, CUKRÓW,
CHLOROFILU I WITAMINY C**

**EFFECTS OF NITROGEN, PHOSPHORUS AND POTASSIUM FERTILIZATION
ON YIELD AND BIOLOGICAL VALUE OF LEAF CELERY.
PART II*: DRY MATTER, SUGARS, CHLOROPHYLL
AND ASCORBIC ACID CONTENT**

Abstrakt: W doświadczeniu wazonowym badano wpływ nawożenia azotem, fosforem, potasem oraz łącznego nawożenia tymi składnikami (NPK) na poziom suchej masy, cukrów rozpuszczalnych, chlorofilu i kwasu askorbinowego w liściach selera naciowego (*Apium graveolens* L. var. *dulce* (Mill.) Pers.). Wyniki przeprowadzonych badań dowiodły, że duża zawartość azotu, fosforu i potasu w glebie prowadzi do pogorszenia wartości biologicznej roślin. Badania z selerem naciowym wykazały ponadto, iż optymalne dawki nawożenia ze względu na plon nie gwarantują największej wartości odżywczej warzyw. Wysoki poziom nawożenia mineralnego powodował spadek zawartości chlorofilu i kwasu askorbinowego w liściach selera naciowego. Podnoszenie zasobności gleby w azot, fosfor i potas obniżało poziom cukrów w warzywach.

Słowa kluczowe: nawożenie mineralne, seler naciowy, sucha masa, cukry, chlorofil, kwas askorbinowy

Uzyskanie plonów warzyw o wysokiej wartości biologicznej jest uzależnione od szeregu czynników, w tym od nawożenia mineralnego, które, będąc istotnym czynnikiem wzrostu plonu [1-3], wpływa także znacząco na skład chemiczny roślin, zmieniając zarówno zawartość składników mineralnych [2, 4-6], jak i organicznych [7-13].

Rosnące zainteresowanie warzywami liściowymi, w tym i selerem naciowym, skłania do ciągłego doskonalenia jego agrotechniki w celu uzyskania jak największych plonów, cechujących się jednocześnie dobrą jakością. Przy ocenie wartości biologicznej warzyw liściowych określa się m.in. zawartość suchej masy, cukrów i witaminy C [14]. Ważną rolę w procesach biosyntezy zachodzących w zielonych częściach roślin odgrywają chlorofile [15]. Od zawartości barwników asymilacyjnych w roślinach w dużym stopniu uzależniona jest produkcja biomasy, dlatego też oznacza się ich zawartość w badaniach dotyczących efektywności nawożenia mineralnego [1, 9, 16, 17].

Celem przeprowadzonych badań była ocena wpływu wzrastających dawek nawożenia mineralnego azotem, fosforem i potasem oraz kompleksowego nawożenia tymi składnikami (NPK) na poziom suchej masy, cukrów rozpuszczalnych, chlorofilu całkowitego oraz kwasu askorbinowego w liściach selera naciowego oraz wyznaczenie

¹ Zakład Biochemii, Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, tel. 34 361 51 54, fax 34 366 53 22 email: r.biczak@ajd.czyst.pl, b.herman@ajd.czyst.pl, p.rychter@ajd.czyst.pl

* Część I - Robert Biczak, Barbara Herman i Piotr Rychter: Wpływ nawożenia azotem, fosforem i potasem na plonowanie i wartość biologiczną selera naciowego. Część I: Plon i skład mineralny warzyw. Proc. ECOpole, 2011, 5(1), 161-171.

optymalnych dawek nawożeń ze względu na poziom suchej masy i zawartość wybranych związków organicznych.

Metodyka badań

Przeprowadzono trzyletnie badania z selerem naciowym (*Apium graveolens* L. var. *dulce* (Mill.) Pers.) odmiany Utah 52-70. Metodykę założenia doświadczalnych wazonowych oraz formy i dawki zastosowanych nawożeń azotem, fosforem i potasem omówiono w części I niniejszej pracy.

Próbki materiału roślinnego do analiz pobierano przy zbiorze warzyw, w końcu września, średnio po trzy próbki z każdej kombinacji składającej się z 15 blaszek liściowych selera naciowego. W świeżym materiale roślinnym oznaczono zawartość witaminy C metodą Tillmansa [18] oraz poziom chlorofilu całkowitego metodą spektrofotometryczną [19, 20]. Suchą masę liści selera oznaczono metodą suszarkową [21], a zawartość cukrów rozpuszczalnych w materiale roślinnym wysuszonym w temp. $60 \div 70^\circ\text{C}$ metodą Luffa-Schoorla [18].

Na podstawie uzyskanych wyników określono zależności pomiędzy poziomem suchej masy, cukrów, kwasu askorbinowego i chlorofilu a wielkością dawek nawożenia - x (N, P, K, NPK). Do opisu zależności zastosowano funkcję wielomianową 2^o: $y = a + bx + cx^2$, a dawki optymalne obliczono z zależności: $x_{\text{opt}} = -b/2c$.

Ocenę istotności otrzymanych wyników przeprowadzono, wykorzystując analizę wariancji (test F Fishera-Snedecora), a wartości $\text{NIR}_{0,05}$ obliczono testem Tukeya.

Wyniki badań

Przeprowadzone analizy wskazują na istotny wpływ nawożenia mineralnego azotem, fosforem i potasem na wartość biologiczną selera naciowego (tab. 1, rys. 1).

Analiza zmian poziomu suchej masy w liściach selera naciowego wykazała (tab. 1), że spośród zastosowanych nawożeń stymulująco na poziom suchej masy działało nawożenie azotem, przy czym najwyższy, 9%, wzrost suchej masy wystąpił przy średniej z zastosowanych dawek nawozu (75 mg N/kg gleby). Niewielki wzrost suchej masy odnotowano także pod wpływem nawożenia fosforem. Nawożenie potasem oraz łączne nawożenie NPK prowadziły natomiast, z wyjątkiem najniższych zastosowanych dawek, do nieznacznego obniżenia zawartości suchej masy. W przypadku tych kombinacji nawozowych odnotowano liniowy spadek poziomu suchej masy w miarę wzrostu dawek nawozów (tab. 2, rys. 1).

Stosowane w badaniach nawożenia mineralne powodowały z reguły znaczny spadek zawartości cukrów rozpuszczalnych w suchej masie roślin w porównaniu z nienawożoną kontrolą (tab. 1). Liniowy spadek poziomu cukrów rozpuszczalnych w miarę wzrostu dawek nawozów stwierdzono dla większości użytych kombinacji nawozowych (tab. 2, rys. 1). Najbardziej niekorzystny wpływ na nagromadzenie cukrów wywierało jednostronne nawożenie potasem oraz pełne nawożenie NPK. Przy największych zastosowanych dawkach potasu poziom cukrów uległ obniżeniu aż o 49% w stosunku do roślin nienawożonych, a przy najwyższej dawce NPK obserwowany spadek był jeszcze większy - około 57%.

Tabela 1

Wpływ nawożenia azotem, fosforem i potasem oraz łącznego nawożenia NPK na poziom suchej masy oraz zawartość analizowanych składników w liściach selera naciowego

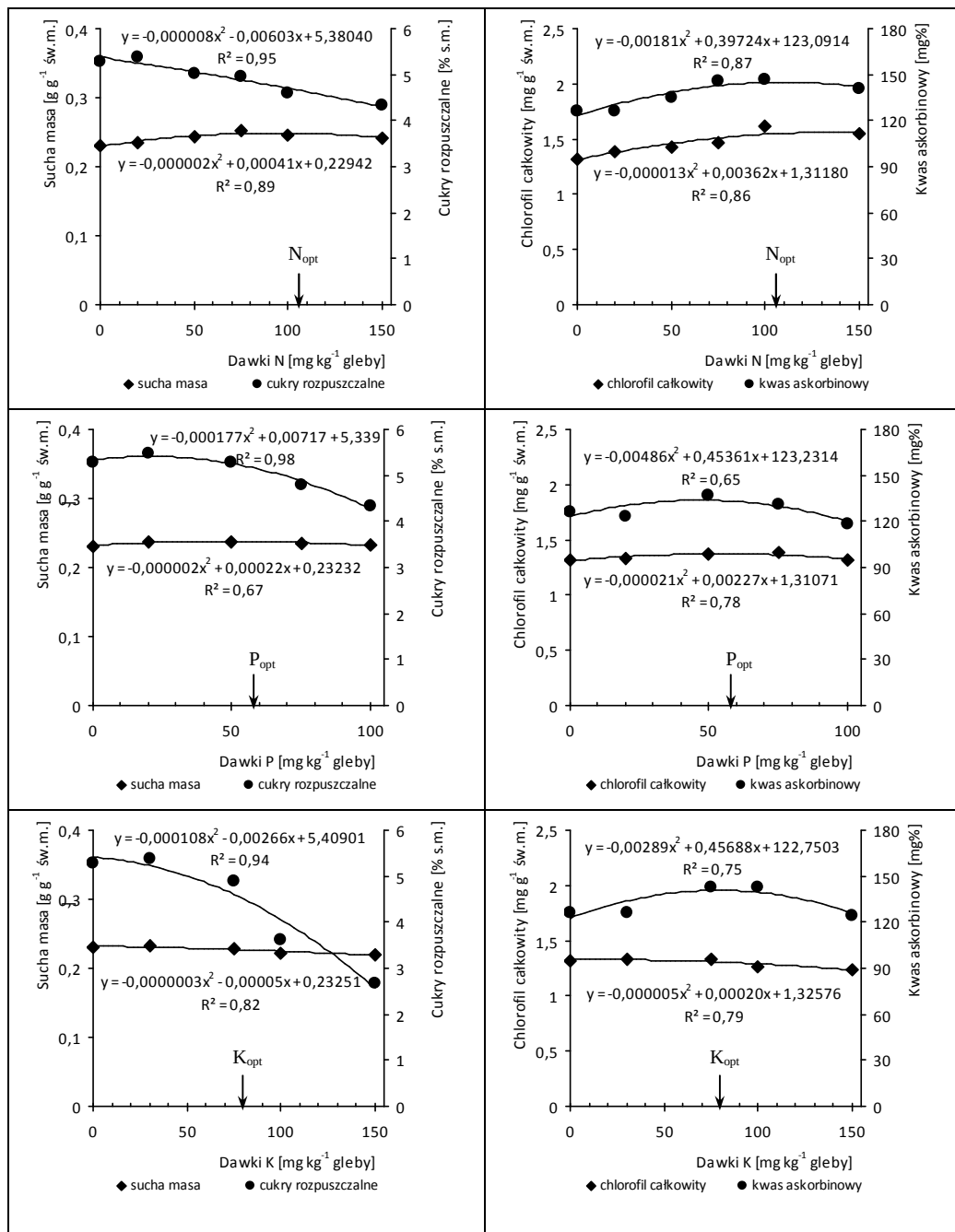
Table 1

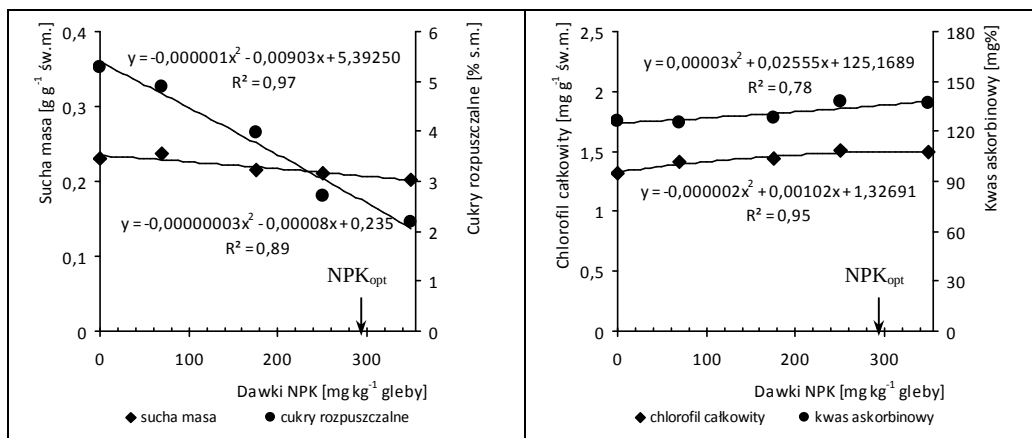
Effect of nitrogen, phosphorus, potassium and NPK fertilization on dry matter, sugars, chlorophyll and ascorbic acid contents in the leaves of leaf celery

Zastosowane nawożenie	Sucha masa [g g ⁻¹ św.m.]				Cukry rozpuszczalne [% s.m.]			
	I rok badań	II rok badań	III rok badań	średnia	I rok badań	II rok badań	III rok badań	średnia
Próba kontrolna								
N ₀ P ₀ K ₀	0,229	0,235	0,230	0,231	5,00	4,91	5,95	5,29
Nawożenie azotem								
N ₂₀ P ₀ K ₀	0,230	0,237	0,235	0,234	5,05	5,01	6,11	5,39
N ₅₀ P ₀ K ₀	0,241	0,239	0,252	0,244	4,95	4,38	5,76	5,03
N ₇₅ P ₀ K ₀	0,249	0,250	0,257	0,252	4,56	4,46	5,83	4,95
N ₁₀₀ P ₀ K ₀	0,240	0,246	0,251	0,246	4,25	4,01	5,51	4,59
N ₁₅₀ P ₀ K ₀	0,241	0,244	0,242	0,242	4,01	4,03	4,98	4,34
średnia	0,240	0,243	0,247	0,243	4,56	4,38	5,64	4,86
NIR _{0,05}	dla lat - 0,007				dla lat - 0,27			
	dla poziomów nawożenia - 0,005				dla poziomów nawożenia - 0,19			
Nawożenie fosforem								
N ₀ P ₂₀ K ₀	0,232	0,243	0,238	0,238	4,95	4,98	6,54	5,49
N ₀ P ₅₀ K ₀	0,239	0,241	0,235	0,238	4,73	5,11	6,00	5,28
N ₀ P ₇₅ K ₀	0,232	0,233	0,238	0,234	4,01	4,43	5,90	4,78
N ₀ P ₁₀₀ K ₀	0,227	0,236	0,235	0,233	3,66	3,48	5,86	4,33
średnia	0,233	0,238	0,237	0,236	4,34	4,50	6,08	4,97
NIR _{0,05}	dla lat - 0,006				dla lat - 0,62			
	dla poziomów nawożenia - 0,005				dla poziomów nawożenia - 0,48			
Nawożenie potasem								
N ₀ P ₀ K ₃₀	0,234	0,233	0,232	0,233	5,18	4,81	6,16	5,38
N ₀ P ₀ K ₇₅	0,218	0,230	0,238	0,229	4,61	4,46	5,60	4,89
N ₀ P ₀ K ₁₀₀	0,213	0,223	0,227	0,221	3,10	3,30	4,50	3,63
N ₀ P ₀ K ₁₅₀	0,208	0,227	0,225	0,220	2,03	3,00	3,03	2,69
średnia	0,218	0,228	0,230	0,226	3,73	3,89	4,82	4,15
NIR _{0,05}	dla lat - 0,010				dla lat - 0,58			
	dla poziomów nawożenia - 0,008				dla poziomów nawożenia - 0,45			
Nawożenie azotem, fosforem i potasem								
N ₂₀ P ₂₀ K ₃₀	0,235	0,234	0,238	0,236	4,28	4,51	5,85	4,88
N ₅₀ P ₅₀ K ₇₅	0,206	0,216	0,216	0,213	3,06	3,95	4,60	3,87
N ₇₅ P ₇₅ K ₁₀₀	0,201	0,210	0,219	0,210	2,34	2,53	3,26	2,71
N ₁₀₀ P ₁₀₀ K ₁₅₀	0,208	0,205	0,211	0,208	1,97	2,37	2,53	2,29
średnia	0,213	0,216	0,221	0,217	2,91	3,34	4,06	3,44
NIR _{0,05}	dla lat - 0,008				dla lat - 0,55			
	dla poziomów nawożenia - 0,006				dla poziomów nawożenia - 0,42			

Zastosowane nawożenie	Chlorofil całkowity [mg g ⁻¹ św.m.]				Kwas askorbinowy [mg/100 g]			
	I rok badań	II rok badań	III rok badań	średnia	I rok badań	II rok badań	III rok badań	średnia
Próba kontrolna								
N ₀ P ₀ K ₀	1,426	1,226	1,309	1,32	133,2	123,2	123,5	126,6
Nawożenie azotem								
N ₂₀ P ₀ K ₀	1,509	1,279	1,377	1,388	133,1	125,7	120,1	126,3
N ₅₀ P ₀ K ₀	1,574	1,333	1,392	1,433	142,6	126,4	136	135
N ₇₅ P ₀ K ₀	1,599	1,376	1,427	1,467	164,3	138,7	135,3	146,1
N ₁₀₀ P ₀ K ₀	1,683	1,564	1,595	1,614	163,9	134,5	141,2	146,5
N ₁₅₀ P ₀ K ₀	1,665	1,514	1,45	1,543	156,4	133,1	133,1	140,9
średnia	1,606	1,413	1,448	1,489	152,1	131,7	133,1	139
NIR _{0,05}	dla lat - 0,066				dla lat - 10,26			
	dla poziomów nawożenia - 0,047				dla poziomów nawożenia - 7,26			
Nawożenie fosforem								
N ₀ P ₂₀ K ₀	1,442	1,254	1,303	1,333	136,2	123,9	110,9	123,7
N ₀ P ₅₀ K ₀	1,485	1,286	1,334	1,368	158,4	123,9	128,6	137
N ₀ P ₇₅ K ₀	1,475	1,29	1,378	1,381	158,8	110,9	124,2	131,3
N ₀ P ₁₀₀ K ₀	1,422	1,231	1,308	1,32	128,3	103,5	124,2	118,7
średnia	1,456	1,265	1,331	1,351	145,4	115,6	122	127,7
NIR _{0,05}	dla lat - 0,023				dla lat - 18,63			
	dla poziomów nawożenia - 0,017				dla poziomów nawożenia - 14,44			
Nawożenie potasem								
N ₀ P ₀ K ₃₀	1,471	1,224	1,301	1,332	132,3	126	121,2	126,5
N ₀ P ₀ K ₇₅	1,43	1,23	1,341	1,334	155,6	134	139	142,9
N ₀ P ₀ K ₁₀₀	1,328	1,18	1,277	1,262	151,7	136,9	138,6	142,4
N ₀ P ₀ K ₁₅₀	1,291	1,175	1,26	1,242	139,4	107,7	127,1	124,7
średnia	1,38	1,203	1,295	1,293	144,8	126,2	131,5	134,2
NIR _{0,05}	dla lat - 0,058				dla lat - 10,64			
	dla poziomów nawożenia - 0,045				dla poziomów nawożenia - 8,24			
Nawożenie azotem, fosforem i potasem								
N ₂₀ P ₂₀ K ₃₀	1,485	1,366	1,376	1,409	135,4	120,4	119,8	125,2
N ₅₀ P ₅₀ K ₇₅	1,522	1,4	1,387	1,436	137,8	126,6	121,2	128,5
N ₇₅ P ₇₅ K ₁₀₀	1,583	1,494	1,429	1,502	143,8	137,6	132	137,8
N ₁₀₀ P ₁₀₀ K ₁₅₀	1,572	1,5	1,419	1,497	143	134,8	132,3	136,7
średnia	1,541	1,44	1,403	1,461	140	129,9	126,3	132,1
NIR _{0,05}	dla lat - 0,065				dla lat - 4,04			
	dla poziomów nawożenia - 0,050				dla poziomów nawożenia - 3,13			

Zastosowane nawożenia wpłynęły także na zawartość kwasu askorbinowego w liściach selera naciowego (tab. 1). Najbardziej korzystne efekty zanotowano przy nawożeniu azotem, systematyczny wzrost zawartości kwasu askorbinowego wystąpił do dawki równej 100 mg N/kg gleby, dla której odnotowano 17% wzrost poziomu tej witaminy. Wyższym poziomem kwasu askorbinowego w odniesieniu do kontroli (około 13%) cechowały się także rośliny, które rosły na podłożu wzbogaconym w średnie dawki potasu (75 i 100 mg K/kg gleby). Przy pełnym nawożeniu NPK odnotowano liniowy wzrost poziomu kwasu askorbinowego w miarę wzrostu dawek nawozów (tab. 2, rys. 1), przy większych zastosowanych dawkach wzrost poziomu witaminy C wynosił około 8%.





Rys. 1. Zależności reakcji selera naciowego na nawożenie azotem, fosforem, potasem oraz łącznie NPK. N_{opt}, K_{opt}, P_{opt}, NPK_{opt} - optymalne dawki nawożenia ze względu na plon suchej masy

Fig. 1. The response of leaf celery to nitrogen, phosphorus, potassium and NPK fertilization. N_{opt}, K_{opt}, P_{opt}, NPK_{opt} - optimum doses of fertilization for the dry matter yield

Najmniejsze, statystycznie niepotwierdzone, zmiany w poziomie kwasu askorbinowego wystąpiły pod wpływem nawożenia fosforem. Najkorzystniejsza okazała się dawka 50 mg P/kg gleby, dla której odnotowano około 8% wzrost poziomu kwasu askorbinowego, natomiast najwyższa z dawek (100 mg P/kg) prowadziła do 6% obniżenia poziomu tej witaminy w porównaniu do roślin kontrolnych.

Obok zmian w poziomie suchej masy, cukrów i kwasu askorbinowego odnotowano także znaczne zmiany w poziomie chlorofilu całkowitego pod wpływem zastosowanych nawożeń, zmiany te uzależnione były od rodzaju, a także dawki nawożenia (tab. 1, rys. 1). Zaobserwowano jednak, że zarówno dla nawożenia azotem, fosforem i potasem, jak i pełnego nawożenia NPK istnieje dawka optymalna, po przekroczeniu której dochodzi do spadku poziomu chlorofilu w liściach (tab. 2). Spośród porównywanych składników pokarmowych największy wpływ na syntezę chlorofilu wywierał azot (tab. 1). Przy jednostronnym nawożeniu azotem wystąpił systematyczny wzrost zawartości chlorofilu całkowitego aż do dawki nawozu równej 100 mg N/kg gleby, przy tym poziomie nawożenia odnotowano około 22% wzrost poziomu barwnika. Największa z zastosowanych dawek azotu spowodowała już nieco mniejszy wzrost poziomu chlorofilu, około 17% w porównaniu z nienawożoną kontrolą. Korzystny wpływ na syntezę chlorofilu wywierało ponadto kompleksowo zastosowane nawożenie mineralne NPK, wyższe z zastosowanych dawek tych nawozów przyczyniły się do zwiększenia zawartości tego barwnika średnio o 13,5%. Nawożenie fosforem także prowadziło do wzrostu poziomu chlorofilu całkowitego, przy czym zmiany nie były już tak duże jak w przypadku nawożeń azotem. Niewielki, statystycznie nieistotny wzrost zawartości chlorofilu uwidocznili się także przy mniejszych dawkach potasu, wyższe dawki potasu prowadziły natomiast do około 5% obniżenia poziomu chlorofilu w stosunku do kontroli.

Tabela 2

Funkcje wielomianowe wpływu dawki nawożenia x (N, P, K, NPK) na zawartość suchej masy, cukrów, chlorofilu i kwasu askorbinowego (y) w liściach selera naciowego

Table 2

Polynomial function of the effect of fertilization rate x (N, P, K, NPK) on dry matter, sugars, chlorophyll and ascorbic acid contents (y) in the leaves of leaf celery

Analizowany składnik	Funkcja wielomianowa 2 ^o	Dawki optymalne [mg kg ⁻¹ gleby]	Zawartość składnika przy dawce optymalnej
Nawożenie azotem			
Sucha masa	$y = 0,22942 + 0,00041x - 0,000002x^2$	103	0,250 g g ⁻¹ św.m.
Cukry rozpuszczalne	$y = 5,38040 - 0,00603x - 0,000008x^2$	liniowy spadek	-
Chlorofil całkowity	$y = 1,31180 + 0,00362x - 0,000013x^2$	139	1,564 mg g ⁻¹ św.m.
Kwas askorbinowy	$y = 123,0914 + 0,39724x - 0,00181x^2$	110	144,89 mg%
Nawożenie fosforem			
Sucha masa	$y = 0,23232 + 0,00022x - 0,000002x^2$	55	0,238 g g ⁻¹ św.m.
Cukry rozpuszczalne	$y = 5,33981 + 0,00717x - 0,000177x^2$	20	5,41 % s.m.
Chlorofil całkowity	$y = 1,31071 + 0,00227x - 0,000021x^2$	54	1,372 mg g ⁻¹ św.m.
Kwas askorbinowy	$y = 123,2314 + 0,45361x - 0,00486x^2$	47	133,82 mg%
Nawożenie potasem			
Sucha masa	$y = 0,2325 - 0,00005x - 0,0000003x^2$	liniowy spadek	-
Cukry rozpuszczalne	$y = 5,40901 - 0,00266x - 0,000108x^2$	liniowy spadek	-
Chlorofil całkowity	$y = 1,32576 + 0,00020x - 0,000005x^2$	20	1,328 mg g ⁻¹ św.m.
Kwas askorbinowy	$y = 122,7503 + 0,45688x - 0,00289x^2$	79	140,81 mg%
Nawożenie azotem, fosforem i potasem			
Sucha masa	$y = 0,235 - 0,00008x + 0,00000003x^2$	liniowy spadek	-
Cukry rozpuszczalne	$y = 5,39250 - 0,00903x - 0,000001x^2$	liniowy spadek	-
Chlorofil całkowity	$y = 1,32691 + 0,00102x - 0,000002x^2$	255	1,457 mg g ⁻¹ św.m.
Kwas askorbinowy	$y = 125,1689 + 0,02555x + 0,00003x^2$	liniowy wzrost	-

Przedstawione na rysunku 1 dane wskazują na przebieg zależności pomiędzy dawkami optymalnymi ze względu na plon suchej masy selera naciowego (część I pracy) a zawartością wybranych składników organicznych w liściach selera. Wyznaczone, z przebiegu funkcji wielomianowej 2^o, optymalne dawki nawożenia ze względu na zawartość analizowanych składników organicznych (tab. 2) nie pokrywają się z dawkami optymalnymi ze względu na plon (część I pracy). Przy uznanej za optymalną dawce N uzyskuje się rośliny intensywnie wybarwione, o wysokim poziomie witaminy C, podwyższonej zawartości suchej masy, a jednocześnie o obniżonej zawartości cukrów. Podobne relacje pomiędzy plonem selera naciowego i jego wartością biologiczną zanotowano również przy pełnym nawożeniu mineralnym NPK, przy czym uzyskane rośliny cechuje nie tylko niski poziom cukrów, lecz także niższa zawartość suchej masy. Jednostronne nawożenie fosforem w dawce optymalnej w mniejszym stopniu obniżyło poziom cukrów przy jednoczesnym zwiększeniu poziomu witaminy C, lecz rośliny nie są już tak intensywnie wybarwione. Nawożenie potasem w dawce optymalnej ze względu na plon, przy niezmienionej zawartości pozostałych składników pokarmowych w glebie,

przyczyniło się wprawdzie do dużej zawartości witaminy C, lecz prowadziło jednocześnie do obniżenia poziomu suchej masy, cukrów i chlorofilu całkowitego w roślinach.

Omówienie i analiza uzyskanych wyników

Z punktu widzenia konsumenta ważna jest jakość spożywanych warzyw, na którą składają się zarówno wygląd oraz smak, jak też zawartość składników mineralnych i organicznych, które decydują o ich wartości odżywczej i zdrowotnej [1, 7, 10, 22]. Z licznych doniesień literaturowych wynika, że ważnym czynnikiem agrotechnicznym wpływającym na jakość warzyw jest stosowane nawożenie [1, 7-13, 22-25].

Istotnym parametrem wartości handlowej warzyw przeznaczonych do bezpośredniego spożycia jest zawartość suchej masy, decydująca o ich trwałości [24, 26]. Wyniki badań wskazują na silne uzależnienie poziomu suchej masy roślin od rodzaju i dawki nawożenia mineralnego [2, 8, 24, 27, 28]. W omawianym doświadczeniu z selerem naciowym także zaobserwowano podobne zależności. Spośród zastosowanych nawożeń stymulująco na poziom suchej masy działało nawożenie azotem. O dodatnim wpływie nawożenia azotem na zawartość suchej masy warzyw donosili też Jarosz i Dzida [24] oraz Moreno i inni [2].

Nawożenie mineralne oddziałuje także w znacznym stopniu na zawartość różnych składników organicznych, takich jak witaminy, białka czy cukry [9, 10, 13, 28, 29]. Zbyt duże dawki nawozowe nie tylko obniżają plon roślin, lecz jednocześnie powodują pogorszenie ich wartości biologicznej [1, 22, 24, 25]. Przeprowadzone badania dla selera naciowego także wykazały, iż zawartość cukrów i witaminy C w warzywach uzależniona jest od rodzaju i dawek nawożenia mineralnego oraz że zbyt duże dawki nawozów prowadzą do pogorszenia wartości biologicznej plonu. Uzyskane w eksperymencie wyniki wykazały ponadto, iż optymalne dawki nawożenia mineralnego ze względu na plon (część I pracy) nie gwarantują najwyższej wartości biologicznej warzyw. Zarówno jednostronne nawożenie azotem, fosforem i potasem, jak i pełne nawożenie NPK prowadziły do spadku zawartości cukrów rozpuszczalnych w liściach selera naciowego, tym większego, im większa była dawka nawozu. Niewielki, statystycznie nieistotny wzrost poziomu cukrów odnotowano tylko przy najniższych zastosowanych dawkach jednostronnego nawożenia azotem, fosforem i potasem. O ujemnym wpływie nawożenia mineralnego na poziom cukrów w roślinach uprawnych świadczą także wyniki innych badań [1, 12, 13].

Zawartość witaminy C w warzywach liściowych jest ważnym wskaźnikiem ich jakości ze względu na rolę, jaką pełni ta witamina w diecie człowieka [29, 30]. Dane z piśmiennictwa dowodzą, że działanie azotu, fosforu i potasu na syntezę witaminy nie jest jednoznaczne, zależy bowiem od rośliny i sposobu nawożenia [1, 10, 13, 28, 29]. W przeprowadzonych badaniach z selerem naciowym poziom witaminy C w dużym stopniu uzależniony był od rodzaju i dawek zastosowanego nawożenia. Zwiększanie dawek azotu, fosforu, potasu oraz NPK prowadziło do wzrostu zawartości kwasu askorbinowego w warzywach, ale tylko do pewnego poziomu zasobności gleby w te składniki. O tym, że zarówno brak nawożenia NPK, jak i zbyt duża dawka prowadzi do spadku zawartości witaminy C w warzywach, świadczą także wyniki innych badań [1, 10]. Spośród przebadanych w omawianym eksperymencie nawożeń najkorzystniejsze, ze względu na poziom witaminy C, okazało się nawożenie azotem oraz potasem w niższych dawkach. W piśmiennictwie przeważa pogląd o negatywnym oddziaływaniu nawożenia azotem na

syntezę kwasu askorbinowego w roślinach [7, 30-32]. O korzystnym wpływie azotu na zawartość kwasu askorbinowego w warzywach, ale także tylko do pewnego poziomu zasobności gleby w ten składnik, świadczą wyniki nielicznych badań [1, 11], podczas gdy Hebbar i in. [33] donoszą o pozytywnym wpływie potasu na poziom witaminy C.

Wartość odżywcza roślin uprawnych zależy także od wydajności procesu fotosyntezy, dlatego też ocena sumarycznej zawartości chlorofilu ma zastosowanie w badaniach nad efektywnością nawożenia mineralnego [9, 16, 33, 34]. Ponadto dla warzyw liściowych ważną cechą jakości decydującą o ich atrakcyjności jest kolor zielony, dlatego ważna jest zawartość chlorofilu [30, 35]. Uzyskane w przeprowadzonym eksperymencie wyniki wskazują na silne uzależnienie zmian poziomu chlorofilu całkowitego w liściach selera naciowego od zastosowanego nawożenia. Stwierdzono, że zarówno dla nawożenia azotem, fosforem i potasem, jak i pełnego nawożenia NPK istnieje dawka optymalna, po przekroczeniu której dochodzi do spadku poziomu chlorofilu w liściach. O tym, że wzrost zasobności gleby w składniki pokarmowe NPK prowadzi do wzrostu poziomu chlorofilu całkowitego, ale tylko do pewnej dawki nawozu, po przekroczeniu której następuje spadek zawartości tego barwnika, świadczą także wyniki innych badań [9, 15]. Spośród dostarczanych składników pokarmowych największy wpływ na syntezę chlorofilu wywierał azot. Wyniki te potwierdzają wcześniejsze badania [1, 30, 36-39], w których wykazano, że poziom chlorofilu jest silnie związany z nawożeniem azotem.

Wnioski

1. Zastosowane w trzyletnim doświadczeniu nawożenie mineralne azotem, fosforem, potasem oraz pełne nawożenie NPK w znacznym stopniu wpłynęły na poziom suchej masy, cukrów rozpuszczalnych, witaminy C i chlorofilu całkowitego w liściach selera naciowego, przy czym zmiany w dużym stopniu uzależnione były zarówno od rodzaju nawożenia, jak i od ilości dawki.
2. Zbyt duże dawki nawozów mineralnych prowadziły do pogorszenia wartości biologicznej plonu selera naciowego.
3. Spośród zastosowanych nawożeń mineralnych najbardziej korzystnie na poziom suchej masy działało jednostronne nawożenie azotem.
4. Wszystkie z zastosowanych kombinacji nawozowych prowadziły do spadku zawartości cukrów rozpuszczalnych w liściach selera naciowego, tym większego, im wyższa była dawka nawozu.
5. Dla zastosowanych nawożeń azotem, fosforem i potasem istnieje dawka optymalna, po przekroczeniu której dochodzi do spadku poziomu kwasu askorbinowego i chlorofilu w liściach warzyw.
6. Optymalne dawki nawożenia mineralnego ze względu na plon (część I pracy) nie gwarantują najwyższej wartości biologicznej warzyw.

Literatura

- [1] Gurgul E., Kołota E., Herman B. i Biczak R.: Zesz. Nauk. AR Wrocław, Rolnictwo, 1998, **347**, 143-153.
- [2] Moreno D.A., Villoro G. i Romero L.: Sci. Hort., 2003, **97**, 121-127.
- [3] Chen Q., Zhang X., Zhang H., Christie P., Li X., Horlacher D. i Liebig H.P.: Nutr. Cycl. Agroecosyst., 2004, **69**, 51-58.

- [4] Sanchez-Castillo C.P., Dewey P.J.S., Aguirre A., Lara J.J., Vaca R., de la Barra P.L., Ortiz M., Escamilla I. i James W.P.T.: J. Food Comp. Anal., 1998, **11**, 340-356.
- [5] Reddy N.S. i Bhatt G.: Plant Foods Hum. Nutr., 2001, **56**, 1-6.
- [6] White P.J i Broadley M.R.: Trends Plant Sci., 2005, **10**(12), 586-593.
- [7] Kowalska I., Sady W. i Szura A.: Acta Agrophys., 2006, **7**(3), 619-631.
- [8] Evers A.M., Ketoja E., Hägg M., Plaami S., Häkkinen U. i Pessala R.: Plant Foods Hum. Nutr., 1997, **51**, 173-186.
- [9] Biczak R., Gurgul E. i Herman B.: Folia Hort., 1998, **10** (2), 23-34.
- [10] Jabłońska-Ceglarek R. i Franczuk J.: Acta Sci. Polon. Hortorum Cultus, 2002, **1**(1), 45-54.
- [11] Kalisz A.: Roczn. AR w Poznaniu, 2007, **383**, 511-515.
- [12] Smoleń S. i Sady W.: Sci. Hort., 2009, **120**, 315-324.
- [13] Kołota E. i Czerniak K.: Acta Sci. Polon. Hortorum Cultus, 2010, **9**(2), 31-37.
- [14] Michalik Ł.: Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2008, **527**, 213-219.
- [15] Skwaryło-Bednarz B. i Krzepiło A.: Acta Agrophys., 2009, **14**(2), 469-477.
- [16] Karczmarczyk S., Koszański Z. i Podsiadło C.: Acta Agrobot., 1993, **46**(1), 15-30.
- [17] Lopez-Cantarero I., Lorente F.A. i Romero L.: J. Plant Nutr., 1994, **17**(6), 979-990.
- [18] Rutkowska U.: Wybrane metody badania składu i wartości odżywczej żywności. PZWŁ, Warszawa 1981.
- [19] Arnon D.: Biochem. Biophys. Acta, 1956, **20**, 449-461.
- [20] Bruinsma J.: Photochem. Photobiol., 1963, **2**, 241-249.
- [21] Czuba R. i Mazur T.: Wpływ nawożenia na jakość plonów. PWRiL, Warszawa 1988.
- [22] Smoleń S.: Wpływ zróżnicowanego nawożenia azotem i dokarmiania dolistnego na wartość biologiczną marchwi. Zastosowanie metod statystycznych w badaniach naukowych, StatSoft Polska, 2008.
- [23] Gajewski M. i Radzanowska J.: Żywność, Nauka, Technologia, Jakość, 2004, **2**(39), 108-120.
- [24] Jarosz Z. i Dzida K.: Acta Agrophys., 2006, **7**(3), 591-597.
- [25] Krężel J. i Kołota E.: Roczn. AR w Poznaniu, 2007, **383**, 547-552.
- [26] Gonella M., Serio F., Conversa G. i Santamaria P.: Acta Hort., 2004, **644**, 61-67.
- [27] Aydin I. i Uzun F.: Eur. J. Agronom., 2005, **23**, 8-14.
- [28] Michałojć Z.M. i Konopińska J.: Ann. UMCS, Agricultura, 2009, **64**(2), 86-93.
- [29] Wierzbicka B. i Kuskowska M.: Acta Sci. Polon. Hortorum Cultus, 2002, **1**(1), 49-57.
- [30] Konstantopoulou E., Kapotis G., Salachas G., Petropoulos S.A., Karapanos I.C. i Passam H.C.: Sci. Hort., 2010, **125**, 93.e1-93.e5.
- [31] Jabłońska-Ceglarek R. i Wadas W.: Zesz. Nauk. WSRP Siedlce, Rolnictwo, 1994, **41**, 296-321.
- [32] Różyło K. i Pałys E.: Ann. UMCS, Agricultura, 2009, **64**(3), 110-119.
- [33] Hebbar S.S., Ramachandrapa B.K., Nanjappa H.V. i Prabhakar M.: Eur. J. Agronom., 2004, **21**, 117-127.
- [34] Gurgul E., Kołota E., Herman B. i Biczak R.: Zesz. Nauk. AR Wrocław, Rolnictwo, 1998, **347**, 155-164.
- [35] Lisiewska Z., Kmiecik W., Korus A.: J. Food Comp. Anal., 2006, **19**, 134-140.
- [36] Biesiada A., Kucharska A. i Sokół-Lętowska A.: Acta Agrophys., 2006, **7**(4), 829-838.
- [37] Zhou X.J., Liang Y., Chen H., Shen S.H. i Jing Y.X.: Photosynthetica, 2006, **44**(4), 530-535.
- [38] Anand M.H. i Byju G.: Photosynthetica, 2008, **46**(4), 511-516.
- [39] Dordas C.A. i Sioulas C.: Indus. Crops Prod., 2008, **27**, 78-85.

EFFECTS OF NITROGEN, PHOSPHORUS AND POTASSIUM FERTILIZATION ON YIELD AND BIOLOGICAL VALUE OF LEAF CELERY PART II: DRY MATTER, SUGARS, CHLOROPHYLL AND ASCORBIC ACID CONTENT OF VEGETABLES LEAVES

Institute of Chemistry, Environment Protection and Biotechnology
Jan Długosz University in Częstochowa

Abstract: The effect of mineral fertilization using nitrogen, phosphorus, and potassium, and NPK complex on changes of dry matter, sugars, chlorophyll and ascorbic acid content in the leaves of leaf celery (*Apium graveolens* L. var. *dulce* (Mill.) Pers.) at the pot experiment has been investigated. The results of the investigation showed that high nitrogen, phosphorus, and potassium content in the soil leads to depletion of the biological values of the plants. Moreover, test with leaf celery have shown that the fertilizing rates optimal for yield do not guarantee the

highest nutritional value of the vegetable. The high level of mineral fertilization caused a decrease in the contents of ascorbic acid and chlorophyll in the leaves of the leaf celery. Raising the contents of nitrogen, phosphorus and potassium in the soil resulted in a decrease of the level of sugars in the vegetables.

Keywords: mineral fertilization, leaf celery, dry matter, sugar, chlorophyll, ascorbic acid

Grzegorz BOCZKAJ¹, Mariusz JASZCZOŁT¹ i Marian KAMIŃSKI¹

BADANIA WPŁYWU DEMULGACJI I DOBORU OPTYMALNEGO DEMULGATORA NA SKŁAD FAZY GAZOWEJ I CIEKŁEJ ŚCIEKÓW POOKSYDACYJNYCH

EFFECTIVE DEMULGATION PROCESS OF POSTOXIDATIVE EFFLUENTS AS CRUCIAL STEP FOR REDUCTION OF ITS ECOTOXICITY

Abstrakt: Oczyszczanie ścieków pooksydacyjnych, pochodzących z oksydacji pozostałości z destylacji próżniowej ropy naftowej i produkcji tzw. asfaltów utlenianych, szczególnie drogowych, a także przemysłowych, stanowi duży problem technologiczny i środowiskowy. Wynika to z obecności w ściekach różnych grup związków organicznych, w tym m.in. organicznych związków siarki, tlenu i azotu. Pewna ich część jest zaabsorbowana w wodzie i częściowo zdysocjowana, a znaczna część stanowi organiczną fazę zemułgowaną z wodą. W ściekach występują związki o charakterze toksycznym, a w wielu przypadkach ładunek zanieczyszczeń jest na tyle duży, że ścieki pooksydacyjne powodują pogorszenie aktywności osadu czynnego biologicznej oczyszczalni ścieków. Duża zawartość lotnych związków organicznych w ściekach, o wysokim poziomie złoŹonności, stanowi dodatkowo problem społeczny związany z możliwością pogorszenia warunków aerosanitarnych w rejonie oczyszczalni ścieków. Celowe wydaje się zastosowanie preoczyszczania ścieków pooksydacyjnych przed wprowadzeniem ich do właściwego cyklu oczyszczania. Etap preoczyszczania powinien, w pierwszym etapie, zapewniać całkowite usunięcie fazy organicznej ze ścieków poprzez zastosowanie skutecznej demulgacji. W pracy przedstawiono metodykę kontroli procesowej efektywności demulgacji ścieków pooksydacyjnych oraz wykonano badania demulgowania z zastosowaniem kilku przemysłowo dostępnych demulgatorów. Przedstawiono sposób przygotowania próbki do analizy oraz jakościowe i ilościowe metody kontroli zmian zawartości poszczególnych grup związków oraz zawartości sumarycznej związków organicznych w fazie „wodnej” ścieków. W badaniach lotnych składników próbki wykorzystano technikę kapilarnej chromatografii gazowej (GC) z uniwersalną i selektywną detekcją, a do oceny zmian zawartości głównych grup składników oraz zmian zawartości sumarycznej zastosowano technikę wysokosprawną chromatografii cieczowej (HPLC) z przepływem zwrotnym eluentu w kolumnie (*Backflush*) i detektorami refraktometrycznym (RID) i UV z matrycą fotodiodową (DAD), a także technikę cienkowarstwowej chromatografii cieczowej na kwarcowych pręcikach z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID).

Słowa kluczowe: LZO (VOC), oczyszczanie ścieków, demulgacja, GC, HPLC

W dobie idei zrównoważonego rozwoju dużą uwagę poświęca się konieczności ograniczania oddziaływania przemysłu na środowisko. W wielu przypadkach zidentyfikowane formy oddziaływania dotyczą głównie emisji lotnych związków organicznych (LZO, ang. *Volatile Organic Compounds* - VOC) do atmosfery, w tym związków o charakterze złoŹonnym, którą próbuje się ograniczać poprzez prowadzenie procesów w sposób hermetyczny oraz usuwanie powstających LZO z gazów odlotowych [1-13].

Analizowane w niniejszej pracy zagadnienie dotyczy emisji LZO ze ścieków pooksydacyjnych z produkcji asfaltów. Podczas procesu wytwarzania asfaltów pochodzenia naftowego, polegającego na utlenianiu pozostałości próżniowej z destylacji ropy naftowej, w reaktorach oksydacji może dochodzić do częściowego przegrzewania wsadu na elementach grzejnych. W konsekwencji zachodzący kraking termiczny prowadzi do

¹ Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, email: grzegorz.boczka@gmail.com, mknkj@chem.pg.gda.pl

powstawania związków niskocząsteczkowych (małomolekularnych) o charakterze nienasyconym. Dalsze reakcje chemiczne, w tym głównie utlenianie, prowadzą do powstawania całej gamy lotnych związków organicznych, wśród których wiele charakteryzuje się dużą złoconością i ekotoksycznością [14]. Gazy odlotowe powstające podczas oksydacji (utleniania) asfaltów są oczyszczane w skruberze poprzez absorpcję do wodnego roztworu o silnie zasadowym pH lub oleju płuczkowego. Niezaabsorbowane w tych warunkach substancje chemiczne występujące w gazach odlotowych są następnie dopalane. W przypadku absorbatu wodnego kierowany jest on do oczyszczalni ścieków. Z powodu dużej biotoksyczności ścieków po oksydacyjnych ich bezpośrednio wprowadzanie do oczyszczalni ścieków wpływa niekorzystnie na kondycję osadu czynnego. Drugim niekorzystnym aspektem jest duża złoconość ścieków i związana z tym możliwość emisji LZO do atmosfery. Współczesna chemia analityczna oferuje bardzo szeroki wybór narzędzi analitycznych, pozwalających na identyfikację i oznaczenia ilościowe lotnych związków organicznych, głównie z zastosowaniem chromatografii gazowej oraz uniwersalnych i selektywnych detektorów. W przypadku związków o charakterze złoconym istotne jest zastosowanie metod detekcji, pozwalających na identyfikację lotnych związków siarki [15-23] oraz azotu [23]. W celu potwierdzenia identyfikacji korzystne jest włączenie do analityki spektrometrii mas. Popularne w ostatnich latach stało się również stosowanie urządzeń zwanych nosem elektronicznym [24-27].

W pracy przedstawiono wyniki badań nad możliwością zmniejszenia „ładunku” związków organicznych w ściekach poprzez zastosowanie procesu demulgacji.

Efektywność redukcji zawartości związków organicznych w ściekach zbadano w odniesieniu do LZO oraz sumy związków organicznych w ścieku, odpowiednio z zastosowaniem gazowej i cieczowej chromatografii.

Metodyka

Demulgacja ścieków

Ścieki o objętości 150 cm³ mieszało w rozdzielaczu z demulgatorem (sporządzonym poprzez rozpuszczenie koncentratu w wodzie zgodnie z instrukcją producenta). Po 5 minutach mieszania ręcznego ściek pozostawiono w celu rozdzielenia faz. Frakcję dolną - ściek pozbawiony fazy organicznej przeniesiono do fiolek.

Badania efektywności redukcji emisji LZO ze ścieków techniką analizy fazy nadpowierzchniowej w połączeniu z chromatografią gazową z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (SHS-GC-FID)

Badania wykonano dla próbek surowych ścieków oraz ścieków po demulgacji. Próbkę ścieku o objętości 10 ml umieszczono w fiole o pojemności 15 cm³, fiolkę zamknięto szczelnie membraną teflonowo-silikonową i zakapslowano. Próbkę ścieków oraz strzykawkę gazoszczelną termostatowano 30 min w 80°C. Próbkę fazy nadpowierzchniowej o objętości 0,5 cm³ dozowano w trybie Split (5:1).

Oznaczenie sumarycznej zawartości lotnych związków organicznych (LZO)

Zastosowano chromatografię gazową z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID), użyto pustej rurki z topionej krzemionki (*Fused silica*) o dezaktywowanej powierzchni o wym. 30,0 m x 0,32 mm. Temperatura pieca chromatografu gazowego i dozownika: 330°C. Zawartość LZO w fazie nadpowierzchniowej oznaczono w przeliczeniu na metan z zastosowaniem metody krzywej kalibracyjnej.

Badania zmian składu grupowego ścieków oraz zawartości głównych grup substancji - wysokosprawna chromatografia cieczowa w układzie faz normalnych (RP-HPLC)

Badania wykonano dla próbek surowych ścieków oraz ścieków po demulgacji. Próbkę ścieku przed analizą przefiltrowano przez filtr teflonowy (0,45 μm), a następnie rozcieńczono dwukrotnie eluentem.

Warunki analiz RP-HPLC/UV-VIS-DAD/RID

Zastosowano metodykę oznaczania składu grupowego w warunkach układu faz odwróconych. Grupy substancji sklasyfikowano na podstawie ich hydrofobowości. Zakres retencji grup określono na podstawie substancji wzorcowych - kwas octowy (grupa I), fenol (gr. II), 2-butanon (gr. III), *p*-etyloparaben (gr. IV) oraz *p*-propyloparaben (gr. V). Oznaczenia ilościowe wykonano, korzystając z metody krzywej kalibracyjnej oddzielnie dla każdej z grup.

Eluent: metanol : woda (6:4), pH = 3; kolumna: LiChrosphere 100 Å, 5 mm, RP18e, wym. 125 mm x 4 mm; objętościowe natężenie przepływu fazy ruchomej 1,5 cm³/min; objętość dozowania 20 mm³. Przepływ zwrotny eluentu w 7 minucie analizy. Detekcja: detektor spektrofotometryczny UV-VIS typu DAD, detektor refraktometryczny (RID).

Wyniki i dyskusja

Zmiany zawartości LZO w ściekach - zalety zastosowanej metodyki

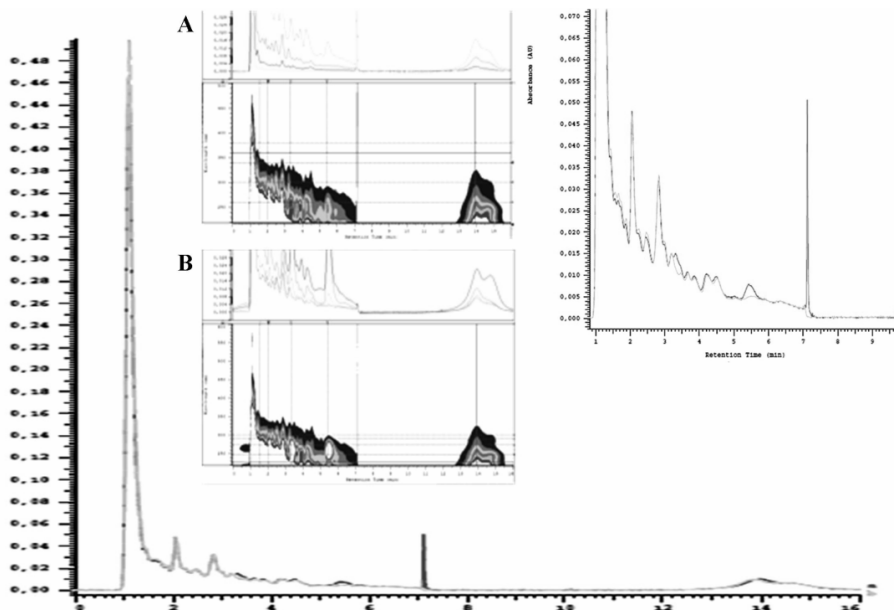
Zastosowanie pustej rurki z topionej krzemionki o dezaktywowanej powierzchni, zamiast klasycznej kolumny kapilarnej do chromatografii gazowej, pozwala na oznaczenie sumarycznej zawartości LZO w znacznie krótszym czasie - czas trwania analizy wynosi ok. 8 min. Zaletą zastosowanej metodyki jest również zwiększenie czułości oznaczeń - koelucja wielu analitów pozwala na rejestrację ich sumarycznego sygnału. W przypadku analitów obecnych w fazie nadpowierzchniowej poniżej granicy wykrywalności metody w momencie elucji jako rozdzielonych związków ich zawartość nie byłaby uwzględniana w sumie LZO.

Inne praktyczne aspekty zastosowania powyższej metodyki przedstawiono w literaturze [28, 29].

Ilościowe zmiany zawartości LZO i grup związków rozpuszczonych w ściekach podczas demulgacji

Na rysunku 1 przedstawiono chromatogramy UV-VIS-DAD dla długości fali $\lambda = 280 \text{ nm}$ (wybór długości fali wynika z charakterystyki zastosowanych substancji

wzorcowych oraz grup rozdzielonych substancji obecnych w ściekach) ścieków przed i po demulgacji.



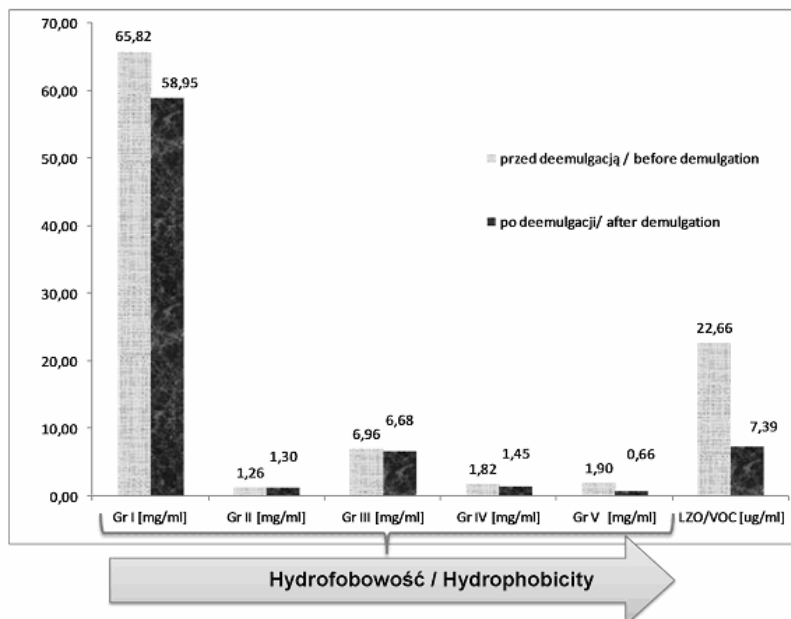
Rys. 1. Nałożenie chromatogramów UV dla długości fali $\lambda = 280$ nm dla próbki ścieków przed (czarny) i po demulgacji (szary), detektor spektrofotometryczny UV-VIS typu DAD oraz powiększenie w oknie. W oknach powyżej chromatogramy detektora UV-VIS-DAD, w odwzorowaniu poziomicowym i chromatogramy dla długości fali światła $\lambda = 247$ nm, 273 nm, 290 nm i 300 nm, dla próbki ścieków: A - przed demulgacją, B - po demulgacji

Fig. 1. UV-VIS-DAD with programmed wavelength ($\lambda = 280$ nm) chromatograms obtained for effluents before demulgation (black) and after demulgation (gray) and enlarged chromatogram in the window. In the windows, three-dimensional UV-VIS-DAD chromatograms of effluents with programmed wavelength (above) $\lambda = 247$ nm, 273 nm, 290 nm and 300 nm: A - before demulgation, B - after demulgation

Jak wynika z przedstawionego chromatogramu, największe zmiany zawartości (efektywność usunięcia podczas demulgacji) odnotowano dla grupy substancji średnio i wysoce hydrofobowych. Należy mieć na uwadze, że intensywność pików nie odpowiada w pełni zawartości poszczególnych grup - znaczna część substancji wysoce hydrofobowych, mianowicie alkanów, nie absorbuje promieniowania UV. Możliwe jest natomiast stosunkowo dokładne oszacowanie spadku zawartości w danej grupie substancji. Zastosowanie bardziej uniwersalnej metody detekcji - refraktometrycznej - było niemożliwe z uwagi na zbyt małą czułość tej metody detekcji. Wykres zmian zawartości poszczególnych grup substancji obecnych w ścieku oraz LZO przedstawiono na rysunku 2.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że zastosowane warunki demulgacji w największym stopniu wpływają na zawartość LZO, co wynika również ze stopnia usunięcia składników średnio i wysoce hydrofobowych ze ścieków. Obiektywna ocena efektywności procesu demulgacji w kontekście preoczyszczania ścieków pooksydacyjnych

wymaga jednak wielu dodatkowych badań, tj. zmian wartości ChZT (*Chemicznego Zapotrzebowania na Tlen*) czy biotoksyczności mierzonej z zastosowaniem biotestów.



Rys. 2. Wykres zmian zawartości poszczególnych grup związków oraz LZO w wyniku zastosowanego procesu demulgacji

Fig. 2. Changes in concentration of selected groups of compounds and VOC as a result of demulgation process

Podziękowania

Autorzy pragną podziękować Zarządowi i pracownikom firmy Lotos ASFALT Sp. z o.o. (Grupa LOTOS S.A.) za pomoc w realizacji niniejszej pracy.

Praca współfinansowana przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego. Projekt systemowy Województwa Pomorskiego pn. „InnoDoktorant - stypendia dla doktorantów, II edycja.



Literatura

- [1] Miura K.A. i Hashimoto N.K.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1983, **22**, 469-477.
- [2] Borgwardt R.H.: Environ. Sci. Technol., 1980, **14**, 294-299.
- [3] Lianga C., Chena Y.J. i Chang K.J.: J. Hazard. Mater., 2009, **2**, 164-170.
- [4] Bokotko R.P., Hupka J.D. i Miller J.: Environ. Sci. Technol., 2005, **39**, 1184-1189.
- [5] Kaiser S., Weigl K., Spiess-Knafl K., Aichernig C. i Friedl A.: Chem. Eng. Process., 2000, **39**, 425-432.
- [6] Yassin L., Lettieri P.S. i Simons J.R.: Ind. Eng. Chem. Res., 2007, **46**, 2648-2653.

- [7] Stulir R., Stehlik P., Oral J. i Fabikovic V.: Appl. Therm. Eng., 2001, **21**, 1883-1889.
- [8] Burgess J.E., Parsons S.A. i Stuetz R.M.: Biotechnol. Adv., 2001, **19**, 35-63.
- [9] Rappert S. i Muller R.: Waste Manage., 2005, **25**, 940-954.
- [10] Philip L. i Deshusses M.A.: Environ. Sci. Technol., 2003, **37**, 1978-1982.
- [11] Leson G. i Winer A.M.: J. Air Waste Manage. Assoc., 1991, **41**, 1045-1152.
- [12] Pandey R.A., Mudliar S.N. i Borgaokar S.: Bioresource Technol., 2009, **100**, 131-135.
- [13] Fino D., Russo N., Saracco G. i Specchia V.: Ind. Eng. Chem. Res., 2005, **44**, 9542-9548.
- [14] Boczkaj G., Kamiński M. i Przyjazny A.: Ind. Eng. Chem. Res., 2010, **49**, 12654-12662.
- [15] Yan X.: J. Seper. Sci., 2006, **29**, 1931-1945.
- [16] Yan X.: J. Chromatogr. A, 1999, **842**, 267-308.
- [17] van Stee L.L. i Brinkman P.U.: J. Chromatogr. A, 2008, **1186**, 109-122.
- [18] Dagan S.: J. Chromatogr. A, 2000, **868**, 229-247.
- [19] Amirav A. i Jing H.: Anal. Chem., 1995, **67**, 3305-3318.
- [20] Jing H. i Amirav A.: J. Chromatogr. A, 1998, **805**, 177-215.
- [21] Boczkaj G., Kamiński M. i Przyjazny A.: Ind. Eng. Chem. Res., 2010, **49**, 12654-12662.
- [22] Buttler B.: J. Agric. Food Chem., 1983, **31**, 4-11.
- [23] Boczkaj G. i Kamiński M.: Camera Separatoria, 2011, **3**, 51-67.
- [24] Dewettinck T., van Hege K. i Verstraete W.: Wat. Res., 2001, **35**, 2475-2483.
- [25] Di Francesco F., Lazzerini B., Marcelloni F. i Pioggia G.: Atmos. Environ., 2001, **35**, 2475-2483.
- [26] Che Harun F.K., Taylor J.E., Covington J.A. i Gardnem J.W.: Sens. Actuators B., 2009, **141**, 134-141.
- [27] Capelli L., Sironi S., C'entola P., Del Rosso R. i Grande M.I.: Sens. Actuators B., 2008, **131**, 53-59.
- [28] Boczkaj G. i Kamiński M.: Postępy chromatografii i innych technik i technologii rozdzielania. Wyd. Akad. Podlaskiej, Siedlce 2010.
- [29] Boczkaj G., Przyjazny A. i Kamiński M.: Anal. Bioanal. Chem., 2010, **399**(9), 3253-3260.

A EFFECTIVE DEMULGATION PROCESS OF POST-OXIDATIVE EFFLUENTS AS CRUTIAL STEP FOR REDUCTION OF ITS ECO-TOXICITY

Department of Chemical and Process Engineering, Chemical Faculty, Gdansk University of Technology

Abstract: Treatment of post-oxidative effluents from bitumen oxidation is a serious technological and environmental issue. It follows from the presence in the sewages of various groups of organic compounds, including sulfur, nitrogen and oxygen organic compounds. Certain quantities of compounds are dissolved in water phase and partly dissociated. A considerable part of organic compounds is the organic phase emulgated in water phase. This type of effluents causes serious problems for refinery wastewater treatment plants. The main difficulty is total high content of organic matter and its high bio-toxicity towards the activated sludge as well as its malodorousness (bad smelling). Additionally, in the beginning of the treatment, strong foaming is often observed. The second problem is emission of *volatile organic compounds* (VOCs), especially malodorous, from effluents. This involves both primary ecotoxicity of the emitted VOCs as well as their further conversions resulting in formation of environmentally hazardous compounds. High emission of VOCs, especially volatile sulfur compounds, makes a refinery very bothersome to the neighborhood. Thus, an effective step for pre-treatment is necessary. The pre-treatment stage should totally remove the organic phase by effective demulgation processes. In the presented work, methods of evaluation the demulgation effectiveness of postoxidative effluents are described. A procedure of sample preparation for qualitative and quantitative analysis of group of compounds, composition and the total content of organic compounds is presented. A *capillary gas chromatography* (CGC) with universal and selective detection was used for determination of volatile organic compounds present in the effluents samples. A *high performance liquid chromatography* (HPLC) with eluent back flush system and *refractive index detector* (RID) and UV-DAD detector, as well as thin layer chromatography with *flame ionization detector* (FID) were used to quantitatively evaluate the changes of major groups of compounds present in the effluents and for determination of total content of organic compounds. A research on selection of optimal demulgation agent is also summarized.

Keywords: gas chromatography, asphalt, bitumen, odours, volatile organic compounds (VOC), headspace analysis, thermal desorption

Marzena S. BRODOWSKA¹

WPŁYW ZRÓŻNICOWANEGO ZAOPATRZENIA GLEBY W MAKROSKŁADNIKI NA ZAWARTOŚĆ MANGANU W ROŚLINACH

INFLUENCE OF VARIED SUPPLY OF SOIL IN MACROELEMENTS ON CONTENT OF MANGANESE IN PLANTS

Abstrakt: W trzyletnich doświadczeniach wazonowych oceniono zakres i kierunek zmian w zawartości manganu w roślinach w warunkach nawożenia siarką i magnezem przy zróżnicowanym stosunku N:P:K. Doświadczenia założono metodą kompletnej randomizacji. Obejmowały one trzy czynniki zmienne zastosowane na trzech poziomach. Roślinami testowymi były jare formy rzepaku, pszenicy i jęczmienia. Uzyskane wyniki badań wskazują, że zastosowane czynniki doświadczalne przyczyniły się do istotnego zróżnicowania zawartości manganu w roślinach testowych. Wyjątek stanowiła słoma pszenicy, w przypadku której nie stwierdzono istotnego wpływu nawożenia magnezem oraz interakcji stosunek N:P:K $\times$ dawka magnezu na zawartość manganu. Nawożenie siarką wpłynęło na spadek zawartości manganu w roślinach testowych.

Słowa kluczowe: mangan, zawartość, rzepak, pszenica, jęczmień

Prawidłowa zawartość mikroskładników w roślinach stanowi istotną cechę jakościową rozpatrywaną zarówno w kryteriach konsumpcyjnych, jak i paszowych [1]. Ważnym mikroskładnikiem dla roślin ze względu na pełnione funkcje biochemiczne jest mangan [2]. Pierwiastek ten uczestniczy w procesie fotosyntezy i oddychaniu roślin, bierze udział w metabolizmie białek oraz katalizuje szereg procesów enzymatycznych [3]. Z wielu prac dotyczących zawartości manganu w roślinach oraz stanu ich odżywienia tym składnikiem wynika, że poziom manganu w nadziemnych częściach roślin zależy w dużej mierze od odczynu gleby, zawartości jego form przyswajalnych w glebie, nawożenia organicznego i mineralnego, w tym szczególnie nawożenia azotem, oraz gatunku i fazy rozwojowej roślin [4-6]. Obecnie duży udział w diecie człowieka przypada na produkty zbożowe, dlatego optymalizacja zawartości mikroskładników, w tym manganu, w ziarnie zbóż należy do bardzo ważnych problemów wymagających rozwiązań ze względu na zdrowotność ludzi i zwierząt [7]. W kontekście tego celem niniejszej pracy było przeanalizowanie zawartości manganu w jarych formach rzepaku, pszenicy i jęczmienia w zależności od nawożenia siarką i magnezem przy zróżnicowanym stosunku N:P:K.

Metodyka badań

Badania wykonano w oparciu o ściśle trzyletnie doświadczenie wazonowe założone na materiale glebowym pobranym z warstwy ornej gleby brunatnej o składzie granulometrycznym piasku gliniastego mocnego pylastego. Gleba charakteryzowała się lekko kwaśnym odczynem, średnią zawartością przyswajalnego fosforu, potasu i magnezu oraz niską zawartością siarki siarczanowej. Doświadczenie założone metodą kompletnej randomizacji obejmowało 3 czynniki zmienne (stosunek N:P:K, dawkę siarki oraz dawkę

¹ Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Akademicka 15, 20-950 Lublin, tel. 81 445 60 45, fax 81 445 66 64, email: marzena.brodowska@up.lublin.pl

magnezu) zastosowane na trzech poziomach. Schemat doświadczenia składał się z 27 kombinacji w 4 replikacjach. Roślinami testowymi były jare formy rzepaku, pszenicy i jęczmienia. We wszystkich obiektach doświadczalnych w każdym roku badań stosowano nawożenie NPK w następujących stosunkach (N : P₂O₅ : K₂O): NPK - 1 : 0,7 : 1,2; NP₁K₁ - 1 : 0,5 : 0,7 i NP₂K₂ - 1 : 0,3 : 0,4.

Nawożenie azotem wniesiono w formie NH₄NO₃ w ilościach: 0,28 g N·kg⁻¹ gleby (rzepak) i 0,14 g N·kg⁻¹ gleby (pszenica, jęczmień). Nawożenie fosforem zastosowano w postaci Ca(H₂PO₄)₂·H₂O, zaś potasem w formie KCl. Siarkę w formie pierwiastkowej zastosowano w ilościach: S₁ - 0,025 g S·kg⁻¹ gleby (rzepak) i 0,0125 g S·kg⁻¹ gleby (pszenica, jęczmień) oraz S₂ - 0,050 g S·kg⁻¹ gleby (rzepak) i 0,025 g S·kg⁻¹ gleby (pszenica, jęczmień). Z kolei nawożenie magnezem w postaci MgCl₂·6H₂O w ilościach: Mg₁ - 0,015 g Mg·kg⁻¹ gleby (rzepak) i 0,01 g Mg·kg⁻¹ gleby (pszenica, jęczmień) oraz Mg₂ - 0,03 g Mg·kg⁻¹ gleby (rzepak) i 0,02 g Mg·kg⁻¹ gleby (pszenica, jęczmień). Dodatkowo pod rośliny testowe zastosowano nawożenie mikroelementami.

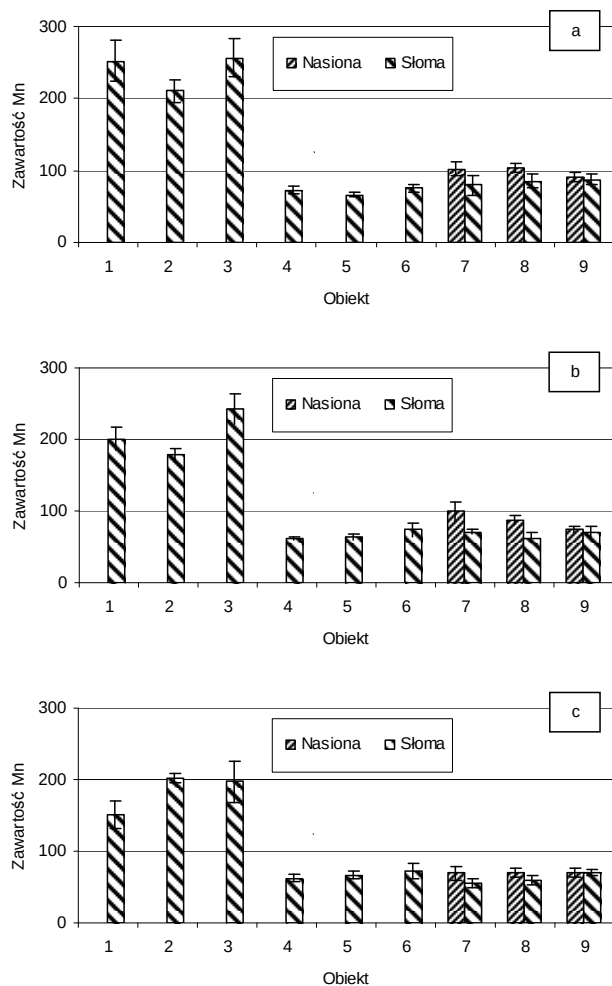
Zbiór nadziemnych części roślin miał miejsce w okresie pełnej dojrzałości. Po zbiorze roślin materiał roślinny mineralizowano w stężonym kwasie siarkowym(VI) z dodatkiem 30% H₂O₂. W mineralizatach oznaczono zawartość manganu metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS). Wpływ czynników doświadczalnych na zawartość manganu obliczono metodą analizy wariancji dla doświadczeń czynnikowych z zastosowaniem pólpředziałów ufności Tukeya.

Omówienie wyników i ich analiza

W przeprowadzonym eksperymencie zawartość manganu w nasionach rzepaku jarego zawierała się w przedziale od 69,5 do 104,3 mg·kg⁻¹, zaś w słomie 54,5÷256,3 mg·kg⁻¹ (rys. 1). W przypadku nasion rzepaku zawartość manganu podano tylko dla roślin z obiektów nawożonych podwójną dawką siarki (S₂), ponieważ w serii S₀ i S₁ nie uzyskano plonu nasion rzepaku. Analiza otrzymanych wyników eksperymentalnych wskazuje, że zastosowane czynniki doświadczalne wywarły istotny wpływ na zawartość analizowanego mikroskładnika w rzepaku jarym. Zastosowanie najwyższego poziomu nawożenia fosforem i potasem (NPK) wiązało się z uzyskaniem istotnie najwyższych zawartości Mn w rzepaku. Natomiast istotnie najniższe zawartości badanego mikroskładnika uzyskano przy najniższym poziomie nawożenia fosforem i potasem (NP₂K₂). Spadek ten mieścił się w przedziale od 24 do 33% w przypadku nasion rzepaku oraz od 4 do 40% w przypadku słomy.

Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że wyższe zawartości manganu wystąpiły w słomie pszenicy (130,3÷815,0 mg·kg⁻¹) w stosunku do jej ziarna (51,3÷117,3 mg·kg⁻¹) (rys. 2). W przeprowadzonych badaniach odnotowano istotny wpływ czynników eksperymentalnych oraz ich interakcji na zawartość Mn w pszenicy jarej. Wyjątek stanowiła słoma rośliny, w przypadku której nie stwierdzono istotnego wpływu dawki Mg oraz interakcji *stosunek N:P:K × dawka Mg* na zawartość analizowanego mikroskładnika. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że gorsze zaopatrzenie roślin w fosfor i potas (NP₂K₂) wiązało się ze spadkiem zawartości manganu zarówno w ziarnie, jak i w słomie pszenicy. W konsekwencji zawartości manganu w obiektach NP₂K₂ były niższe od

zawartości stwierdzonych w roślinach z serii NPK zarówno w ziarnie (w przedziale 1÷31%), jak i słomie (6÷41%) pszenicy.

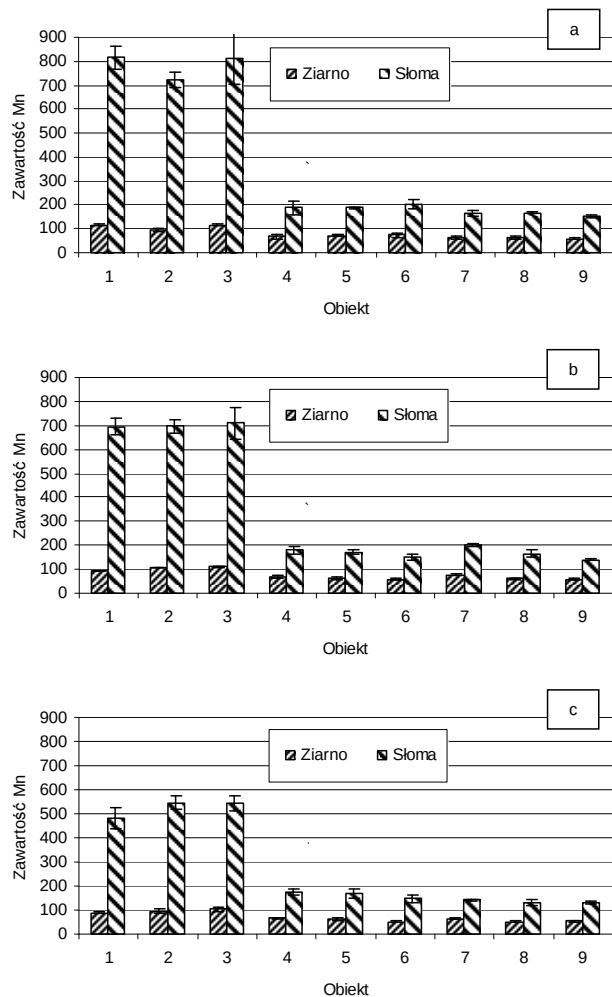


Rys. 1. Zawartość manganu [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w rzepaku jarym. Objasnienia: a - NPK; b - NP_1K_1 ; c - NP_2K_2 . Obiekt: 1 - S_0Mg_0 , 2 - S_0Mg_1 , 3 - S_0Mg_2 , 4 - S_1Mg_0 , 5 - S_1Mg_1 , 6 - S_1Mg_2 , 7 - S_2Mg_0 , 8 - S_2Mg_1 , 9 - S_2Mg_2

Fig. 1. Content of manganese [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] in spring rape. Explanations: a - NPK; b - NP_1K_1 ; c - NP_2K_2 . Object: 1 - S_0Mg_0 , 2 - S_0Mg_1 , 3 - S_0Mg_2 , 4 - S_1Mg_0 , 5 - S_1Mg_1 , 6 - S_1Mg_2 , 7 - S_2Mg_0 , 8 - S_2Mg_1 , 9 - S_2Mg_2

W badaniach własnych zawartość manganu w ziarnie jęczmienia jarego wahała się w granicach od 26,5 do 82,0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, zaś w słomie w przedziale od 88,5 do 534,0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (rys. 3). Analiza wyników wskazuje na statystyczną istotność zastosowanych czynników doświadczalnych i ich kombinacji do trzeciego stopnia w stosunku do zawartości Mn w jęczmieniu jarym. Podobnie jak w przypadku rzepaku i pszenicy, spadek zastosowanego

w nawożeniu fosforu i potasu (NP_2K_2) wiązał się ze spadkiem zawartości manganu w ziarnie i słomie jęczmienia jarego. Wyjątek stanowiły rośliny z serii nawożonej pojedynczą dawką siarki, w przypadku których najwyższe zawartości manganu zarówno w ziarnie, jak i w słomie stwierdzono przy najniższym nawożeniu P i K (NP_2K_2), zaś najniższe - przy stosunku NP_1K_1 .

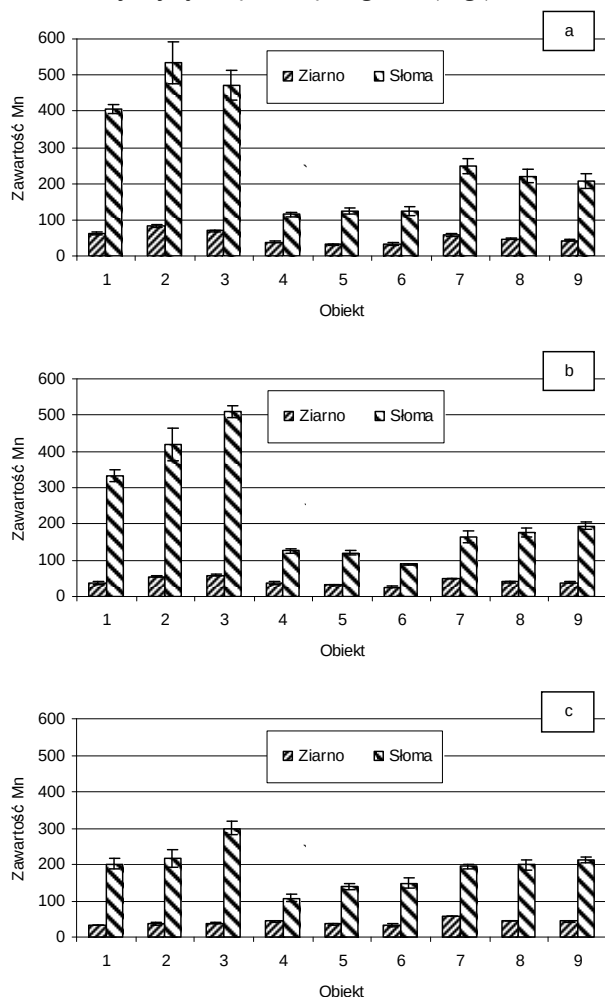


Rys. 2. Zawartość manganu [$mg \cdot kg^{-1}$] w pszenicy jarej. Objasnienia na rysunku 1

Fig. 2. Content of manganese [$mg \cdot kg^{-1}$] in spring wheat. Explanations in Figure 1

Biorąc pod uwagę wpływ siarki na zawartość Mn w słomie rzepaku oraz w pszenicy i jęczmieniu, odnotowano istotnie najwyższe zawartości mikrośkładnika przy zerowym poziomie nawożenia siarką (S_0). Wyjątek stanowiło ziarno z obiektów NP_2K_2 , w przypadku

którego istotnie najwyższe zawartości Mn stwierdzono w roślinach najlepiej zaopatrzonych w siarkę (S_2). W przeprowadzonym eksperymencie nie stwierdzono jednoznacznie ukierunkowanego wpływu nawożenia magnezem na zawartość Mn w roślinach testowych. Jedynie w przypadku słomy rzepaku odnotowano istotnie najwyższe zawartości Mn w roślinach z serii nawożonej najwyższą dawką magnezu (Mg_2).



Rys. 3. Zawartość manganu [$mg \cdot kg^{-1}$] w jęczmieniu jarym. Objasnienia na rysunku 1

Fig. 3. Content of manganese [$mg \cdot kg^{-1}$] in spring barley. Explanations in Figure 1

W przeprowadzonym eksperymencie spośród analizowanych organów roślin testowych wyższe pobranie manganu stwierdzono w przypadku słomy. Zastosowane czynniki doświadczalne w większości przypadków istotnie wpłynęły na zróżnicowanie

pobrania Mn zarówno przez nasiona (ziarno), jak i słomę analizowanych roślin. Nie stwierdzono istotnego wpływu interakcji $\text{stosunek N:P:K} \times \text{dawka Mg}$ na pobranie manganu.

Wnioski

1. Zastosowane czynniki doświadczalne znacząco wpłynęły na zawartość manganu w roślinach testowych. Jedynie w przypadku słomy pszenicy nie stwierdzono istotnego wpływu dawki Mg na zawartość manganu.
2. Zmniejszenie nawożenia fosforem i potasem wiązało się ze spadkiem zawartości manganu w rzepaku i pszenicy.
3. Istotnie najwyższe zawartości manganu w pszenicy i jęczmieniu oraz słomie rzepaku stwierdzono przy braku nawożenia siarką.

Literatura

- [1] Rogóż A.: *Zawartość pierwiastków śladowych w glebach i wybranych roślinach okopowych. Część II. Zawartość manganu i żelaza*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2009, **541**, 365-373.
- [2] López-Millán A.F., Ellis D.R. i Grusak A.: *Effect of zinc and manganese supply on the activities of superoxide dismutase and carbonic anhydrase in Medicago truncatula wild type and mutant plants*. Plant Science, 2005, **168**, 1015-1022.
- [3] Grzyś E.: *Rola i znaczenie mikroelementów w żywieniu roślin*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2004, **502**, 89-99.
- [4] Rabikowska B. i Piszcz U.: *Współdziałanie długoletniego nawożenia azotem i obornikiem na zawartość manganu w pszenicy ozimej*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1996, **434**, 97-104.
- [5] Kaniuczak J., Nowak M., Hajduk E. i Kaniuczak R.: *Wpływ wapnowania i nawożenia mineralnego na zawartość rozpuszczalnych form mikroelementów w glebie płowej wytworzonej z lessu*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2003, **493**, 607-614.
- [6] Sims J.T.: *Soil pH effect on the distribution and plant availability of manganese, copper and zinc*. Soil Sci. Soc. Amer. J., 1986, **50**, 367-373.
- [7] Kaniuczak J., Właśniewski S., Hajduk E. i Nazarkiewicz M.: *Wpływ wapnowania i nawożenia mineralnego na zawartość manganu i cynku w ziarnie pszenicy ozimej i jęczmienia jarego uprawianych na glebie lessowej*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2009, **541**, 207-215.

INFLUENCE OF VARIED SUPPLY OF SOIL IN MACROELEMENTS ON CONTENT OF MANGANESE IN PLANTS

Department of Agricultural and Environmental Chemistry, University of Life Sciences in Lublin

Abstract: In the three-year pot experiment the range and direction of the changes in content of manganese in plants in the conditions of sulphur and magnesium fertilization under varied N:P:K ratio were analysed. The experiments were performed using the complete randomization method. Three variable factors applied on 3 levels were used. Spring forms of rape, wheat and barley were used as test plants. Achieved results indicated that applied experimental factors contributed to a substantial differentiation of content of manganese in test plants. The exception was straw of wheat, for which no considerable effect of the magnesium fertilization and N:P:K ratio $\times$ dose magnesium interaction on manganese content, was recorded. Sulphur fertilization influenced the decrease of manganese content in plants. Among studies organs of the test plants the highest manganese uptake were recorded in case of straw.

Keywords: manganese, content, rape, wheat, barley

Paweł BURANDT¹, Aleksander KALINOWSKI^{1,2}, Katarzyna GLIŃSKA-LEWCZUK¹
i Wojciech ŚMIECHOWSKI¹

HYDROCHEMICZNA CHARAKTERYSTYKA WÓD ŹRÓDLANYCH TORFOWISKA KOPUŁOWEGO KOŁO ŁABĘDNIKA NA RÓWNINIE SĘPOPOLSKIEJ

HYDROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF ARTESIAN SPRING MIRE NEAR LABEDNIK ON THE SEPOPOLSKA PLAIN

Abstrakt: Rzadką i interesującą odmianę torfowisk niskich na obszarach pojeziernych stanowią kopulaste torfowiska źródłiskowe. Największe z nich wykształciły się na obszarze Równiny Sępopolskiej, stanowiącej nieckę wypełnioną łałami zastoiskowymi i glinami moreny dennej. Celem badań było rozpoznanie warunków hydrologicznych i hydrochemicznych torfowiska źródłiskowego zasilanego wodami naporowymi. W wyniku badań stwierdzono, iż naturalny wypływ wód naporowych ma wpływ na wykształcenie się specyficznych cech torfowiska źródłiskowego niskiego o charakterze kopuły. Odpływ ze źródeł jest ustabilizowany z tendencją do zmniejszania. Skład chemiczny wód wskazuje na duży udział składników pochodzących z denudacji chemicznej, podczas gdy procesy rozkładu torfu na kopułach odzwierciedlają zmiany stężeń mineralnych form azotu i fosforu. Wskaźnikami intensywnego wietrzenia chemicznego na obszarze źródłiskowym są: HCO_3^- , Ca^{2+} i Cl^- .

Słowa kluczowe: torfowiska źródłiskowe, wody podziemne, jakość wód, wydajność źródeł

Integralną część obiegu substancji w przyrodzie stanowi denudacja litosfery i transport jej produktów przez wody podziemne. W strefie pojezierniej urozmaicona rzeźba terenu, nierównomierne rozmieszczenie i układ warstw wodonośnych, a zwłaszcza ich nieciągłość i liczne przewarstwienia powodują, że samowypływy wód podziemnych na powierzchnię cechuje zwykle nierównomierność występowania, zróżnicowanie pod względem typu, formy i wydajności. Torfowiska źródłiskowe stanowią stosunkowo rzadką i bardzo interesującą odmianę torfowisk niskich. Rozwijają się one w miejscach wydostawania się wód głębinowych na powierzchnię terenu, gdzie wskutek nadmiernego i stałego uwilgotnienia tworzą się z czasem kopuły torfowe. Częściej natomiast występują torfowiska źródłiskowe wiszące, powstające w miejscach przecięcia poziomów wodonośnych przez erodujące wody rzeczne [1].

Największe kopulaste torfowiska źródłiskowe w północnej Polsce wykształciły się na obszarze Równiny Sępopolskiej, stanowiącej nieckę wypełnioną łałami zastoiskowymi i glinami moreny dennej. Dzięki takim cechom budowy geologicznej wody z poziomów wodonośnych pod nieprzepuszczalną warstwą glin i łałów charakteryzują się znacznym ciśnieniem artezyjskim. W miejscach naturalnego wypływu tych wód wykształciły się torfowiska źródłiskowe.

Celem badań było rozpoznanie warunków hydrologicznych i hydrochemicznych torfowisk źródłiskowych położonych w okolicy Łabędnika (gmina Bartoszyce), zasilanych wodami naporowymi.

¹ Katedra Melioracji i Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, pl. Łódzki 2, 10-756 Olsztyn, tel. 89 524 04 08, fax 89 523 33 83, email: pawelburandt@wp.pl

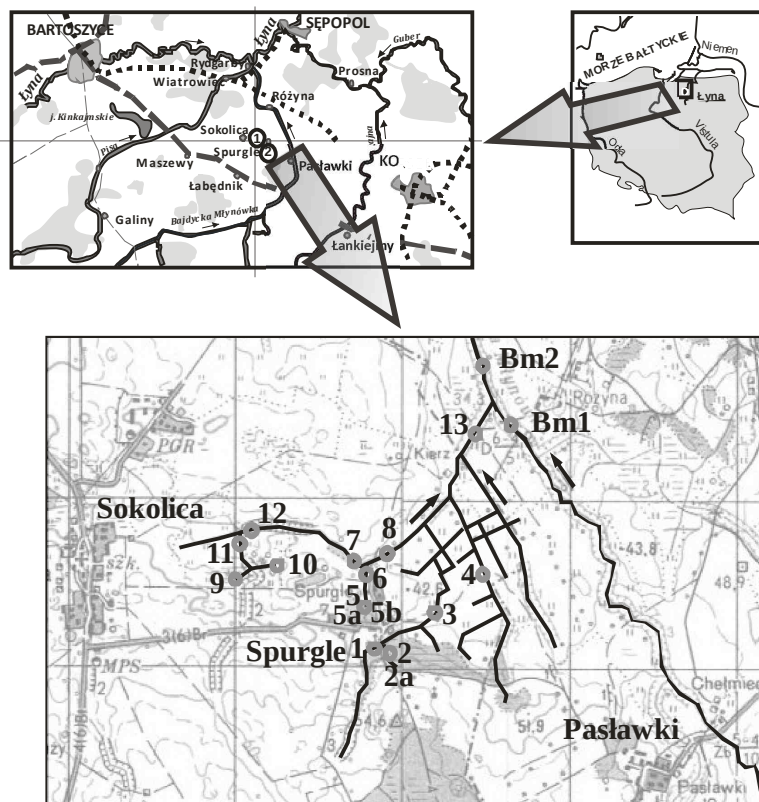
² Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Regionalna Stacja Hydrologiczno-Meteorologiczna w Olsztynie, ul. Sielska 34, 10-802 Olsztyn, tel. 89 527 21 10, fax 89 524 11 55, email: Aleksander.Kalinowski@imgw.pl

Obszar badań

Badany obszar znajduje się w centralnej części dorzecza dolnej Łyny, która jest lewostronnym dopływem Pregoty. Torfowiska położone są w zlewni Bajdyckiej Młynówki zasilającej Pisę Północną, prawostronny dopływ Łyny. Pod względem administracyjnym obszar ten położony jest w gminie Bartoszyce w województwie warmińsko-mazurskim (rys. 1).

Według podziału fizyczno-geograficznego Polski [2], „Torfowiska źródłiskowe koło Łabędnika” położone są na obszarze Europy Wschodniej w następujących jednostkach: megaregion: Niż Wschodnioeuropejski, prowincja: Niziny Wschodniobałtycko-Białoruskie, podprowincja: Pobrzeża Wschodniobałtyckie, makroregion: Nizina Staropruska, mezoregion: Równina Sępopolska.

Opisane torfowiska funkcjonują jako użytki ekologiczne i w 2008 roku włączone zostały do systemu NATURA 2000. Reprezentują obszar 7220 - Źródłiska wapienne ze zbiorowiskami *Cratoneurion commutati* i 91E0 - Łęgi wierzbowe, topolowe, olszowe i jesionowe (*Salicetum albo-fragilis*, *Populetum albae*, *Alnenion*) [3].



Rys. 1. Lokalizacja „Torfowisk źródłiskowych koło Łabędnika” w północnej Polsce

Fig. 1. Location of artesian spring mire near Łabędnik in northern Poland

„Torfowiska źródłiskowe koło Łabędnika” tworzą dwa osobne torfowiska otoczone użytkami zielonymi i gruntami ornymi. Jedno z nich (zwane „Sokolica”) znajduje się ok. 1,5 km na wschód od wsi Sokolica (gmina Bartoszyce) i reprezentuje dobrze wykształcony kopułowy typ torfowiska źródłiskowego. Jego całkowita powierzchnia wynosi 11,56 ha (powierzchnia torfowej kopuły ok. 3,3 ha). Torfowisko obecnie dzieli się na dwa obiekty: zachodni stanowi wydłużony wał i wykazuje cechy przesuszenia, a wschodni to kopuła o kształcie zbliżonym do koła porośnięta szuwarem trzcinowym i otoczona pierścieniem drzew. Oba obiekty wzniesione są około 7 m nad otaczający teren. Drugie torfowisko („Spurgle”) leży na południowy wschód od zabudowań osady Spurgle. Odległość od opisanego powyżej torfowiska wynosi zaledwie 0,9 km. Zajmuje ono powierzchnię 15,39 ha, z czego większość to torfowisko źródłiskowe wiszące, a reszta to łąki zmiennowilgotne. Do Bajdyckiej Młynówki oba torfowiska odwadniane są systemem rowów melioracyjnych wykonanych w latach 1986-1987.

Hydrologia i hydrochemia

Badania ilościowe zasobów wodnych „Torfowisk źródłiskowych koło Łabędnika” rozpoczęto od inwentaryzacji terenu o łącznej powierzchni 27 ha, na podstawie obserwacji typów i wielkości odpływów opracowano rozmieszczenie sieci obserwacyjno-pomiarowej w taki sposób, aby wiarygodnie udokumentować wszystkie skoncentrowane dopływy i odpływy ze źródeł. Punkty obserwacyjno-pomiarowe zlokalizowane zostały nie tylko na odpływach ze źródeł (nr 2, 2a, 9, 10), ale także w miejscach charakterystycznych dla badanego terenu, stąd badaniom poddano wody samowypływów w Spurglach (nr 5, 5a, 5b), wody w rowach melioracyjnych (nr 1, 3, 4, 6-8, 11-13), miejsca ważne z punktu widzenia analizy jakościowej i ilościowej wody. W celach porównawczych wykonano pomiary przepływu na Bajdyckiej Młynówce powyżej (BM1) i poniżej (BM2) ujścia głównego rowu odwadniającego torfowiska źródłiskowe (13). Łącznie wykonano pomiary wydajności źródeł i natężenia przepływów w 11 punktach pomiarowych.

Pomiary przepływu wykonano za pomocą dwóch metod bezpośrednich zgodnie z metodyką opisaną w „Hydrometrii” Bajkiewicz-Grabowskiej i współprac. [4]. Wydajność źródeł mierzono metodą wolumetryczną zwaną inaczej metodą objętościową lub podstawionego naczynia. Wielkość natężenia przepływu w większych przekrojach korytowych wykonano metodą młynkową, wykorzystującą zależności powierzchni przekroju koryta i prędkości punktowej w pionach hydrometrycznych. Podczas pomiarów, zamiast młynka hydrometrycznego, wykorzystano nowoczesny miernik elektromagnetyczny firmy SEABED.

W każdym punkcie pomiarowym (11 obiektów) mierzono temperaturę, stężenie tlenu rozpuszczonego, wartość pH, przewodność elektryczną właściwą (konduktywność) i potencjał redox za pomocą uprzednio skalibrowanej w warunkach laboratoryjnych sondy wieloparametrycznej YSI 556 MPS oraz pobierano 5-litrowe próbki wody do laboratoryjnych analiz fizykochemicznych. Analizy laboratoryjne pobranych próbek wody wykonano w laboratorium Katedry Melioracji Kształtowania Środowiska Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie zgodnie z powszechnie przyjętymi metodami wg Hermanowicza [5]. W tych próbkach oznaczano następujące parametry: N_{og} , N_{min} , $N-NO_2$,

N-NO_3 , N-NH_4 , P_{og} , P-PO_4 , Ca^{2+} , Na^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, Cl^- , HCO_3^- , ChZT-Cr.

Wyniki, ich omówienie i analiza

W rezultacie badań stwierdzono, iż naturalny wypływ wód naporowych posiada wpływ na wykształcenie się specyficznych cech torfowiska źródłiskowego niskiego, o charakterze kopuły.

Na podstawie wykonanych pomiarów stwierdzono, że całkowity odpływ wody z obszaru odwadnianego przez rów do Bajdyckiej Młynówki wynosi $37,4 \text{ dm}^3/\text{s}$, co w przeliczeniu na jednostkę powierzchni zlewni rowu ($3,89 \text{ km}^2$) stanowi $9,61 \text{ dm}^3/\text{s}$ z 1 km^2 . Wartość ta w porównaniu do wartości odpływu jednostkowego jest większa o ok. 20% w stosunku do średniej dla regionu [6].

Tabela 1

Zestawienie wydajności odpływów ze źródeł i przepływów na ciekach i rowach melioracyjnych w rejonie występowania torfowisk źródłiskowych koło Łabędnika. Oznaczenia punktów: zgodnie z rysunkiem 1

Table 1

An overview of the springflow and discharge in river and ditch in the drainage system dewatering the artesian spring mire near Łabędnik. Measurements points according to the Figure 1

Symbol punktu pomiarowego	Opis obiektu	Q [dm^3/s]	Q [m^3/h]
BM1	Bajdycka Młynówka powyżej ujścia rowu zbiorczego (13)	49,15	176,92
BM2	Bajdycka Młynówka poniżej ujścia rowu zbiorczego (13)	69,77	251,18
13	Rów zbiorczy - ujście	37,41	134,68
12	Rów melioracyjny	13,95	50,22
11	Rów melioracyjny	11,28	40,62
10	Samowypływ	16,1	58,11
9	Samowypływ	0,03	0,10
8	Rów melioracyjny	24,79	89,25
7	Rów melioracyjny	14,76	53,14
6	Rów melioracyjny	7,64	27,49
5	Samowypływ	0,11	0,40
5A	Samowypływ	1,52	5,47
5B	Samowypływ	4,59	16,52
4	Rów melioracyjny	10,02	36,08
3	Rów melioracyjny	1,62	5,84
2	Rów melioracyjny	1,25	4,50
2a	Samowypływ	0,05	0,18
1	Rów melioracyjny	0,62	2,22

Na odpływ ze źródeł w Spurglach przypada $11,02 \text{ dm}^3/\text{s}$, co stanowi ok. 32% odpływu całkowitego ze zlewni rowu. Roczna objętość odpływu z torfowisk w Spurglach wynosi ok. 350 tys. m^3 wody. Powierzchniowy odpływ w formie skoncentrowanej z torfowiska „Sokolica” jest o $\frac{1}{2}$ mniejszy w porównaniu do „Spurgli” i wynosi $6,04 \text{ dm}^3/\text{s}$. Podkreślić należy, iż odpływ ten nie uwzględnia zasilania podpowierzchniowego i odpływu drenami do rowów okalających źródłiska. Przypuszczalnie, bazując na zasadzie analogii i proporcji między sąsiadującymi punktami pomiarowymi, wielkość tego zasilania wzrośnie o ok. $2 \text{ dm}^3/\text{s}$. Zatem szacowana wielkość odpływu z torfowisk w Sokolicy

wynosi ok. 8,04 dm³/s, co daje roczny zasób na poziomie 24,5 tys. m³. Dużą rolę w kształtowaniu zasobów wodnych w rejonie torfowisk odgrywają samowypływy w osadzie Spurgle. Łączna objętość wody odpływającej do sieci melioracyjnej z tych otworów wynosi 6,22 dm³/s, co oznacza wydajność na poziomie 22,4 m³/h.

Tabela 2
Charakterystyczne parametry jakościowe wód na obszarze „Torfowisk źródłkowych koło Łabędnika” [mg/dm³]

Table 2
Characteristics quality parameters of water within the artesian spring mire near Łabędnik [mg/ dm³]

PUNKT POMIAROWY	Temperatura	pH	Sucha pozostałość	Konduktywność	Popiół	Potencjał redox Eh	Natlenienie O ₂ [%]	Tlen rozp.	ChZT-Cr	N-NO ₂	N-NO ₃
BM1	20,88	7,72	532	0,64	400	-29,00	127,9	11,41	30,4	0,01	1,00
BM2	20,23	7,90	484	0,64	400	-32,00	119,1	10,76	16,4	0,02	0,47
13	18,25	6,69	452	0,61	364	-24,00	111,6	10,49	10,0	0,01	1,22
12	19,65	6,62	500	0,68	428	-32,00	58,5	5,35	22,4	0,01	1,40
11	12,04	6,35	500	0,60	428	-24,00	46,8	5,03	22,4	0,01	1,40
10	11,71	6,00	440	0,60	344	-22,00	49,3	5,34	6,0	0,01	0,30
9	17,49	6,48	448	0,59	332	-21,00	66,8	6,38	28,8	0,00	0,20
8	15,32	6,14	402	0,62	360	-19,00	79,0	7,90	20,4	0,05	0,83
7	16,86	6,19	400	0,65	364	-1,00	76,1	7,37	21,6	0,05	0,90
6	13,00	6,96	412	0,58	342	-38,00	78,2	8,23	15,8	0,03	0,53
5	9,65	6,93	424	0,59	320	-54,00	20,9	2,37	10,0	0,00	0,16
5a	9,24	6,32	424	0,59	320	-17,00	35,3	4,05	10,0	0,00	0,16
5b	8,43	6,56	424	0,60	320	-51,00	19,6	2,29	10,0	0,00	0,16
4	14,86	7,08	412	0,61	352	19,00	88,3	8,91	13,6	0,01	0,34
3	12,66	6,41	412	0,62	352	29,00	80,7	8,56	13,6	0,01	0,34
2	12,91	6,75	568	0,60	448	5,00	92,1	9,70	48,8	0,14	0,15
2a	12,91	6,75	408	0,60	312	5,00	92,1	9,70	8,0	0,01	0,25
1	16,02	7,07	516	0,71	404	-13,00	76,7	7,55	24,0	0,03	2,85

PUNKT POMIAROWY	N-NH ₄	P-PO ₄	P-P _{org}	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ²⁺	K ⁺	Fe ^{2+/3+}	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻
BM1	0,07	0,28	0,65	23,20	106,0	15,8	7,2	0,64	317	22
BM2	0,06	0,26	1,09	24,31	98,4	15,8	7,5	0,62	317	18
13	0,14	0,18	0,63	26,35	91,4	16,8	7,0	0,98	352	49
12	0,32	0,59	1,15	27,64	100,0	19,8	11,5	1,80	356	12

PUNKT POMIAROWY	N-NH ₄	P-PO ₄	P-P _{og}	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ²⁺	K ⁺	Fe ^{2+/3+}	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻
11	0,32	0,59	1,15	27,64	100,0	19,8	11,5	1,80	356	12
10	0,25	0,22	1,26	24,87	91,4	16,8	5,0	1,73	330	8
9	0,07	0,29	0,49	25,61	95,0	17,5	4,7	1,81	356	12
8	0,09	0,13	0,5	23,96	106,3	16,8	8,14	1,60	352	15
7	0,07	0,13	0,44	23,76	108,0	16,8	8,4	1,23	352	15
6	0,17	0,13	0,72	24,77	99,7	16,8	7,1	3,08	352	13
5	0,27	0,14	1,00	25,79	91,4	16,8	5,8	4,92	352	11
5a	0,27	0,14	1,00	25,79	91,4	16,8	5,8	4,92	352	11
5b	0,27	0,14	1,00	25,79	91,4	16,8	5,8	4,92	352	11
4	0,11	0,14	0,30	28,20	103,0	17,5	5,6	0,92	352	10
3	0,11	0,14	0,30	28,20	103,0	17,5	5,6	0,92	352	10
2	0,91	0,04	1,25	26,16	98,4	16,8	4,7	5,07	471	12
2a	0,10	0,11	0,34	26,90	86,8	7,6	6,0	1,21	330	14
1	0,78	0,40	0,52	26,53	120,0	17,5	5,0	2,33	352	19

Jest to wartość pięciokrotnie niższa od uzyskanej podczas odwiertów w 1986 r., co jest konsekwencją spadku ciśnienia hydrostatycznego w warstwie wodonośnej. Przepływ średni na Łynie w Stopkach (na granicy z Federacją Rosyjską) na północny wschód od wschodniej granicy arkusza Bartoszyce, według Atlasu hydrograficznego Polski, wynosi 34,6 m³/s. Średni rzeczny odpływ jednostkowy w rejonie torfowisk jest o ok. 20% większy niż średnia dla regionu i wynosi 8,0÷10,0 dm³/s·km². Odpływ ze źródeł jest ustabilizowany z tendencją do zmniejszania. Podczas serii pomiarów wykonanych w 18 punktach obserwacyjno-pomiarowych (tab. 1) na obszarze i w sąsiedztwie źródeł stwierdzono, że badany obszar pomimo znacznego zróżnicowania pomiędzy obiektami charakteryzuje się dużymi zasobami wodnymi.

Na podstawie analiz topografii terenu źródeł, danych hydrologicznych i hydrochemicznych wnioskować można, że funkcjonowanie „Torfowisk źródliskowych koło Łabędnika” związane jest z zasilaniem wodami piętra trzeciorzędowego.

W kształtowaniu cech jakościowych wód omawianego obszaru wyraźnie akcentuje się wpływ warunków naturalnych. Podstawowe parametry charakteryzujące wodę najbardziej różnicuje ilość zdysocjowanych węglanów. Decydują one o tym, iż wody wypływające mają przeważnie charakter dwujonowy Ca²⁺-HCO₃⁻ [7]. Skład chemiczny wód wskazuje na duży udział składników pochodzących z denudacji chemicznej, podczas gdy procesy rozkładu torfu na kopułach odzwierciedlają zmiany stężeń mineralnych form azotu i fosforu. Wskaźnikami intensywnego wietrzenia chemicznego na obszarze źródliskowym są: HCO₃⁻, Ca²⁺ i Cl⁻. Najwyższy poziom węglanów (od 330 do 471 mg/dm³) występuje w wodach wypływających z torfowiska w okolicach Spurgli (punkty 2 i 2a), w sieci rowów poziom ten jest stały, a ulega znacznemu zmniejszeniu dopiero po wymieszaniu z wodami

Bajdyckiej Młynówki. Stężenia chlorków ($8 \div 19 \text{ mg/dm}^3$) należy uznać za przeciętne dla regionu, wyjątek stanowi rów zbiorczy (punkt 13), w którym stężenie ulega wyraźnemu wzrostowi, jednak po wymieszaniu z wodami rzeki zmniejsza się dwukrotnie (z 49 do 22 mg/dm^3).

Charakterystyczną cechą podziemnego zasilania źródeł są wysokie stężenia żelaza ($4,92 \div 5,07 \text{ mg/dm}^3$) w wodach wypływających w punktach 5, 5a, 5b i 2 przy jednoczesnym małym nasyceniu tlenem.

Wody wypływające z terenu torfowisk charakteryzują się niską temperaturą, mieszczącą się w przedziale $8,43 \div 12,91^\circ\text{C}$, posiadają dużą przezroczystość, są bez zapachu i smaku, nadają się do bezpośredniego spożycia, co dobrze widać na przykładzie źródeł w miejscowości Spurgle (punkty 5, 5a, 5b). Cechowały się stabilnym pH na poziomie od 6,0 do 7,72, co świadczy o dużej pojemności buforowej kwasowo-zasadowej tych wód (tab. 2).

Wnioski

Na podstawie zebranych materiałów, przeprowadzonych obserwacji i pomiarów hydrologicznych na obszarze „Torfowiska źródłkowych koło Łabędnika” (PLH280047 w systemie NATURA 2000) stwierdzono, że:

1. Łączny odpływ wody z torfowisk źródłkowych wynosi $17,06 \text{ dm}^3/\text{s}$, z czego $11,02 \text{ dm}^3/\text{s}$ przypada na torfowisko w Spurglach (65%), podczas gdy odpływ z torfowiska „Sokolica” wynosi $8,04 \text{ dm}^3/\text{s}$ (35%). Roczna objętość odpływu z torfowisk kształtuje się zatem na poziomie 538 tys. m^3 .
2. Wielkość zasobów wodnych na obszarze torfowisk mierzona wielkością odpływu jednostkowego (dm^3/s z 1 km^2) jest wyższa w porównaniu do średniej dla regionu o ok. 20% i wynosi $9,61 \text{ dm}^3/\text{s km}^2$. Oznacza to, iż rejon badanych torfowisk źródłkowych należy do obszarów o ponadprzeciętnych, w skali regionu, zasobach wody.
3. Długotrwały kontakt wód podziemnych z podłożem sprawia, że woda źródeł istotnie różni się od wód powierzchniowych, pomimo iż reprezentuje typ Ca^{2+} , HCO_3^- . Skład chemiczny wód wskazuje na duży udział składników pochodzących z denudacji chemicznej. Wskaźnikami intensywnego wietrzenia chemicznego na obszarze źródłkowym są HCO_3^- , Ca^{2+} i Cl^- , a także wysokie stężenia $\text{Fe}^{2+/3+}$.
4. Parametry fizykochemiczne wód wypływających z obszaru torfowiska źródłkowego są w ścisłym związku z budową geologiczną zlewni, a z procesami biochemicznymi zachodzącymi w kopułach torfowisk wiążą się podwyższone stężenia mineralnych form azotu i fosforu.

Literatura

- [1] Łachacz A., Szymkiewicz-Dąbrowska D. i Dąbrowski S.: O ochronę torfowisk źródłkowych na Równinie Sępolskiej. Chrońmy Przyrodę Ojczystą, 1995, **51**(4), 45-51.
- [2] Kondracki J.: Geografia fizyczna Polski. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2000.
- [3] PLH280047.: NATURA 2000, Standardowy Formularz Danych (SDF) dla SOOS „Torfowiska źródłkowe koło Łabędnika”.

- [4] Bajkiewicz-Grabowska E., Magnuszewski A. i Mikulski Z.: Hydrometria. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1993.
- [5] Hermanowicz W., Dożyńska W., Dojlido J. i Koziorowski B.: Fizykochemiczne badania wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1999.
- [6] Stachy A.: Atlas hydrograficzny Polski. IMGW, Warszawa 1986.
- [7] Chmiel S.: Hydrochemiczna charakterystyka wód źródłanych międzyrzecza Wisły i Bugu. Źródła Polski. Stan badań, monitoring i ochrona. Regionalne Centrum Edukacji Ekologicznej w Olsztynie, Olsztyn 1999, 37-45.

HYDROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF ARTESIAN SPRING MIRE NEAR LABEDNIK ON THE SEPOPOLSKA PLAIN

¹Department of Land Reclamation and Environmental Management
University of Warmia and Mazury in Olsztyn

²Institute of Meteorology and Water Management, Regional Hydrological and Meteorological Station in Olsztyn

Abstract: Rare and interesting type of mires on postglacial areas show copulas of artesian spring mires. On the Sepopolska Plain, they appeared in the basin filled with clays of marginal lakes and ground moraine. The aim of the research was to recognize hydrochemical properties of outflow from the artesian spring mire located near Labednik on the Sepopolska Plain. The results of the study showed that artesian springflow is considered to be that which originates from confined aquifers. The outflow is hydrodynamically stable with the tendency to decreasing. Chemical composition of springflow is made up of elements originated mainly from chemical weathering, whereas biochemical processes of the peat decay in the spring dome are responsible for seasonal changes of mineral forms of nitrogen and phosphorus. The indices of intensive chemical weathering in the spring areas are components considered to be of mainly lithospheric origin as HCO_3^- , Ca^{2+} and Cl^- .

Keywords: spring mire, groundwater, water quality, discharge

Agnieszka DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA¹, Zbigniew ZIEMBIK¹ i Maria WACŁAWEK¹

OCENA SYTUACJI RADIOLOGICZNEJ W POLSCE PO AWARII ELEKTROWNI JĄDROWEJ W FUKUSHIMIE

THE ASSESSMENT OF RADIATION SITUATION IN POLAND AFTER THE FUKUSHIMA NUCLEAR POWER PLANT BREAKDOWN

Abstrakt: W piątek 11 marca 2011 r. na wschód od japońskiej wyspy Honsiu doszło do potężnego trzęsienia ziemi o sile 9 stopni w skali Richtera. Było to trzecie co do siły trzęsienie ziemi, które nawiedziło nasz glob od momentu rejestracji tego typu zjawisk. Epicentrum trzęsienia znajdowało się w odległości ok. 130 km od tej wyspy. Jego następstwem było powstanie olbrzymiej fali tsunami o wysokości przekraczającej miejscami 10 metrów. W wyniku trzęsienia, a następnie niszczycielskiego działania fali tsunami doszło do awarii w japońskiej elektrowni Fukushima I (Fukushima Dai-ichi), wyposażonej w 6 bloków z reaktorami BWR (*Boiling Water Reactor*). Awaria była jedną z największych w historii światowej energetyki jądrowej. Jej wielkość oceniono na 7 stopień (w siedmiostopniowej skali INES), a więc podobnie jak awarię w Czarnobylu w kwietniu 1986 roku. Już około środy 23 marca 2011 r. nad Polską zarejestrowano pierwsze masy powietrza znad elektrowni Fukushima, zawierające niewielkie ilości radionuklidów pochodzenia sztucznego, głównie promieniotwórczego jodu ¹³¹I, ale także ¹³⁴Cs oraz ¹³⁷Cs. Po 1 kwietnia 2011 r. aktywności tych radionuklidów w atmosferze zaczęły zmniejszać się, osiągając po około 2 tygodniach poziom sprzed awarii. Pomimo względnie dużego wzrostu aktywności radionuklidów w atmosferze ich wpływ na dawkę promieniowania jonizującego pochłoniętego przez organizm człowieka był nieznaczny.

Słowa kluczowe: Fukushima, reaktor, radionuklidy

W dniu 11 marca 2011 r. o godz. 14.46 czasu miejscowego w Japonii doszło do klęski żywiołowej o ogromnej skali. Amerykańskie służby sejsmologiczne podały, że w odległości 373 km na północny wschód od Tokio i 130 km od miasta Sendai, położonego na północ od elektrowni atomowej w prefekturze Fukushima, nastąpił silny wstrząs tektoniczny [1]. Według włoskiego Państwowego Instytutu Geofizyki i Wulkanologii, było to trzęsienie o magnitudzie powyżej 9 stopni w skali Richtera. Jego następstwem było powstanie olbrzymiej fali tsunami o wysokości przekraczającej miejscami 10 metrów. W wyniku trzęsienia, a następnie niszczycielskiego działania fali tsunami doszło do awarii w japońskiej elektrowni Fukushima I (Fukushima Dai-ichi). W elektrowni Fukushima Dai-ichi w latach 1971-1979 zainstalowano 6 bloków z reaktorami BWR (*Boiling Water Reactor*). Uszkodzeniom uległy 3 działające bloki, pozostałe były wyłączone w celu konserwacji. W odległości ok. 12 km na południe znajdowały się jeszcze cztery bloki, wybudowane na początku lat 80. (Fukushima Daini), jednakże one nie uległy poważniejszym uszkodzeniom w wyniku trzęsienia ziemi i tsunami.

Dnia 12 marca 2011 r. z uszkodzonych bloków elektrowni Fukushima nastąpiło uwolnienie materiałów radioaktywnych do atmosfery [2]. Według danych Instytutu Badań Środowiskowych w Uniwersytecie w Kolonii (Niemcy), chmura zawierająca izotopy promieniotwórcze przemieściła się nad Ocean Spokojny, następnie na północ od Japonii w kierunku Oceanu Arktycznego i w kierunku Oceanu Atlantyckiego nad Islandię i cały kontynent europejski [3].

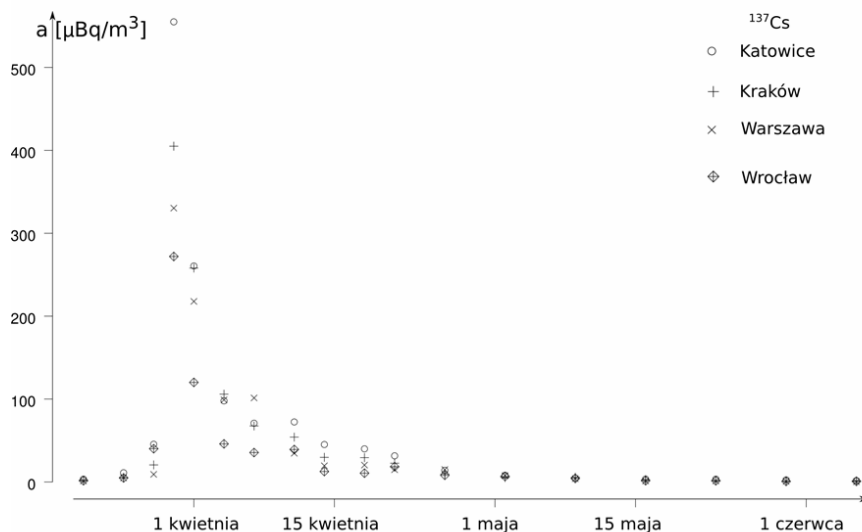
¹ Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6, 45-035 Opole, tel. 77 401 60 46, email: agna@uni.opole.pl

Pomiary wykonane w USA, ponad 7000 km od Fukushima, już 16 marca 2011 r. wykazały w atmosferze obecność ^{133}Xe [4].

W dniu 22 marca 2011 r. Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych Ameryki poinformowała, że w próbkach pyłu atmosferycznego, zebranego na filtrach 18 marca 2011 r. w stanach Kalifornia i Waszyngton, znaleziono izotopy promieniotwórcze: ^{137}Cs , ^{132}Te , ^{132}I i ^{131}I [5].

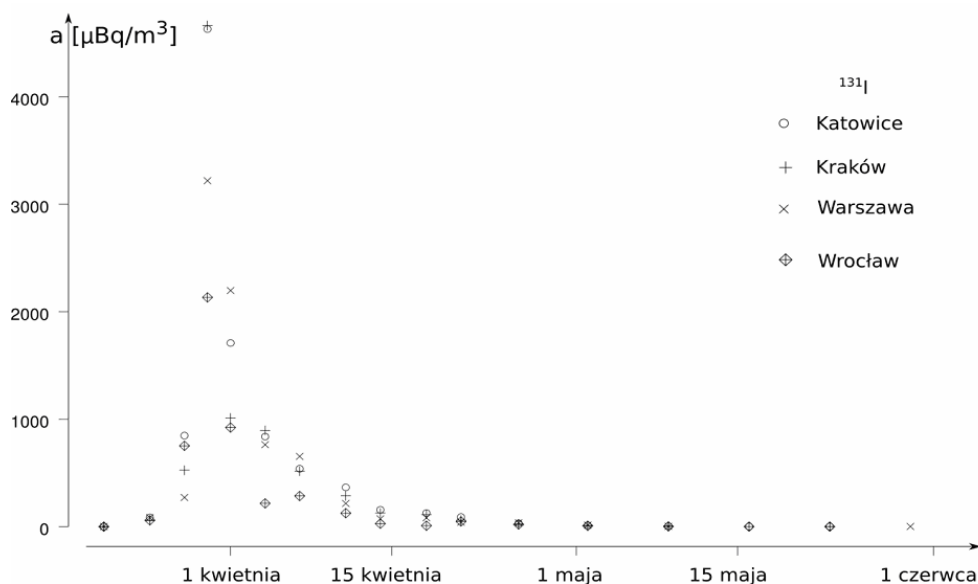
Według danych Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej z dn. 28 marca 2011 r., w prefekturze Fukushima odnotowano najwyższe wartości aktywności izotopów promieniotwórczych. Aktywność ^{131}I była na poziomie 23 kBq/m^2 , natomiast ^{137}Cs - $0,79 \text{ kBq/m}^2$ [6].

25 i 26 marca 2011 r. Państwowa Agencja Atomistyki w Warszawie opublikowała komunikaty, w których poinformowała, że na terenie Polski aktywność ^{131}I wynosi kilkadziesiąt $\mu\text{Bq/m}^3$ powietrza i jest ona miliony razy mniejsza niż w czasie trwania awarii elektrowni jądrowej w Czarnobylu, nie stanowiąc zagrożenia dla zdrowia ludności ani dla środowiska naturalnego [7]. Od chwili pojawienia się nad Polską masy powietrza z elektrowni w Fukushima Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej (CLOR) w Warszawie podawało do publicznej wiadomości wyniki pomiarów aktywności izotopów promieniotwórczych pochodzenia sztucznego [8]. Wyniki te pochodziły z sieci wysokoczułych stacji monitoringu ASS-500, pracujących w sieci wczesnego ostrzegania o skażeniach promieniotwórczych. 2 kwietnia 2011 r. Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej w Warszawie podało, że pierwsze masy powietrza z elektrowni Fukushima, zawierające niewielkie ilości radionuklidów pochodzenia sztucznego (głównie promieniotwórczego ^{131}I), dotarły nad Polskę ok. 23 marca 2011 r. [8].



Rys. 1. Zmiany aktywności ^{137}Cs w czasie

Fig. 1. Changes in ^{137}Cs activity concentration in time

Rys. 2. Zmiany aktywności ^{131}I w czasieFig. 2. Changes in ^{131}I activity concentration in time

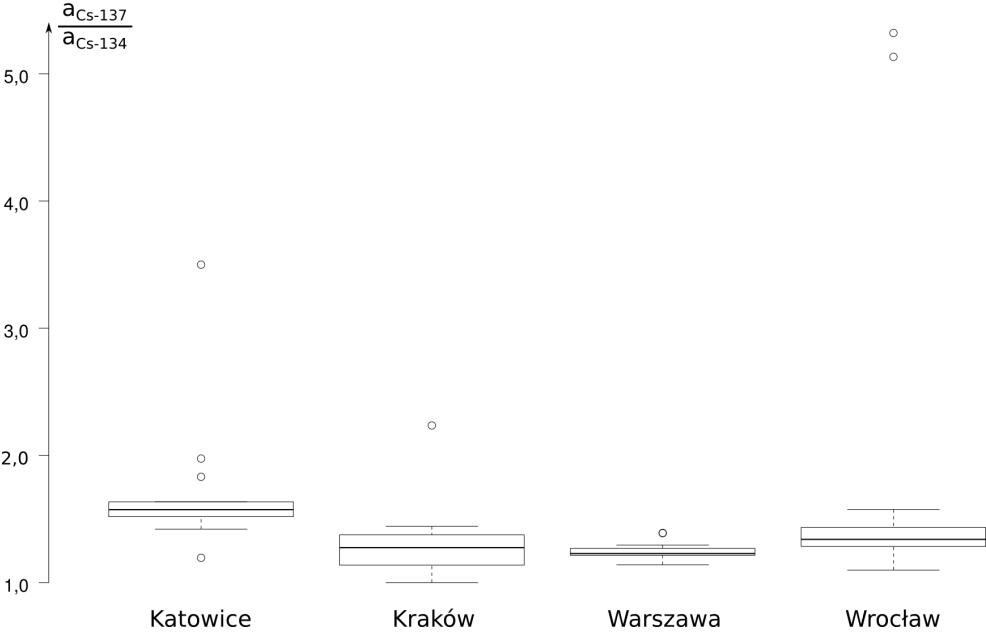
W tej pracy przeanalizowano wyniki, udostępnione w komunikatach CLOR, pochodzące z czterech stacji ASS-500, mieszczących się w Katowicach, Krakowie, Warszawie i Wrocławiu [8].

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono zmiany aktywności ^{137}Cs i ^{131}I w czasie.

Można zauważyć, że zmiany aktywności ^{137}Cs i ^{131}I w czasie mają podobny przebieg. Wskazuje to na to samo źródło obu radioizotopów - materię uwolnioną po awarii w elektrowni jądrowej Fukushima. Masy skażonego powietrza dotarły nad terytorium Polski po około 2 tygodniach od trzęsienia ziemi. Po 1 kwietnia aktywności izotopów promieniotwórczych zmniejszyły się, co mogło oznaczać opadanie i immobilizację pyłu na powierzchni gruntu, a także przemieszczanie skażonego powietrza poza terytorium Polski. W ciągu około 2 tygodni poziom skażenia powietrza przez ^{137}Cs i ^{131}I praktycznie powrócił do stanu sprzed awarii.

Można zauważyć istnienie pewnych różnic w danych pomiarowych pochodzących ze stacji pomiarowych o różnych lokalizacjach. Sugeruje to, że, pomimo przebycia ogromnej odległości od źródła skażenia do punktu pomiarowego, masy powietrza nie uległy pełnej homogenizacji, zachowując częściowo, uformowany w pobliżu źródła, przestrzenny rozkład zanieczyszczeń.

Na rysunku 3 przedstawiono stosunek aktywności ^{134}Cs i ^{137}Cs bezpośrednio po awarii w Fukushima. Mediana tego stosunku, w zależności od miejsca pomiaru, mieściła się w zakresie od 1,2 do 1,5. Dla porównania w okresie po awarii elektrowni jądrowej w Czarnobylu stosunek aktywności ^{134}Cs do ^{137}Cs w opadzie radioaktywnym wyniósł 0,555 [9].



Rys. 3. Stosunek izotopowy ^{134}Cs i ^{137}Cs po awarii w Fukushima
Fig. 3. Isotopic ratio of ^{134}Cs and ^{137}Cs after the accident in Fukushima

W tabeli 1 przedstawiono względne wzrosty aktywności ^{137}Cs i ^{131}I pomiędzy 14 a 30 marca 2011 r. w różnych punktach pomiarowych.

Tabela 1
Wzrost aktywności ^{137}Cs i ^{131}I pomiędzy 14 a 30 marca 2011 r.

Table 1
The increase in ^{137}Cs and ^{131}I activity concentrations in time period from 14 to 30 March 2011

Miasto	Izotop	Wzrost aktywności
Katowice	^{137}Cs	$1,6 \cdot 10^2$
Katowice	^{131}I	$4,6 \cdot 10^3$
Kraków	^{137}Cs	$1,9 \cdot 10^2$
Kraków	^{131}I	$4,6 \cdot 10^3$
Warszawa	^{137}Cs	$2,7 \cdot 10^2$
Warszawa	^{131}I	$4,5 \cdot 10^3$
Wrocław	^{137}Cs	$1,7 \cdot 10^2$
Wrocław	^{131}I	$2,1 \cdot 10^3$

Dane przedstawione w tabeli 1 pokazują na znaczny wzrost aktywności ^{137}Cs i ^{131}I pomiędzy 14 a 30 marca 2011 r. Choć w niektórych punktach pomiarowych stwierdzono ponad 1000-krotny wzrost aktywności radionuklidów, to jednak należy pamiętać, że zmiany te były dziesiątki tysięcy razy mniejsze niż zaobserwowane po awarii elektrowni

atomowej w Czarnobylu. Dla porównania, w czasie przemieszczania się nad terytorium naszego kraju chmury radioaktywnej po awarii elektrowni jądrowej w Czarnobylu rejestrowane były aktywności ^{131}I dochodzące do 200 Bq/m^3 . Natomiast najwyższe odnotowane w prezentowanych stacjach pomiarowych aktywności ^{131}I nie przekroczyły $4,7 \text{ mBq/m}^3$.

Ze względu na ważną rolę jodu w funkcjonowaniu organizmu człowieka ^{131}I może stwarzać szczególne zagrożenie. W tabeli 2 przedstawiono udział ^{131}I w otrzymanej dawce po awarii w Fukushima.

Tabela 2

Udział ^{131}I w otrzymanej dawce po awarii w Fukushima

Table 2

Participation of ^{131}I in absorbed dose after the accident in Fukushima

Miasto	Aktywność [mBq/m ³]	Dawka [mSv]
Katowice	4,6	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Kraków	4,7	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Warszawa	3,7	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Wrocław	2,7	$0,8 \cdot 10^{-5}$

Zamieszczone w tabeli aktywności są maksymalnymi, jakie zaobserwowano po awarii w Fukushima w prezentowanych stacjach pomiarowych. Najwyższą aktywność ^{131}I , wynoszącą $4,7 \text{ mBq/m}^3$, odnotowano w stacji ASS-500 w Krakowie. Taka aktywność powoduje pochłonięcie dawki około $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mSv}$. Gdyby człowiek oddychał takim powietrzem przez cały rok, to otrzymałby dawkę $0,0063 \text{ mSv}$, co jest około 380 razy mniej niż średnia roczna dawka otrzymywana z naturalnych źródeł promieniowania ($2,4 \text{ mSv}$).

Podsumowanie i wnioski

W środę 23 marca 2011 r. nad Polskę dotarły pierwsze masy powietrza znad elektrowni Fukushima, zawierające niewielkie ilości radionuklidów pochodzenia sztucznego (głównie ^{131}I i ^{137}Cs).

Ze względu na znaczną odległość uszkodzonej elektrowni od granic Polski (ok. 8500 km) pył promieniotwórczy znajdujący się w powietrzu przemieszczającym się nad naszym krajem uległ dużemu rozrzedzeniu. Można było jednak zaobserwować pewne niejednorodności skażenia powietrza w różnych regionach Polski.

Od 1 kwietnia 2011 r. aktywności izotopów promieniotwórczych zaczęły zmniejszać się, co mogło oznaczać, że powietrze z największą ilością substancji promieniotwórczych opuściło terytorium naszego kraju.

Zmierzona aktywność izotopów promieniotwórczych w powietrzu była dziesiątki tysięcy razy mniejsza niż w czasie awarii elektrowni atomowej w Czarnobylu. Natomiast najwyższe odnotowane aktywności ^{131}I w prezentowanych stacjach pomiarowych nie przekroczyły $4,7 \text{ mBq/m}^3$, co po przeliczeniu stanowiło dawkę promieniowania wynoszącą około $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mSv}$. Oddychanie tak skażonym powietrzem naraża na pochłonięcie dawki promieniowania prawie 400 razy mniejszej od dawki pochłanianej ze źródeł naturalnych.

W dniu 1 listopada 2011 r. serwis Nucnet poinformował, że ukończono montaż konstrukcji przykrywającej budynek reaktora nr 1. Budowa podobnych konstrukcji dla bloków nr 3 i 4 rozpocznie się w lecie 2012 r. po uprzątnięciu gruzów zalegających górne piętra uszkodzonych budynków [10].

Literatura

- [1] Chmielewski J.: *Dramat Fukushima*. Młody Technik, 2011, **10**, 16-21.
- [2] Qiao F., Wang G., Zhao W., Zhao J., Dai D., Song Y. i Song Z.: *Predicting the spread of nuclear radiation from the damaged Fukushima Nuclear Power Plant*. Chinese Sci. Bull., 2011, **56**(18), 1890-1896, DOI: 10.1007/s11434-011-4513-0.
- [3] Manolopoulou M., Vagena E., Stoulos S., Ioannidou A. i Papastefanou C.: *Radioiodine and radiocesium in Thessaloniki, Northern Greece due to the Fukushima nuclear accident*. J. Environ. Radioact., 2011, **102**, 796-797, DOI:10.1016/j.jenvrad.2011.04.010.
- [4] Bowyer T.W., Biegalski S.R., Cooper M., Eslinger P.W., Haa, D., Hayes J.C., Miley H.S., Strom D.J. i Woods V.: *Elevated radionuclides detected remotely following the Fukushima nuclear accident*. J. Environ. Radioact., 2011, **102**, 681-687.
- [5] EPA, March 22, 2011. Statement on Recent Findings in West Coast States and Hawaii. <http://www.epa.gov/japan2011/>.
- [6] IAEA, 2011. Fukushima Nuclear Accident: An Update Log. Daily Edition. 11-31 March, 2011.
- [7] Komunikaty specjalne Państwowej Agencji Atomistyki z 25 i 26 marca 2011 r. <http://www.paa.gov.pl>.
- [8] Isajenko K.: *"Japońska" chmura nad Polską*, <http://clor.waw.pl/clor/aktualnosci/a011.htm>.
- [9] Mielinski J.W.: *Skażenia promieniotwórcze grzybów*. Postępy Techn. Jąd., 1995, **38**(3), 15-30.
- [10] <http://www.worldnuclear.org/>.

THE ASSESSMENT OF RADIATION SITUATION IN POLAND AFTER THE FUKUSHIMA NUCLEAR POWER PLANT BREAKDOWN

Chair of Biotechnology and Molecular Biology, Opole University

Abstract: A powerful earthquake of 9 degrees on the Richter scale struck off the eastern coast of Japan's Honshu island on Friday, 11th March 2011. It has been the third largest earthquake that struck the Earth since such phenomena started to be recorded. The epicentre of the earthquake was located approximately 130 km from the island. Its consequence was the formation of a giant tsunami wave of height exceeding 10 metres. The earthquake followed by the devastating activity of tsunami wave led in consequence to a breakdown at the Japanese Fukushima I (Fukushima Dai-ichi) nuclear power plant, consisting of 6 *boiling water reactors* (BWR). It was one of the worst breakdowns in the history of global nuclear power industry. It was rated at level 7 (on the seven-level INES scale), the same as the Chernobyl disaster in April 1986. The first air layers from above the Fukushima power plant were observed over Poland already on Wednesday (23rd March 2011). They contained small amounts of artificial radionuclides, mainly radioactive ¹³¹I, but also ¹³⁴Cs and ¹³⁷Cs.

Keywords: Fukushima, reactor, radionuclides

Mateusz DUDZIAK¹ i Teresa KRZYŚKO-ŁUPICKA¹

DYNAMIKA ZMIAN MIKROBIOLOGICZNYCH W GLEBIE W OBECNOŚCI PŁYNNEGO NAWOZU WAPNIOWEGO CALIO

DYNAMICS OF MICROBIOLOGICAL CHANGES IN SOIL IN PRESENCE OF LIQUID LIMING FERTILIZER CALIO

Abstrakt: Nawóz Calio jest skoncentrowanym płynnym nawozem wapniowym, podnoszącym poziom fizjologiczny aktywnego wapnia, co skutecznie zapobiega wielu chorobom roślin wywołanym niedoborem tego pierwiastka. Wprowadzenie nowych nawozów do środowiska naturalnego powinny poprzedzać wszechstronne badania obejmujące oddziaływania zarówno na rośliny, jak i populację mikroorganizmów glebowych. Liczebność i aktywność mikroorganizmów glebowych jest parametrem charakteryzującym żyzność gleby. W stopniu pełniejszym jednak właściwości biologiczne gleby wyraża stosunek liczebności bakterii i promieniowców do grzybów niż liczebności każdej z tych grup oddzielnie. Celem badań była laboratoryjna ocena wpływu nawozu wapniowego Calio na populację mikroorganizmów glebowych w doświadczeniach wazonowych. Materiał badawczy stanowiła handlowa ziemia uniwersalna o pH 6,0 i płynny nawóz wapniowy Calio firmy KOF CO. LTD, zastosowany w dawce zalecanej przez producenta. Ocenę wpływu nawozu Calio na dynamikę zmian mikrobiologicznych w ziemi uniwersalnej prowadzono w doświadczeniach wazonowych w układzie: ziemia uniwersalna (Z), ziemia uniwersalna z siewkami sałaty (Z+R), ziemia uniwersalna z rozpylonym preparatem wapniowym Calio (P+C) oraz ziemia uniwersalna z siewkami sałaty i rozpylonym preparatem wapniowym Calio (P+R+C). Aktywność biologiczną ziemi uniwersalnej oceniano na podstawie mikrobiologicznego współczynnika żyzności gleb (SR). Większe wartości tego wskaźnika, w porównaniu z kontrolą (obiekty bez Calio), odnotowano w obiektach potraktowanych nawozem wapniowym Calio, co jest korzystne z punktu widzenia żyzności gleby. Nawóz wapniowy także aktywizował rozwój asymilatorów wolnego azotu, co wskazuje na wzrost produktywności biologicznej gleb.

Słowa kluczowe: płynny nawóz wapniowy Calio, żyzność gleby, diazotrofy

Nawóz Calio firmy KOF CO. LTD jest skoncentrowanym płynnym preparatem wapniowym, wytworzonym z muszli ostryg, stosowanym dolistnie. Wapń spełnia w roślinie bardzo wiele ważnych funkcji. Podstawowe to stabilizowanie ścian komórkowych, oddziaływanie na strukturę i funkcjonowanie błon cytoplazmatycznych, udział w gospodarce wodnej rośliny i utrzymywanie równowagi między kationami jedno- i dwuwartościowymi, a także między kationami i anionami [1, 2]. Wapń, mimo że jest rozpowszechniony w środowisku, a także w tradycyjnych nawozach, nie jest skutecznie transportowany przez system korzeniowy do owoców i wierzchołków roślin, co powoduje występowanie wielu chorób fizjologicznych [2-4].

Zastosowanie nawozu mineralnego, oprócz bezpośredniego działania na zwiększenie i poprawę jakości plonu, oddziałuje także na życie biologiczne w glebie. Mikroflora gleby cechująca się ogromną różnorodnością funkcji biochemicznych i dużą aktywnością fizjologiczną jest ważnym czynnikiem kształtującym żyzność gleby. Uczestniczy ona w procesach rozkładu i przemianach organicznych i mineralnych związków występujących w glebie, a także w syntezie próchnicy. Intensywnemu rozkładowi związków organicznych towarzyszy wzmożony rozwój mikroflory, a wśród niej diazotrofów (asymilatorów wolnego azotu) [5]. Stopień rozwoju drobnoustrojów w glebie zależy od wielu czynników,

¹ Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6a, 45-035 Opole, tel. 77 401 60 57, email: teresak@uni.opole.pl

m.in. takich jak: wilgotność, temperatura, odczyn, pora roku, stosowane nawożenie i pestycydy [1], i jest ściśle związany z ryzosferą roślin [6, 7]. Skład chemicznych wydzielin korzeniowych roślin wpływa bowiem modyfikująco na zbiorowiska drobnoustrojów glebowych [8].

Wprowadzenie nowych nawozów do środowiska naturalnego powinny poprzedzać wszechstronne badania obejmujące oddziaływania zarówno na rośliny, jak i populację mikroorganizmów glebowych, gdyż jej skład ilościowo-jakościowy jest parametrem charakteryzującym żyzność gleby [9, 10].

Celem badań była laboratoryjna ocena wpływu nawozu wapniowego Calio na populację mikroorganizmów glebowych, wpływających na żywność i produktywność gleby, w doświadczeniach wazonowych.

Materiał i metodyka badań

Materiał badawczy stanowiła handlowa ziemia uniwersalna o pH 6,0 i płynny nawóz wapniowy Calio firmy KOF CO. LTD, zastosowany w dawce zalecanej przez producenta.

Badanie wpływu preparatu Calio na dynamikę zmian mikrobiologicznych w ziemi uniwersalnej prowadzono w doświadczeniach wazonowych w układzie: ziemia uniwersalna (Z), ziemia uniwersalna z siewkami sałaty (Z+R), ziemia uniwersalna z rozpylonym preparatem wapniowym Calio (P+C) oraz ziemia uniwersalna z siewkami sałaty i rozpylonym preparatem wapniowym Calio (P+R+C). Doświadczenie wazonowe założono w czterech powtórzeniach.

Do każdego wazonu wprowadzano po 1 kg podłoża i odpowiednio wprowadzano preparat wapniowy i/lub siewki sałaty, wilgotność utrzymywano na poziomie 60%, uzupełniając co dwa dni ubytki wody. Nawóz wapniowy Calio rozcieńczono 1000-krotnie i rozpylano na powierzchni podłoża i na rośliny co 7 dni. Do obiektów kontrolnych (bez Calio) wprowadzano w tej samej objętości wodę wodociągową. Tak przygotowane podłoże w wazonach inkubowano w temperaturze $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Cyklicznie po 1, 2, 4 i 14 tygodniach pobierano próbki i przeprowadzano analizy mikrobiologiczne. Oznaczono ogólną liczebność mikroorganizmów metodą hodowlaną w następujących podłożach mikrobiologicznych:

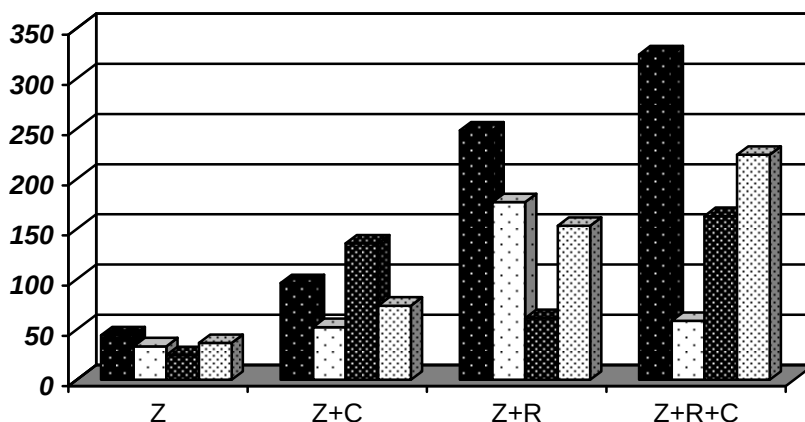
- bakterie w Nutrient LAB-AgarTM firmy BIOCORP,
- promieniowce w Starch Casein Nitrate Agar firmy Difco,
- grzyby w podłożu Czapek z glukozą [11],
- drożdże w podłożu YPG [12],
- diazotrofy w podłożu bezazotowym Ashby [11].

Aktywność biologiczną ziemi uniwersalnej oceniano na podstawie *mikrobiologicznego współczynnika żyzności gleb* (SR), który wyraża stosunek liczebności bakterii i promieniowców (B+P) do liczebności grzybów (G): $SR = B/G$ [9]. Za wskaźnik produktywności gleb uznano wzrost liczebności diazotrofów glebowych [5].

Wyniki badań, ich omówienie i analiza

Analiza zmian liczebności poszczególnych grup mikroorganizmów w glebie, po zastosowaniu płynnego nawozu wapniowego Calio, stanowi informację o kierunku i skali przeobrażeń tego środowiska.

W zasiedlaniu gleby poważny udział mają grzyby [8]. Pomiędzy stopniem rozwoju bakterii i promieniowców w stosunku do rozwoju grzybów w glebie zachodzą określone proporcje - intensywnemu rozwojowi bakterii odpowiada słabszy rozwój grzybów i odwrotnie. Dlatego w stopniu pełniejszym właściwości biologiczne gleby wyraża stosunek liczebności bakterii i promieniowców do grzybów (SR) niż liczebności każdej z tych grup oddzielnie [10]. Większe wartości tego wskaźnika, w porównaniu z kontrolą (obiekty bez Calio), odnotowano w obiektach potraktowanych nawozem wapniowym Calio (rys. 1). Informują one o słabszym rozwoju grzybów, co jest korzystne z punktu widzenia żyzności gleby [9, 10]. Nadmierny rozwój grzybów ze względu na ich właściwości fitopatogenne i toksynotwórcze zaburza bowiem równowagę biologiczną w tym środowisku [10].

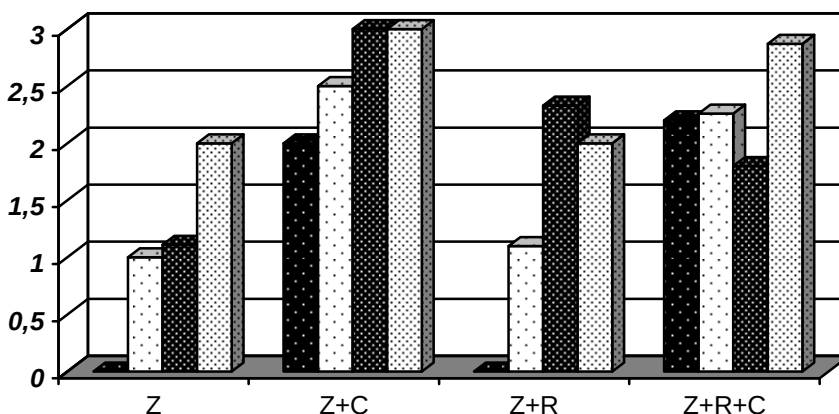


Rys. 1. Zmiany wskaźnika żyzności gleby (SR) w czasie

Fig. 1. Response changes of microbiological factor of soil fertility (SR) in the time

Nawóz wapniowy Calio aktywizuje także w glebie rozwój asymilatorów wolnego azotu (rys. 2). Funkcja diazotrofów polega nie tylko na uzupełnianiu rezerw azotu glebowego, ale również na wytwarzaniu substancji melaninowych i śluzów będących prekursorami związków humusowych oraz syntezie substancji biologicznie czynnych [13, 14]. Diazotrofy (głównie *Azotobacter chroococcum*, *A. vinelandii*) spełniają ważną rolę przy syntezie substancji biologicznie czynnych - witamin, auksyn itp. [15], które mogą być stymulatorami wzrostu dla roślin i innej mikroflory glebowej, w większym stopniu reagującej na zmiany środowiska związane z wegetacją roślin niż na nawożenie. Nawożenie mineralne powinno zaspokajać potrzeby nie tylko roślin lecz także drobnoustrojów biorących udział w produkcji humusu. Wiązanie azotu przez mikroorganizmy decyduje o produktywności biologicznej gleb [5]. Nawożenie mineralne aktywizuje w glebie przemiany biologiczne i chemiczne, z czym łączy się rozwój przede wszystkim asymilatorów wolnego azotu (rys. 2). Wachowska i Banaszkiewicz [15] zwracają uwagę na okresowe hamowanie rozwoju bakterii z rodzaju *Azotobacter* związane

z niekorzystnymi zmianami środowiska, takimi jak nadmierna ilość w glebie azotu amonowego, pestycydów i metali ciężkich.



Rys. 2. Ogólna ilość diazotrofów w ziemi uniwersalnej w obecności Calio i/lub siewek sałaty [jtk/g s.m.]

Fig. 2. Total number of diazotrophs depending on the garden's medium in presence of Calio and/or lettuce seedlings [CFU/g d.m.]

Podsumowanie

Wstępne badania mikrobiologiczne wskazują, iż stosowanie nawozu wapniowego Calio jest korzystne z punktu widzenia żyzności gleby i aktywizuje rozwój asymilatorów wolnego azotu. Dla potwierdzenia powyższych spostrzeżeń należy przeprowadzić analizy procesów fizykochemicznych i biochemicznych zachodzących w glebach w obecności testowanego nawozu.

Literatura

- [1] Gorlach E. i Mazur T.: Chemia rolna. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2001, 42-43.
- [2] Michałojć Z. i Szewczuk C.: Acta Agrophys., 2003, **85**, 9-17.
- [3] Szewczuk C. i Michałojć Z.: Acta Agrophys., 2003, **85**, 19-29.
- [4] Michałojć Z. i Horodko K.: Acta Agrophys., 2006, **7**(3), 671-679.
- [5] Barabasz W.: Post. Mikrobiol., 1992, **31**(1), 3-40.
- [6] Wielgosz E., Szember A. i Pryciak I.: Ann. UMCS, Sec. E, 2004, **59**(4), 1679-1688.
- [7] Wielgosz E. i Szember A.: Ann. UMCS, Sec. E, 2006, **61**, 107-119.
- [8] Badura L.: Zesz. Nauk. Uniw. Przyrod. Wrocław, 2006, **89**, 546, 13-23.
- [9] Myśków W.T.: Post. Mikrobiol., 1981, **20**(3/4), 173-191.
- [10] Myśków W.T. i Zięba S.: Biul. Inf. IUNG, 1997, **15**, 24-26.
- [11] Pietr S.: Post. Nauk. Roln., 1990, **3**, 19-36.
- [12] Difco manual. *Dehydrated culture media and reagents for microbiology*. Difco Laboratories, Detroit, Michigan, 48232 USA, tenth ed., 1984.
- [13] Marcinkiewicz K. i Bis H.: Zesz. Nauk. AR Wrocław, 1998, **332**, 45-54.
- [14] Wierzbowska J. i Bowszys T.: J. Elementol., 2008, **13**(3), 411-422.
- [15] Wachowska U.I. i Banaszkiewicz T.: Natur. Sci., 1999, **2**, 191-200.
- [16] Pour M.: Chem. Listy, 2003, **97**, 1061-1069.

DYNAMICS OF MICROBIOLOGICAL CHANGES IN SOIL IN PRESENCE OF LIQUID LIMING FERTILIZER CALIO

Chair at Biotechnology and Molecular Biology, University of Opole

Abstract: Calio is a concentrated mineral liquid liming fertilizer made from oyster shells, it effectively prevents many physiological diseases caused by calcium deficiency. Before using new fertilizers to natural environment the influence on both plants and soil microorganism population must be examined. The specific parameters of soil fertility are numbers and activity of soil microorganisms. The soil biological properties qualifies better the ratio of bacteria and actinomycetes numbers to fungi ones in comparison with numbers of separate groups. In this work the influence of liming fertilizer Calio on soil microorganism population was investigated. The commercial soil of pH 6.0 and liquid liming fertilizer Calio of KOF CO. LTD firm (in doses proposed by producer) were used for investigations. The Calio fertilizer influence on microbiological change dynamic in using soil was examined in vase experiments, as following: soil (Z), soil with lettuce seedling (Z+R), soil spraying by Calio (Z+C) and soil spraying by Calio with lettuce seedling (Z+R+C). The soil biological activity was estimated by microbiological factor of soil fertility (SR) - the ratio of bacteria and actinomycetes numbers (B+P) to fungi ones (G). This factor (SR) was higher in cultures treated by Calio (in comparison with ones without Calio), what is a profit to soil fertility. Also, the progress of free nitrogen assimilator is activated by mineral fertilization. The biological assimilate of nitrogen determines a biological soil productivity.

Keywords: liquid liming fertilizer Calio, soil fertility, diazotrophs

Krystyna HOFFMANN¹, Jakub SKUT¹, Sławomir RYBARSKI¹ i Józef HOFFMANN¹

BADANIA NAD CZĘŚCIOWYM ROZKŁADEM FOSFORYTU (METODĄ PAPR) Z ZASTOSOWANIEM KWASU SIARKOWEGO I FOSFOROWEGO

INVESTIGATION ON THE PHOSPHATE ROCK DISSOLUTION PROCESS BY PARTIAL ACIDULATION (PAPR METHOD) USING SULFURIC AND PHOSPHORIC ACID

Abstrakt: Przedstawiono wyniki badań nad wpływem różnych czynników, przy częściowym rozkładzie surowca fosforowego, na zawartość fosforu w produkcie nawozowym. Uwzględniono wpływ rodzaju, stężenia i ilości kwasu mineralnego oraz uziarnienia surowca na zawartość poszczególnych form fosforanów oznaczonych zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z 13.10.2003 r. w sprawie nawozów dotyczącym metod badań zawartości fosforanów w nawozach sztucznych.

Słowa kluczowe: fosforyty częściowo rozłożone (PAPR), kwasy mineralne, nawozy fosforowe, fosforany przyswajalne

Do jednych z najczęściej stosowanych nawozów należą nawozy fosforowe, głównie superfosfaty - pojedynczy i potrójny zależnie od zastosowanej technologii. Tradycyjnym i głównym źródłem fosforu do produkcji nawozów fosforowych są kopaliny zawierające fosfor, różniące się między sobą zawartością tego pierwiastka, najczęściej wyrażaną w przeliczeniu na % mas. P_2O_5 . Produkcja nawozów superfosfatowych polega na rozkładzie surowca fosforowego z użyciem kwasu mineralnego - najczęściej siarkowego lub fosforowego, rzadziej - azotowego. W wyniku rozkładu surowca fosforowego z użyciem kwasu fosforowego otrzymuje się superfosfat potrójny, natomiast w wyniku traktowania fosforytu kwasem siarkowym otrzymuje się superfosfat pojedynczy. Superfosfat potrójny ma większą zawartość fosforu, ponieważ część tego pierwiastka jest wnoszona do nawozu wraz z kwasem fosforowym. W zależności od ilości kwasu rozkład może być całkowity lub częściowy. Gdy ilość kwasu jest stechiometryczna do zawartości fosforu w surowcu, otrzymuje się nawozy superfosfatowe, natomiast w wyniku reakcji surowca fosforowego z mniejszą niż stechiometryczna ilością kwasu produkowane są fosforyty częściowo rozłożone [1]. Produkcja nawozów fosforowych uzależniona jest od możliwości wydobywania oraz cen surowców fosforowych. Strategicznym dostawcą fosforytów dla Polski jest Maroko. W 2008 roku nastąpiło gwałtowne załamanie się rynkowych cen surowców fosforowych (ich cena wzrosła o około 1000%) [2]. Zmiana ta była konsekwencją ograniczenia wydobywania surowców fosforowych przez największych światowych producentów. Efektem zaistniałej sytuacji był spadek produkcji nawozów, powiązany ze wzrostem cen oraz zmniejszeniem możliwości nabywania nawozów przez rolników. Sytuacja z 2008 roku może ponownie wystąpić w gospodarce światowej, co w pełni uzasadnia konieczność poszukiwania alternatywnych, tańszych nawozów, które mogłyby być stosowane w Polsce. Obecne trendy rozwojowe w branży nawozowej

¹ Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 39 30, email: jozef.hoffmann@pwr.wroc.pl

skupiają się nad możliwością zastosowania fosforytów częściowo rozłożonych (nawozów typu PAPR - *partially acidulated phosphate rock*) jako alternatywnego źródła fosforu w umiarkowanym klimacie Polski. Do nawozów typu PAPR zaliczane są częściowo rozłożone fosforyty oraz mieszanki superfosfatowo-fosforytowe, różniące się procesem produkcyjnym. Oba przypadki charakteryzuje niecałkowity rozkład struktury apatytowej fosforytu. Nawozy takie należą do nawozów o wydłużonym działaniu, ponieważ w swojej strukturze zawierają łatwo przyswajalne formy fosforu, które są wystarczającym źródłem fosforu w początkowym stadium wzrostu rośliny oraz formy o wydłużonym działaniu, które są rozkładane w wyniku procesów metabolicznych mikroorganizmów zachodzących w ryzosferze. Nawozy typu PAPR są w stanie przez cały okres wzrostu rośliny zapewnić jej odpowiednią, stałą dawkę fosforu. Produkty nawozowe typu PAPR są szeroko stosowane w określonych środowiskach glebowych, np. Australii, Nowej Zelandii, wykazując taką samą efektywność plonów jak superfosfaty i stanowiąc stałe, zrównoważone źródło fosforu dla gleb. Brak jest natomiast większej ilości informacji i danych naukowych na temat wytwarzania i efektywności agronomicznej nawozów typu PAPR w umiarkowanym klimacie Europy Środkowo-Wschodniej, w tym Polski [1].

Metodyka badań

Produkty nawozowe typu PAPR otrzymywane były przy użyciu stanowiska doświadczalnego wzorowanego na aparacie Atlas Syrris, wyposażonego w płytę grzejną, naczynie teflonowe z płaszczem z aluminium oraz oprogramowanie pozwalające regulować temperaturę, czas procesu oraz intensywność mieszania. Produkty nawozowe otrzymywane były przy użyciu fosforytu Tunezja o zawartości P_2O_5 około 28,5% mas. Zawartość związków fosforu w poszczególnych produktach badana była w dniu wyprodukowania oraz po 2, 4, 7, 10, 14 dniach od daty produkcji. Do zbadania wpływu uziarnienia surowca na zawartość fosforu zastosowano frakcje $125 \div 160 \mu m$ oraz $250 \div 500 \mu m$. Wpływ rodzaju kwasu na poziom związków fosforu w produkcie nawozowym badany był z użyciem kwasu siarkowego oraz fosforowego. Założono stosowanie w rozkładzie stopnie normy stechiometrycznej PAPR (η_{PAPR}) równe 0,3; 0,5 oraz 0,7. Do zbadania wpływu stężenia kwasu stosowano kwas o stężeniu 65 i 75% mas. dla kwasu siarkowego oraz 62% mas. (45% P_2O_5) i 69% mas. (50% P_2O_5) dla kwasu fosforowego. Otrzymane produkty nawozowe porównywane były z preparatami odniesienia o stopniu normy stechiometrycznej PAPR (η_{PAPR}) równym 1,0. Badania zawartości fosforu w produktach nawozowych prowadzone były zgodnie z dyrektywą Unii Europejskiej dotyczącą metod badań zawartości fosforanów w nawozach przy wykorzystaniu spektrofotometru Jasco V-670 i długości fali $\lambda = 430 \text{ nm}$ [3].

Wyniki badań, ich omówienie i analiza

W tabeli 1 przedstawiono parametry procesu produkcji preparatów nawozowych, a w tabeli 2 wyniki analizy fosforanów rozpuszczalnych w wodzie oraz w 2% mas. roztworze kwasu cytrynowego w odniesieniu do zawartości fosforanów rozpuszczalnych w kwasach mineralnych w produkcie nawozowym. Zamieszczono wykresy zależności fosforanów rozpuszczalnych w wodzie oraz 2% mas. roztworze kwasu cytrynowego dla wybranych produktów nawozowych typu PAPR oraz preparatów odniesienia otrzymanych

w procesie realizowanym przy użyciu kwasu siarkowego. Wyniki dla wybranych produktów nawozowych typu PAPR otrzymanych z użyciem kwasu fosforowego przedstawione zostały na rysunkach 1-4.

Tabela 1

Parametry procesu produkcji preparatów nawozowych

Table 1

Parameters of the fertilizer formulations production process

Uziarnienie surowca	Stężenie kwasu [% mas.]	Rodzaj kwasu	Numer produktu oraz norma stechiometryczna kwasu mineralnego
125÷160	75	siarkowy	P1($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P2($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P3($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$)
125÷160	65	siarkowy	P4($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P5($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P6($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$)
250÷500	75	siarkowy	P7($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P8($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P9($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$)
250÷500	65	siarkowy	P10($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P11($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P12($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$)
125÷160	69	fosforowy	P13($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P14($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P15($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$)
125÷160	62	fosforowy	P16($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P17($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P18($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$)
250÷500	69	fosforowy	P19($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P20($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P21($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$)
250÷500	62	fosforowy	P22($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P23($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$), P24($\eta_{\text{PAPR}} = 0,7$)
125÷160	75	siarkowy	P29($\eta_{\text{PAPR}} = 1$)
125÷160	65	siarkowy	P30($\eta_{\text{PAPR}} = 1$)
250÷500	75	siarkowy	P31($\eta_{\text{PAPR}} = 1$)
250÷500	65	siarkowy	P32($\eta_{\text{PAPR}} = 1$)
125÷160	69	fosforowy	P25($\eta_{\text{PAPR}} = 1$)
125÷160	62	fosforowy	P26($\eta_{\text{PAPR}} = 1$)
250÷500	69	fosforowy	P27($\eta_{\text{PAPR}} = 1$)
250÷500	62	fosforowy	P28($\eta_{\text{PAPR}} = 1$)

Tabela 2

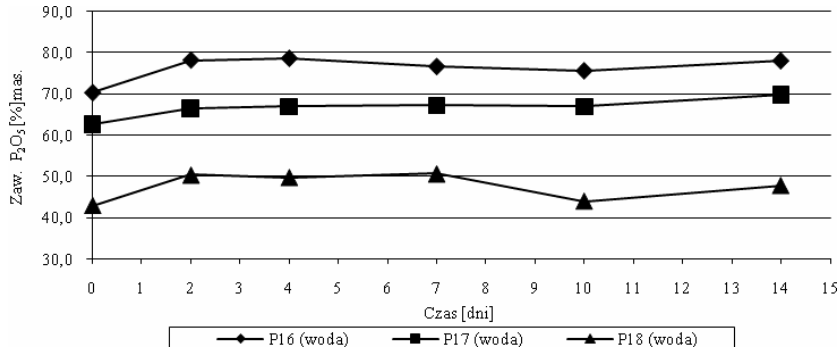
Wyniki przeprowadzonych analiz fosforanów rozpuszczalnych w wodzie oraz w 2% roztworze kwasu cytrynowego (20 g/dm³) względem fosforanów rozpuszczalnych w kwasach mineralnych dla preparatów otrzymanych z użyciem kwasu siarkowego

Table 2

Results of water soluble phosphorus and phosphorus soluble in 2% citric acid (20 g per dm³) in comparison with phosphorus soluble in mineral acids for the products obtained using sulphuric acid

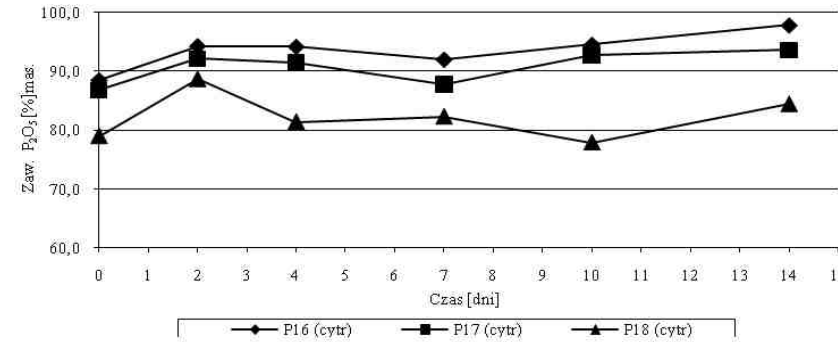
Czas [dni]	0	2	4	7	10	14	0	2	4	7	10	14
Produkt	Zawartość P ₂ O ₅ rozp. w wodzie w odniesieniu do fosforanów rozp. w kwasach mineralnych [%]						Zawartość P ₂ O ₅ rozp. w 2% roztworze kwasu cytrynowego (20 g/dm ³) w odniesieniu do fosforanów rozp. w kwasach mineralnych [%]					
P1	60,95	60,61	59,60	46,51	46,26	48,46	83,16	77,73	91,39	80,96	80,87	82,52
P2	64,26	28,65	30,60	32,00	32,95	33,49	74,50	72,83	75,30	77,44	76,97	78,76
P3	17,52	14,50	17,65	14,94	15,11	17,00	67,65	73,68	73,06	78,07	69,29	78,57
P4	20,15	16,71	18,08	16,10	18,81	17,32	79,49	79,38	78,49	78,37	76,34	71,59
P5	30,75	39,06	31,31	32,01	33,38	31,81	74,77	83,17	82,08	75,15	75,79	74,03
P6	9,13	16,36	15,25	14,26	14,55	13,77	72,29	74,09	79,12	73,50	68,78	71,15
P7	46,56	47,26	48,82	47,47	46,46	49,61	79,49	79,38	79,69	78,71	73,89	81,89
P8	30,75	39,06	37,85	34,73	34,94	34,30	74,77	83,17	75,49	78,94	77,92	77,21

Czas [dni]	0	2	4	7	10	14	0	2	4	7	10	14
Produkt	Zawartość P_2O_5 rozp. w wodzie w odniesieniu do fosforanów rozp. w kwasach mineralnych [%]						Zawartość P_2O_5 rozp. w 2% roztworze kwasu cytrynowego (20 g/dm ³) w odniesieniu do fosforanów rozp. w kwasach mineralnych [%]					
P9	9,13	16,36	19,24	19,93	18,78	18,86	72,29	74,09	70,71	72,58	65,35	68,87
P10	41,16	47,98	46,80	44,59	47,47	48,45	80,63	84,25	77,90	75,67	81,63	84,98
P11	30,89	32,08	33,10	31,84	31,53	34,39	75,50	73,53	73,17	73,23	74,58	76,98
P12	10,47	17,82	17,70	16,13	20,45	16,02	71,07	70,46	70,49	69,56	70,91	69,15
P29	74,23	70,24	69,75	75,16	73,68	74,59	96,41	93,33	90,70	96,74	94,66	93,79
P30	75,77	74,28	73,53	75,37	74,57	75,93	96,78	99,70	96,51	98,21	97,46	98,35
P31	73,15	69,63	69,62	70,37	71,50	70,51	97,71	96,22	93,65	94,16	94,68	95,68
P32	76,39	72,21	72,93	71,11	72,06	71,58	98,24	94,08	94,49	92,82	94,57	94,58



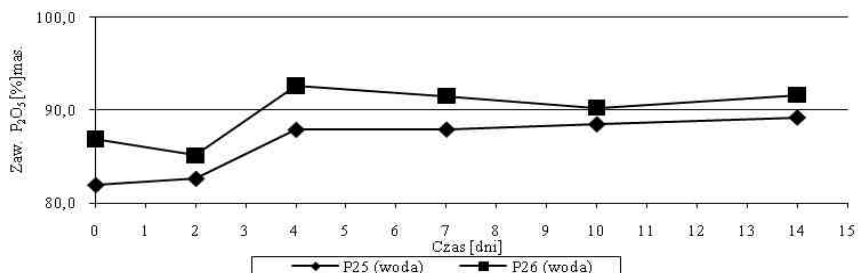
Rys. 1. Zawartość fosforanów rozpuszczalnych w wodzie w produktach P16, P17, P18 w zależności od czasu odniesiona do zawartości fosforanów rozpuszczalnych w kwasach mineralnych

Fig. 1. Water soluble phosphorus content in P16, P17, P18 products in function of time in comparison with content of phosphorus soluble in mineral acids



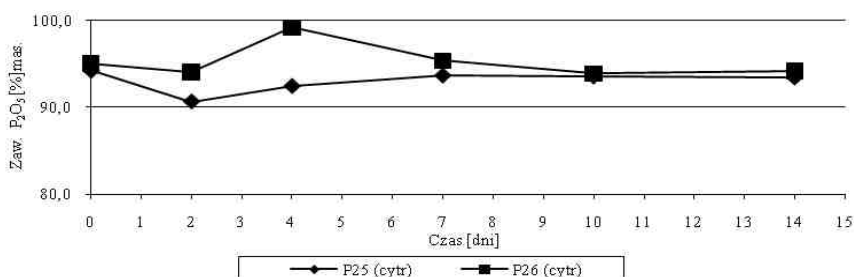
Rys. 2. Zawartość fosforanów rozpuszczalnych w 2% roztworze kwasu cytrynowego (20 g/dm³) w produktach P16, P17, P18 w zależności od czasu odniesione do zawartości fosforanów rozpuszczalnych w kwasach mineralnych

Fig. 2. The content of phosphorus soluble in 2% citric acid (20 g per dm³) in P16, P17, P18 products in function of time in comparison with content of phosphorus soluble in mineral acids



Rys. 3. Zawartość fosforanów rozpuszczalnych w wodzie w produktach odniesienia P25, P26 w zależności od czasu odniesione do zawartości fosforanów rozpuszczalnych w kwasach mineralnych

Fig. 3. Water soluble phosphorus content in P25, P26 reference products in function of time in comparison with content of phosphorus soluble in mineral acids



Rys. 4. Zawartość fosforanów rozpuszczalnych w 2% roztworze kwasu cytrynowego w produktach odniesienia P25, P26 w zależności od czasu odniesione do zawartości fosforanów rozpuszczalnych w kwasach mineralnych

Fig. 4. The content of phosphorus soluble in 2% citric acid (20 g per dm³) in P25, P26 reference products in function of time in comparison with content of phosphorus soluble in mineral acids

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz dokonanego przeglądu literaturowego można stwierdzić, że:

1. Produkty nawozowe typu PAPR otrzymane z zastosowaniem kwasu fosforowego przy rozkładzie fosforytu cechują się wyższą zawartością fosforu (około 40%) niż te otrzymane przy użyciu kwasu siarkowego.
2. Zmniejszenie ilości kwasu zastosowanego do rozkładu surowca fosforowego powoduje obniżenie zawartości form rozpuszczalnych w 2% roztworze kwasu cytrynowego oraz w wodzie, przy czym spadek zawartości form rozpuszczalnych w wodzie jest większy zarówno w przypadku preparatów nawozowych otrzymanych na bazie kwasu fosforowego, jak i siarkowego.
3. Brak jest znaczącego wpływu uziarnienia na zawartość fosforanów w otrzymanych próbkach.
4. Zarówno w przypadku preparatów nawozowych otrzymanych z użyciem kwasu fosforowego, jak i siarkowego niewielka zmiana stężenia kwasu (w zakresie stężeń

- stosowanych w instalacjach przemysłowych, tj. około 10%) nie powoduje większych zmian zawartości poszczególnych form fosforanów.
5. Produkty nawozowe o stopniu normy stechiometrycznej PAPR równym 0,3; 0,5 i 0,7 mają mniejszą zawartość wilgoci aniżeli preparaty odniesienia ($\eta_{\text{PAPR}} = 1$), ponieważ przy rozkładzie stosowane są mniejsze ilości kwasów mineralnych, a przez to także wody.
 6. Preparaty otrzymane z użyciem kwasu siarkowego cechowały się wyższą zawartością fosforanów rozpuszczalnych w kwasach mineralnych w porównaniu do preparatów odniesienia.
 7. Technologia produkcji fosforytów częściowo rozłożonych jest korzystna z punktu widzenia ekonomiki procesu, ponieważ pozwala zredukować koszty surowców oraz koszty rozwiązań technologicznych. Jest to szczególnie ważne w produkcji nawozów opartych na rozkładzie z użyciem kwasu fosforowego, gdyż stanowi on znaczną część kosztów surowców (nawet około 80%). Parametr ten nie jest tak ważny w przypadku preparatów otrzymywanych z użyciem kwasu siarkowego.

Literatura

- [1] Grzebisz W. i Potarzycki J.: Partially acidulated phosphate rocks (PAPRs) as an alternative source of phosphorus in agriculture of Poland. [In:] New Agrochemicals and their Safe Use for Health and Environment, ed. by H. Górecki i in. Czech-Pol Trade, Prague, Brussels 2004, 86-90.
- [2] World Bank, Development Prospects Group, Development Economics Vice Presidency http://siteresources.worldbank.org/INTDAILYPROSPECTS/Resources/Pnk_0908.pdf (dostęp 15. 05. 2010 r.).
- [3] Rozporządzenie (WE) Nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, 21 listopada 2003, L 304, 122-134.

INVESTIGATION ON THE PHOSPHATE ROCK DISSOLUTION PROCESS BY PARTIAL ACIDULATION (PAPR METHOD) USING SULFURIC AND PHOSPHORIC ACID

Institute of Inorganic Technology and Mineral Fertilizers, Chemistry Faculty, Wrocław University of Technology

Abstract: The results of few factors on the each form of phosphates content in the PAPR-type fertilizer preparations were presented. Type of mineral acid, its concentration, amount and fineness were taken into account. Investigation was carried out with the recommendations enclosed in Regulation (EC) No. 2003/2003 of the European Parliament and the Council on 13.10.2003 related to fertilizers, test methods for the phosphate content evaluation in fertilizers.

Keywords: partially acidulated phosphate rocks (PAPR), mineral acids, phosphate fertilizers, available phosphorus

Józef HOFFMANN¹, Jakub SKUT¹, Tomasz SKIBA¹, Krystyna HOFFMANN¹
i Marta HUCULAK-MĄCZKA

ANALIZA LCA DLA PROCESÓW PRZEMYSŁOWYCH NA PRZYKŁADZIE PRODUKCJI FOSFORYTÓW CZĘŚCIOWO ROZŁOŻONYCH (PAPR)

LIFE CYCLE ASSESSMENT FOR INDUSTRIAL PROCESSES ON THE EXAMPLE OF PARTIALLY ACIDULATED PHOSPHATE ROCKS (PAPR)

Abstrakt: Celem niniejszej pracy była analiza cyklu życia nawozu nieorganicznego prostego typu PAPR (*Partially Acidulated Phosphate Rock* - fosforyty częściowo rozłożone). Nawozy typu PAPR definiowane są jako produkty otrzymywane w wyniku częściowego rozłożenia zmielonego fosforytu kwasem siarkowym lub fosforowym, zawierające jako składniki główne fosforan jednowapniowy, fosforan trójwapniowy oraz siarczan wapnia. Ocenę cyklu życia wykonano dla procesu produkcji preparatów nawozowych typu PAPR. Opracowany model bazował na badaniach laboratoryjnych, uwzględniających ocenę właściwości fizycznych produktu, zawartość fosforu w przeliczeniu na P_2O_5 rozpuszczalny w kwasach mineralnych oraz w wodzie, a ponadto bilans masowy i emisje z procesu. Uzyskane wyniki, uzupełnione danymi literaturowymi, posłużyły jako dane wejściowe dla programu GaBi 4, który stanowi komputerowe wspomaganie wykonywania analizy LCA.

Słowa kluczowe: fosforyty, fosforyty częściowo rozłożone (PAPR), ocena cyklu życia (LCA), nawozy fosforowe

Nawozy typu PAPR otrzymywane są w odróżnieniu od konwencjonalnych nawozów superfosfatowych w wyniku częściowego rozłożenia zmielonego fosforytu kwasem siarkowym lub fosforowym [1]. Zawierają jako składniki główne fosforan jednowapniowy, fosforan trójwapniowy oraz siarczan wapnia. Wielkością, która klasyfikuje preparaty nawozowe typu PAPR, jest stopień normy stechiometrycznej PAPR (η_{PAPR}) wyrażony następującą zależnością:

$$\eta_{\text{PAPR}} = \frac{\eta_{\text{kw.min.}}^r}{\eta_{\text{kw.min.}}^s}$$

gdzie: η_{PAPR} - stopień normy stechiometrycznej PAPR, $\eta_{\text{kw.min.}}^r$ - rzeczywista ilość kwasu mineralnego zastosowanego w procesie rozkładu, $\eta_{\text{kw.min.}}^s$ - ilość kwasu mineralnego wynikająca ze stechiometrii reakcji rozkładu surowca fosforowego [2]. Z reguły wartości η_{PAPR} stosowane w przemyśle mieszczą się w zakresie $0,1 \div 0,5$. Idea produkcji nawozów PAPR wywodzi się głównie z przesłanek ekonomicznych. Niższe zużycie kwasu obniża cenę jednostkową całkowitej zawartości związków fosforu w produkcji w stosunku do nawozów wyprodukowanych poprzez pełny rozkład surowca kwasem (*superfosfat pojedynczy* - SSP lub *potrójny* - TSP). Kolejną zaletą jest tolerancja procesu produkcji na niskiej jakości surowce fosforowe, które nie nadają się do zastosowania w produkcji superfosfatów. Szereg doświadczeń przeprowadzanych na rozmaitych uprawach wykazał, że produkowane w ten sposób nawozy wykazują taką samą,

¹ Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 29 94, fax 71 328 29 40, email: jozef.hoffmann@pwr.wroc.pl

a w określonych warunkach wyższą efektywność niż superfosfaty, a w szczególności SSP [3, 4].

LCA (*Life Cycle Assessment*) - ekologiczna ocena cyklu życia produktu jest metodą zarządzania środowiskowego, której główną, charakterystyczną cechą jest całościowe ujęcie aspektów środowiskowych produktu. Uwzględnia się wpływ na środowisko, czyli zużycie surowców, energii, odpady, ścieki i emisje, jaki wiąże się z produkcją, użytkowaniem i ostatecznie zagospodarowaniem zużytego produktu (recykling, składowanie, złomowanie). Z tego względu analizę LCA opisuje się jako proces „od kołyski po grób”. Oprócz przepływów materiałów i energii często zbierane są informacje o przepływach finansowych. Proces ten jest określany jako LCC (*Life Cycle Cost*) - koszt cyklu życia [5, 6]. LCA ma swój początek w normach ISO serii 14000 - Zarządzanie Środowiskiem. Ścisła ocena cyklu życia jest przedstawiona w normach od 14040 do 14043. Zawarte w nich zostały zarówno definicje charakterystyczne dla przedmiotu jak i omówienie poszczególnych etapów przeprowadzania ekologicznej oceny cyklu życia.

Materialy i metody

Badane preparaty nawozowe typu PAPR otrzymano w skali laboratoryjnej według procedury US Department of Agriculture (1964), stosując do obliczenia ilości kwasu siarkowego wynikającej ze stechiometrii reakcji rozkładu surowca fosforowego ($\eta_{\text{kw.min.}}^s$) następujące równanie:

$$\frac{\text{kg H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ kg fosforytu}} = 1,749(\% \text{ CaO}) + 0,962(\% \text{ Al}_2\text{O}_3) + 0,614(\% \text{ Fe}_2\text{O}_3) + 2,433(\% \text{ MgO}) + 1,582(\% \text{ Na}_2\text{O}) + 1,041(\% \text{ K}_2\text{O}) - 0,691(\% \text{ P}_2\text{O}_5) - 1,225(\% \text{ SO}_3)$$

Do badań zastosowano stopnie normy stechiometrycznej PAPR o wartościach: 0,3; 0,4; 0,5 oraz 1,0 - jako kontrolną partię superfosfatu pojedynczego (SSP). W doświadczeniach wykorzystano fosforyt Maroko 68 BPL o deklarowanej zawartości P_2O_5 min. 31% mas. oraz kwas siarkowy 96% mas. dostarczony przez POCh. Produkty nawozowe o zadanym stopniu normy stechiometrycznej PAPR wytwarzano w modelowej aparaturze typu Atlas firmy Syrris Ltd wyposażonej w automatyczne sterowanie parametrów procesu, jak: temperatura, intensywność mieszania, czas. Zastosowana aparatura umożliwiała wytwarzanie nawozów w procesie periodycznym, natomiast warunki jego przeprowadzenia zostały dobrane w ten sposób, by jak najbardziej zbliżyć się do warunków procesu ciągłego wytwarzania nawozów PAPR i SSP.

Pierwszym z nich jest krótki czas kontaktu reagentów ($2 \div 3$ min). W warunkach procesu osiągnięto to poprzez intensywne mieszanie ze sobą reagentów - prędkość mieszania wynosiła 600 obrotów/min. W związku z niewielką objętością mieszaniny reakcyjnej stosowano wstępne ogrzewanie reaktora przed dodaniem reagentów do około $90 \div 100^\circ\text{C}$. Do reaktora wprowadzano kwas siarkowy rozcieńczony o stężeniu 70% mas. o temp. około 70°C , natomiast temperatura prowadzenia procesu, zmierzona wewnątrz reaktora, wynosiła $110^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$. Gazy poprocesowe absorbowano w wodzie destylowanej w płuczce, którą następnie analizowano pod kątem zawartości jonów fluorkowych z zastosowaniem elektrody jonoselektywnej Orion. Ekstrakcję fosforanów w postaci P_2O_5 całkowitego (rozpuszczalnego w kwasach mineralnych) oraz P_2O_5 rozpuszczalnego

w wodzie wykonano zgodnie z procedurami zawartymi w rozporządzeniu (WE) nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z 13.10.2003 r. w sprawie nawozów w czasie 0, 4, 7, 14 i 28 dni od wyprodukowania [1]. Wyekstrahowane formy fosforu oznaczono, stosując metodę spektrofotometryczną zgodnie z zaleceniami PN-88/C-87015, opartą na tworzeniu żółtych kompleksów soli metawanadomolibdenianu z jonem ortofosforanowym [7].

Ocenę ekologicznego oddziaływania przemysłowego procesu produkcji PAPR wykonano w programie GaBi 4 firmy PE International GmbH wspomagającym LCA. Proces przemysłowego wytwarzania tego typu produktu obejmuje następujące operacje jednostkowe: wyładunek fosforytu, rozcieńczanie i chłodzenie kwasu siarkowego, zarabianie nawozu (reakcja z kwasem siarkowym), kruszenie produktu, absorpcja gazów i pyłów, magazynowanie produktu. Za granicę systemu przyjęto wyładunek surowców, magazynowanie produktu i wyjścia z procesu absorpcji. Jako jednostkę funkcyjną systemu wyrobu przyjęto jedną tonę produktu finalnego, a strumieniem odniesienia jest mieszanina surowca fosforowego i kwasu.

Wyniki badań

Otrzymane produkty PAPR w porównaniu z konwencjonalnymi nawozami superfosfatowymi cechowały się krótszym czasem zastygania. W połączeniu z zaobserwowanym brakiem znaczących zmian w zawartościach poszczególnych form fosforanów w czasie dojrzewania możliwe jest dalsze przetwarzanie preparatów nawozowych typu PAPR z wyeliminowaniem tego procesu, który w przypadku SSP czy TSP jest niezbędny do osiągnięcia produktu o odpowiednich właściwościach fizycznych i zawartości przyswajalnych form fosforanów.

Do oceny cyklu życia wybrano nawóz PAPR ($\eta_{\text{PAPR}} = 0,5$), ponieważ jako jedyny z wytworzonych nawozów spełniał wymagania narzucone fosforytom częściowo rozłożonym przez ustawodawstwo unijne dotyczące procentowego udziału fosforu (20% P_2O_5 w przeliczeniu na P_2O_5 rozpuszczalny w kwasach mineralnych, w tym co najmniej 40% deklarowanej zawartości P_2O_5 rozpuszczalny w wodzie) [1].

LCI

Wartości strumieni obliczone na podstawie założeń wynikających z części doświadczalnej lub cytowane z danych literaturowych zamieszczono w tabeli 1.

Zebrane w etapie LCI dane zostały wprowadzone do programu i na ich podstawie sporządzony został plan systemu wyrobu - produkcji nawozu PAPR 0.5. Na rysunku 1 przedstawiono zrzut ekranu z programu GaBi.

Zapotrzebowanie na energię wynosi 396,3 MJ.

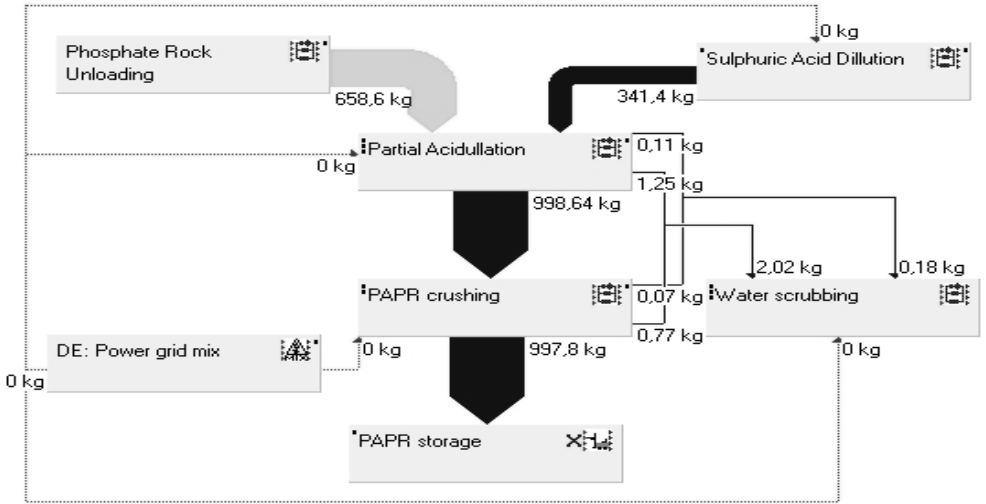
Zestawienie obliczonych wartości strumieni

Tabela 1

Comparison of calculated values of streams

Table 1

Nazwa operacji jednostkowej	Wejścia		Wyjścia	
	Nazwa strumienia	Wartość	Nazwa strumienia	Wartość
Wyładunek surowca fosforowego	Surowiec fosforowy (32% mas. P ₂ O ₅)	658,66 kg	Surowiec fosforowy (32% mas. P ₂ O ₅)	658,6 kg
			Pyły fosforowe	0,06 kg
Rozcieńczanie i chłodzenie kwasu siarkowego	Kwas siarkowy(VI) 96%	227,6 kg	Kwas siarkowy(VI) 64%	455,2 kg
	Woda	113,80 kg	Woda chłodząca	373,9 kg
	Woda chłodząca	373,9 kg	Ciepło odpadowe	78,3 MJ
	Energia elektryczna	0,21 kWh		
Rozkład surowca fosforowego	Kwas siarkowy(VI) 64%	341,4 kg	PAPR 0.5	998,64 kg
	Surowiec fosforowy (32% mas. P ₂ O ₅)	658,6 kg	Fluorki	0,11 kg
	Energia elektryczna	9,14 kWh	Pyły fosforowe	1,25 kg
Kruszenie PAPR	PAPR 0.5	998,64 kg	PAPR 0.5	997,8 kg
	Energia elektryczna	2,35 kWh	Fluorki	0,07 kg
			Pyły fosforowe	0,77 kg
Absorpcja	Fluorki	0,18 kg	Woda po absorpcji	100 kg
	Pyły fosforowe	2,02 kg	Fluorki	0,0018 kg
	Woda do absorpcji	100 kg	Pyły fosforowe	0,0202 kg
	Energia elektryczna	20 kWh	Fluorki (ścieki)	0,1782 kg
			Pyły fosforowe (ścieki)	1,9998 kg
Magazynowanie	PAPR 0.5	997,8 kg	PAPR 0.5	997,8 kg
	Powierzchnia ziemi	1500 m ²		



Rys. 1. Plan systemu wyrobu PAPR 0.5 wykonany w programie GaBi 4

Fig. 1. Scheme of PAPR 0.5 manufacturing system created in GaBi 4 software

LCIA

Po skonstruowaniu planu systemu wyrobu na podstawie danych zgromadzonych na etapie LCI i połączeniu odpowiednich strumieni między procesami przystąpiono do wykonania bilansu. Powyższe operacje umożliwiły obliczenie oddziaływania procesu produkcji PAPR na środowisko. Wszystkie przepływy w ramach systemu wyrobu były przyporządkowane do odpowiednich kategorii zasobów i surowców energetycznych (odnawialnych, nieodnawialnych), emisji (organicznych, nieorganicznych, do wody, gleby, powietrza). Klasyfikacja i wybór wskaźnika kategorii wykonywane zostały automatycznie po wybraniu modelu kategorii wpływu, a pośrednio poprzez zdefiniowanie strumieni na etapie LCI. Dla opisanego przypadku spośród wielu modeli kategorii wpływu zawartych w programie GaBi 4 wybrano następujące kategorie:

- Bilans masowy
- Bilans energetyczny
- CML 2001, Eutrophication Potential (EP)
- CML 2001, Global Warming Potential (GWP100 Years)
- EDIP 1997, Human toxicity air
- EDIP 1997, Human toxicity soil
- EDIP 1997, Human toxicity water
- EI 99, EA, Ecosystem quality, Land conversion

Normalizację przeprowadzono według metod przyporządkowanych wymienionym modelom.

Wnioski

Proces produkcji nawozu PAPR 0.5, zdefiniowany w powyższy sposób, wpływa na środowisko przede wszystkim poprzez zużycie energii elektrycznej oraz operacje wykonywane z wykorzystaniem surowca fosforowego. Dzięki wynikom analizy możliwe jest określenie elementów procesu, które mają najbardziej niekorzystne oddziaływanie na środowisko naturalne.

System wyrobu wpływa na środowisko na następujących płaszczyznach:

- ocieplenie klimatu - wyprodukowanie jednostki funkcyjnej wiąże się ze zużyciem energii elektrycznej skutkującej emisją 22,976 kg równoważnika CO₂;
- eutrofizacja - wytworzenie jednostki funkcyjnej wiąże się z emisją 2,0844 kg równoważnika fosforanów, głównie z instalacji absorpcji, rozładunku surowca fosforowego i zużycia energii elektrycznej;
- toksyczne zanieczyszczenie wody - 82,545 m³ wody, głównie poprzez zużycie energii elektrycznej;
- toksyczne zanieczyszczenie powietrza - 9,74·10⁵ m³ powietrza, głównie poprzez zużycie energii elektrycznej;
- toksyczne zanieczyszczenie gleby - 1,9436 m³ gleby, głównie przez proces absorpcji lotnych związków fluoru i pyłów fosforowych;
- przekształcenie powierzchni ziemi - zużycie powierzchni magazynowej wiąże się z 37740 PDF·m².

Wyniki analizy LCA wykazały szereg aspektów środowiskowych, na które należy zwrócić uwagę, projektując lub optymalizując proces wytwarzania PAPR. Przede wszystkim konieczne jest wyeliminowanie „słabych punktów” systemu wyrobu. Do kluczowych zaliczono redukcję emisji pyłów fosforowych, najlepiej przez ich recyrkulację, wykorzystanie powstających związków fluoru i krzemu (produkcja kwasu fluorokrzemowego) i zawracanie wody w procesie absorpcji.

Literatura

- [1] Rozporządzenie (WE) 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów. Dz. Urz. Unii Europejskiej, 21 listopada 2003, L 304, 122.
- [2] Skut J., Hoffmann J. i Hoffmann K.: *Perspektywy zastosowania częściowego rozkładu surowców fosforowych metodą PAPR w przemysłowych instalacjach nawozowych*. Przem. Chem., 2010, **89**(4), 534-539.
- [3] Hagin J. i Katz J.: *Effectiveness of partially acidulated phosphate rock as a source to plants in calcareous soils*. Fertilizer Res., 1985, **8**(2), 117-127.
- [4] Grzebisz W. i Potarzycki J.: *Partially acidulated phosphate rocks (PAPRs) as an alternative source of phosphorus in agriculture of Poland*. New agrochemicals and their safe use for health and environment, Czech-Pol Trade 2004, 86-90.
- [5] Kowalski Z., Kulczycka J. i Góralczyk M.: *Ekologiczna ocena cyklu życia procesów wytwórczych (LCA)*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2007.
- [6] Kulczycka J.: *Ekologiczna ocena cyklu życia (LCA) nową techniką zarządzania środowiskowego*. J. Kulczycka (red.). Wyd. Sigma PAN, Kraków 2001,
- [7] PN-88/C-87015, *Nawozy sztuczne, Metody badań zawartości fosforanów*. 1989.

LIFE CYCLE ASSESSMENT FOR INDUSTRIAL PROCESSES ON THE EXAMPLE OF PARTIALLY ACIDULATED PHOSPHATE ROCKS (PAPR)

Institute of Inorganic Technology and Mineral Fertilizers, Wrocław University of Technology

Abstract: The aim of work was *life cycle assessment* (LCA) of simple inorganic PAPR (*partially acidulated phosphate rock*) type fertilizer. PAPR type fertilizers are specified as products of partial dissolution of grinded phosphate rock with usage of sulfuric or phosphoric acid, containing as a main components monocalcium phosphate, tricalcium phosphate and calcium sulfate. LCA was made by using the model of PAPR type fertilizer production process produced under the laboratory conditions. Model was based on the research provided for assessment of product physical properties, phosphorus content expressed as a P_2O_5 soluble in mineral acids and water, mass balance and emissions from the process. Results, supplemented with reference data were used as an input data for GaBi 4 software which constitutes the computer support to perform LCA.

Keywords: partially acidulated phosphate rocks (PAPR), Life Cycle Assessment (LCA), phosphate fertilizers

Anna KRZEPIŁKO¹ i Iwona ZYCH-WĘŻYK¹

WPŁYW PREPARATU KARATE 025EC NA STĘŻENIE GRUP TIOLOWYCH W EKSTRAKCIE Z SIEWEK RZODKIEWKI *Raphanus sativus* L.

EFFECT OF THE PESTICIDE KARATE ON THE THIOL GROUP CONTENT OF RADISH (*Raphanus sativus* L.) SEEDLING EXTRACT

Abstrakt: Siewki rzodkiewki, ze względu na ich wrażliwość na czynniki środowiskowe, często wykorzystuje się jako organizmy modelowe w badaniach ekotoksykologicznych. Pyretroidy są jedną z najczęściej stosowanych grup insektycydów, mogą powodować zakłócenia metabolizmu chronionych roślin lub roślin następnych. Celem prezentowanej pracy było określenie wpływu lambda-cyhalotryny, aktywnego składnika preparatu Karate 025EC, na zawartość grup tiolowych w związkach obecnych w ekstrakcie z siewek rzodkiewki. W ekstraktach oznaczono białko metodą Lowry i stężenie grup tiolowych za pomocą odczynnika Ellmana zawierającego kwas 5,5'-ditiobis(2-nitrobenzoesowy) według metody Rice-Evans z modyfikacjami Bartosza. Stwierdzono, że siewki rzodkiewki są wrażliwe na lambda-cyhalotrynę, związek ten hamował wzrost siewek, a efekt jego działania zależy od czasu hodowli i stężenia substancji aktywnej. Zawartość grup tiolowych w ekstrakcie z czterodniowej hodowli rosnących w obecności pyretroidu była zbliżona do kontroli. W 6-dniowych próbkach z pyretroidem zawartość grup –SH zwiększała się. W próbkach o największym zastosowanym stężeniu lambda cyhalotryny 0,1% stężenie grup –SH było o około 60% wyższe niż w obiekcie kontrolnym. Wzrost stężenia grup tiolowych obserwowany w prezentowanej pracy może sugerować uruchomienie mechanizmów obronnych komórki.

Słowa kluczowe: pyretroidy, *Raphanus* sp., grupy tiolowe

W badaniach ekotoksykologicznych wykorzystuje się różne organizmy modelowe, między innymi siewki rzodkiewki, gdyż one są wrażliwe na czynniki środowiskowe [1, 2]. Środki ochrony roślin oprócz korzystnych dla gospodarki człowieka skutków mogą też powodować niekorzystne zmiany w środowisku. Jedną z najczęściej stosowanych grup insektycydów są pyretroidy. Związki te są estrami alkoholi pierwszo- lub drugorzędowych (zawierającymi przynajmniej jedno wiązanie podwójne) i kwasu chryzantemowego (kwasu 3-(2,2-dimetylowinylo)-2,2-dimetylocyklopropanokarboksylowego) lub halogenowych analogów tego kwasu [3]. Pyretroidy mogą powodować zakłócenia metabolizmu chronionych roślin lub roślin następnych.

Celem prezentowanej pracy było określenie wpływu lambda-cyhalotryny, aktywnego składnika preparatu Karate 025EC, na zawartość grup tiolowych w związkach występujących w ekstrakcie z siewek rzodkiewki. Grupy tiolowe występują w cysteinie, glutationie, homocysteinie, koenzymie Q, koenzymie A i białkach będących budulcem wielu struktur komórkowych [4]. Grupa tiolowa glutationu ze względu na swoją reaktywność uczestniczy w neutralizacji reaktywnych form tlenu, utrzymuje grupy tiolowe białek w stanie zredukowanym, bierze udział w detoksykacji związków elektrofilowych i reakcja ta jest jednym z podstawowych mechanizmów detoksykacji ksenobiotyków [5].

¹ Katedra Biochemii i Chemii Środowiskowej, Wydział Nauk Rolniczych w Zamościu, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Szczepkowska 102, 22-400 Zamość, tel. 84 677 27 24, fax 84 639 60 39, email: anna.krzepilko@up.lublin.pl

Material i metody

Nasiona rzodkiewki *Raphanus sativus* L. odmiany Rowa zakupiono z Przedsiębiorstwa Nasiennictwa Ogrodniczego i Szkółkarstwa S.A. Torseed w Toruniu. Nasiona kiełkowały na szalkach Petriego wyłożonych bibułą filtracyjną, w naturalnych warunkach oświetlenia, w temperaturze 22°C, bez dodatku składników odżywczych [6]. W doświadczeniu wykorzystano handlowy preparat Karate 025 EC, który zawiera substancję aktywną lambda-cyhalotrynę o stężeniu 25%. Nasiona kiełkujące w obecności wody stanowiły obiekt kontrolny, natomiast w próbkach z preparatem Karate 025EC zastosowano wodne roztwory tego pestycydu o zawartości substancji aktywnej lambda-cyhalotryny od 0,005% do 0,1%. Siewki zbierano po 4 i 6 dniach od rozpoczęcia doświadczenia.

Wodne ekstrakty z hypocotyli siewek rzodkiewki przygotowano wg metody opisanej w pracy Zielińskiego i Kozłowskiej [7]. W ekstraktach oznaczono białko metodą Lowry [8] i stężenie grup tiolowych za pomocą odczynnika Ellmana zawierającego kwas 5,5'-ditiobis(2-nitrobenzoesowy) według metody Rice-Evans z modyfikacjami Bartosza [9]. Stężenie grup tiolowych w próbce wyznaczono na podstawie krzywej wzorcowej dla glutationu i wyrażono w ekwiwalencie mmol GSH · mg⁻¹ białka.

Wyniki, ich omówienie i analiza

Preparat Karate 025EC, zawierający lambda-cyhalotrynę, hamował wzrost siewek rzodkiewki, a efekt jego działania zależał od czasu hodowli i stężenia substancji aktywnej. Zaobserwowano zmiany nekrotyczne na korzeniach siewek rzodkiewki ze względu na bezpośrednią styczność z bibułą nasączoną tym pyretroidem. Lambda-cyhalotryna powodowała zahamowanie wzrostu hypocotyli siewek (tab. 1), a efekt jej działania zależał od czasu hodowli i stężenia substancji aktywnej. Siewki rozwijające się w obecności lambda-cyhalotryny miały mniejszą długość hypocotyli niż w próbce kontrolnej.

Tabela 1
Wpływ preparatu Karate 025EC na długość hypocotyli i zawartość grup tiolowych w ekstrakcie z siewek rzodkiewki (*Raphanus sativus* L.).

Table 1
The effect of Karate 025EC on hypocotyl length and thiol group content of extract of radish (*Raphanus sativus* L.) seedlings

Czas [dni] Time [day]	Stężenie lambda-cyhalotryny [%] Lambda-cyhalothrin concentration [%]				
	0	0,005	0,01	0,05	0,1
Długość hypocotyli w siewkach rzodkiewki [% kontroli] Hypocotyl length of radish seedlings [% of control]					
4	100%	100 (±25,59)	66,67 (±54,38)	40,61 (±23,21)	13,33 (±15,58)
6	100%	72,16 (±19,49)	56,47 (±26,55)	8,24 (±14,00)	0,78 (±1,65)
Zawartość grup tiolowych w ekstrakcie z siewek rzodkiewki [mmol GSH · mg ⁻¹ białka] Thiol group content of extract of radish seedlings [mmol GSH · mg ⁻¹ protein]					
4	166,71 (±23,24)	175,34 (±7,64)	149,27 (±31,21)	160,43 (±27,32)	160,00 (±24,62)
6	164,07 (±63,37)	187,81 (±43,25)	194,80 (±41,95)	240,57 (±50,49)	262,28 (±43,33)

Zastosowanie największego stężenia tego pyretroidu 0,1% działa toksycznie, hamuje wzrost hypocotyli o około 87% w 4 dniu hodowli i 99% w 6 dniu hodowli w porównaniu

do obiektu kontrolnego. Także inne pestycydy, jak HCH [10], cypermetryna [11], powodowały zahamowanie wzrostu siewek. Ponadto stwierdzono, że pyretroidy mogą też negatywnie oddziaływać na dojrzałe morfologicznie rośliny: cypermetryna powodowała nieprawidłową mitozę w tkance merystematycznej *Vicia faba* [12], natomiast deltametametryna wywoływała aberracje chromosomowe u *Allium cepa* [13].

Komórki roślinne mają zdolność do skutecznej detoksykacji ksenobiotyków, co wiąże się ze zjawiskiem odporności na herbicydy i fitoremediacją. Czynniki środowiskowe modyfikują zawartość antyoksydantów w warunkach stresu u roślin [14]. Wiele enzymów biorących udział w ochronie antyoksydacyjnej komórki nie może funkcjonować bez związków zawierających grupy tiolowe [15]. Tworzą one tzw. system antyoksydacyjny, czyli komórki zależne od związków zawierających grupy tiolowe.

Zawartość grup tiolowych w ekstrakcie z czterodniowej hodowli rosnących w obecności pyretroidu było zbliżone do kontroli (tab. 1). W 6-dniowych próbkach z pyretroidem zawartość grup -SH zwiększała się. W próbach o najwyższym zastosowanym stężeniu lambda - cyhalotryny 0,1% stężenie grup SH było o około 60% większe niż w obiekcie kontrolnym. Wzrost stężenia grup tiolowych obserwowany w prezentowanej pracy może sugerować uruchomienie mechanizmów obronnych komórki. Jednymi z ważniejszych enzymów detoksykacji u roślin są polisubstratowe monooksygenazy zawierające molekuły cytochromu P-450 i reduktazy NADPH-cytochrom P-450. W budowie cytochromu P-450 występuje grupa tiolowa. Izoenzymy cytochromu P-450 mogą ulegać indukowanej syntezie między innymi pod wpływem pewnych pestycydów [16]. Glutation jest głównym donorem grup tiolowych w procesach detoksykacji [9]. Wiele pestycydów nie reaguje bezpośrednio ze zredukowanym glutationem, a jednak powodują one zmiany jego stężenia w komórce [17]. Problem ten jest szeroko opisywany dla komórek zwierzęcych, gdyż jego zrozumienie może być przydatne w badaniu etiologii chorób neurodegeneracyjnych czy leczeniu zatruc u ludzi wywołanych przez pyretroidy. Cypermetryna powodowała wzrost aktywności enzymu GST w komórkach wątrobowych szczura, natomiast stężenie GSH spadało, ponieważ molekuła ta uczestniczyła w procesie detoksykacji poprzez tworzenie kompleksu z cypermetryną [18]. Objawy stresu oksydacyjnego w komórkach zwierząt wywoływane przez pyretroidy zależą od wielu czynników [19]. Pyretroidy mogą powodować przyrost stężenia glutationu w komórkach, co jest interpretowane jako przejaw wzmożonej reakcji obronnej systemu antyoksydacyjnego komórki. Literatura dostarcza też przykładów na obniżenie stężenia glutationu w komórkach poddanych działaniu pyretroidów, co z kolei sugeruje wyczerpywanie się rezerw antyoksydantów i zdolności ochrony komórek na skutek długotrwałego oddziaływania tych toksyn [20].

Literatura

- [1] Kim D.O., Lee K.W., Lee H.J. i Lee C.Y.: *Vitamin C equivalent antioxidant capacity (VCEAC) of phenolic phytochemicals*. J. Agric. Food Chem., 2002, **50**, 3713-3717.
- [2] Wieczorek J., Wieczorek Z. i Olszewski J.: *Wrażliwość rzodkiewki (*Raphanus sativus* L.) i sałaty (*Lactuca sativa* L.) na niskie stężenia antracenu podawanego dolistnie*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2004, **496**, 527-536.
- [3] Nasuti C., Cantalamessa F., Falcioni G. i Gabbianelli R.: *Different effects of Type I and Type II pyrethroids on erythrocyte plasma membrane properties and enzymatic activity in rats*. Toxicology, 2003, **191**, 233-244.
- [4] Berg J.M., Tymoczko J.L. i Stryer L.: *Biochemia*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2007.

- [5] Bukowska B.: *Funkcje glutationu oraz czynniki zmniejszające jego stężenie*. Med. Pracy, 2005, **56**(1), 69-80.
- [6] Barillari J., Canistro D., Paolini M., Ferroni F., Pedulli G.F., Iori R. i Valgimigli L.: *Direct Antioxidant Activity of Purified Glucoerucin, the Dietary Secondary Metabolite Contained in Rocket (Eruca sativa Mill.) Seeds and Sprouts*. J. Agric. Food Chem., 2005, **53**, 2475-2482.
- [7] Zieliński H. i Kozłowska H.: *Antioxidant activity and total phenolics in selected cereal grains and their different morphological fractions*. J. Agric. Food Chem., 2000, **48**, 2008-2016.
- [8] Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L. i Randall R.J.: *Protein measurement with the Folin phenol reagent*. J. Biol. Chem., 1951, **193**, 265-275.
- [9] Bartosz G.: *Druga twarz tlenu. Wolne rodniki w przyrodzie*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2003.
- [10] Bidlan R., Asfar M. i Manonmani H.K.: *Bioremediation of HCH-contaminated soil: elimination of inhibitory effects of the insecticide on radish and green gram seed germination*. Chemosphere, 2004, **56**, 803-811.
- [11] Krzepiłko A. i Jeleń A.: *Wpływ preparatu Cyperkill Super 25EC na całkowitą zdolność antyoksydacyjną ekstraktu z siewek rzodkiewki (Raphanus sativus L.)*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2009, **542**(1), 297-303.
- [12] Amer S.M. i Aboul-Ela E.I.: *Cytogenetic effects of pesticides. III. Induction of micronuclei in bone marrow by the insecticides cypermethrin and rotenone*. Mutat. Res., 1985, **155**, 135-142.
- [13] Chauhan L.K.S., Dikshith T.S.S. i Sundoraraman V.: *Effects of deltamethrin on plant cell I. cytological effects on the root meristems of A. cepa*. Mutat. Res., 1986, **171**, 25-30.
- [14] Łata B.: *Mechanizmy chroniące roślinę przed stresem oksydacyjnym, wywołanym niekorzystnymi warunkami środowiska*. Post. Nauk Roln., 1998, **6**, 115-132.
- [15] Netto L.E.S., Chae H.Z., Kang S.W., Rhee S.G. i Stadtman E.R.: *Removal of hydrogen peroxide by thiol-specific antioxidant enzyme (TSA) is involved with its antioxidant properties. TSA possesses thiol peroxidase activity*. J. Biol. Chem., 1996, **271**(26), 15315-15321.
- [16] Zemleduch A. i Tomaszewska B.: *Komórkowy system detoksykacji zanieczyszczeń organicznych u roślin*. Post. Biol. Komór., 2007, **34**, 635-649.
- [17] Elskens M.T. i Penninckx M.J.: *Thiram and dimethyldithiocarbamic acid interconversion in Saccharomyces cerevisiae: a possible metabolic pathway under the control of the glutathione redox cycle*. Appl Environ. Microbiol., 1997, **63**(7), 2857-2862.
- [18] Grajeda-Cota P., Ramirez-Mares M.V. i Gonzalez de Mejia E.: *Vitamin C protects against in vitro cytotoxicity of cypermethrin in rat hepatocytes*. Toxicol. in Vitro, 2004, **18**, 13-19.
- [19] Krzepiłko A.: *Znaczenie reakcji wolnorodnikowych w toksyczności insektycydów dla organizmów ssaków*. Post. Nauk Roln., 2010, **2**, 151-161.
- [20] Krzepiłko A.: *System antyoksydacyjny a toksyczność pyretroidów*. Post. Nauk Roln., 2007, **1**, 93-103.

EFFECT OF THE PESTICIDE KARATE ON THE THIOL GROUP CONTENT OF RADISH (*Raphanus sativus* L.) SEEDLING EXTRACT

Faculty of Agricultural Sciences in Zamosc, University of Life Sciences in Lublin

Abstract: Radish seedlings, due to their sensitivity to environmental factors, are often used as model organisms in ecotoxicological research. Pyrethroids, which are one of the most frequently used groups of insecticides, can cause disturbances in the metabolism of the crops being protected or succeeding crops. The aim of this study was to determine the influence of lambda-cyhalothrin, the active ingredient in the pesticide Karate 025EC, on thiol group content in compounds occurring in radish seed extract. Protein in the extracts was determined by the Lowry method and thiol group concentration was measured using Ellman's reagent, containing 5,5'-dithiobis-(2-nitrobenzoic acid), according to the Rice-Evans method modified by Bartosz. The radish seedlings were found to be sensitive to lambda-cyhalothrin. The compound inhibited seedling growth, with its effect dependent on growth time and on the concentration of the active substance. Thiol group content in the extract from the 4-day culture growing in the presence of the pyrethroid was similar to the control. In the 6-day samples with the pyrethroid, content of -SH groups increased. In the samples with the highest concentration of lambda-cyhalothrin, 0.1%, the concentration of -SH groups was about 60% higher than in the control. The increase in thiol group concentration observed in this study may indicate activation of cellular defence mechanisms.

Keywords: pyrethroids, *Raphanus* sp., thiol group

Danuta LESZCZYŃSKA¹ i Jolanta KWIATKOWSKA-MALINA²

WPŁYW ZANIECZYSZCZENIA GLEB METALAMI CIĘŻKIMI NA PLON I ZAWARTOŚĆ MAKROELEMENTÓW W BIOMASIE ŻYTA

EFFECT OF SOIL CONTAMINATION WITH HEAVY METALS ON YIELD AND CONTENT OF MACROELEMENTS IN RYE BIOMASS

Abstrakt: Badania prowadzono w wazonach kamionkowych umieszczonych w gruncie, które wypełniono glebą płową właściwą (wg WRB, Haplic Luvisols), wytworzoną z piasku gliniastego lekkiego na glinie lekkiej. Do gleby wprowadzono metale ciężkie w formie soli: $ZnSO_4$, $Pb(NO_3)_2$ i $Cd(NO_3)_2$. Jednocześnie do gleby wprowadzono jednorazowo: nawóz organiczno-mineralny z węgla brunatnego „Rekulter”, węgiel brunatny, torf, obornik lub dolomit w dawkach odpowiednio 180, 140, 390, 630 lub 7 g na wazon, co odpowiadało 5 Mg C_{org} na ha. W doświadczeniu uprawiano żyto ozime na zieloną masę. W próbkach roślinnych oznaczono ogólną zawartość wapnia, magnezu, sodu, potasu, fosforu i azotu. Celem badań było określenie wpływu dodatku materii organicznej z różnych źródeł do zanieczyszczonej gleby na plonowanie żyta oraz zawartość i rozmieszczenie K, Na, Mg, Ca, P i N w życie. Wartość nawozowa substancji organicznej z różnych źródeł wyrażona plonem roślin była najwyższa dla Rekultera, a najniższa dla torfu. Dodatek substancji organicznej do gleby powoduje wzrost zawartości K, Mg, P i N w żdźbłę i kłosie żyta. Zawartość sodu w nadziemnych częściach żyta nie zależała od zanieczyszczenia gleby metalami ciężkimi i materii organicznej. Zawartość azotu w życie na glebie zanieczyszczonej była wyższa w porównaniu do roślin z gleby bez metali ciężkich.

Słowa kluczowe: gleba zanieczyszczona metalami ciężkimi, żyto, plon, makroelementy

Wielkość plonu i skład mineralny biomasy roślin może ulegać określonym zmianom, które mogą być następstwem dysproporcji pomiędzy kationami w glebie oraz nadmierną zawartością mikroelementów [1, 2]. Stopień tolerancji roślin na nadmiar mikroelementów, w tym cynku, zależy przede wszystkim od: odczynu, składu granulometrycznego, zawartości materii organicznej oraz gatunku rośliny [3, 4]. Wzrost zapotrzebowania na produkty roślinne i zwierzęce wymaga działań w zakresie utrzymania żyzności gleb oraz ich ochrony przed degradacją. Do czynników ograniczających te procesy należy zwiększanie zawartości próchnicy bądź utrzymanie jej na dotychczasowym poziomie [5]. Potrzeba utrzymania dużej zawartości próchnicy w glebie wymusza konieczność stosowania materiałów organicznych, tradycyjnych i niekonwencjonalnych [6-9]. Celem badań było określenie wpływu dodatku materii organicznej z różnych źródeł do gleby zanieczyszczonej metalami ciężkimi na plon oraz zawartość i rozmieszczenie K, Na, Mg, Ca, P i N w życie.

Materiał i metody

Badania prowadzono w wazonach kamionkowych bez dna (umieszczonych w gruncie), o średnicy 40 i wysokości 120 cm, które wypełniono glebą płową właściwą (wg WRB,

¹ Zakład Uprawy Roślin Zbożowych, Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa - Państwowy Instytut Badawczy, ul. Czartoryskich 8, 24-100 Puławy, tel. 81 886 34 21 w. 345, email: leszcz@iung.pulawy.pl

² Katedra Gospodarki Przestrzennej i Nauk o Środowisku Przyrodniczym, Politechnika Warszawska, pl. Politechniki 1, 00-661 Warszawa, tel. 22 234 53 93, email: j.kwiatkowska@gik.pw.edu.pl

Haplic Luvisols), wytworzoną z piasku gliniastego lekkiego na glinie lekkiej w ilości 56,4 kg. Do gleby wprowadzono jednorazowo: nawóz organiczno-mineralny z węgla brunatnego „Rekulter”, torf, obornik, węgiel brunatny lub dolomit w dawkach odpowiednio 180, 390, 630, 140, 7 g na wazon, co odpowiadało 5 Mg C_{org} na ha. Jednocześnie do gleby wprowadzono metale ciężkie w ilości: cynk - $90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ w formie $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ołów - $60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ w formie $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ i kadm - $0,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ w formie $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, gleba ta charakteryzowała się podwyższoną zawartością metali ciężkich (I stopień) [10]. W doświadczeniu uprawiano żyto ozime na zieloną masę. Po zbiorze nadziemnych części roślin wybrano korzenie i zważono plon świeżej masy roślin, a po wysuszeniu (temp. 105°C) plon suchej masy. W próbkach roślinnych zmineralizowanych w mieszaninie stężonych kwasów H_2SO_4 i HNO_3 w stosunku 3:1 oznaczono ogólną zawartość wapnia, magnezu, sodu, potasu i fosforu metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej, natomiast azot po zmineralizowaniu w stężonym kwasie H_2SO_4 metodą Kjeldahla. W celu oceny wpływu dodatku substancji organicznej z różnych źródeł do gleby zanieczyszczonej metalami ciężkimi przeprowadzono analizę wariancji dla doświadczenia jednoczynnikowego, stosując program Statgraphics 4.1.

Wyniki i dyskusja

Największy, istotny wzrost plonu części nadziemnych żyta uzyskano w przypadku Rekultera zarówno na glebie zanieczyszczonej, jak i bez metali ciężkich (tab. 1).

Plon części nadziemnych żyta świeżej i suchej masy [$\text{g} \cdot \text{wazon}^{-1}$]

Tabela 1

The yield of above - ground part of rye of fresh and dry mass [$\text{g} \cdot \text{pot}^{-1}$]

Table 1

Obiekty/Objects	Plon/Yield	
	Świeża masa/Fresh mass	Sucha masa/Dry mass
Kontrola/Control	386,3	126,5
Kontrola + MC/Control + HM	356,3	86,3
Rekulter/Rekulter	641,6	207,6
Rekulter + MC/Rekulter + HM	453,8	155,5
Torf/Peat	447,2	151,2
Torf + MC/Peat + HM	310,5	82,3
Obornik/Farmyard manure	615,2	191,5
Obornik + MC/Farmyard manure + HM	360,0	125,3
Węgiel brunatny/Brown coal	548,8	166,5
Węgiel brunatny + MC/Brown coal + HM	361,8	114,3
Dolomit/Dolomite	506,3	163,5
Dolomit + MC/Dolomite + HM	401,3	133,7
$\text{NIR}_{0,05}/\text{LSD}_{0,05}$	39,81	30,71

MC - metale ciężkie

HM - heavy metals

Wyższe plony w wariantach, gdzie zastosowano Rekulter, wynikały z faktu, że jest on źródłem N, P, K, Mg i Ca oraz mikroelementów dla roślin [11]. Nawóz ten z uwagi na porowatość węgla brunatnego wykazuje dużą pojemność sorpcyjną w stosunku do wody i składników pokarmowych. Działa przez to buforująco na odczyn gleby i stężenie

składników pokarmowych w roztworze glebowym, stwarzając lepsze warunki do wegetacji roślin. Wartość nawozowa substancji organicznej z różnych źródeł wyrażona plonem roślin była najwyższa dla Rekultera, a najniższa dla torfu. Plony biomasy żyta z wariantów z glebą zanieczyszczoną metalami ciężkimi były znacznie niższe w porównaniu do wariantów z glebą niezanieczyszczoną. Większość roślin uprawnych reaguje zmniejszeniem plonowania na podwyższoną zawartość metali ciężkich w glebie [3].

Substancja organiczna z różnych źródeł istotnie wpływała na skład chemiczny żyta uprawianego na zieloną masę zarówno na glebie zanieczyszczonej, jak i niezanieczyszczonej metalami ciężkimi (tab. 2 i 3). Zawartość **wapnia** w korzeniach żyta była największa w wariancie z dolomitem na glebie zanieczyszczonej i niezanieczyszczonej metalami ciężkimi (tab. 2). Natomiast w wariancie z obornikiem zawartość wapnia w korzeniu żyta istotnie zmniejszyła się w porównaniu do kontroli. Zastosowana materia organiczna z różnych źródeł spowodowała wzrost zawartości wapnia w źdźbłach żyta w porównaniu do kontroli na glebie zanieczyszczonej i o naturalnej zawartości cynku, ołowiu i kadmu. Analogiczny wzrost zawartości wapnia wystąpił w przypadku kłosów żyta. Zanieczyszczenie gleby metalami ciężkimi (Zn, Cd, Pb) skutkowało znacznym zmniejszeniem zawartości wapnia w biomase żyta we wszystkich wariantach. Nadmiar jakiegokolwiek z mikroelementów (tutaj Zn) może wpłynąć na ograniczenie pobierania jonów wapnia i tym samym jego zawartość w życie [2].

Zawartość wapnia, magnezu i potasu w suchej masie żyta [$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.]

Tabela 2

Calcium, magnesium and potassium content in rye dry mass [$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ d.m.]

Table 2

Obiekty/Objects	Korzenie/Roots			Żdźbło/Stalk			Kłos/Ear		
	Ca	Mg	K	Ca	Mg	K	Ca	Mg	K
Kontrola/Control	2,78	0,82	15,5	1,78	0,95	10,5	1,50	0,56	17,6
Kontrola + MC/Control + HM	1,78	0,74	12,5	0,82	1,19	14,0	0,60	0,97	27,5
Rekultury/Rekultury	2,79	0,84	13,2	2,64	1,02	11,5	2,35	0,59	17,4
Rekultury + MC/Rekultury + HM	1,90	0,75	10,3	0,94	1,17	12,6	0,76	0,88	23,5
Torf/Peat	2,67	0,77	13,5	1,94	0,99	11,6	1,60	0,55	16,5
Torf + MC/Peat + HM	1,10	0,80	13,8	0,85	1,06	13,2	0,75	0,86	22,5
Obornik/Farmyard manure	2,10	0,75	11,0	2,43	1,00	12,1	1,95	0,55	18,4
Obornik + MC/FYM + HM	1,45	0,78	10,8	0,86	1,09	13,0	0,67	0,85	23,7
Węgiel brunatny/Brown coal	2,73	0,79	12,5	2,59	0,99	11,6	2,30	0,57	17,7
Węgiel brunat. + MC/Brown coal + HM	1,81	0,82	11,2	0,89	1,09	12,0	0,69	0,75	21,7
Dolomit/Dolomite	2,90	0,78	13,4	2,21	1,00	11,8	1,85	0,51	16,7
Dolomit + MC/Dolomite + HM	1,99	0,75	10,7	0,95	1,12	12,5	0,92	0,86	21,5
NIR _{0,05} /LSD _{0,05}	0,31	0,05	1,10	0,09	0,02	2,02	0,19	0,18	3,38

Oznaczenia jak w tabeli 1

Notation: see table 1

Zawartość **magnezu** w biomase (korzenie, źdźbło, kłos) żyta była podobna we wszystkich wariantach niezależnie od rodzaju zastosowanego dodatku (materia organiczna lub dolomit) (tab. 2). Zawartość magnezu w źdźbłach i kłosach była istotnie wyższa w wariantach z glebą zanieczyszczoną metalami ciężkimi w porównaniu do wariantów

z glebą niezanieczyszczoną. Zawartość **potasu** w korzeniach żyta była istotnie mniejsza w glebie zanieczyszczonej w porównaniu do gleby bez metali ciężkich (tab. 2). Natomiast zawartość potasu w częściach nadziemnych żyta była mniejsza na glebie bez metali ciężkich w porównaniu do gleby zanieczyszczonej.

Zawartość **sodu** w korzeniach żyta była najmniejsza w wariancie z Rekulterem, natomiast największa w wariancie z obornikiem na glebie zanieczyszczonej i bez metali ciężkich (tab. 3). Zawartość sodu w źdźbłach żyta była największa w wariancie kontrolnym i z obornikiem. Materia organiczna z różnych źródeł lub dolomit nie wpływały znacząco na zawartość sodu w kłosach żyta w wariantach na glebie zanieczyszczonej lub bez metali ciężkich. Dodanie do gleby materii organicznej z różnych źródeł lub dolomitu nie spowodowało wzrostu zawartości **fosforu** w korzeniach żyta (tab. 3). Pod wpływem dodanej materii organicznej wzrosła zawartość fosforu w biomase żyta na glebie zanieczyszczonej metalami ciężkimi. Najwięcej fosforu stwierdzono w źdźbłach żyta we wszystkich wariantach w porównaniu do zawartości w korzeniu lub kłosie. Zawartości fosforu w kłosie żyta nie różniły się istotnie w zależności od źródła materii organicznej zastosowanej do gleby w stosunku do kontroli. Uzyskane wyniki potwierdzają badania innych autorów [8], gdzie dodatek popiołu z węgla brunatnego powodował zmniejszenie zawartości fosforu w roślinach.

Tabela 3

Zawartość sodu, fosforu i azotu w suchej masie żyta [$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$]

Table 3

Sodium, phosphorus and nitrogen content in rye dry mass [$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ d.m.}$]

Obiekty Objects	Korzenie/Roots			Żdźbło/Stalk			Kłos/Ear		
	Na	P	N	Na	P	N	Na	P	N
Kontrola/Control	0,27	2,03	50,3	0,25	2,43	68,9	0,20	1,50	86,9
Kontrola + MC/Control + HM	0,22	1,33	112	0,26	2,93	130	0,21	1,89	122
Rekulter/Rekulter	0,23	1,54	56,6	0,22	2,47	48,8	0,20	1,51	82,8
Rekulter + MC/Rekulter + HM	0,21	2,20	65,1	0,21	2,76	137	0,20	1,60	176
Torf/Peat	0,25	1,77	36,5	0,22	2,54	48,9	0,20	1,60	79,2
Torf + MC/Peat + HM	0,23	1,91	55,6	0,21	2,62	136	0,20	1,80	195
Obornik/Farmyard manure	0,27	1,55	49,8	0,25	2,76	55,1	0,20	1,48	80,9
Obornik + MC/FYM + HM	0,33	1,79	86,4	0,25	2,66	140	0,20	1,80	199
Węgiel brunatny/Brown coal	0,25	1,85	54,6	0,22	2,59	52,1	0,20	1,71	78,3
Węgiel br. + MC/Brown coal + HM	0,26	1,98	59,0	0,24	2,67	139	0,20	1,79	188
Dolomit/Dolomite	0,30	1,87	50,8	0,23	2,60	61,7	0,20	1,20	77,4
Dolomit + MC/Dolomite + HM	0,24	1,51	111	0,21	2,73	134	0,20	1,73	175
NIR _{0,05} /LSD _{0,05}	0,02	0,04	5,1	0,01	0,06	7,0	0,01	0,08	8,6

Oznaczenia jak w tabeli 1

Notation: see table 1

Zawartość **azotu** w suchej masie żyta zależała od źródła materii organicznej (tab. 3). Najmniejsza zawartość azotu była w korzeniach żyta z gleby niezanieczyszczonej z torfem, natomiast największa w wariantach z Rekulterem i węglem brunatnym. Zawartość azotu w biomase żyta była istotnie większa na glebie zanieczyszczonej w porównaniu do gleby bez metali ciężkich. Zastosowana materia organiczna do gleby nie wpływała znacząco na wzrost zawartości azotu w źdźbłach i kłosach żyta. Powszechnie przyjmuje się, że

nawożenie mineralne wspomagane przez nawożenie organiczne odgrywa decydującą rolę w kształtowaniu plonu roślin i ich składu chemicznego [7, 8, 11], co potwierdzają otrzymane wyniki badań.

Wnioski

1. Wartość nawozowa substancji organicznej była najwyższa dla Rekultera, a najniższa dla torfu zarówno na glebie zanieczyszczonej, jak i bez metali ciężkich.
2. Zawartość wapnia w biomase żyta była istotnie mniejsza w wariantach z glebą zanieczyszczoneą w porównaniu do gleby bez metali ciężkich.
3. W żdźbłę i kłosie żyta stwierdzono większą zawartość magnezu i potasu na glebie zanieczyszczonej w porównaniu do gleby bez metali ciężkich.
4. Zawartość sodu w kłosie żyta była zbliżona na glebie zanieczyszczonej i bez metali ciężkich.
5. Rośliny uprawiane na glebie zanieczyszczonej zawierały więcej azotu w porównaniu do gleby bez metali.

Literatura

- [1] Sądej W.: Wpływ nawożenia organicznego i mineralnego na skład chemiczny i równowagę jonową żyta poplonowego i kukurydzy, uprawianych w zmianowaniu. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1999, **465**, 195-204.
- [2] Szatanik-Kloc A., Sokołowska Z., Hajnos M., Alekseeva T. i Alekseev A.: Wpływ pH oraz jonów Cu^{2+} i Zn^{2+} na zawartość wapnia w życie (*Secale cereale* L.). Acta Agrophys., 2010, **15**(1), 177-185.
- [3] Baran A.: Reakcja kukurydzy na toksyczną zawartość cynku w glebie. Proc. ECOpole, 2011, **5**(1), 155-160.
- [4] Spiak Z., Romanowska M. i Radoła J.: Toksyczna zawartość cynku w glebach dla różnych roślin uprawnych. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2000, **471**, 1125-1134.
- [5] Marcinek J.: Niektóre problemy degradacji i regradacji gleb użytkowanych rolniczo. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1998, **460**, 623-637.
- [6] Filipek-Mazur B., Mazur K. i Gondek K.: Badania nad wartością nawozową wermikompostów. Cz. II. Wpływ nawożenia wermikompostami na skład chemiczny kupkówki pospolitej (*Dactylis Glomerata* L.). Folia Univ. Agric. Stetin. Agricultura, 2000, **211**(84), 297-302.
- [7] Kalembasa S. i Wysokiński A.: Wpływ nawożenia mieszaniną osadów ściekowych z popiołem z węgla brunatnego lub CaO na plon i skład chemiczny roślin. Część I. Plon roślin. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2002, **482**, 251-256.
- [8] Kalembasa S. i Wysokiński A.: Wpływ nawożenia mieszaniną osadów ściekowych z popiołem z węgla brunatnego lub CaO na plon i skład chemiczny roślin. Część II. Zawartość wybranych makroelementów. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2002, **482**, 257-263.
- [9] Maciejewska A. i Kwiatkowska J.: Kształtowanie się właściwości fizykochemicznych gleby użyźnionej Rekulterem. Roczn. Glebozn., 2004, **55**(3), 147-153.
- [10] Kabata-Pendias A., Motowicka-Terelak T., Piotrowska M., Terelak H. i Witek T.: Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. Ramowe wytyczne dla rolnictwa. IUNG, Puławy 1993.
- [11] Maciejewska A. i Kwiatkowska J.: Wpływ nawozu organiczno-mineralnego z węgla brunatnego na plony i zawartość K, Mg, Ca w roślinach. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2001, **480**, 281-289.

EFFECT OF SOIL CONTAMINATION WITH HEAVY METALS ON YIELD AND CONTENT OF MACROELEMENTS IN RYE BIOMASS

¹ Institute of Soil Science and Plant Cultivation - State Research Institute, Pulawy

² Department of Spatial Planning and Environmental Science, Warsaw University of Technology

Abstract: The experiment was carried out in stoneware pots sunk into the ground filled up with 56.4 kg of soil: Haplic Luvisols formed from loamy sand. The soil was mixed up with liquid form of salts: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and ZnSO_4 . To the soil a brown coal preparation, so called "Rekult", brown coal, peat, farmyard manure, and dolomite were applied in the amount of 180, 140, 390, 630 and 7 g per pot, which is equivalent to 5 Mg of organic carbon per ha. Winter rye (*Secale cereale*) was harvested in green forage. The manurial value of organic substance originated from different sources expressed as the plants' crop was the highest for Rekult and the lowest for peat. The addition of organic substance to soil contaminated with heavy metals causes the higher content of phosphorus in rye's roots. The content of sodium in the rye's above - the grounds parts did not depend from addition of organic matter to soil.

Keywords: soil contaminated with heavy metals, rye, yield, macroelements

Andrzej MAKOWSKI¹, Ewa ADAMEK¹, Wojciech BARAN¹, Andrzej SOBCZAK¹
i Witold NOCÓN²

FOTOKATALITYCZNA DEGRADACJA CEFUROKSYMU W ROZTWORACH WODNYCH

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF CEFUROXIME IN WATER SOLUTIONS

Abstrakt: Leki i ich metabolity są mikrozanieczyszczeniami ścieków, gleby i wód powierzchniowych. Najbardziej niebezpieczne wśród nich są antybiotyki, gdyż jako związki tzw. refrakcyjne są trudno biodegradowalne i powodują powstawanie zjawiska lekooporności wielu szczepów bakterii. Zaawansowane metody utleniania (AOP) są rozwijanymi powszechnie technologiami oczyszczania ścieków, wód gruntowych i powierzchniowych z zanieczyszczeń organicznych. Polegają one na generowaniu rodników hydroksylowych ($^{\bullet}\text{OH}$), o wysokim potencjale utleniającym, które są zdolne zmineralizować związki organiczne. Roztwory antybiotyków naświetlano promieniowaniem UV $\lambda = 366 \text{ nm}$ w obecności fotokatalizatora P 25 Degussa. Zawartość cefuroksymu i jego produktów przejściowych w czasie fotokatalitycznej degradacji badano metodą HPLC. Kationy metali obecne w roztworze mogą zmieniać szybkość fotokatalitycznej degradacji, gdyż mogą adsorbować się na powierzchni fotokatalizatora i tworzyć połączenia kompleksowe. Stałe szybkości fotokatalitycznego rozkładu cefuroksymu wyznaczano z zależności $\log C/C_0$ od czasu trwania procesu. Jony żelaza przyspieszają ten proces, natomiast jony ceru, miedzi, magnezu i wapnia spowalniają go. Na powierzchni fotokatalizatora adsorbuje się cefuroksym, szczególnie gdy w roztworze są obecne jony żelaza.

Słowa kluczowe: cefuroksym, fotokatalityczna degradacja, proces fotokatalityczny

Substancje lecznicze, a zwłaszcza antybiotyki, są mikrozanieczyszczeniami środowiska, gdyż powszechne stosowanie farmaceutyków prowadzi do ich niepożądaną kumulacji w wodach, ściekach i glebie [1]. Oprócz antybiotyków [2], hormonów [3], środków znieczulających, przeciwzapalnych i przeciwbólowych [4] występują w nich β -bloker, cytostatyki, środki odkażające i kontrastowe [5].

Antybiotyki są ważną grupą leków we współczesnej medycynie. Stosowane są do zwalczania infekcji u ludzi, w terapii weterynaryjnej, jako środki ochrony roślin i do konserwacji żywności.

Ubočnym, ale najbardziej widocznym skutkiem obecności antybiotyków w środowisku jest powstawanie lekooporności wielu szczepów bakterii. Mało chorobotwórcze drobnoustroje, dzięki zdobytym mechanizmom oporności, stały się poważnym czynnikiem zagrażającym zdrowiu i życiu. Cechą wielu bakterii jest wielooporność, tzn. brak wrażliwości na co najmniej 3 grupy antybiotyków, np. penicyliny, makrolidy i fluorochinolony.

Metabolizm antybiotyków w żywym organizmie prowadzi do ich przekształcania do polarnej formy hydrofilowej, która jest łatwiej wydalana z organizmu. Część antybiotyków jest jednak w znacznej mierze wydalana w postaci niezmienionej [2].

Spośród wielu metod oczyszczania ścieków, wód gruntowych i powierzchniowych z trudno biodegradowalnych zanieczyszczeń organicznych najbardziej obiecujące wydają

¹ Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, email: makowski.andrzej@gmail.com

² Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze

się być zaawansowane metody utleniania (AOP - *Advanced Oxidation Process*). Powstające podczas naświetlania roztworów wysokoreaktywne rodniki hydroksylowe ($\cdot\text{OH}$) reagują ze substancjami organicznymi, co prowadzi do ich szybkiej mineralizacji.

Cel pracy

Celem przedstawionej pracy jest zbadanie kinetyki procesu fotokatalitycznego rozpadu antybiotyku należącego do licznej grupy cefalosporyn półsyntetycznych, cefuroksymu i wpływu na ten proces jonów Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} i Ce^{3+} . Cefalosporyny, podobnie jak penicyliny, mają wiązanie β -laktamowe, które jest podatne na wpływ czynników chemicznych.

Część doświadczalna

Naświetlano roztwory wodne cefuroksymu (sól sodowa cefuroksymu $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{NaO}_8\text{S}$, Sigma-Aldrich) z zawiesiną TiO_2 (P 25 firmy Degussa, rozmiar cząstek 21 nm, powierzchnia właściwa $50 \text{ m}^2/\text{g}$) oraz roztwory antybiotyków z jonami metali w obecności fotokatalizatora. Wyjściowe stężenie cefuroksymu w każdym roztworze wynosiło $0,1 \text{ mmol/dm}^3$. Objętość badanych roztworów wynosiła 100 cm^3 , a zawartość fotokatalizatora w nich 200 mg. Do przygotowania roztworów antybiotyku z jonami metali o odpowiednim stosunku molowym używano roztworów chlorków metali (cz.d.a), a w przypadku jonów ceru azotanu (cz.d.a). Badane w pracy roztwory cefuroksymu z jonami metali opisano w tabeli 1.

Roztwory cefuroksymu z jonami metali

Tabela 1

Solutions of cefuroxime with metal ions

Table 1

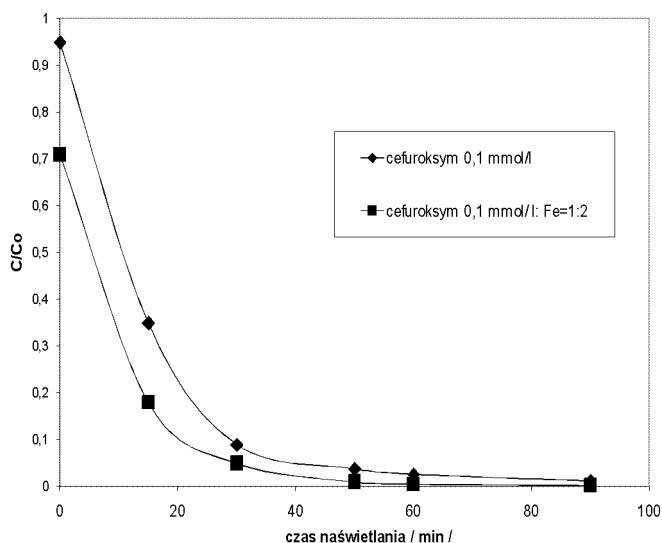
Jony	Stosunek molowy cefuroksym : jony metalu
Fe^{3+}	1:2
Cu^{2+}	1:2
Mg^{2+}	1:4
Ca^{2+}	1:4
Ce^{3+}	1:4

Proces prowadzono w krystalizatorach z ciągłym mieszaniem i dostępem powietrza atmosferycznego. Stosowano cztery lampy Philips TL-40W/05 o natężeniu promieniowania $2,9 \text{ mWcm}^{-2}$ i maksimum emisji przy długości fali $\lambda = 366 \text{ nm}$. W naświetlanych roztworach po odwirowaniu badano zmiany stężenia cefuroksymu metodą HPLC (Merck Hitachi, detektor UV o długości fali $\lambda = 270$; kolumna Hypersil C18 o uziarnieniu $5 \mu\text{m}$ i długości 150 mm i średnicy 2,1 mm). Jako fazę ruchomą stosowano roztwór buforu mrówczanowego o $\text{pH} = 4$ i acetonitrylu o stosunku objętościowym 1:1. Następnie wyznaczano zależność $\log C/C_0$ od czasu trwania procesu fotokatalitycznego. Oceniając wpływ pH na szybkość degradacji antybiotyku, naświetlano jego roztwory o pH ustalonym odpowiednio poprzez dodatek $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HCl lub mol/dm^3 NaOH . Oznaczenia zawartości całkowitej węglu organicznego (TOC) w badanych roztworach wykonywano bez odwirowania zawiesiny fotokatalizatora, aby nie odwirowywać zawiesin

nierozpuszczalnych kompleksów metali z antybiotykiem i zaadsorbowanych związków na powierzchni fotokatalizatora. Stosowano analizator TOC Shimadzu 5000A. Pomiarów konduktywności (przewodności właściwej roztworów cefuroksymu z jonami metali) dokonywano z użyciem konduktometru mikrokomputerowego CC-317.

Wyniki i ich omówienie

Zależność stosunku stężeń C/C_0 cefuroksymu od czasu trwania procesu fotokatalitycznego dla roztworu tego antybiotyku i jego roztworów z jonami metali zamieszczono na rysunkach 1-3. Z przebiegu zależności na rysunku 1 i danych z tabeli 2 wynika, że obecność w roztworze jonów żelaza zwiększa szybkość fotokatalitycznego rozkładu cefuroksymu. Obniżenie wyjściowego stężenia antybiotyku wynika z powstawania rozpuszczalnych kompleksów cefuroksymu z jonami żelaza, które są oznaczane metodą HPLC jako oddzielny pik lub z silnej adsorpcji tego kompleksu na powierzchni fotokatalizatora. Stężenie cefuroksymu po dodaniu fotokatalizatora ulega obniżeniu, co może świadczyć o adsorpcji antybiotyku na jego powierzchni.



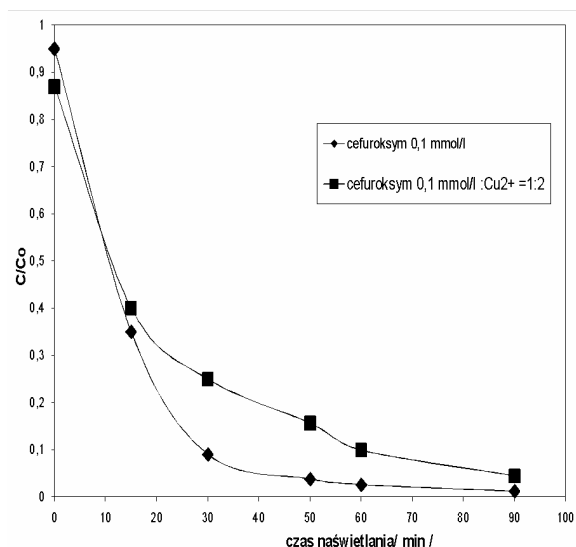
Rys. 1. Zależność C/C_0 dla cefuroksymu i cefuroksymu z jonami żelaza od czasu degradacji

Fig. 1. Relationship of C/C_0 for cefuroxime and cefuroxime with iron ions vs degradation time

Obecność jonów Cu^{2+} w roztworze powoduje zmniejszenie szybkości fotokatalitycznego rozkładu cefuroksymu, co uwidoczniło na rysunku 2 i w tabeli 1. Podczas procesu następuje prawdopodobnie redukcja jonów miedzi i osadzanie metalu na powierzchni fotokatalizatora [6].

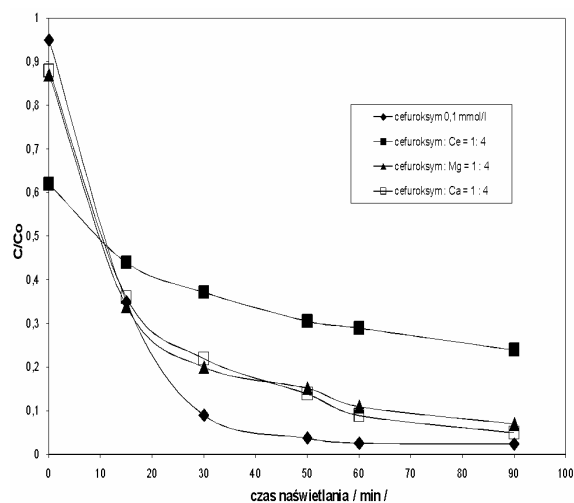
Z rysunku 3 i danych zawartych w tabeli 2 wynika, że obecność w roztworze jonów Ce^{3+} , Mg^{2+} i Ca^{2+} powoduje zmniejszenie szybkości fotokatalitycznej degradacji cefuroksymu. Obecność jonów ceru powoduje najsilniejsze spowolnienie tego procesu. Jony ceru tworzą prawdopodobnie słabo rozpuszczalne kompleksy z cefuroksymem, gdyż

na początku procesu fotodegradacji w etapie wyjściowym zawartość cefuroksymu w roztworze ulega znaczącemu obniżeniu (rys. 3). Z tego rysunku wynika również, że zmniejszenie zawartości cefuroksymu w roztworze wyjściowym w obecności jonów magnezu i wapnia jest znacząco mniejsze.



Rys. 2. Zależność C/C_0 dla cefuroksymu i cefuroksymu z jonami żelaza od czasu degradacji

Fig. 2. Relationship of C/C_0 for cefuroxime and cefuroxime with iron ions vs degradation time



Rys. 3. Zależność C/C_0 dla cefuroksymu i cefuroksymu z jonami ceru, wapnia i magnezu od czasu degradacji

Fig. 3. Relationship of C/C_0 for cefuroxime and cefuroxime with cerium, calcium and magnesium ions vs degradation time

Tabela 2

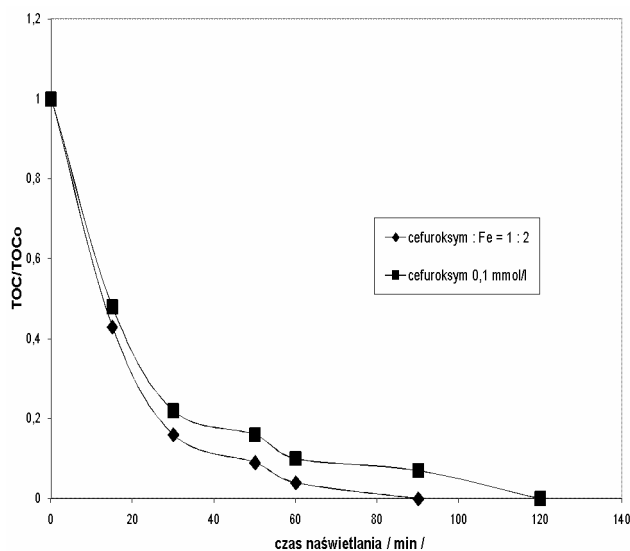
Stałe szybkości rozkładu fotokatalitycznego cefuroksymu

Table 2

Rate constants of cefuroxime photocatalytic degradation

Jony metalu	Stosunek molowy jony metalu : cefuroksym	Stała szybkości [s ⁻¹]	Czas połowicznego rozkładu [s]
bez jonów metalu	wyjściowy roztwór gentamycyny	$8,333 \cdot 10^{-4}$	831,93
Fe ³⁺	2	$1,125 \cdot 10^{-3}$	616,26
Cu ²⁺	2	$5,293 \cdot 10^{-4}$	1310,02
Mg ²⁺	4	$4,375 \cdot 10^{-4}$	1584,28
Ca ²⁺	4	$5,104 \cdot 10^{-4}$	1358,86
Ce ³⁺	4	$1,686 \cdot 10^{-4}$	4110,32

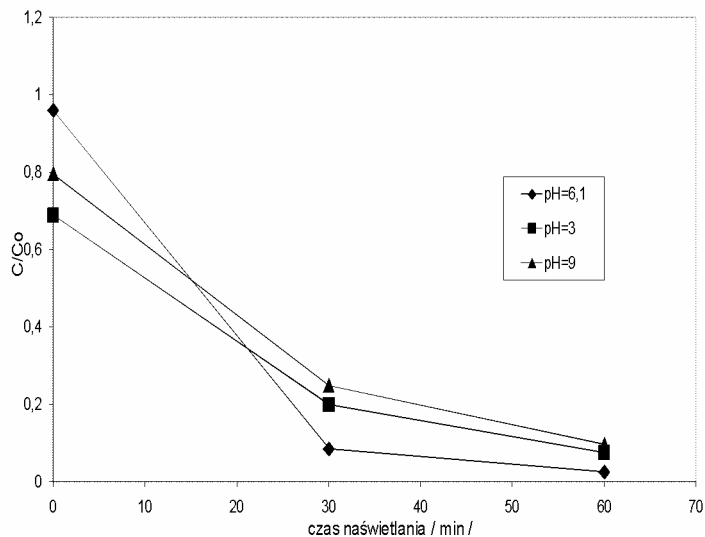
Na rysunku 4 przedstawiono przebieg zależności TOC/TOC₀ od czasu naświetlania roztworu cefuroksymu i roztworu tego antybiotyku z jonami żelaza. Badania wykonywano na nieodwirowanych próbkach z zawiesiną fotokatalizatora. Pełna mineralizacja cefuroksymu w roztworze z jonami żelaza jest o około 30 min krótsza od mineralizacji tego antybiotyku znajdującego się w roztworze wodnym bez tych jonów metalu.

Rys. 4. Zależność TOC/TOC₀ dla cefuroksymu i cefuroksymu z jonami żelaza od czasu degradacjiFig. 4. Relationship of TOC/TOC₀ for cefuroxime and cefuroxime with iron ions vs degradation time

Wpływ pH środowiska reakcji na przebieg zależności C/C₀ od czasu naświetlania roztworu cefuroksymu o stężeniu 0,1 mmol/dm³ przedstawiono na rysunku 5. Najbardziej optymalnym pH reakcji okazała się wartość 6,1.

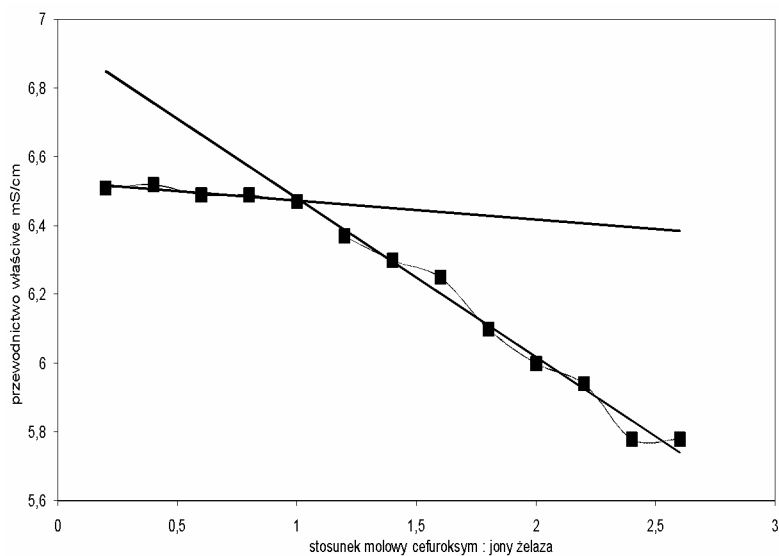
Na rysunkach 6 i 7 przedstawiono zależność konduktywności (przewodności właściwej) roztworów cefuroksymu od stosunku molowego antybiotyku do jonów żelaza i jonów wapnia. Z przebiegu tych zależności można wnioskować, że prawdopodobnie

w tych wyjściowych roztworach powstają kompleksy antybiotyku i jonów metalu o stosunku molowym 1:1.



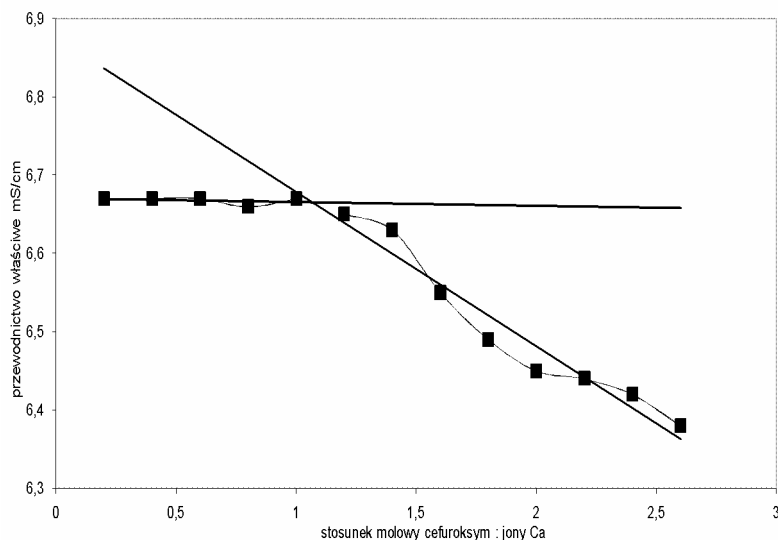
Rys. 5. Zależność C/C_0 dla różnego pH roztworu cefuroksymu od czasu degradacji

Fig. 5. Relationship of C/C_0 for different pH values of cefuroxime solution vs degradation time



Rys. 6. Zależność konduktywności (przewodności właściwej) roztworu cefuroksymu od stosunku molowego cefuroksymu do żelaza

Fig. 6. Relationship of conductivity of cefuroxime solution vs molar ratio cefuroxime to iron



Rys. 7. Zależność konduktywności (przewodności właściwej) roztworu cefuroksymu od stosunku molowego cefuroksymu do wapnia

Fig. 7. Relationship of conductivity of cefuroxime solution vs molar ratio cefuroxime to calcium

Podsumowanie

Stwierdzono, że na proces fotokatalitycznej degradacji cefuroksymu wpływają jony badanych metali. Jedynie jony żelaza przyspieszają rozpad tego antybiotyku, pozostałe jony metali opóźniają ten proces. Istotne wydaje się powstawanie kompleksów antybiotyku z jonami metali. Stwierdzono powstawanie kompleksów cefuroksymu z jonami żelaza i wapnia. Najszybsza mineralizacja antybiotyku w roztworach wodnych następuje w obecności jonów żelaza.

Literatura

- [1] Kummerer K.: Pharmaceuticals in the Environment-Sources, Fate and Risks. Springer Verlag 2001.
- [2] Hirsch R., Ternes T., Haberer K. i Kratz L.: Sci. Total Environ., 1999, **118**(1), 109-118.
- [3] Kummerer K.: Chemosphere, 2001, **45**, 957-969.
- [4] Kaniou S., Pitrikis K., Barlagianni I. i Poullos I.: Chemosphere, 2005, **60**, 372-380.
- [5] Bautitz I. i Nogueira T.: J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 2007, **187**, 33-39.
- [6] Brezova V., Blazkova A., Borosova E., Ceppan M. i Fiala R.: J. Mol. Catal. A: Chemical, 1995, **98**, 109-116.

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF CEFUROXIME IN WATER SOLUTIONS

¹ Medical University of Silesia, Sosnowiec

² Institute of Environmental Engineering of the Polish Academy of Sciences

Abstract: In the recent years, much attention has been given to the micropollutants in the environment, ie drugs and their metabolites. Beta lactams antibiotics, such as penicillin, ampicillin and cefuroxime are excreted in an unchanged form (60÷90%). It can be threat to human health because the presence of antibiotics in the environment causes the evolution of drug-resistance in several bacteria strains. The advanced oxidation methods are used to remove antibiotics from water solutions. They can be effectively used to degrade antibiotics to the intermediate metabolites, which are then easily biodegradable. The objective of this work was to study the photocatalytic degradation of cefuroxime and the effect of metal ions Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} and Ce^{3+} as well as determination of the optimal pH range for this process. The solutions were irradiated with 366 nm in presence of TiO_2 P 25 as a photocatalyst. It was stated that the addition of iron to the cefuroxime solution increased the rate in the photocatalytic degradation while the copper, calcium, magnesium and cerium ions decreased the degradation rate of antibiotic. It was noticed the adsorption of cefuroxime on the photocatalyst surface. The optimum pH range for the photodegradation process was 6.1. Moreover, the TOC concentrations were compared during the photocatalytic degradation in cefuroxime solutions and in solutions with iron ions. Interactions of cefuroxime with Fe^{3+} and Ca^{2+} ions were measured using conductometric method. It was observed that these metals formed complexes with cefuroxime in the molar ratio 1:1.

Keywords: cefuroxime, photocatalytic degradation

Andrzej MAKOWSKI¹, Wojciech BARAN¹, Ewa ADAMEK¹ i Witold NOCÓN²

FOTOKATALITYCZNA DEGRADACJA GENTAMYCYN W ROZTWORACH WODNYCH

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF GENTAMICIN IN WATER SOLUTIONS

Abstrakt: Metody zawansowanego utleniania polegające na powstawaniu wysokoreaktywnych rodników hydroksylowych są stosowane do usuwania substancji leczniczych z roztworów wodnych. Mogą być stosowane do degradacji antybiotyków i ich metabolitów do związków przejściowych, które następnie ulegają łatwiejszej biodegradacji. Same antybiotyki należą do tzw. związków refrakcyjnych, czyli nieulegających łatwo biodegradacji. Roztwory gentamycyny naświetlano promieniowaniem UV $\lambda = 366$ nm w obecności fotokatalizatora P 25 Degussa. Zawartość gentamycyny badano metodą HPLC. Stałe szybkości fotokatalitycznego rozkładu wyznaczano z zależności $\log C/C_0$ od czasu trwania procesu. Jony żelaza i kobaltu przyspieszają proces fotokatalitycznego rozpadu gentamycyny, natomiast jony miedzi, wapnia i magnezu spowalniają ten proces. Na powierzchni P 25 następuje proces adsorpcji gentamycyny; proces ten nasila się w obecności jonów metali, zwłaszcza jonów żelaza. Najszybsza mineralizacja gentamycyny następuje również w obecności jonów żelaza. Jony żelaza, wapnia i magnezu tworzą kompleksy z gentamyciną o stosunku molowym 1:1, rozpadające się w trakcie naświetlania. Jony miedzi osadzają się na powierzchni fotokatalizatora podczas procesu fotokatalitycznego.

Słowa kluczowe: gentamycyna, fotokatalityczna degradacja

Wśród substancji będących mikrozanieczyszczeniami wód powierzchniowych, ścieków i gleb znajdują się leki i ich metabolity [1, 2]. Szerokie zastosowanie leków w ochronie ludzkiego zdrowia, weterynarii jako środków ochrony roślin prowadzi do ich znacznej kumulacji w środowisku. Antybiotyki są wydalone w znacznej mierze z organizmów żywych w niezmienionej postaci i stanowią wtedy poważne zagrożenie dla ludzkiego zdrowia, gdyż powodują powstawanie lekooporności wielu szczepów bakterii [3].

Antybiotyki aminoglikozydowe, w skład których wchodzi też gentamycyna, są trudno biodegradowalnymi substancjami. Gentamycyna jest trwałą zasadą, stosowaną w leczeniu w postaci siarczanu. Jest mieszaniną trzech związków o budowie oligosacharydowej.

Jedną z metod usuwania antybiotyków z roztworów wodnych jest metoda fotokatalitycznego utleniania. Polega na nieselektywnym utlenianiu roztworów antybiotyków z zawiesiną fotokatalizatora niskoenergetycznym promieniowaniem UV [4, 5].

Cel pracy

Celem pracy było zbadanie fotokatalitycznej degradacji gentamycyny i wpływu na ten proces jonów: Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} i Co^{2+} .

¹ Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, email: makowski.andrzej@gmail.com

² Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze

Część doświadczalna

Naświetlano roztwory wodne gentamycyny (siarczan gentamycyny z *Micromonospora purpurea*, będący mieszaniną gentamycyny C_1 $C_{21}H_{43}N_5O_7$, gentamycyny C_2 $C_{20}H_{41}N_5O_7$, gentamycyny C_{1a} $C_{19}H_{39}O_7$) z zawiesiną TiO_2 (P 25 firmy Degussa, rozmiar cząstek 21 nm, powierzchnia właściwa $50\text{ m}^2/\text{g}$) oraz roztwory antybiotyku z jonami metali w obecności fotokatalizatora. Wyjściowe stężenie gentamycyny w każdym roztworze wynosiło $0,1\text{ mmol/dm}^3$. Objętość badanych roztworów wynosiła 100 cm^3 , a zawartość w nich fotokatalizatora 200 mg. Do przygotowania roztworów antybiotyku z jonami metali o odpowiednim stosunku molowym używano roztworów chlorków metali (cz.d.a). Badane w pracy roztwory gentamycyny z jonami metali opisano w tabeli 1.

Roztwory gentamycyny z jonami metali

Tabela 1

Solutions of gentamicin with metal ions

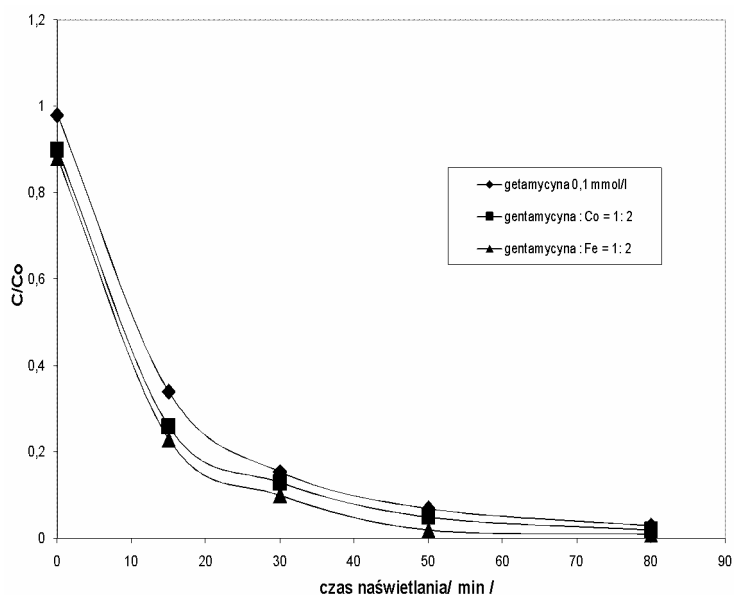
Table 1

Jony	Stosunek molowy gentamycyna : jony metali
Fe^{3+}	1:2
Cu^{2+}	1:2
Mg^{2+}	1:2
Ca^{2+}	1:2
Co^{2+}	1:2

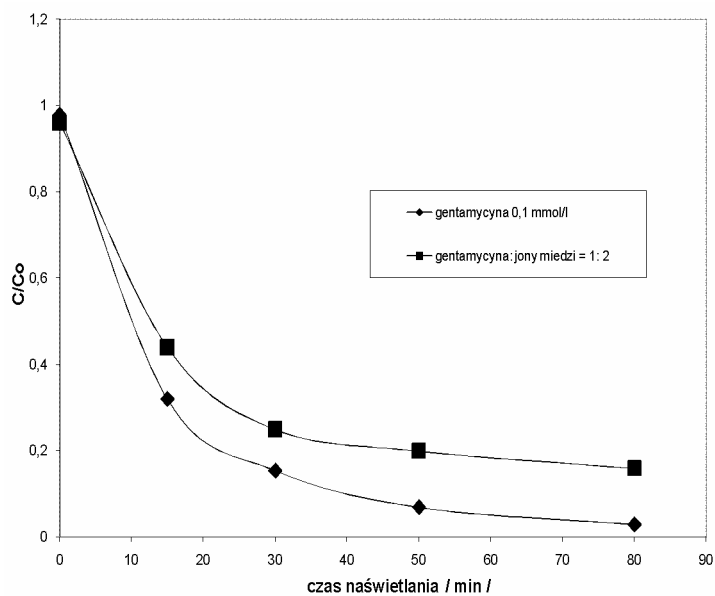
Proces prowadzono w krystalizatorach z ciągłym mieszaniem i dostępem powietrza atmosferycznego. Stosowano cztery lampy Philips TL-40W/05 o natężeniu promieniowania $2,9\text{ mWcm}^{-2}$ i maksimum emisji przy długości fali $\lambda = 366\text{ nm}$. W naświetlanych roztworach po odwirowaniu badano zmiany stężenia gentamycyny metodą HPLC (Merck Hitachi, detektor UV o długości fali $\lambda = 270$; kolumna Hypersil C18 o uziarnieniu $5\text{ }\mu\text{m}$ i długości 150 mm oraz średnicy 2,1 mm). Jako fazę ruchomą stosowano roztwór buforu mrówczanowego o $\text{pH} = 4$ i acetonitrylu o stosunku objętościowym 1:1. Następnie wyznaczano zależność $\log C/C_0$ od czasu trwania procesu fotokatalitycznego. Oznaczenia zawartości całkowitej węgla organicznego (TOC) w badanych roztworach wykonywano bez odwirowania zawiesiny fotokatalizatora, aby nie odwirowywać zawiesin nierozpuszczalnych kompleksów metali z antybiotykiem i zaadsorbowanych związków na powierzchni fotokatalizatora. Stosowano analizator TOC firmy Shimadzu 5000 A. Pomiarów konduktywności (przewodności właściwej) roztworów gentamycyny z jonami metali dokonano przy użyciu konduktometru mikrokomputerowego CC-317.

Wyniki i ich omówienie

Zależność C/C_0 gentamycyny od czasu trwania procesu fotokatalitycznego dla roztworu gentamycyny i jej roztworów z jonami żelaza i kobaltu zamieszczono na rysunku 1. Jak wynika z tego rysunku i z danych w tabeli 2, dodatek jonów żelaza i kobaltu powoduje zwiększenie szybkości fotokatalitycznego rozpadu gentamycyny.



Rys. 1. Zależność C/C_0 dla gentamycyny i gentamycyny z jonami żelaza i kobaltu od czasu degradacji
Fig. 1. Relationship of C/C_0 for gentamicin and gentamicin with iron and cobalt ions vs degradation time



Rys. 2. Zależność C/C_0 dla gentamycyny i gentamycyny z jonami miedzi od czasu degradacji
Fig. 2. Relationship of C/C_0 for gentamicin and gentamicin with copper ions vs degradation time

Tabela 2

Stałe szybkości rozkładu fotokatalitycznego gentamycyny

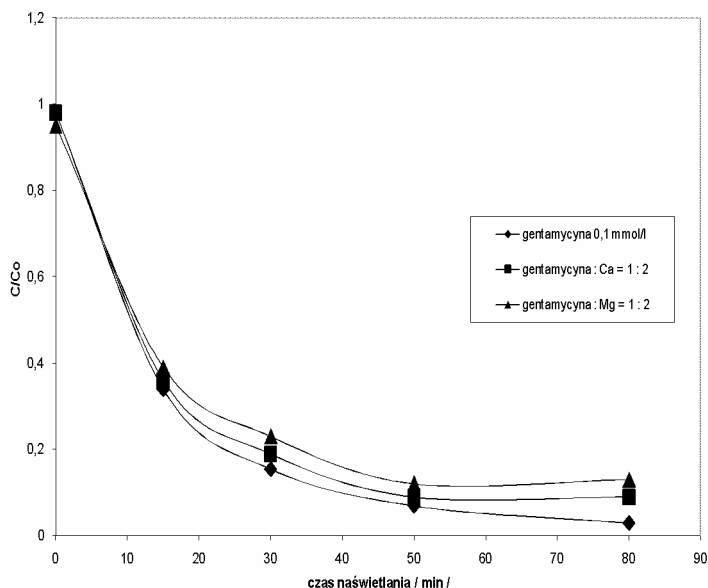
Table 2

Rate constants of gentamicin photocatalytic degradation

Jony metalu	Stosunek molowy jony metalu : gentamycyna	Stała szybkości [s^{-1}]	Czas połowicznego rozkładu [s]
bez jonów metalu	wyjściowy roztwór gentamycyny	$7,139 \cdot 10^{-4}$	970,72
Fe^{3+}	2	$9,432 \cdot 10^{-4}$	735,66
Cu^{2+}	2	$3,488 \cdot 10^{-4}$	1986,91
Mg^{2+}	2	$4,906 \cdot 10^{-4}$	1412,35
Ca^{2+}	2	$4,063 \cdot 10^{-4}$	1705,63
Co^{2+}	2	$7,676 \cdot 10^{-4}$	902,81

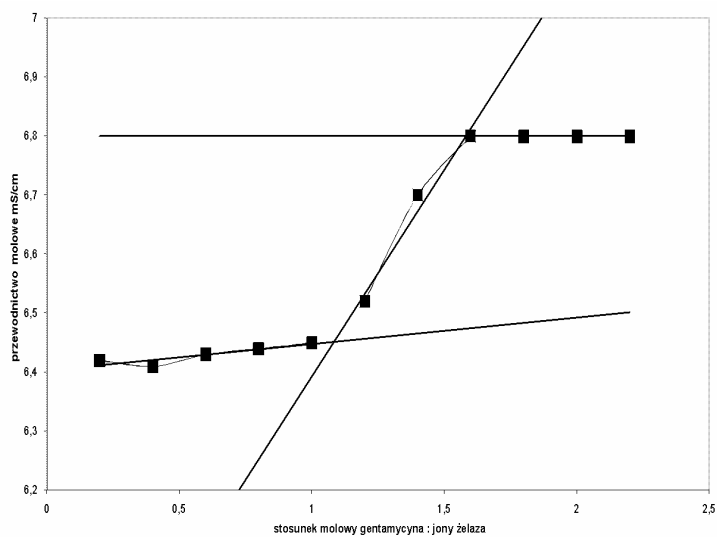
Na rysunku 2 przedstawiono zależność C/C_0 gentamycyny w roztworze tego antybiotyku i jej roztworze z jonami miedzi od czasu trwania procesu fotokatalitycznego. Jak wynika z danych tabeli 2, jony miedzi spowalniają szybkość degradacji gentamycyny.

Na rysunku 3 zamieszczono zależność C/C_0 gentamycyny w roztworze tego antybiotyku i w jej roztworach z jonami Ca^{2+} i Mg^{2+} . Jak wynika z danych zawartych w tabeli 2, obecność jonów wapnia i magnezu w roztworach gentamycyny powoduje zmniejszenie szybkości jej degradacji fotokatalitycznej.

Rys. 3. Zależność C/C_0 dla gentamycyny i gentamycyny z jonami wapnia i magnezu od czasu degradacjiFig. 3. Relationship of C/C_0 for gentamicin and gentamicin with calcium and magnesium ions vs degradation time

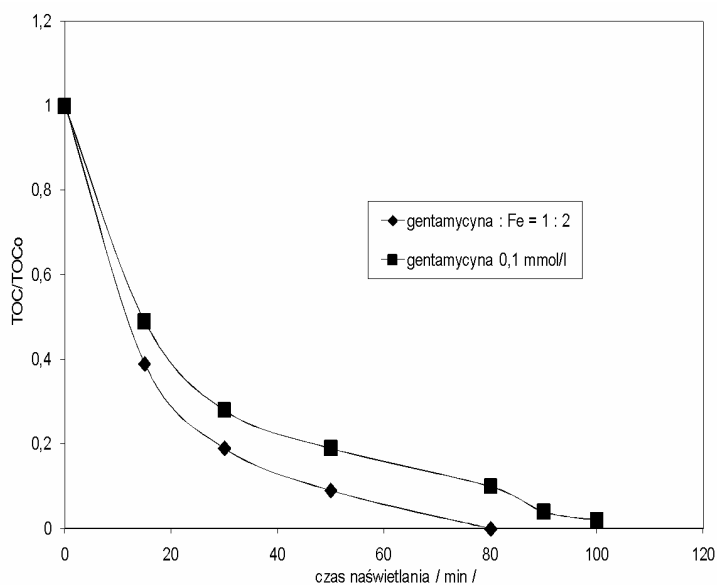
Na rysunku 4 przedstawiono zależność konduktywności roztworów gentamycyny od stosunku molowego gentamycyny do jonów żelaza. Z przebiegu tej zależności można

sądzić, że kompleks gentamycyny z żelazem powstaje przy stosunku molowym antybiotyku : jony żelaza równym 1:1.



Rys. 4. Zależność przewodności roztworu cefuroksymu od stosunku molowego gentamycyny do żelaza

Fig. 4. Relationship of conductivity of gentamicin solution vs molar ratio cefuroxime to iron



Rys. 5. Zależność TOC/TOC₀ dla gentamycyny i gentamycyny z jonami żelaza od czasu degradacji

Fig. 5. Relationship of TOC/TOC₀ for gentamicin and gentamicin with iron ions vs degradation time

Na rysunku 5 pokazano przebieg TOC/TOC_0 dla roztworu gentamycyny i jej roztworu z jonami żelaza. W tym przypadku wartość TOC/TOC_0 dla obu roztworów wyjściowych wynosiła 1, gdyż pomiarów zawartości *całkowitej węgla organicznego* (TOC) dokonywano dla nieodwirowanych roztworów gentamycyny z fotokatalizatorem i jej nieodwirowanych roztworów z fotokatalizatorem oraz z jonami żelaza. Identyfikację pomiarów dokonywano dla pozostałych punktów pomiarowych. Dokonywanie pomiarów dla odwirowanych próbek prowadzi do dużych błędów spowodowanych nieoznaczeniem powstających nierozpuszczalnych kompleksów antybiotyku z metalem i nieodwracalną adsorpcją antybiotyku i jego produktów pośrednich na powierzchni fotokatalizatora. Z przebiegu krzywych na rysunku 5 wynika, że obecność jonów żelaza w roztworze gentamycyny prowadzi do zwiększenia szybkości całkowitej mineralizacji antybiotyku.

Podsumowanie

Stwierdzono, że na szybkość fotokatalitycznej degradacji gentamycyny mają wpływ jony metali. Jony żelaza i kobaltu przyspieszają szybkość fotokatalitycznej degradacji tego antybiotyku, a jony magnezu, wapnia i miedzi ją opóźniają. Jony żelaza znacząco przyspieszają szybkość mineralizacji gentamycyny.

Literatura

- [1] Kummerer K.: Pharmaceuticals in the Environment - Sources, Fate, Effects and Risks. Springer Verlag, Heidelberg, Berlin 2001.
- [2] Molinari R., Pirillo F., Loddo V. i Palmisano G.: Catal. Today, 2006, **118**, 205-213.
- [3] Heberer T.: Toxicol. Lett., 2002, **131**, 5-17.
- [4] Andreozzi V., Caprio A., Insola A. i Marotta R.: Catal. Today, 1999, **53**, 51-59.
- [5] Kaniou S., Pitrikis K., Barlagianni I. i Poullos I.: Chemosphere, 2005, **60**, 372-380.

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF GENTAMICIN IN WATER SOLUTIONS

¹ Medical University of Silesia, Sosnowiec

² Institute of Environmental Engineering of the Polish Academy of Sciences

Abstract: Drugs and their metabolites belong to the group of compounds which can be micropollutants present in surface waters, sewage and soil. The widespread use of pharmaceuticals for the human health care results in their undesirable accumulation in the environment. The most hazardous groups of drugs are antibiotics because they are hardly biodegradable and can cause the formation of a drug resistance in numerous bacteria strains. The aim of the work was to investigate of the photocatalytic degradation of aminoglycoside antibiotic, namely gentamicin, the influence of metal ions (Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} and Ca^{2+}). It was stated that the iron and cobalt ions accelerated the process of the photocatalytic degradation of gentamicin, while copper, calcium and magnesium slowed down this process. It was observed the adsorption of gentamicin on the photocatalyst surface. The fastest mineralization of organic substances was obtained in the presence of iron ions. It was found that the iron ions formed stable complexes with gentamicin (in the molar ratio 1:1)

Keywords: gentamicin, photocatalytic degradation

Paweł MAŁAGOCKI¹, Magdalena GEMBAL¹, Joanna CEBULSKA¹
i Jadwiga PISKORSKA-PLISZCZYŃSKA¹

WYKORZYSTANIE PRZESIEWOWEJ METODY OZNACZANIA DIOKSYN W KRAJOWYM MONITORINGU PASZ W POLSCE

APPLICATION OF SCREENING METHOD FOR DIOXINS DETERMINATION IN FEED MONITORING PROGRAM IN POLAND

Abstrakt: Realizacja Planów Urzędowej Kontroli Pasz w krajach członkowskich UE jest jednym z elementów strategii „od pola do stołu” Komisji Europejskiej, mającej na celu zmniejszenie narażenia konsumentów na związki toksyczne ulegające kumulacji w łańcuchu pokarmowym. Plany zakładają kontrolę skażenia pasz związkami toksycznymi lub niepożądanymi. W Państwowym Instytucie Weterynaryjnym w Puławach wykonywane są od 2004 roku badania urzędowe zawartości polichlorowanych dibenzo-*p*-dioksyn (PCDD), polichlorowanych dibenzofuranów (PCDF) oraz dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (dl-PCB) w paszach. Badania wykonuje się, stosując dwie metody: przesiewową i potwierdzającą. Metoda przesiewowa stosuje do detekcji analitów genetycznie zmodyfikowaną linię komórkową (H1L6.1c3). Komórki tej linii odpowiadają na obecność dioksyn ekspresją genu reporterowego (lucyferazy) proporcjonalnie do ich stężenia. Pomiar aktywności lucyferazy względem krzywej kalibracyjnej 2,3,7,8-TCDD pozwala na półilościowe oznaczenie zawartości dioksyn w próbce. Próbkę o podwyższonej zawartości dioksyn (podejrzane, *suspected to be non-compliant*) przekazywane były do analizy potwierdzającej HRGC/HRMS. Dopuszczalne zawartości dioksyn (PCDD, PCDF i dl-PCB) w paszach określa Dyrektywa 2006/13/WE. Celem prezentowanej pracy była ocena użyteczności metody biotestu (metody stosującej zmodyfikowaną linię komórkową) jako narzędzia w monitoringu pasz. Metoda pozwoliła na preselekcję 100 próbek podejrzanych spośród 895 badanych. Metodą HRGC/HRMS potwierdzono przekroczenie dopuszczalnej zawartości analitów w 26 próbkach. Odsetek wyników fałszywie pozytywnych biotestu wynosił ok. 8%, nie stwierdzono wyników fałszywie negatywnych. Zastosowanie metody polegającej na zmodyfikowanych genetycznie linii komórkowej zmniejsza liczbę stosunkowo drogich analiz HRGC/HRMS, a zatem obniża koszt badań monitoringowych.

Słowa kluczowe: dioksyne, pasze, metoda przesiewowa, kontrola urzędowa

Dioksyne (*polichlorowane dibenzo-*p*-dioksyne* (PCDD) i *polichlorowane dibenzofurany* (PCDF)) należą do grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych. Związki te powstają w wyniku spalania substancji organicznych przy niedoborze tlenu i w obecności chloru. Naturalnymi źródłami dioksyn są m.in. pożary lasów i wybuchy wulkanów, ale istnieją również antropogenne źródła dioksyn, takie jak: spalanie odpadów, przemysł metalurgiczny, czy synteza związków organicznych [1]. Objawami toksycznymi działania dioksyn na poziomie organizmowym są m.in.: powiększenie wątroby, atrofia grasicy czy toksyczność reprodukcyjna [2]. Najbardziej toksyczna z dioksyn, 2,3,7,8-TCDD, jest uznana przez IARC za karcynogen I grupy [3]. Spośród 135 kongenerów PCDD i 75 kongenerów PCDF, różniących się liczbą i rozmieszczeniem atomów chloru w molekułę, odpowiednio położenia 7 i 10 ma zdolność do aktywacji wewnątrzkomórkowego *receptora węglowodorów aromatycznych* (AhR). Receptor po związaniu z ligandem staje się aktywnym czynnikiem transkrypcyjnym, powodując aktywację ekspresji wielu enzymów odpowiedzialnych za metabolizm ksenobiotyków i powstanie objawów toksycznych działania dioksyn [4]. Poznanie mechanizmu

¹ Zakład Radiobiologii, Państwowy Instytut Weterynaryjny - PIB w Puławach, al. Partyzantów 57, 24-100 Puławy, email: pawel.malagocki@piwet.pulawy.pl

molekularnego działania dioksyn przez receptor AhR umożliwiło opracowanie testów wykorzystujących linie komórkowe do półilościowej detekcji tych związków. Jednym z takich biotestów jest XDS-CALUX (*Xenobiotic Detection Systems, Inc.*), wykorzystujący genetycznie zmodyfikowaną linię komórkową hepatomy mysiej (H1L6.1c3). Do komórek wprowadzono plazmid zawierający gen reporterowy (lucyferazę świetlika) pod kontrolą promotora zależnego od AhR. Aktywacja receptora AhR przez dioksyny lub substancje pokrewne w takich komórkach powoduje, oprócz ekspresji enzymów odpowiedzialnych za metabolizm ksenobiotyków, ekspresję lucyferazy w sposób zależny od dawki [5].

Aby ograniczyć narażenie ludności na ksenobiotyki (m.in. dioksyny), Komisja Europejska przyjęła strategię „od pola do stołu” (*stable to table*) [6]. Jest ona realizowana przez kontrolę produkcji żywności na wszystkich etapach. Elementami tej kontroli są przepisy ustanawiające maksymalne dopuszczalne poziomy zanieczyszczeń w paszach i żywności, a także Krajowe Plany Urzędowej Kontroli Pasz realizowane w poszczególnych krajach członkowskich UE [7]. Monitoring dostarcza na bieżąco informacji dotyczących skażeń pasz, pozwala również w dłuższym horyzoncie czasowym ocenić stopień skażenia pasz, zidentyfikować potencjalnie niebezpieczne ich rodzaje. Liczba próbek kierowanych do badań monitoringowych jest rodzajem kompromisu pomiędzy zapewnieniem bezpieczeństwa konsumenta i uwarunkowaniami ekonomicznymi: im większa liczba wyników, tym pełniejszy obraz sytuacji toksykologicznej, a z drugiej strony - większy koszt programu. W celu obniżenia kosztów zaleca się stosowanie metod komplementarnych: przesiewowych, stosunkowo tanich i szybkich, mających na celu preselekcję spośród wielu próbek tych o podniesionym poziomie zanieczyszczeń (np. dioksyn), oraz metod potwierdzających, bardziej dokładnych, rozstrzygających, czy dana próbka przekracza dopuszczalną zawartość zanieczyszczeń [8].

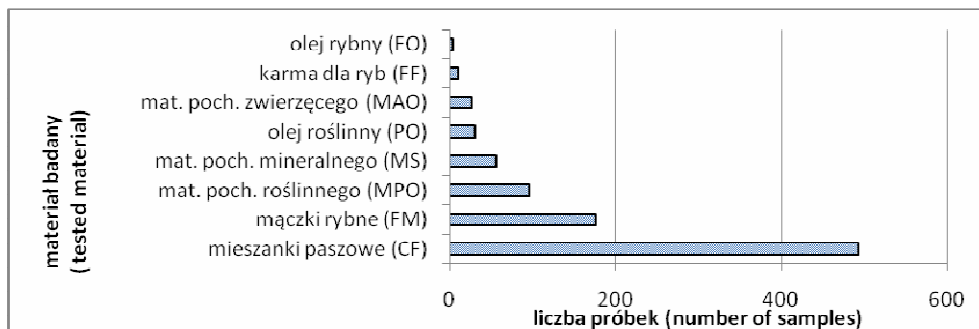
W Polsce badania monitoringowe pasz w kierunku zawartości dioksyn prowadzone są od 2004 roku w Państwowym Instytucie Weterynaryjnym - Państwowym Instytucie Badawczym. Od 2008 roku do monitorowanych substancji dołączyły dioksynopodobne *polichlorowane bifenyle* (dl-PCB). W przedstawionej pracy oceniamy skuteczność metody przesiewowej (wspomniany biotest XDS-CALUX) w monitoringu zawartości PCDD i PCDF w paszach na podstawie wyników sześcioletnich badań.

Materiał i metody

Materiał do badań stanowiły próbki pobrane zgodnie z Krajowymi Planami Urzędowej Kontroli Pasz w latach 2004-2009 przez Państwową Inspekcję Weterynaryjną. Podział materiału badanego na kategorie zgodnie z Dyrektywą 2006/13/WE przedstawiono na rysunku 1. Liczbę próbek analizowanych w poszczególnych latach przedstawia rysunek 2.

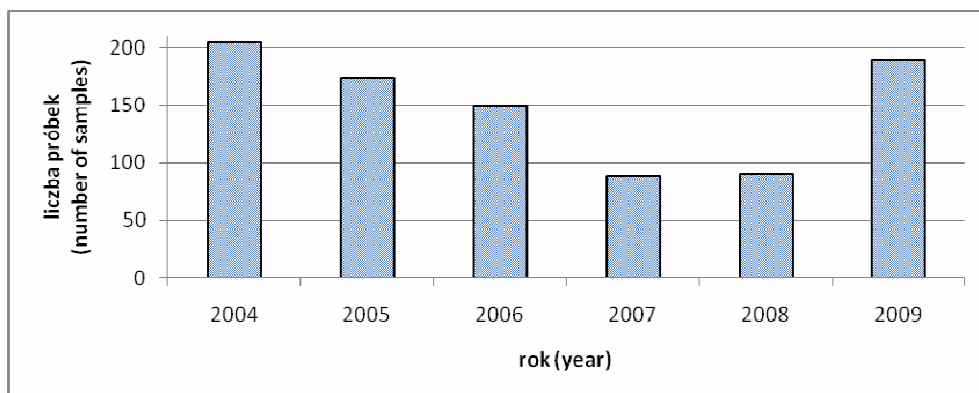
W badaniach zastosowano dwie metody komplementarne: przesiewową i potwierdzającą. Pierwsza z nich, biotest XDS-CALUX, jest półilościową metodą wykorzystującą do detekcji dioksyn i substancji pokrewnych zmodyfikowaną genetycznie linię komórkową H1L6.1c3. Jedyną metodą o statusie metody potwierdzającej w analizie dioksyn jest metoda instrumentalna HRGC/HRMS (*High-Resolution Gas Chromatography/High-Resolution Mass Spectrometry*) [8]. Próbkę o wynikach przekraczających maksymalną dopuszczalną zawartość dioksyn po analizie przesiewowej

(próbki podejrzane, *suspected samples*) analizowano metodą potwierdzającą HRGC/HRMS.



Rys. 1. Kategorie materiału badanego wg Dyrektywy 2006/13/WE [9]

Fig. 1. Materials categories according to Directive 2006/13/EC [9]. FO - fish oil, FF - feed for fish, MAO - material of animal origin, PO - plant oil, MS - mineral substance, MPO - material of plant origin, FM - fish meal, CF - compound feeds



Rys. 2. Liczba próbek pasz analizowanych w poszczególnych latach

Fig. 2. Number of samples analyzed between 2004-2009

Metoda przesiewowa. Ekstrakcja. Pierwszym etapem analizy jest ekstrakcja analitów z matrycy wraz z tłuszczem. Większość matryc po rozdrobnieniu była ekstrahowana trzykrotnie mieszaniną toluen:metanol 4:1 (v:v). Materiały paszowe pochodzenia mineralnego ekstrahowane były trzykrotnie toluenem w obecności acetonu. Tłuszcze paszowe rozpuszczane są w heksanie, roztwór przesączany jest przez bezwodny siarczan sodu. Wszystkie ekstrakty były zagęszczane do sucha, a następnie oznaczano zawartość tłuszczu w matrycy.

Oczyszczanie. Etap ten różni się w szczegółach w zależności od ilości wyekstrahowanego tłuszczu. Z ekstraktu, po rozpuszczeniu w heksanie, usuwa się tłuszcz i inne substancje interferujące w analizie przy użyciu kolumn z żelą krzemionkowym,

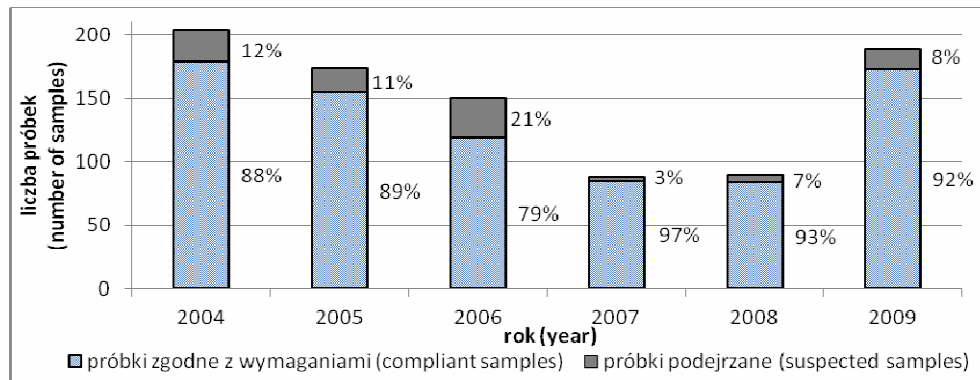
modyfikowanym kwasem siarkowym(VI) do stężenia 33 lub 44%. Eluat z kolumn z żelam przenoszony jest na kolumny z mieszaniną węgiel aktywny:celit 1:99 (w:w). Z kolumn węglowych eluuje się dioksynopodobne PCB (mieszaniną heksan:toluen:octan etylu 8:1:1 v:v:v) oraz dioksyny (toluenem). Oczyszczone ekstrakty zagęszcza się do sucha.

Detekcja. Zawiesinę komórek linii H1L6.1c3 nanosi się na płytki 96-dołkowe. Po 16÷48 godzinach inkubacji oczyszczone ekstrakty rozpuszcza się w pożywce i nanosi na płytkę z komórkami. Na każdą płytkę nanosi się również serię rozcieńczeń standardu 2,3,7,8-TCDD o znanym stężeniu, służącego do wykreślenia krzywej kalibracyjnej. Po 20÷24 godzinach inkubacji przeprowadza się licząc komórek i oznacza aktywność lucyferazy w lizacie w obecności lucyferyny.

Metoda potwierdzająca. Jedyną metodą o statusie metody potwierdzającej w analizie dioksyn jest metoda chemiczna z zastosowaniem techniki rozcieńczeń izotopowych z detekcją HRGC/HRMS [8]. Badania zostały przeprowadzone w Państwowym Instytucie Weterynaryjnym - PIB w Puławach, opis metody zawarto w [10].

Wyniki, ich omówienie i analiza

Skuteczność zastosowanego biotestu w preselekcji podejrzanych próbek pasz przedstawiono na rysunku 3. W latach 2004-2009 w ramach Krajowego Programu Urzędowej Kontroli Pasz przebadano 895 próbek w aspekcie zawartości dioksyn. Metoda przesiewowa umożliwiła preselekcję 100 próbek podejrzanych (11,2% badanych).



Rys. 3. Liczba próbek badanych w poszczególnych latach z podziałem na próbki zgodne z wymaganiami i próbki podejrzane [9]

Fig. 3. Results of feedstuffs analyzed by screening method, sorted to compliant and suspected to be non-compliant with regulation concerning maximal levels [9]

W poszczególnych latach odsetek próbek podejrzanych wynosił od 3 do 21% (rys. 5). Probki te poddano analizie chemiczną metodą potwierdzającą. W 26 (26% próbek podejrzanych) stwierdzono stężenia przekraczające maksymalne dopuszczalne poziomy (próbki niezgodne z wymaganiami, *non-compliant*). Pozostałe 74 próbki (74% podejrzanych) spełniały wymagania odnośnie do maksymalnych dopuszczalnych stężeń

(próbki zgodne z wymaganiami, *compliant*), stanowiły więc wyniki fałszywie pozytywne metody przesiewowej. Dzięki zastosowaniu chemicznej metody potwierdzającej ustalono odsetek wyników fałszywie pozytywnych metody przesiewowej. W puli wszystkich próbek badanych wyniósł on 8,3% (tab. 1, kol. 4).

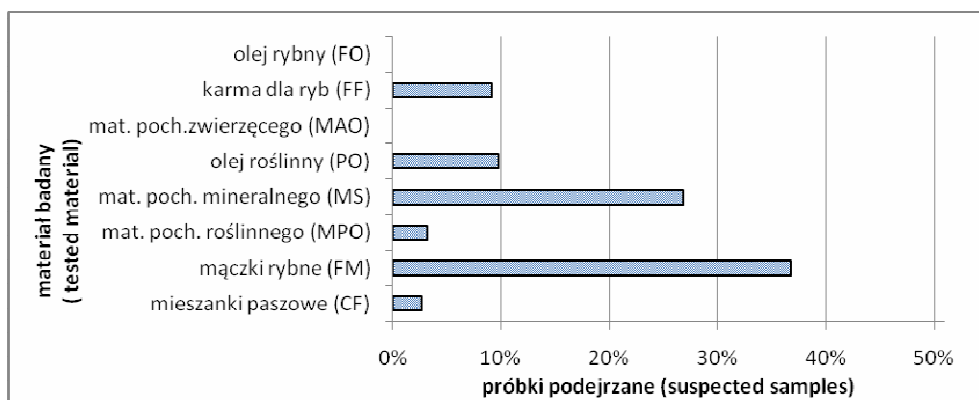
Tabela 1

Interpretacja wyników badań metody przesiewowej ze względu na zgodność stężenia oznaczonego w próbce z maksymalnymi dopuszczalnymi poziomami (ML)

Table 1

Results of screening method classified according to compliance with dioxin *maximal levels* (ML) obtained in six years monitoring program

Metoda przesiewowa	Metoda potwierdzająca	Interpretacja wyniku metody przesiewowej	Liczba próbek
1	2	3	4
wynik < ML (compliant)	wynik < ML (compliant)	negatywny	795 (88,8%)
	wynik > ML (non-compliant)	fałszywie negatywny	0 (0%)
wynik > ML (suspected)	wynik < ML (compliant)	fałszywie pozytywny	74 (8,3%)
	wynik > ML (non-compliant)	pozytywny	26 (2,9%)
Razem			895 (100%)



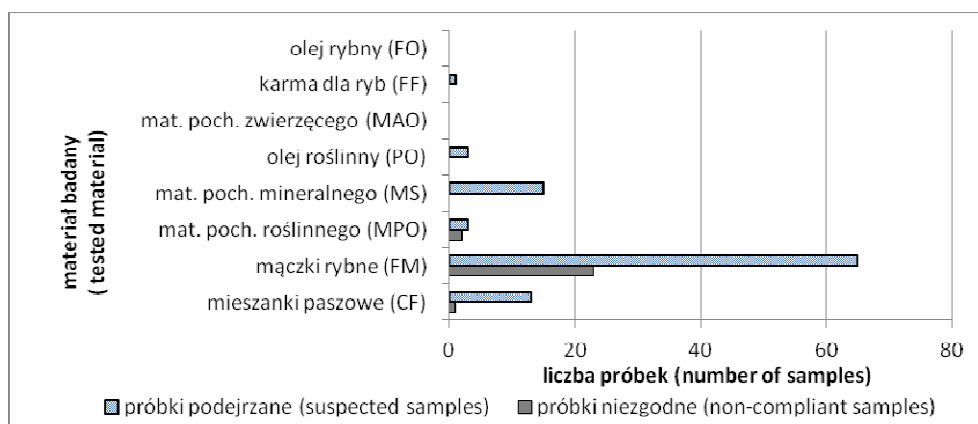
Rys. 4. Procentowy udział próbek podejrzanych w poszczególnych kategoriach paszowych

Fig. 4. Percent of suspected samples in different feed materials. FO - fish oil, FF - feed for fish, MAO - material of animal origin, PO - plant oil, MS - mineral substance, MPO - material of plant origin, FM - fish meal, CF - compound feeds

Największy odsetek próbek podejrzanych stwierdzono w kategorii mączek rybnych oraz materiałów paszowych pochodzenia mineralnego (rys. 4). Wśród mączek rybnych stwierdzono również największą liczbę próbek przekraczających dopuszczalną zawartość dioksyn (rys. 5), więc przypuszczalnie wyniki fałszywie pozytywne w tej grupie są

odbiciem stosunkowo wysokiego poziomu skażenia próbek. W przypadku substancji pochodzenia mineralnego, gdzie stosunkowo duża ilość próbek podejrzanych nie idzie w parze z potwierdzeniem przekroczenia, wyniki fałszywie negatywne świadczą prawdopodobnie o słabości procedury analitycznej. Komórki stosowane do detekcji w metodzie przesiewowej wykrywają wszystkie związki zdolne do aktywacji receptora AhR, nie wszystkie z tych związków są dioksynami. Specyficzność badania zapewniana jest na etapie oczyszczania próbki. Dlatego zbyt niski stopień oczyszczenia ekstraktów może wywoływać zwiększoną odpowiedź komórek i w konsekwencji powodować wyniki fałszywie pozytywne.

Większość próbek przekraczających dopuszczalną zawartość dioksyn należało do kategorii mączek rybnych (23 próbki). Poza tym stwierdzono przekroczenia w trzech próbkach: dwóch próbkach ziarna kukurydzy i jednej mieszance paszowej (rys. 5). Surowiec do produkcji krajowych mączek rybnych stanowią najczęściej ryby pochodzące z Morza Bałtyckiego, które jest dość silnie skażone dioksynami i dioksynopodobnymi PCB. Związki te ulegają kumulacji w organizmach żywych, co może wyjaśniać ich duże stężenia w mączkach rybnych. Zastosowanie ryb bałtyckich jako surowca w produkcji mączek niesie ze sobą ryzyko wprowadzenia dioksyn do łańcucha pokarmowego [11]. Skażenie próbek kukurydzy wynikało z nieprawidłowo przeprowadzonego procesu suszenia próbek i zanieczyszczenia ziarna spalinami, materiał pochodzenia roślinnego zawiera zwykle bardzo małe stężenia dioksyn. Jedno przekroczenie dopuszczalnej zawartości PCDD/PCDF w mieszankach paszowych na 493 przebadane próbki świadczy, że używane w Polsce mieszanki paszowe nie są dotknięte problemem skażenia tymi substancjami. Skażenie mogło wynikać z zastosowania do produkcji mieszanki skażonego komponentu paszowego.



Rys. 5. Probki podejrzane oraz niezgodne z wymaganiami z podziałem na kategorie materiałów paszowych

Fig. 5. Number of suspected and non-compliant results in different feed materials. FO - fish oil, FF - feed for fish, MAO - material of animal origin, PO - plant oil, MS - mineral substance, MPO - material of plant origin, FM - fish meal, CF - compound feeds

Metody przesiewowe obarczone są wadami. Zaliczyć do nich można m.in. obecność wyników fałszywie pozytywnych. Jednak z punktu widzenia bezpieczeństwa żywności, groźniejsze jest przeoczenie próbki skażonej niż niewielki wzrost kosztów wynikający ze zwiększenia liczby analiz potwierdzających. Dlatego metody przesiewowe projektowane są w taki sposób, aby zminimalizować ryzyko wystąpienia wyników fałszywie negatywnych ewentualnym kosztem zwiększenia liczby wyników fałszywie pozytywnych. Zgodnie z rozporządzeniem, ustanawiającym metody pobierania próbek i metody analizy do celów urzędowej kontroli dioksyn i dioksynopodobnych *polichlorowanych bifenyli* (PCB) w środkach spożywczych, metody przesiewowe powinny stanowić stosunkowo szybką i taną metodę preselekcji próbek skażonych [8]. Liczba wyników fałszywie pozytywnych metody przesiewowej (a w konsekwencji analiz potwierdzających) powinna być dostatecznie mała, by uzasadniać ekonomicznie jej zastosowanie. Warunek ten został spełniony, ponieważ uzyskano 8,3% wyników fałszywie pozytywnych. Ten sam akt prawny ustanawia maksymalny dopuszczalny udział wyników fałszywie negatywnych na $< 1\%$ [8]. W tym celu, w ramach sterowania jakością, metodą potwierdzającą przebadano co 10 próbkę uznaną w bioteście za zgodną z wymaganiami (łącznie ok. 90 próbek). Nie stwierdzono żadnego wyniku fałszywie negatywnego. Metoda przesiewowa korzystająca ze zmodyfikowanej linii komórkowej pozwoliła na redukcję liczby trzykrotnie droższych analiz potwierdzających z 895 do ok. 190, co uzasadnia ekonomicznie jej zastosowanie. Brak wyników fałszywie negatywnych pozwala na uznanie jej za bardzo przydatne narzędzie do badań monitoringowych pasz i komponentów paszowych.

Wnioski

1. Zastosowanie metody przesiewowej pozwoliło na zmniejszenie liczby analiz potwierdzających o 79%, obniżyć koszty Krajowego Programu Urzędowej Kontroli Pasz.
2. Brak wyników fałszywie negatywnych w metodzie przesiewowej świadczy o jej przydatności do badań urzędowych.

Podziękowania

Autorzy dziękują zespołowi w składzie: Radosław Lizak, Sebastian Maszewski, Małgorzata Warenik-Bany i Halina Dudek, Marianna Gawrońska za wykonanie oznaczeń zawartości dioksyn w paszach metodą potwierdzającą.

Literatura

- [1] US EPA 2006. EPA/600/P-03/002F. (<http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=159286>).
- [2] Piskorska-Pliszczyńska J.: Medycyna Wet., 1996, **52**, 94-98.
- [3] IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks. Hum., 1997, **69**, 1-15.
- [4] Poland A. i Knutson J.C.: Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol. 1982, **22**, 517-554.
- [5] Murk A.J., Legler J., Denison M.S., Giesy P., van de Guchte C. i Brouwer A.: Fund. Appl. Toxicol. 1996, **33**, 149-160.
- [6] COM(2001)593 z dnia 24 października 2001, OJ C 322, 2-18.
- [7] Roczne Plany Urzędowej Kontroli Pasz, (http://www.wetgiw.gov.pl/index.php?action=szczegoly&m_id=31&kat_id=1748)
- [8] Rozporządzenie Komisji (WE) nr 152/2009 z dnia 27 stycznia 2009 r., DzU L 54, 1-130.
- [9] Dyrektywa Komisji (WE) nr 2006/13/WE z dnia 3 lutego 2006 r., DzU L 32, 44-53.

- [10] Maszewski S., Lizak R., Warenik-Bany M. i Piskorska-Pliszczyńska J.: *Mat. Konf. Farmakologiczne i toksykologiczne aspekty działania ksenobiotyków*. Wyd. Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie, Olsztyn 2010, 121-128.
- [11] Piskorska-Pliszczyńska J., Lizak R., Maszewski S., Małagocki P. i Wijaszka T.: *Bull. Vet. Inst. Pulawy*, 2009, 53, 825-831.

APPLICATION OF SCREENING METHOD FOR DIOXINS DETERMINATION IN FEED MONITORING PROGRAM IN POLAND

Radiobiology Department, National Veterinary Research Institute, Pulawy

Abstract: The implementation of The European Commission strategy “from farm to fork” includes the Plans of Feed Official Control preparation and realization in member states. The plans involve a regular control of feedstuff contamination with toxic or undesirable substances. In Poland, the feed official control of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), polychlorinated dibenzofurans (PCDF) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCB) has been conducted in The National Veterinary Research Institute in Pulawy since 2004. Dioxin monitoring in feedstuffs was performed using screening and confirmatory methods. The screening method was based on genetically modified cell line (H1L6.1c3). Cells respond to dioxins presence by expression of reporter gene (luciferase) in concentration-dependent manner. Measurement of luciferase activity and 2,3,7,8-TCDD standard curve allow a semi-quantitative determination of dioxin content in sample extract; samples suspected to be non-compliant with regulation 2006/13/EC were confirmed by the HRGC-HRMS. The aim of the presented study was to evaluate the usefulness of a cell-based method as a screening tool in feed monitoring. This method allowed us to distinguish 100 out of 895 feed samples with dioxin concentration over the permitted level (suspected to be non-compliant). Of the 100 samples, 26 were confirmed by the HRGC/HRMS method to be non-compliant with Directive 2006/13/EC. About 8% of the results obtained by the cell-based method were false positive according to HRGC/HRMS analysis. No false negative screening results were found. The use of the cell-based screening method decreases the number of HRGC/HRMS analysis and consequently lowers the total cost of the dioxins monitoring program.

Keywords: dioxins, feedstuffs, screening method, official control