

Artykuły

Papers

Monika ARASIMOWICZ¹, Marcin NIEMIEC¹ i Barbara WIŚNIEWSKA-KIELIAN¹

ZAWARTOŚĆ Zn, Cu i Cr W GLEBIE ORAZ SZPILKACH SOSNY ZWYCZAJNEJ (*Pinus silvestris* L.) Z TERENU AGLOMERACJI KRAKOWSKIEJ

Zn, Cu AND Cr CONTENT IN SOILS AND PINE NEEDLES OF THE SCOTS PINE (*Pinus silvestris* L.) TAKEN FROM THE KRAKOW AGGLOMERATION

Abstrakt: Celem pracy było określenie zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi (Zn, Cu i Cr) oraz ich zawartości w szpilkach sosen z terenu Aglomeracji Krakowskiej. Stwierdzono duże zróżnicowanie zawartości poszczególnych metali śladowych w analizowanym materiale glebowym i roślinnym. Ich zawartości w glebach mieściły się w zakresach: 12,64÷631,88 mg Zn, 1,24÷38 mg Cu oraz 2,39÷58,9 mg Cr · kg⁻¹ s.m., natomiast w igliwiu sosen: 32,1-108,19 mg Zn, 2,34÷9,63 Cu i 0,82÷6,35 Cr · kg⁻¹ s.m. Średnie zawartości metali w próbkach glebowych pochodzących z terenu miasta Krakowa były większe niż w analogicznym materiale pobranym z okolicznych miejscowości. Przeciętne zawartości tych metali w szpilkach sosen pobranych z terenu miasta Krakowa oraz z pobliskich miejscowości różniły się nieznacznie. Współczynniki zmienności zawartości poszczególnych metali w glebach przyjmowały wartości: 102,8% dla Cr, 72% dla Zn i 54,2% dla Cu. Biorąc pod uwagę materiał roślinny największą zmienność stwierdzono w przypadku Cr (V = 40%), następnie Zn (V = 30,8%), a najmniejszą w przypadku Cu (26,4%). Najwięcej analizowanych metali zawierały gleby i szpilki sosen pobrane z tych punktów Aglomeracji Krakowskiej, które są zlokalizowane w rejonach o dużym natężeniu ruchu drogowego oraz na terenie Starego Miasta, gdzie oddziaływanie antropopresji trwa najdłuższej. Duże ich zawartości zanotowano także w próbkach pobranych na obrzeżach Krakowa oraz w miejscowościach o zwartej zabudowie domów jednorodzinnych, usytuowanych przy głównych szlakach komunikacyjnych. Stosunkowo mało tych metali zawierał materiał z osiedli o zabudowie wielorodzinnej oraz z mniejszych wsi położonych na obrzeżach Aglomeracji. Zawartość cynku i miedzi w glebie była statystycznie istotnie dodatnio skorelowana z zawartością materii organicznej. Nie wykazano statystycznie istotnej korelacji między zawartością badanych metali w glebie i igliwiu sosny, co wskazuje na ich pobieranie Zn, Cu i Cr z depozycji z atmosfery. Obliczone współczynniki bioakumulacji badanych metali przyjmowały znacznie większe wartości w przypadku próbek pobranych na terenach przyległych w porównaniu z pobranymi na terenie miasta Krakowa.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, gleby, szpilki sosny, bioakumulacja

Jednym z głównych problemów, z jakimi borykają się mieszkańcy dużych aglomeracji miejskich, jest zanieczyszczenie środowiska. Duże zagęszczenie budynków mieszkalnych oraz ośrodków przemysłowych, a także wzmożony transport i komunikacja miejska są przyczyną emisji zanieczyszczeń pyłowych i gazowych do powietrza. Zanieczyszczenia powietrza wraz z towarzyszącymi im metalami śladowymi przedostają się do gleby z mokrą i suchą depozycją, a także ulegają dyspersji, zależnej od kierunku i prędkości wiatru oraz temperatury [1, 2]. Pierwiastki śladowe w nadmiernych ilościach stwarzają poważne zagrożenie dla roślin, zwierząt i człowieka. Powstawanie nowych oraz powiększanie się już istniejących ośrodków miejskich są nieuniknione, dlatego ważna jest kontrola jakości poszczególnych komponentów środowiska w otoczeniu człowieka. Jednym ze sposobów badania wpływu antropopresji na organizmy żywe jest fitoindykacja. Według Panek i Szczepańskiej [3], jednym z gatunków roślin, będącym użytecznym fitoindykatorem zanieczyszczeń gleby i powietrza, jest sosna zwyczajna (*Pinus silvestris*

¹ Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Wydział Rolniczo-Ekonomiczny, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, al. A. Mickiewicza 21, tel. 12 662 43 42, email: rkielia@cyf-kr.edu.pl

L.). Skład chemiczny igliwia stanowi odzwierciedlenie zaopatrzenia drzew w składniki pokarmowe, ale również stopnia zanieczyszczenia środowiska.

Celem przeprowadzonych badań było określenie zawartości cynku, miedzi i chromu w glebie oraz szpilkach sosny zwyczajnej (*Pinus silvestris* L.) pobranych z terenu Aglomeracji Krakowskiej jako podstawy do oceny stopnia antropopresji.

Materiał i metody badań

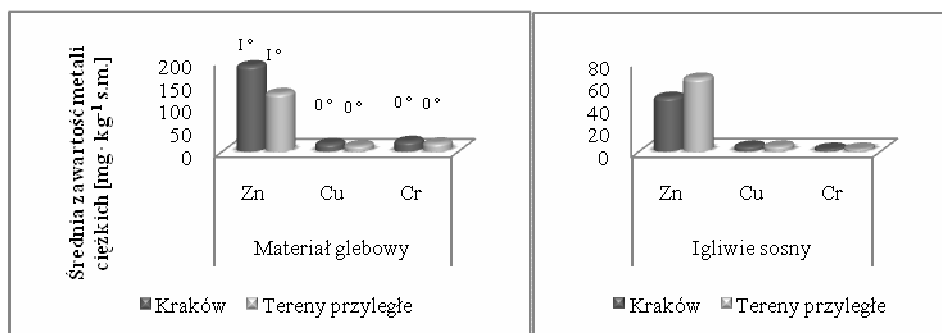
Materiał do badań stanowiły próbki gleby oraz igły sosen z terenu Aglomeracji Krakowskiej. Pobrano 100 próbek, w tym 58 z miasta Krakowa i 42 z okolicznych miejscowości podkrakowskich, w promieniu 30 kilometrów od miasta. Próbki gleby wysuszone w temperaturze pokojowej, natomiast igły sosen w suszarce w temperaturze 65°C. Ogólną zawartość metali ciężkich w próbkach gleby oznaczono po suchej mineralizacji materii organicznej oraz roztworzeniu na gorąco w mieszaninie kwasów HNO₃ i HClO₄ (3:2), a w materiale roślinnym po mineralizacji na sucho i roztworzeniu w kwasie azotowym(V). Zawartość metali w uzyskanych roztworach oznaczono metodą emisyjnej spektrometrii plazmowej (ICP-AES) w aparacie JY 238 Ultrace.

Wyniki i ich omówienie

Zawartość Zn w próbkach gleb pobranych z terenu Aglomeracji Krakowskiej mieściła się w szerokim zakresie od 12,64 do 631,88 mg · kg⁻¹ s.m., z czego 16% próbek glebowych charakteryzowało się naturalną zawartością Zn (0° zanieczyszczenia), zwiększoną zawartość wykazywało 40% gleb (I° zanieczyszczenia), w 34% wykazano słabe (II°), w 8% średnie (III°), a w 2% gleb silne zanieczyszczenie (IV°) tym pierwiastkiem [4] (rys. 1). Najwięcej cynku zawierał materiał roślinny pobrany z miasta Krzeszowice - 108,19 mg · kg⁻¹ s.m., a najmniej tego pierwiastka oznaczono natomiast w igłach sosny rosnącej przy ulicy Palacha w Krakowie - 32,1 mg · kg⁻¹ s.m. Za naturalną zawartość cynku w roślinach uważa się zakres od 20 do 100 mg · kg⁻¹ s.m. [1], zatem wszystkie próbki igliwia sosnowego wykazywały naturalną zawartość tego pierwiastka.

Analogicznie jak w przypadku cynku, najwięcej miedzi (38 mg · kg⁻¹ s.m.) zawierał materiał glebowy pobrany przy ulicy Piastowskiej w Krakowie, a najmniej (1,24 mg · kg⁻¹ s.m.) gleba z miejscowości Kryspinów. Zawartość miedzi w analizowanych glebach Aglomeracji Krakowskiej wskazywała na co najwyżej podwyższoną zawartość tego pierwiastka (I° zanieczyszczenia) w 28% próbek, w sześciostopniowej klasyfikacji IUNG [4] (rys. 1). Największe zawartości miedzi oznaczono w igliwiu sosen w miejscach Aglomeracji o dużym natężeniu ruchu drogowego (Skawina oraz ul. Tetmajera i al. Pokoju w Krakowie), a najmniejsze w małych miejscowościach poza granicami Krakowa (Słomniki, Igołomia).

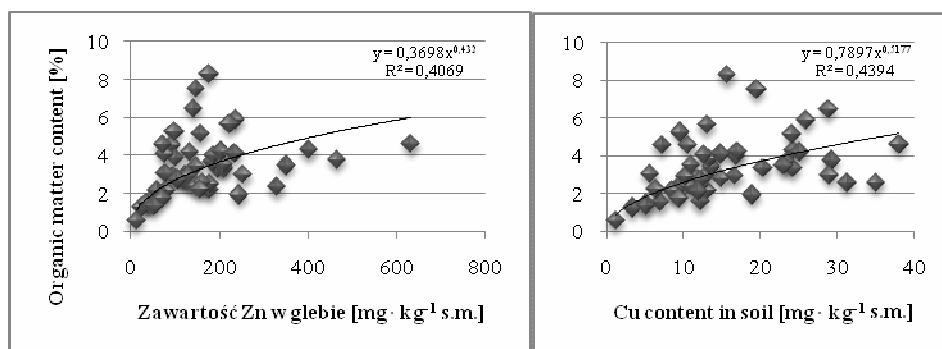
Najmniejszą odnotowaną zawartość Cr w analizowanych próbkach glebowych, podobnie jak w przypadku Zn i Cu, zanotowano w miejscowości Kryspinów (2,39 mg · kg⁻¹ s.m.), natomiast około 70 razy większą przy ul. Stanisława ze Skalmierza w Krakowie (158,88 mg · kg⁻¹ s.m.). Stwierdzono, że 84% pobranych próbek glebowych wykazywało naturalną zawartość Cr w glebie (0° zanieczyszczenia), 14% zwiększoną zawartość (I° zanieczyszczenia), a 2% średnie zanieczyszczenie tym pierwiastkiem (III°) (rys. 1). Igliwie sosny rosnącej przy ul. Górnickiego w Krakowie zawierało najmniej (0,82 mg · kg⁻¹ s.m.), a przy ulicy Swoszowickiej najwięcej chromu (6,35 mg · kg⁻¹ s.m.).



Rys. 1. Średnia zawartość Zn, Cu i Cr w glebie oraz igliwiu sosny z terenu Aglomeracji Krakowskiej

Fig. 1. The average contents of Zn, Cu and Cr in soil samples and pine needles taken from the Krakow Agglomeration terrain

Jak podaje literatura [5, 6], istnieje dodatnia korelacja między zawartością materii organicznej w glebie a ilością pierwiastków śladowych zatrzymanych w jej wierzchniej warstwie. Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała, że zawartość Zn i Cu była statystycznie istotnie skorelowana z zawartością materii organicznej w glebach (rys. 2). Dla tej zależności współczynniki korelacji liniowej wynosiły odpowiednio $r_{0,05} = 0,32$ i $r_{0,01} = 0,42$.



Rys. 2. Zależność pomiędzy zawartością materii organicznej oraz koncentracją Zn i Cu w glebie

Fig. 2. Dependences between organic matter content and amount of Zn and Cu in top soil layer

Nie stwierdzono natomiast statystycznie istotnej korelacji zarówno między zawartością materii organicznej a ilością Cr w badanych glebach Aglomeracji Krakowskiej, jak również między zawartością metali ciężkich w glebie i w szpilkach sosen, co wskazuje na pobieranie Zn, Cu i Cr z depozycji z atmosfery. Według Siuty [6], istnieje wiele czynników warunkujących przyswajanie metali ciężkich przez rośliny. Gorlach [5] podaje, że różne gatunki, a nawet odmiany roślin rosnące w tych samych warunkach mogą wykazywać niejednakową zdolność do pobierania metali ciężkich z gleby. Inni autorzy podają, że stężenie dostępnych dla roślin form metali ciężkich w glebie jest uzależnione od przebiegu warunków klimatycznych, które w znaczącym stopniu modyfikują właściwości gleby, a tym samym zawartość tych pierwiastków w roślinach [7]. Zdaniem Siuty [6], nie znajduje

się zależności pomiędzy zawartością składników w glebie i ich zawartością w roślinach, zwłaszcza wieloletnich, najczęściej z tego powodu, że w praktyce oznacza się zawartość metali ciężkich tylko w wierzchniej warstwie gleby.

Wnioski

1. Zawartość Zn, Cu i Cr w glebie oraz igłach sosny w obrębie miasta Krakowa i okolic wykazuje dużą zmienność. Znacznie więcej metali zawierają gleby i igły sosen pobrane w starej części miasta, miejscach o dużym natężeniu ruchu drogowego oraz w większych miejscowościach graniczących z Krakowem o zwartej zabudowie domów jednorodzinnych.
2. Większe średnie zawartości cynku stwierdzono w próbkach glebowych pochodzących z Krakowa niż w analogicznym materiale z okolicznych miejscowości, natomiast średnie zawartości miedzi i chromu różniły się nieznacznie.
3. Średnie zawartości wszystkich metali w analizowanym igliwiu sosen pobranym z terenu miasta Krakowa oraz z okolicznych miejscowości różniły się nieznacznie.
4. Zawartości Zn i Cu były statystycznie istotnie skorelowane z zawartością materii organicznej w glebach, odpowiednio $r_{0,05} = 0,32$ i $r_{0,01} = 0,42$.
5. Nie wykazano statystycznie istotnej korelacji między zawartością badanych metali w glebie i igliwiu sosny, co wskazuje na ich pobieranie przez liście z depozycji z atmosfery.
6. Na terenach miasta Krakowa stwierdzono znacznie mniejsze wartości współczynnika bioakumulacji (WB) cynku, miedzi i chromu niż na obszarach przyległych.
7. Szpilki sosen są dobrym wskaźnikiem zanieczyszczenia środowiska związkami Zn, Cu i Cr.

Literatura

- [1] Kabata-Pendias A. i Pendias H.: Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1999.
- [2] Raport o stanie środowiska w województwie małopolskim w 2006 roku. IOŚ, Bibl. Monit. Środow., Kraków 2007.
- [3] Panek E. i Szczepańska M.: *Metale śladowe i siarka w wybranych gatunkach roślin w Małych Pieninach*. Gospod. Surowc. Mineral., 2005, **21**(1), 89-109.
- [4] Kabata-Pendias A., Motowicka-Terelak T., Piotrowska M., Terelak H. i Witek T.: Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi i siarką. Ramowe wytyczne dla rolnictwa. Wyd. IUNG, Puławy 1993, Seria P(53), 20 s.
- [5] Gorlach E.: *Metale ciężkie jako czynnik zagrażający żyzności gleby*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 1995, **421a**, 113-122.
- [6] Siuta J.: Gleba diagnozowanie stanu i zagrożenia. Wyd. 1. Inst. Ochr. Środ., Warszawa 1995.
- [7] Sady W., Grys R. i Rożek S.: *Changes of nitrate and cadmium content in carrots as related to soil and climatic factors*. Folia Hort., 1999, **11**(2), 105-114.

ZINC, COPPER AND CHROMIUM CONTENT IN SOIL AND NEEDLES OF THE SCOTS PINE (*Pinus silvestris* L.) TAKEN FROM THE KRAKOW AGGLOMERATION

Abstract: The aim of the study was to determine soils pollution by heavy metals (Zn, Cu and Cr) and their content in pine needles taken from terrain of Krakow Agglomeration. It was found large changeability of individual trace metals content in analyzed plants and soils material. The metals content in soils ranged in limits:

12.64÷631.9 mg Zn, 1.24÷35.06 mg Cu and 2.39÷158.9 mg Cr · kg⁻¹ d.m., while in pine needles: 32.1÷108.19 mg Zn, 2.34÷9.63 Cu and 0.82÷6.35 Cr · kg⁻¹ d.m. The average content of metals in soil samples taken from Krakow terrain was visibly higher than in the analogical material taken from neighboring localities. The average contents of those metals in pine needles taken from Krakow terrain and from neighboring localities were differed slightly. Variation coefficients of individual trace elements content in soils were: 102.8% for Cr, 72% for Zn and 54.2% for Cu. Considering the plant material the largest variation was found in case of Cr (V = 40%), lower for Zn (V = 30.8%), and the lowest in case of Cu (26.4%). The highest amounts of analyzed heavy metals contained soils and pine needles selected from those places of Krakow Agglomeration, which were located in zones of large intensity of road traffics and in Old Town where the influence of anthropopressure lasts the longest. High their contents were observed also in soil samples taken from the periphery of Cracow and in localities with dense one-family buildings situated along the main traffic routes. The relatively low these metals content in material were observed in multifamily dwelling housing estates and in smaller villages from the periphery of Agglomeration. Contents of zinc and copper in soil were significant positively correlated with organic matter content in soil. Obtained results did not prove a substantial correlation between heavy metals content in soil and in pine needles, what points at absorption of metals deposited from the atmosphere. The calculated bioaccumulation coefficients of analyzed elements had higher values in case of samples taken from countryside than those taken from city Krakow terrain.

Keywords: heavy metals, soils, pine needles, bioaccumulation

Agnieszka BARAN¹, Czesława JASIEWICZ¹ i Marek TARNAWSKI²

WPŁYW ZBIORNIKOWEGO OSADU DENNEGO NA ZMIANY WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH GLEBY LEKKIEJ

EFFECT OF RESERVOIR BOTTOM SEDIMENT ON CHANGES OF PHYSICOCHEMICAL LIGHT SOIL PROPERTIES

Abstrakt: Celem 2-letniego doświadczenia wazonowego była ocena wpływu osadu dennego na zmiany wybranych właściwości fizykochemicznych gleby lekkiej. Osad denny dodano do gleby w ilości 5 i 10%. Materiał ten zakwalifikowano do grupy utworów pyłowych zwykłych i charakteryzował się odczynem zasadowym oraz naturalną zawartością metali ciężkich. Badany osad denny ze względu na duży udział w jego składzie frakcji pylastych i ilastych, zasadowy odczyn oraz małą zawartość metali ciężkich może być stosowany jako dodatek do gleb lekkich i kwaśnych w celu poprawy ich właściwości i produktywności.

Słowa kluczowe: osad denny, właściwości gleby, gleba lekka

Nawożenie stosowane w różnych formach może mniej lub bardziej korzystnie wpływać na poszczególne właściwości gleby [1, 2]. Powszechnie wiadomo, że wieloletnie nawożenie mineralne powoduje niekorzystne zmiany w żyzności gleby. Toteż, aby zapobiegać ujemnym skutkom działania nawozów mineralnych, zaleca się stosowanie nawożenia organicznego lub wzbogacenia gleb w materiały mineralne lub mineralno-organiczne [3-7]. Jednym z takich materiałów są osady dennie. Osady dennie wydobywa się z dna rzek, zbiorników retencyjnych, kanałów, portów oraz stawów w celu utrzymania ich żeglowności, zwiększenia pojemności retencyjnej oraz poprawy walorów rekreacyjnych i estetycznych [8-13]. Ponieważ zjawisko zamulania i wypłykania zbiorników wodnych jest nieuchronne, racjonalne wydaje się wykorzystanie tych osadów dennych, które nie zawierają szkodliwych substancji [13]. Racjonalną i przyrodniczo uzasadnioną metodą zagospodarowania osadów dennych jest wykorzystanie ich jako materiału strukturo- i glebotwórczego na grunty bezglebowe oraz nieużytki [8, 14]. Osady dennie, w szczególności te, które charakteryzują się odczynem obojętnym lub zasadowym oraz dużą zawartością frakcji pylastych i ilowych, mogą być wykorzystywane do poprawy właściwości fizykochemicznych gleb lekkich i kwaśnych, a zatem ich produktywności [15, 16]. Badania nad możliwością przyrodniczego, w tym rolniczego wykorzystania osadów dennych prowadzili między innymi: Niedźwiecki, Van Chinh [17, 18], Fonseca i współprac. [9, 10, 17], Rahman i współprac. [19], Pleczar i współprac. [4], Jasiewicz i współprac. [20]. Celem przedstawionych badań była ocena wpływu dodatku osadu dennego do gleby lekkiej na zmiany wybranych wskaźników jej żyzności.

Dwuletnie doświadczenie wazonowe (2006-2007) prowadzono dla gleby lekkiej o składzie granulometrycznym piasku słabo-gliniastym (tabele 1 i 2). Schemat doświadczenia obejmował 3 obiekty: I - obiekt kontrolny, II - gleba + 5% osadu dennego, III - gleba + 10% osadu dennego w stosunku do suchej masy gleby. We wszystkich

¹ Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, al. A. Mickiewicza 21, Kraków, tel. 12 662 43 43, email: baranaga1@wp.pl, rjasiew@cyf-kr.edu.pl

² Katedra Inżynierii Wodnej i Geotechniki, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, al. A. Mickiewicza 24/28, Kraków, tel. 12 630 90 98, email: rmtarnaw@cyf-kr.edu.pl

objektach doświadczalnych zastosowano jednakowe nawożenie NPK w dawce wynoszącej odpowiednio: 1,8 g N; 1,1 g P i 2,2 g K na wazon (8 kg s.m. gleby) w formie NH_4NO_3 ; KH_2PO_4 i KCl. Osad denny dodano do gleby w I roku prowadzenia badań. Materiał ten zakwalifikowano do grupy utworów pyłowych zwykłych o odczynie zasadowym (tab. 1). Osad denny pochodził z małego zbiornika retencyjnego zlokalizowanego w Zesławicach na rzece Dłubni (województwo małopolskie) [21]. Zgodnie z różnymi normami dotyczącymi jakości osadów dennych, stężenie metali ciężkich w badanym osadzie nie przekraczało dopuszczalnych ich zawartości dla urobku [22] oraz dla gleby i ziemi grupy B [23]. W ocenie IUNG wyróżniającej 6-stopniową klasyfikację gleby pod względem zawartości metali ciężkich, przy uwzględnieniu odczynu i składu granulometrycznego, badany osad podobnie jak wyżej, wykazywał naturalną ich zawartość (stopień 0). Z kolei gleba użyta w doświadczeniu według granicznych zawartości metali ciężkich wykazywała zwiększoną zawartość Zn i Cd (stopień I) [24].

Tabela 1

Charakterystyka wybranych właściwości gleby i osadu dennego

Table 1

Characteristics of selected soil and bottom sediment properties

Komponent/Component	pH _{KCl}	Hh ¹	S ²	T ³	V ⁴
		[mmol(+) · kg ⁻¹ s.m./d.m.]			[%]
Gleba/Soil	6,21	11,22	157,50	168,31	93
Osad denny/Bottom sediment	7,35	4,93	278,86	283,74	98
Komponent/Component	C org.	N ogólny/total	C/N	P ₂ O ₅	K ₂ O
	[g · kg ⁻¹ s.m./d.m.]			[mg · kg ⁻¹ s.m./d.m.]	
Gleba/Soil	9,37	0,36	26	78,70	165,96
Osad denny/Bottom sediment	15,80	1,0	15	44,61	69,76

¹Hh - kwasowość hydrolityczna/hydrolytic acidity, ²S - suma zasad/sum of bases, ³T - pojemność sorpcyjna/exchangeable capacity, ⁴V - stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami

Tabela 2

Zawartość metali ciężkich w glebie i osadzie dennym

Table 2

Heavy metal content in soil and bottom sediment

Komponent/Component	Cr	Zn	Pb	Cu	Cd	Ni	Fe	Mn
	[mg · kg ⁻¹ s.m./d.m.]							
Gleba/Soil	5,93	62,0	29,75	4,00	0,68	4,15	3010	150
Osad denny/Bottom sediment	15,0	76,31	12,85	12,23	0,35	11,0	7550	140

W pobranych próbkach glebowych po zbiorze kukurydzy w I i II roku badań oznaczono pH w 1 mol KCl, węgiel organiczny metodą Tiurina, kwasowość hydrolityczną i sumę zasad metodą Kappena, zawartość N - ogólnego metodą Kjeldahla oraz zawartość przyswajalnych form potasu i fosforu metodą Egnera-Riehma. Ponadto w pobranych próbkach gleby oznaczono zawartość pierwiastków śladowych. Formy przyswajalne Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Fe, Mn ekstrahowano z gleby roztworem HCl o stężeniu 1 mol · dm⁻³. Ogólną ich zawartość w glebie oznaczono po mineralizacji na gorąco w mieszaninie kwasów HNO₃ i HClO₃ (2:1). W uzyskanych roztworach stężenia pierwiastków oznaczono za pomocą aparatu ICP-AES (typ JY 238 ULTRACE, firmy Jobin Von Emission).

Uzyskane wyniki opracowano statystycznie z uwzględnieniem jednoczynnikowej analizy wariancji i testu Tukeya przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$, wykorzystując program Statistica 8.1.

Wyniki i ich omówienie

Odczyn gleby po 2-letnim okresie badań mieścił się w granicach pH od 5,56 do 6,86 (tab. 3). Dodatek osadu dennego do gleby spowodował zwiększenie wartości pH gleby lekkiej w stosunku do obiektu kontrolnego o 17% (dodatek 5% osadu) i o 23% (dodatek 10% osadu) oraz w stosunku do pH gleby wyjściowej odpowiednio o 5 i 10% (tabele 1 i 3). W analizowanej glebie wartość kwasowości hydrolitycznej wyniosła od 8,87 do 16,49 mmol(+) · kg⁻¹ s.m. Wartości te wskazują na zmniejszenie zakwaszenia w obiektach, w których zastosowano dodatek osadu dennego do gleby lekkiej (tab. 3). W badaniach największą wartość kwasowości hydrolitycznej oznaczono w glebie w obiektach kontrolnych, gdzie zastosowano tylko nawożenie mineralne, a najmniejszą w obiektach z 10% dodatkiem osadu dennego. Zakwaszające działanie na glebę lekką nawożenia mineralnego jest zjawiskiem dość powszechnym [25]. Ponadto uprawiane rośliny w 2-letnim okresie badań również przyczyniły się do wzrostu kwasowości hydrolitycznej badanej gleby zarówno w obiekcie kontrolnym, jak i z 5% dodatkiem osadu dennego. Niemniej jednak w badaniach wykazano dodatni wpływ dodatku osadu dennego na poprawę wskaźników zakwaszenia gleby, a więc wzrost wartości pH gleby i obniżenie kwasowości hydrolitycznej, ponadto dodatek osadu dennego, działając odkwaszająco na glebę, może ograniczyć toksyczny wpływ metali ciężkich na rośliny.

Tabela 3

Charakterystyka wybranych właściwości gleby po 2 roku badań

Table 3

Characteristics of selected soil properties after 2nd year of the experiment

Obiekt/Treatment	pH _{KCl}	Hh ¹	S ²	T ³
		[mmol(+) · kg ⁻¹ s.m./d.m.]		
Kontrola/Control	5,56	16,49	156,50	172,99
5% osadu/5% sediment	6,49	12,24	217,50	229,74
10% osadu/10% sediment	6,86	8,87	262,00	270,87
NIR _{0,05} /LSD _{0,05}	-	2,42	50,84	47,87
Obiekt/Treatment	C org.	N ogólny total	P ₂ O ₅	K ₂ O
	[g · kg ⁻¹ s.m./d.m.]		[mg · kg ⁻¹ s.m./d.m.]	
Kontrola/Control	12,88	0,82	64,70	67,60
5% osadu/5% sediment	13,16	0,81	69,70	98,90
10% osadu/10% sediment	14,60	0,86	93,10	100,90
NIR _{0,05} /LSD _{0,05}	<i>n.i.</i> ⁴	<i>n.i.</i>	2,03	<i>n.i.</i>

¹ Hh - kwasowość hydrolityczna/hydrolytic acidity, ² S - suma zasad/sum of bases, ³ T - pojemność sorpcyjna/exchangeable capacity, ⁴ n.i. - statystycznie nieistotne/statistically nonsignificant

Dodatek osadu dennego do gleby miał statystycznie istotny wpływ na kształtowanie się sumy zasad S oraz pojemności sorpcyjnej T (tab. 3). Wartość S wyniosła od 156,50 do 262,00 mmol(+) · kg⁻¹ s.m., a wartość T mieściła się w granicach od 172,99 do 270,87 mmol(+) (tab. 3). W obiektach z osadem dennym wykazano zwiększenie o 67% (dodatek 10% osadu) i o 39% (dodatek 5% osadu) wartości S w stosunku do obiektu

kontrolnego, a wartości T odpowiednio o 57 i o 33%. Stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami wyniósł w obiekcie kontrolnym 90%, w obiekcie z 5% dodatkiem osadu dennego 95%, a w obiekcie z 10% dodatkiem osadu dennego 97%. Zatem wysoki stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami w obiektach z dodatkiem osadu dennego może dodatkowo wpływać na właściwości buforowe badanej gleby lekkiej.

Zawartość węgla organicznego kształtowała się od 12,88 do 14,60 g · kg⁻¹ s.m., przy czym gleba z dodatkiem 10% osadu dennego wykazywała największą jego zawartość. Dodatek osadu dennego do gleby lekkiej zwiększył zawartość węgla organicznego w glebie o 2% (dodatek 5% osadu) i 13% (dodatek 10% osadu) w stosunku do obiektu kontrolnego oraz średnio o 48% w stosunku do zawartości węgla organicznego w glebie wyjściowej (tabele 1 i 3). Zawartość azotu ogólnego w glebie była w niewielkim stopniu zróżnicowana i wahała się od 0,81 do 0,86 g · kg⁻¹ s.m. (tab. 3). Największą zawartość azotu ogólnego stwierdzono w glebie z dodatkiem 10% osadu dennego, a najmniejszą w obiekcie z 5% jego udziałem. Po 2 latach badań dodatek osadu dennego do gleby spowodował rozszerzenie stosunku C:N w porównaniu do obiektu kontrolnego. W obiektach z 10% dodatkiem osadu dennego stosunek C:N wyniósł 16,90, z 5% dodatkiem osadu 16,21, a w obiekcie kontrolnym 15,81. Niewątpliwie na taki stan rzeczy ma wpływ zarówno zawartość azotu, jak i węgla w badanej glebie oraz w osadzie dennym (tab. 1). Im szerszy jest stosunek C:N, tym mniejsze wykorzystanie azotu przez rośliny, ponadto w wyniku alkalizacji środowiska glebowego mogą wystąpić znaczne straty mineralizowanego azotu [6]. Przykładowo w oborniku stosunek C:N wynosi średnio 7,5, w kompoście „Dano” 12,5, w badanym osadzie 15, a w badanej glebie 26 [26].

Po dwuletnim okresie badań zawartość fosforu przyswajalnego w glebie lekkiej kształtowała się w zakresie od 64,70 (obiekt kontrolny) do 93,10 mg (dodatek 10% osadu) kg⁻¹ s.m. gleby. Dodatek osadu dennego spowodował znaczne zwiększenie zawartości fosforu o 8% (5% dodatek osadu) i o 44% (10% dodatek osadu) w stosunku do obiektu kontrolnego. W porównaniu do gleby wyjściowej jedynie tylko w obiektach z 10% dodatkiem osadu dennego wykazano zwiększenie zasobności w ten pierwiastek. Jak podaje Zawartka i Huszcza-Ciołkowska [27], w warunkach słabo kwaśnego odczynu (pH 5,8) obserwuje się najlepsze wykorzystanie zarówno przyswajalnego fosforu znajdującego się w glebie, jak i pochodzącego z nawozów. W warunkach odkwaszania zachodzą w glebie procesy chemisorpcji, w wyniku których zmniejsza się drastycznie dostępność tego pierwiastka dla roślin. Zawartość przyswajalnego potasu kształtowała się od 67,60 do 100,90 mg · kg⁻¹ s.m. gleby (tab. 3). W obiektach z osadem dennym wykazano średnio o 48% zwiększenie zawartości tego makroelementu w stosunku do obiektu kontrolnego. Z kolei w porównaniu do gleby wyjściowej stwierdzono zmniejszenie zawartości potasu średnio o 40% w obiektach z dodatkiem osadu dennego (tabele 1 i 3).

Zawartość metali ciężkich w glebie po zakończeniu doświadczenia przedstawiono w tabeli 4. Niezależnie od obiektu doświadczonego największe zawartości ogólne stwierdzono dla żelaza, a najmniejsze dla kadmu: Fe > Mn > Zn > Pb > Cr > Cu > Ni > Cd (tab. 4). W drugim roku badań dodatek osadu dennego spowodował zmniejszenie zawartości w glebie kadmu, chromu i ołowiu oraz zwiększenie zawartości cynku, miedzi, niklu, żelaza i manganu w stosunku do obiektu bez dodatku osadu. Z kolei w porównaniu do gleby wyjściowej po 2 latach prowadzenia doświadczenia w obiektach z dodatkiem osadu dennego zawartość form ogólnych w glebie: ołowiu zmalała średnio o 25%, kadmu o 23%, manganu o 7%, cynku o 1% oraz wzrosła miedzi średnio o 29%, żelaza o 9%, niklu

o 5%, chromu o 2% (tabele 2 i 4). Analizując zawartość form rozpuszczalnych metali w 1 mol HCl · dm⁻³, Zn przyswajalny stanowił od 44 do 74% formy ogólnej, Cd od 90 do 97%, Cr od 9 do 12%, Cu od 25 do 37%, Fe od 22 do 24%, Mn od 61 do 70%, Ni od 7 do 14% i Pb od 83 do 88%. Generalnie wykazano zmniejszenie rozpuszczalności cynku, kadmu (5 i 10% dodatek osadu) oraz chromu, niklu, miedzi, żelaza i manganu w obiektach z 5% dodatkiem osadu dennego w stosunku do obiektu bez dodatku osadu.

Tabela 4
Zawartość metali ciężkich w glebie po zakończeniu doświadczenia

Table 4
Heavy metal content in soil after 2nd year of the experiment

Obiekt/Treatment	Zn	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb
	Formy ogólne/Total forms [mg · kg ⁻¹ s.m./d.m.]							
Kontrola/Control	55,99	0,56	6,41	4,52	3391	134,9	4,15	23,73
5% osadu/5% sediment	61,34	0,51	6,81	5,40	3530	137,6	4,55	22,25
10% osadu/10% sediment	60,91	0,54	6,58	4,90	3718	141,5	4,10	22,36
NIR _{0,05} /LSD _{0,05}	3,43	n.i. ¹	n.i	0,64	n.i	n.i	0,24	n.i
Obiekt/Treatment	Udział form rozpuszczalnych metali w ich zawartości ogólnej [%] The participation of forms soluble metals in total content [%]							
	Kontrola/Control	74	94	11	36	23	65	10
5% osadu/5% sediment	44	91	9	25	22	61	7	84
10% osadu/10% sediment	56	90	12	37	24	70	14	88

¹ n.i. - nieistotne statystycznie/statistically nonsignificant

Podsumowując, badany osad denny charakteryzował się małą zawartością węgla organicznego oraz pierwiastków nawozowych (NPK), w związku z tym jego wartość związana z przyrodniczym lub rolniczym wykorzystaniem wynika głównie z dużego udziału w nim frakcji pylastych, małej kwasowości oraz dobrych właściwości sorpcyjnych. Zastosowany dodatek badanego osadu dennego do gleb lekkich i kwaśnych będzie poprawiał ich właściwości fizykochemiczne, co uzyskano w prezentowanym doświadczeniu.

Wnioski

1. Badany osad denny ze względu na duży udział w jego składzie frakcji pylastych i ilastych, zasadowy odczyn oraz małą zawartość metali ciężkich może być stosowany jako dodatek do gleb lekkich i kwaśnych w celu poprawy ich właściwości i produktywności.
2. Wykorzystując osad denny w uprawie roślin, należy zastosować uzupełniające nawożenie mineralne z powodu małej zawartości w nim pierwiastków nawozowych (N, P, K).

Literatura

- [1] Mazur T.: Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1999, **467**, 151-157.
- [2] Mazur T.: Acta Agrophys., 2002, **70**, 257-263.
- [3] Baran S., Turski R., Fils-Bujak M., Martyn W., Kwiecień J. i Uzar C.: Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1993, **409**, 83-88.
- [4] Pelczar J., Loska K. i Maleniu E.: Arch. Ochr. Środow., 1998, **23**(3), 93-101.
- [5] Niedźwiecki E., Van Chinh T., Bogda A. i Chodak T.: Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1995, **418**, 823-827

- [6] Kalembsa S. i Wysocki A.: Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2002, **482**, 251-256
- [7] Antonkiewicz J. i Jasiewicz C.: [w:] Ekotoksykologia w ochronie środowiska. B. Kołwzan, K. Grabas (red.). Materiały II Konf. Nauk. Ekotoksykologia w ochronie środowiska. Wyd. Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Szklarska Poręba 25-27.09.2008, 17-22.
- [8] Popenda A., Malina G. i Siedlicka E.: Ochr. Środow. Zasob. Natural., 2007, **32**, 246-252.
- [9] Fonseca R.M., Barriga F. i Fyfe W.S.: [W:] Fragoso M.A.C. i Van Beusichen M.L. (red.), Optimization and Plan Nutrition, Plan and Soil, Kulwer Academic Publishers, Dordrecht, Special Volume, 1993, 665-671.
- [10] Fonseca R.M., Barriga F. i Fyfe W.S.: Episodes, 1998, **21**(4), 218-224.
- [11] Niedźwiecki E. i Van Chinh T.: Zesz. Nauk. AR w Szczecinie, ser. Rolnictwo, 1993, **157**(55), 33-45.
- [12] Madeyski M.: Wiad. Melior. Łągars., 2003, **3**, 121-122.
- [13] Madeyski M., Michalec B. i Tarnawski M.: Infrastrukt. Ekol. Teren. Wiejsk., 2008, **11**, 76 s.
- [14] Kostecki M.: Alokacja i przemiany wybranych zanieczyszczeń w zbiornikach zaporowych hydrowęzła rzeki Kłodnicy i kanale gliwickim. Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze 2003, 120 s.
- [15] Niemiec M.: Praca doktorska. AR w Krakowie, Kraków 2006, 198 s.
- [16] Wiśniowska-Kielian B. i Niemiec M.: Ecol. Chem. Eng., 2007, **14**(5-6), 581-589.
- [17] Niedźwiecki E. i Van Chinh T.: Polish J. Soil Sci., 1991, **24**(2), 153-159.
- [18] Fonseca R.M., Barriga F. i Fyfe W.S.: Proc. Int. Sympos. Kanazawa University 21st-Century COE Program, 2003, **1**, 55-62.
- [19] Rahman M., Yakupitiyage A. i Ranamukhaarachchi S.L.: Thammasat Int. J. Sci. Technol., 2004, **9**(4), 1-10.
- [20] Jasiewicz C., Madeyski M., Tarnawski M. i Baran A.: [W:] Ekotoksykologia w ochronie środowiska. B. Kołwzan, K. Grabas (red.), Materiały II Konf. Nauk. Ekotoksykologia w ochronie środowiska, Wyd. Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Szklarska Poręba 25-27.09.2008, 147-152.
- [21] Tarnawski M.: Rozprawa doktorska. AR, Kraków 2003, 174 s.
- [22] Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 w sprawie rodzaju oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony. DzU 2002, Nr 55, poz. 498.
- [23] Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 roku w sprawie standardów gleby i standardów jakości ziemi. DzU 2002 Nr 165, poz. 1359.
- [24] Kabata-Pendias A., Piotrowska M., Motowicka-Terelak T., Maliszewska-Kordybach T., Filipiak K., Krakowiak A. i Pietruch C.: Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb - metale ciężkie, siarka i WWA. PIOŚ. Bibliot. Monit. Środow., Warszawa 1995, 42 s.
- [25] Adamus M., Drozd J. i Stanisławska E.: Roczn. Glebozn. 1989, **40**(1), 101-110.
- [26] Stępień W., Rutkowska B., Szulc W. i Górnica A.: Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2006, **512**, 555-562.
- [27] Zawartka L. i Huszcza-Ciołkowska G.: Acta Acad. Agricult. Techn. Olsz., Agric., 1995, **61**, 177-183.

EFFECT OF RESERVOIR BOTTOM SEDIMENT ON CHANGES OF PHYSICO-CHEMICAL LIGHT SOIL PROPERTIES

Abstract: The two-year pot experiment aimed at an assessment of the effect of bottom sediment, on chosen physicochemical light soil properties. The research was conducted on light soil with granulometric structure of weakly loamy sand. The bottom sediment was added to light soil in the amount of 5 and 10%. The material was classified to ordinary silt deposit group. Moreover, the analyzed sediment revealed alkaline reaction and natural content of heavy metals. The analyzed bottom sediment, due to considerable proportions of clay and silt fractions in its composition, alkaline reaction and low content of heavy metals, may be used as a supplement to light and acid soils to improve their properties and productivity.

Keywords: bottom sediment, soil prosperities, light soil

Magdalena BŁASZAK¹, Andrzej NOWAK¹ i Liliana KAŁUŻNA¹

WPŁYW LINURONU I TRIFLURALINY STOSOWANYCH W UPRAWIE SOI NA MIKROORGANIZMY GLEBOWE

EFFECT OF LINURON AND TRIFLURALIN USED IN SOYA CULTIVATION ON SOIL MICROORGANISMS

Abstrakt: Badano wpływ na mikroorganizmy glebowe dwóch herbicydów powszechnie stosowanych w chemicznej ochronie roślin: Afalonu 450 SE (z linuronem jako substancją aktywną) oraz Triflurotoxu 480 EC (z trifluraliną). Cel określenia liczebności bakterii i grzybów odpornych na trifluralinę i linuron zrealizowano w doświadczeniu polowym. Uprawiano trzy odmiany soi (Aldana, Augusta, Mazowia), które objęto ochroną chemiczną (Afalon 450 SE lub Triflurotox 480 EC). W okresie wegetacji roślin (kwiecień - sierpień 2007) pobierano próbki gleby i poddawano je analizom mikrobiologicznym. Liczebność bakterii i grzybów określano metodą wgłębną posiewu rozcieńczeń glebowych dla bakterii na agarze wzbogaconym, dla grzybów na podłożu selektywnym z różem bengalskim i streptomycyną wg receptury Martina. W celu uzyskania hodowli mikroorganizmów wysoce odpornych na linuron lub trifluralinę do podłoża mikrobiologicznego dodano herbicydów w takiej dawce, by zawartość substancji aktywnej (linuronu lub trifluraliny) wynosiła $200 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Dawkę tę ustalono na podstawie wyników wcześniejszych badań wpływu herbicydów na zawartość biomasy mikroorganizmów, gdzie statystycznie istotne zmiany parametru nastąpiły dopiero po aplikacji do gleby 200 mg substancji aktywnej (w przeliczeniu na kg). W toku badań stwierdzono, że reakcja bakterii i grzybów na obecność herbicydów w glebie była różna. Pochodzenie bakterii (gleba kontrolna lub skażona herbicydami) nie wpłynęło na ich późniejszą odporność wobec tych preparatów dodanych do podłoża mikrobiologicznego, ich ilość była porównywalna. Natomiast grzyby pochodzące z gleby skażonej przez Afalon 450 SE i Triflurotox 480 EC w większej ilości niż te z gleby kontrolnej były odporne na herbicydy przy ponownym kontakcie (w podłożu mikrobiologicznym).

Słowa kluczowe: mikroorganizmy glebowe, linuron, trifluralina, soja

Obecnie ze względu na restrykcyjną politykę Unii Europejskiej, dotyczącą toku rejestracji nowych środków ochrony roślin i weryfikacji używanych, nie ma bezpośredniego niebezpieczeństwa toksykologicznego ze strony pestycydów dopuszczonych do obrotu [1, 2]. Natomiast negatywny wpływ oddziaływania chemicznej ochrony roślin na mikroorganizmy glebowe jest trudny do ustalenia. Reakcja mikroorganizmów na pestycydy może być zróżnicowana i zależy od wielu czynników - typu gleby, warunków atmosferycznych czy interakcji z innymi ksenobiotykami - to jedynie wybrane przykłady [3, 4].

„Zmęczenie gleby”, spowodowane nagromadzeniem ksenobiotyków, może być odczuwalne dopiero po latach, kiedy ustalenie „sprawcy” spadku żyzności gleby będzie już niemożliwe [5]. Drugi ważny element polityki obrotu chemikaliami wymykający się kontroli to błędy lub niedbałość w aplikacji pestycydów i awarie sprzętu dozującego oraz zaleganie nieprzydatnych odpadów pestycydowych w magazynach lub mogiłnikach, te czynniki mogą poważnie zagrażać środowisku [6-8]. W celu uzyskiwania dużej produktywności gleby należy zapewnić utrzymanie w niej wysokiego poziomu zróżnicowanych i aktywnych biochemicznie mikroorganizmów, ponieważ ich hydrolityczna aktywność jest bezpośrednią przyczyną obiegu pierwiastków w przyrodzie,

¹ Katedra Mikrobiologii i Biotechnologii Środowiska, Akademia Rolnicza w Szczecinie, ul. J. Słowackiego 17, 71-434 Szczecin, tel. 91 425 02 23

więc pośrednio wpływa też na kondycję roślin [3]. Nie wszystkie mikroorganizmy dobrze znoszą obecność środków ochrony roślin w glebie, niektóre z nich są wrażliwe nawet na niewielkie dawki. Oczywiście wpływ pestycydów nie musi być zawsze negatywny, szczególnie gdy przestrzegane są zalecenia producenta [9]. W wielu przypadkach dochodzi wręcz do zwiększenia ilości i aktywności drobnoustrojów, co związane jest z wykorzystaniem przez nie związków organicznych wchodzących w skład środków ochrony roślin [4]. Generalnie jednak, każda ingerencja człowieka zakłóca naturalną biologiczną równowagę w środowisku, a we wpływie ksenobiotyków najgorsze wydaje się nie tyle redukcja ilości mikroorganizmów (wrażliwe zastępowane są przez odporne), ale ograniczanie ich różnorodności. Większa różnorodność mikroorganizmów glebowych to większy potencjał różnych enzymów zdolnych do detoksykacji organicznych zanieczyszczeń oraz zwiększona konkurencyjność wobec agrofagów. Celem przedstawionych badań było przede wszystkim ustalenie odporności mikroorganizmów glebowych na Afalon 450 SE i Triflurotox 480 EC - herbicydy powszechnie użytkowane w chemicznej ochronie roślin. Badano, czy aplikacja herbicydów do gleby i kontakt z mikroorganizmami wpływa na ich późniejszą odporność wobec tych samych herbicydów w podłożu mikrobiologicznym. Dodatkowo oceniano wpływ uprawy soi (jej trzech odmian) na reakcje mikroorganizmów wobec herbicydów.

Materiał i metodyka badań

W doświadczeniu polowym wykorzystano piasek gliniasty mocny (9,23% C org.; 10,8 mg · kg⁻¹ N-NH₄; 21 mg · kg⁻¹ N-NO₃; 16 mg · kg⁻¹ P; 115,2 mg · kg⁻¹ K; pH_{H2O} 7,07), dwa herbicydy: Triflurotox 480 EC (trifluralina 480 g · dm⁻³) i Afalon 450 SC (linuron 450 g · dm⁻³) oraz trzy odmiany soi, wczesne, średniowysokie, przystosowane do warunków uprawy w Polsce: Augusta, Aldana i Mazowia [10]. Doświadczenie polowe założono metodą bloków kompletnie zrandomizowanych w czterech powtórzeniach. Powierzchnia poletek wynosiła 1 m². Środki ochrony roślin w postaci emulsji lub zawiesiny wodnej наносzono równomiernie za pomocą rozpylacza na powierzchnię poletek badawczych, a następnie wymieszano z wierzchnią warstwą gleby. Zastosowano dawkę dziesięciokrotnie większą od zalecanej: Triflurotox 480 EC - 20 dm⁻³ · ha⁻¹, a w przypadku Afalonu 450 SC - 15 dm⁻³ · ha⁻¹. Wariantem kontrolnym była gleba, w której nie zastosowano żadnego z wyżej wymienionych herbicydów. Do gleby wysadzono trzy odmiany soi. Analizy mikrobiologiczne z próbek zbiorczych o masie 1 kg przeprowadzono w całym sezonie wegetacyjnym pięć razy, w 1, 30, 60, 90, 120 dniu eksperymentu (od wysiewu do zbioru soi). Glebę do analiz pobierano z warstwy ornej gleby z głębokości 0÷10 cm. Po przeniesieniu do laboratorium glebę przesiano przez sito o powierzchni oczek 1 mm² w celu usunięcia zanieczyszczeń mechanicznych i części szkieletowych. Liczebność bakterii i grzybów (jednostek tworzących kolonie - jtk) określano metodą wgłębną posiewu rozcieńczeń glebowych, dla bakterii na agarze wzbogaconym (MPA firmy Biocorp), dla grzybów na podłożu selektywnym z różem bengalskim i streptomycyną wg receptury Martina. W celu uzyskania hodowli mikroorganizmów wysoce odpornych na linuron lub trifluralinę do podłoża mikrobiologicznych dodano herbicydów w takiej dawce, by zawartość substancji aktywnej (linuronu lub trifluraliny) wynosiła 200 mg · dm⁻³. Dawkę tę ustalono na podstawie wyników wcześniejszych badań wpływu herbicydów na zawartość

biomasy mikroorganizmów, gdzie statystycznie istotne zmiany parametru nastąpiły dopiero po aplikacji do gleby 200 mg substancji aktywnej (w przeliczeniu na kg). Wyniki podano w przeliczeniu na 1 g suchej masy gleby. Dane dotyczące liczebności mikroorganizmów (bakterii i grzybów) poddano transformacji, stosując pierwiastkowanie. Badania statystyczne przeprowadzono metodą analizy wariancji z zastosowaniem testu Tukeya przy poziomie istotności statystycznej $\alpha = 0,05$.

Omówienie wyników

Ogólnie można powiedzieć, że reakcja bakterii i grzybów na obecność herbicydów była zróżnicowana. W przypadku grzybów to, czy zostały wyizolowane z gleby z herbicydem czy z gleby kontrolnej decydowało o ich odporności na ten herbicyd w podłożu mikrobiologicznym, natomiast w przypadku bakterii nie stwierdzono takiej zależności.

Pochodzenie bakterii (gleba kontrolna lub skażona herbicydami) nie wpłynęło na ich późniejszą odporność wobec tych preparatów dodanych do podłoża mikrobiologicznego, ich ilość była porównywalna. Jedynie w glebie z dodatkiem trifluraliny pod soją odmiany Mazowia liczebność bakterii odpornych na trifluralinę była mniejsza niż w glebie bez herbicydu, jednak różnica ta nie była statystycznie istotna (tab. 1A). Porównując wpływ odmiany soi na liczebność bakterii, można wywnioskować, że Mazowia obniżała liczebność odpornych bakterii, szczególnie w glebie z trifluraliną (tab. 1A). Obecność w glebie Afalonu 450 SC oraz różnych odmian soi nie wpłynęła na bakterie, w hodowli na pożywce z linuronem zarówno bakterie pochodzące z gleby skażonej, jak i kontrolnej nie różniły się statystycznie istnie pod względem ilości (tab. 1B). Podobne wyniki otrzymał Mukherjee i współpracownicy [9] w wieloletnim doświadczeniu polowym z Afalonem 50 WP chroniącym groch przed chwastami. Przed i po aplikacji herbicydu nie stwierdzono różnic w liczebności bakterii.

Tabela 1
Liczebność bakterii odpornych na Triflurotox 480 EC (tabela A) i Afalon 450 SC (tabela B) w glebie kontrolnej oraz skażonej tymi herbicydami ($\text{jtk} \cdot \text{g}^{-1}$)

Table 1
The number of resistant bacteria on Triflurotox 480 EC (table A) and Afalon 450 SC (table B) in the control soil and in soil contaminated with these herbicides ($\text{CFU} \cdot \text{g}^{-1}$)

A				
Gleba	Roślina (odmiana soi)			średnia
	Augusta	Aldana	Mazowia	
Kontrolna	9942584 a	9314453 a	8284519 ab	9180519 a
Triflurotox 480EC	8840979 a	8881175 a	6418690 b	8046948 b
średnia	9391782 a	9097814 a	7351605 b	-

B				
Gleba	Roślina (odmiana soi)			średnia
	Augusta	Aldana	Mazowia	
Kontrolna	18729344 a	17137176 a	16274855 a	17380458 a
Afalon 450 SC	17772337 a	18593425 a	18460889 a	18275550 a
średnia	18250841 a	17865300 a	17367872 a	-

Średnie z całego doświadczenia, oznaczone tymi samymi literami, nie różnią się statystycznie istotnie według testu Tukeya ($\alpha = 0,05$). Różnice we wpływie herbicydu analizowane są w kolumnach, różnice we wpływie odmiany soi analizowane są w wierszach.

Inaczej niż na bakterie herbicydy oddziaływały na grzyby. Grzyby pochodzące z gleby skażonej przez Afalon 450 SE i Triflurotox 480 EC w większej ilości niż te z gleby kontrolnej były odporne na herbicydy przy ponownym kontakcie (w podłożu mikrobiologicznym). Największe różnice można zaobserwować, porównując ilość odpornych na trifluralinę grzybów pochodzących z gleby z tą substancją i z gleby kontrolnej (tab. 2A). Różnica w ilości tych grzybów wynosiła średnio ok. 30 tys. jtk. W przypadku ilości grzybów odpornych na linuron różnica wynosiła ok. 3 tys. i była również statystycznie istotna (tab. 2B). Wpływ uprawy różnych odmian soi na ilość grzybów odpornych na herbicydy nie był wyraźny, jedynie w przypadku odmiany Augusta zaobserwowano znaczne obniżenie ilości grzybów odpornych na trifluralinę, było ich średnio o 10 tys. mniej niż „pod” pozostałymi odmianami (tabele 2A, 2B).

Porównując ogólną liczebność bakterii w glebie z Afalonem 450 SC i z Triflurotoxem 480 EC, widać, że ten pierwszy herbicyd bardziej sprzyjał rozwojowi bakterii, było ich ponad 2-krotnie więcej niż w glebie z trifluraliną, natomiast sytuację odwrotną obserwowano w przypadku grzybów (tabele 1A, 1B, 2A, 2B). Podobnie Sawicka i współpracownicy [11] zaobserwowali stymulujący efekt linuronu na rozwój bakterii przy jednoczesnej inhibicji rozwoju grzybów.

Tabela 2

Liczebność grzybów odpornych na Triflurotox 480 EC (tabela A) i Afalon 450 SC (tabela B) w glebie kontrolnej oraz skażonej tymi herbicydami (jtk · g⁻¹)

Table 2

Liczebność grzybów odpornych na Triflurotox 480 EC (tabela A) i Afalon 450 SC (tabela B) w glebie kontrolnej oraz skażonej tymi herbicydami (jtk · g⁻¹)

A				
Gleba	Roślina (odmiana soi)			średnia
	Augusta	Aldana	Mazowia	
Kontrolna	42570 c	48448 c	52765 c	47927 b
Triflurotox 480EC	71379 b	85059 a	83240 a	79823 a
średnia	56974 b	66754 a	68002 a	-

B				
Gleba	Roślina (odmiana soi)			średnia
	Augusta	Aldana	Mazowia	
Kontrolna	6578 b	6578 b	8868 ab	7341 b
Afalon 450 SC	11478 a	9056 ab	9524 a	10019 a
średnia	9028 a	7817 a	9196 a	-

Średnie z całego doświadczenia, oznaczone tymi samymi literami, nie różnią się statystycznie istotnie według testu Tukeya ($\alpha = 0,05$). Różnice we wpływie herbicydu analizowane są w kolumnach, różnice we wpływie odmiany soi analizowane są w wierszach.

Wnioski

1. Pochodzenie bakterii (gleba kontrolna lub skażona herbicydami Triflurotox 480 EC i Afalon 450 SC) nie wpłynęło na ich odporność wobec tych preparatów dodanych do podłoża mikrobiologicznego, ich ilości były porównywalne.
2. Grzyby pochodzące z gleby skażonej przez Afalon 450 SE i Triflurotox 480 EC w większej ilości niż te z gleby kontrolnej były odporne na herbicydy przy ponownym kontakcie (w podłożu mikrobiologicznym).

3. Uprawa różnych odmian soi (Aldana, Augusta, Mazowia) nie wpływała na liczebność bakterii i grzybów odpornych na Afalon 450 SC, natomiast wpływała na ilość mikroorganizmów odpornych na Triflurotox 480 EC. Najmniej bakterii wyizolowano z gleby pod uprawą soi odmiany Mazowia, a grzybów z gleby pod uprawą soi Augusta.

Literatura

- [1] Matyjaszczyk E.: Ochr. Rośl., 2007, **6**, 6-9.
- [2] Rezmerska-Piętka A.: Farmer, 2007, 6, <http://www.farmer.pl/produkcja-roślinna/rośliny-oleiste>
- [3] Strzelec A.: Roczn. Glebozn., 1986, **37**(1), 129-138.
- [4] Różański L.: Przemiany pestycydów w organizmach żywych i środowisku. PWRiL, Warszawa 1999.
- [5] Kara E.E., Arli M. i Ujgur V.: Biol. Fertil. Soils, 2004, **39**, 474-478.
- [6] Biziuk M.: Pestycydy: występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie. WNT, Warszawa 2001.
- [7] Stobiecki T. i Waleczek K.: Progr. Plant Protect., 2004, **44**(1), 430-437.
- [8] Waleczek K. i Stobiecki T.: Ochr. Rośl., 2004, **12**, 20-22.
- [9] Mukherjee P., Alam S., Sardar D., Pahari A., Roy S. i Chowdhury A.: Bull. Environ. Contam. Toxicol., 2006, **76**, 407-414.
- [10] Dolata A.: Farmer, 2005, 7, <http://www.farmer.pl/produkcja-roślinna/rośliny-oleiste>.
- [11] Sawicka A., Skrzypczak G. i Blecharczyk A.: Proceedings of the Second International Weed Control Congress, eds. H. Brown, G.W. Cussans. Copenhagen 1996, **1**, 361-368.

EFFECT OF LINURON AND TRIFLURALIN USED IN SOYA CULTIVATION ON SOIL MICROORGANISMS

Abstract: The effects of two herbicides, commonly used for chemical protection of soybean: Triflurotox 480 EC (trifluralin) and Afalonu 450 SC (linuron) on soil microorganisms were studied in a field and a laboratory experiment. Field experiment included three plots with three soyabean varieties Aldana, Augusta and Mazowia. One plot was amended with Triflurotox 480 EC, another one with Afalon 450 SC and the third one was a control plot without any herbicides. To characterize treatment effects on number of bacteria and fungi soil samples were collected in the vegetation period of plants (April-August 2007). To estimate the number of microorganisms, diluted soil was inoculated on the agar medium containing both herbicides (200 mg·dm⁻³). The study showed that bacteria and fungi responded differently to herbicides. The herbicides treatment had no effect on bacterial abundance as the number of bacteria in soil samples previously exposed to herbicides and in control soil samples was comparable. Fungi from the soil samples contaminated with Afalon 450 SE and Triflurotox 480 EC were more resistant to herbicides when exposed again to them in agar medium than fungi from control soil (without herbicides).

Keywords: soil microorganisms, linuron, trifluralin, soyabean

Magdalena BŁASZAK¹, Andrzej NOWAK¹ i Krystyna PRZYBULEWSKA¹

ZMIANY W AKTYWNOŚCI ENZYMATYCZNEJ BAKTERII GLEBOWYCH POD WPŁYWEM JONÓW MIEDZI

CHANGES IN THE ENZYMATIC ACTIVITY OF SOIL BACTERIA UNDER COPPER ION INFLUENCE

Abstrakt: Celem doświadczenia było ustalenie, w jaki sposób i w jakim stopniu miedź kształtuje aktywność hydrolityczną bakterii, w jakim kierunku zmieniany jest tzw. profil metaboliczny gleby odnośnie do wybranych substratów. Dodatkowo celem badań było przedstawienie mało kosztownej metody oceny możliwości hydrolitycznych mikroorganizmów. Do gleby wprowadzono dihydrat chlorku miedzi(II) w dwóch dawkach, tak by całkowita jej zawartość odpowiadała słabemu ($80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) i silnemu ($500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) zanieczyszczeniu gleby tym metalem. Po dwumiesięcznej inkubacji gleby izolowano z niej szczepy bakterii (po kilkaset) i ustalano zakres ich aktywności amylopolitycznej, celulozopolitycznej, lipopolitycznej i proteolitycznej. Każdy szczep mógł wykazywać: zupełny brak aktywności; aktywność hydrolityczną wobec tylko jednego substratu (amylopolityczną lub proteolityczną lub lipopolityczną lub celulozopolityczną); aktywność wobec dwóch substratów (amylopolityczno-lipopolityczną, amylopolityczno-proteolityczną, amylopolityczno-celulozopolityczną, lipopolityczno-celulozopolityczną, lipopolityczno-proteolityczną, proteolityczno-celulozopolityczną); aktywność wobec trzech związków (amylopolityczno-lipopolityczno-celulozopolityczną, amylopolityczno-lipopolityczno-proteolityczną, lipopolityczno-celulozopolityczno-proteolityczną, amylopolityczno-celulozopolityczno-proteolityczną); aktywność wobec wszystkich substratów. Sporządzono tzw. profil aktywności hydrolitycznej, charakterystyczny dla każdej gleby (sumy bakterii). Generalnie, zanieczyszczenie gleby miedzią spowodowało zwiększenie w niej ilości bakterii niezdolnych do hydrolizy któregośkolwiek z badanych substratów. W porównaniu do bakterii z gleby kontrolnej w glebie słabo zanieczyszczonej nastąpiło dwukrotne zwiększenie ilości zupełnie nieaktywnych izolatów, a w glebie silnie zanieczyszczonej sześciokrotne. Jednocześnie miało miejsce zmniejszenie - średnio o kilkanaście procent - liczby szczepów wykazujących aktywność potrójną (zdolnych do hydrolizy trzech substratów) i poczwórną (zdolnych do hydrolizy wszystkich badanych substratów).

Słowa kluczowe: bakterie, aktywność hydrolityczna, miedź

Wiadomo, że miedź jest niezbędnym mikroelementem dla wszystkich organizmów żywych, ale z drugiej strony jest też metalem ciężkim, który w nadmiarze jest toksyczny [1, 2]. Wielu badaczy [3-5] zaobserwowało w glebie skażonej miedzią lub innymi metalami ciężkimi występowanie mikroorganizmów o dużej tolerancji na zanieczyszczenie. Związane jest to z faktem, że długotrwała ekspozycja na ksenobiotyki może prowadzić do wykształcenia u niektórych szczepów odporności. Do dziś nie wyjaśniono ostatecznie, jak dalece mikroorganizmy mogą przystosować się do różnego rodzaju zanieczyszczeń i czy określone grupy są zdolne do ewolucji swych zdolności adaptacyjnych [6]. Te z mikroorganizmów, które charakteryzują się szczególnie dużą odpornością, wykształciły różne mechanizmy obronne: zdolność do wydzielania siarkowodoru umożliwiającą wytrącenie niektórych metali ciężkich w postaci trudno rozpuszczalnych siarczków, zmianę wartościowości jonu metalu, prowadzącą do powstania postaci lotnej, a tym samym do usunięcia jej z najbliższego środowiska, czy też obecność systemów komórkowych umożliwiających wydalanie metali na zewnątrz [7, 8]. Tolerancja na metale ciężkie przekazywana jest też na drodze genetycznej (przez geny pozachromosomalnych czynników R), przez koniugację lub transformację szczepom wrażliwym [9, 10].

¹ Katedra Mikrobiologii i Biotechnologii Środowiska, Akademia Rolnicza w Szczecinie, ul. J. Słowackiego 17, 71-434 Szczecin, tel. 91 425 02 23

Ostatecznie w skażonym środowisku pozostają jedynie mikroorganizmy odporne, których ilość systematycznie wzrasta, następuje zastępowanie form wrażliwych przez odporne [6]. Badając liczebność bakterii w takiej glebie, często nie obserwuje się wpływu metalu, nawet ilość mikroorganizmów jest większa niż przed skażeniem. Fakt ten tłumaczy się intensywną sukcesją odpornych szczepów lub całych grup mikroorganizmów. Pozornie można powiedzieć, że nic się nie dzieje, jednak udowodniono, że odporne mikroorganizmy często nie są tak wszechstronne enzymatycznie uzdolnione i z biegiem czasu ma to wpływ na obniżenie żyzności gleby oraz różnorodności gatunkowej roślin i nawet zwierząt [11-13].

Celem doświadczenia było ustalenie, w jaki sposób i w jakim stopniu miedź kształtuje aktywność hydrolityczną bakterii, w jakim kierunku zmieniany jest tzw. profil metaboliczny gleby odnośnie do wybranych substratów węglowych. Dodatkowo celem badań było przedstawienie mało kosztownej metody oceny możliwości hydrolitycznych mikroorganizmów.

Materiał i metodyka badań

Glebę do analiz pobrano z poziomu próchnicznego (0÷10 cm) pola uprawnego, należącego do Państwowych Ogrodów Działkowych przy ulicy Kasprzaka w Gorzowie Wlkp. (52°42'N; 15°14'E). Był to piasek gliniasty mocny (58% frakcja piasku, 25% frakcja pyłu oraz 17% części spławiane) o $pH_{H_2O} = 6,5$ i zawartości substancji organicznej 1,5%. Naturalna zawartość miedzi wynosiła $6,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Glebę podszuszone i w celu usunięcia części szkieletowych oraz zanieczyszczeń mechanicznych przesiano przez sito o średnicy oczek 2 mm. Określono maksymalną pojemność wodną gleby i doprowadzono ją do 50%. Do gleby wprowadzono dihydrat chlorku miedzi(II) w dwóch dawkach, by całkowita zawartość miedzi odpowiadała słabemu i silnemu zanieczyszczeniu gleby tym pierwiastkiem [14]. Pierwszą dawkę ustalono na $80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, drugą na $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Po dwumiesięcznej inkubacji gleby w temperaturze 20°C (gleby kontrolnej, z I i II dawką miedzi), izolowano z niej metodą posiewu rozcieńczeń glebowych po kilkaset szczepów bakteryjnych na podłożu z ekstraktem glebowym wg recepty Bunta i Roviry. Wyizolowane bakterie przeszczepiano (w trzech powtórzeniach) na kolejne podłoża stałe (agar wzbogacony) zawierające dodatkowo w swoim składzie substraty organiczne: skrobię (1%), tributyrinę (1%), kazeinę (1,4%), celulozę (5%). Na tych podłożach oceniano aktywność hydrolityczną przeszczepionych bakterii. Po siedmiodniowej inkubacji (rozkład celulozy po miesięcznej) obserwowano ubytek substratów w podłożu. Dla każdego izolatu ustalano zakres aktywności hydrolitycznej wobec skrobi, tributyriny, kazeiny, celulozy. Każdy szczep mógł wykazywać: zupełny brak aktywności; aktywność hydrolityczną wobec tylko jednego substratu (aktywność pojedyncza: amylopolityczna, lub proteolityczna, lub lipolityczna, lub celulozylityczna); aktywność hydrolityczną wobec dwóch substratów (aktywność podwójna: amylopolityczno-lipolityczna, amylopolityczno-proteolityczna, amylopolityczno-celulozylityczna, lipolityczno-celulozylityczna, lipolityczno-proteolityczna, proteolityczno-celulozylityczna); aktywność hydrolityczną wobec trzech związków (aktywność potrójna: amylopolityczno-lipolityczno-celulozylityczna, amylopolityczno-lipolityczno-proteolityczna, lipolityczno-celulozylityczno-proteolityczna, amylopolityczno-celulozylityczno-proteolityczna); aktywność hydrolityczną wobec wszystkich 4 badanych źródeł węgla i/lub energii (aktywność poczwórna amylopolityczno-lipolityczno-

-celulolityczno-proteolityczna). Na podstawie wyników dla kilkuset wyizolowanych z gleb (kontrolnej, słabo lub silnie skażonej miedzią) szczepów bakteryjnych sporządzono tzw. rozkład aktywności hydrolitycznej. W celu ustalenia statystycznie istotnych różnic w aktywności hydrolitycznej mikroorganizmów pochodzących z gleb o różnym stopniu zanieczyszczenia jonami miedzi przeprowadzono analizę wariancji przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Aktywność hydrolityczną bakterii porównywano między glebami, korzystając z testu porównań wielokrotnych Duncana.

Omówienie wyników

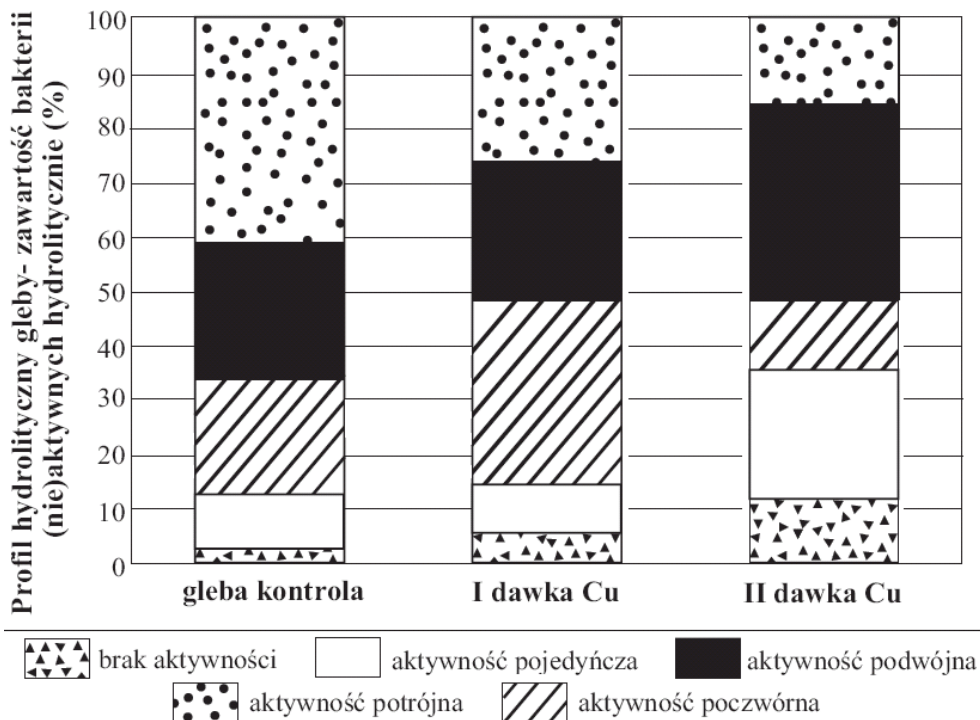
Stwierdzono statystycznie istotny wpływ miedzi na aktywność hydrolityczną bakterii glebowych. Wyraźna zmiana możliwości hydrolitycznych nastąpiła po wprowadzeniu do gleby miedzi w ilości odpowiadającej silnemu zanieczyszczeniu (II dawka). Słabe zanieczyszczenie gleby miedzią (I dawka) nie wywołało tak istotnych statystycznie zmian, jedynie nastąpiły niewielkie (kilkuprocentowe) przesunięcia ilościowe w porównaniu do aktywności hydrolitycznej w glebie kontrolnej (rys. 1). Inni autorzy, badając wpływ miedzi na wybrane grupy mikroorganizmów, także wielokrotnie obserwowali zmniejszenie ich liczebności lub aktywności [1, 15, 16].

Mikroorganizmy z gleby kontrolnej i słabo zanieczyszczonej nie wykazywały wszystkich z 15 możliwych aktywności, wyraźnie można było wyróżnić aktywności dominujące i nieobecne, natomiast rozkład aktywności hydrolitycznych w glebie silnie zanieczyszczonej był bardziej rozproszony, występowały wszystkie z 15 aktywności hydrolitycznych najczęściej w podobnym kilkunastoprocentowym zakresie.

Analizując wyniki aktywności hydrolitycznej dla wszystkich mikroorganizmów wyizolowanych z gleby kontrolnej ustalono, że dominującą aktywnością była potrójna amylopolityczno-lipolityczno-proteolityczna (25% wszystkich przebadanych szczepów), następnie poczwórna amylopolityczno-lipolityczno-proteolityczno-celulolityczna (22,5%) i potrójna lipolityczno-proteolityczno-celulolityczna (12,5%). Nie odnotowano obecności szczepów o pojedynczej aktywności amylopolitycznej i proteolitycznej, aktywność amylopolityczno-celulolityczna i proteolityczno-celulolityczna wykazywało kilka szczepów (około 1%). Analizując poszczególne grupy aktywności (pojedyncza, podwójna, potrójna, poczwórna), ustalono, że w glebie kontrolnej spośród aktywności pojedynczych dominowała lipolityczna (75% wszystkich szczepów wykazujących tylko jedną aktywność) i celulolityczna (25%); spośród aktywności podwójnych lipolityczno-celulolityczna (43%) i lipolityczno-proteolityczna (30%); spośród potrójnych amylopolityczno-lipolityczno-proteolityczna (59%).

Analizując wyniki aktywności hydrolitycznej dla wszystkich mikroorganizmów wyizolowanych z gleby słabo zanieczyszczonej (I dawka), ustalono, że dominującą aktywnością była poczwórna (32,5% wszystkich przebadanych szczepów) lipolityczno-proteolityczno-celulolityczna (18,5%) i lipolityczno-proteolityczna (10,5%). Nie stwierdzono obecności szczepów jedynie celulolitycznych, a zdolność pojedyncza amylopolityczna i proteolityczna występowała jedynie u 1% wszystkich przebadanych bakterii z tej gleby. Analizując poszczególne grupy aktywności (pojedyncza, podwójna, potrójna, poczwórna), ustalono, że w glebie słabo zanieczyszczonej spośród aktywności pojedynczych dominowała lipolityczna (56% wszystkich szczepów wykazujących tylko jedną aktywność) i amylopolityczna (19%), spośród aktywności podwójnych lipolityczno-

-proteolityczna (40%) i lipolityczno-celulolityczna (21%), wśród potrójnych lipolityczno-proteolityczno-celulolityczna (63%).



Rys. 1. Charakterystyka aktywności hydrolitycznej bakterii w glebie kontrolnej, skażonej I dawką i II dawką miedzi. Aktywność pojedyncza obejmuje: bakterie amylolytyczne lub proteolityczne lub lipolityczne lub celulolityczne; aktywność podwójna dotyczy: bakterii o profilu amylolytyczno-lipolitycznym, amylolytyczno-proteolitycznym, amylolytyczno-celulolitycznym, lipolityczno-celulolitycznym, lipolityczno-proteolitycznym, proteolityczno-celulolitycznym; aktywność potrójna to bakterie: amylolytyczno-lipolityczno-celulolityczne, amylolytyczno-lipolityczno-proteolityczne, lipolityczno-celulolityczno-proteolityczne, amylolytyczno-celulolityczno-proteolityczne; aktywność poczwórna to wszechstronne bakterie amylolytyczno-lipolityczno-proteolityczno-celulolityczne

Fig. 1. The profile of the activity of the hydrolytic bacteria in the control soil, contaminated with first dose Cu(I) and second dose Cu(II). The single activity comprises: amylolytic, cellulolytic, lipolytic or proteolytic bacteria; the double activity considers: amylolytic-lipolytic, amylolytic-proteolytic, amylolytic-cellulolytic, lipolytic-proteolytic, lipolytic-cellulolytic, proteolytic-cellulolytic bacteria; the triple activity: amylolytic-lipolytic-cellulolytic, amylolytic-lipolytic-proteolytic, lipolytic-cellulolytic-proteolytic, amylolytic-cellulolytic-proteolytic bacteria; the fourfold activity considers amylolytic-lipolytic-cellulolytic-proteolytic bacteria

Badania Wyszkowskiej i Kucharskiego [16] jednoznacznie wskazują, że metale ciężkie, występujące w nadmiarze w glebie, mogą naruszać jej równowagę biologiczną. Silne zanieczyszczenie gleby miedzią (II dawka) w największym stopniu zmodyfikowało aktywność hydrolityczną bakterii. Dominującą aktywnością była podwójna amylolytyczno-proteolityczna i poczwórna (po 15% wszystkich przebadanych szczepów),

stosunkowo znaczny udział reprezentowały bakterie w ogóle nieaktywne (12,5%) oraz jedynie proteolityczne (10%). Odnotowano udział wszystkich z 15 grup aktywności, ale najmniej bakterii było amylolityczno-lipolityczno-celulolitycznych i lipolitycznych (ok. 1%). Analizując poszczególne grupy aktywności (pojedyncza, podwójna, potrójna, poczwórna), ustalono, że w glebie silnie zanieczyszczonej spośród aktywności pojedynczych dominowała proteolityczna (49% wszystkich szczepów wykazujących tylko jedną aktywność) i celulolityczna (23%); spośród aktywności podwójnych amylolityczno-proteolityczna (40%) i proteolityczno-celulolityczna (24%); spośród potrójnych amylolityczno-lipolityczno-proteolityczna (39%).

Przedstawiona metoda jest przydatna do określenia aktywności hydrolitycznej bakterii (ocenia profil hydrolityczny gleby), jej zaletą jest mały koszt, a wadą pracochłonność. Do metodyki badawczej można włączyć więcej substratów organicznych, by uzyskać szerszy obraz potencjalnych zdolności hydrolitycznych bakterii (gleby).

Wnioski

1. W wyniku badań stwierdzono statystycznie istotny wpływ miedzi na aktywność hydrolityczną bakterii glebowych (amylolityczną, celulolityczną, lipolityczną i proteolityczną).
2. Wyrażna zmiana możliwości hydrolitycznych bakterii (aktywność tylko wobec jednego substratu, dwóch, trzech lub czterech) nastąpiła po wprowadzeniu do gleby miedzi w ilości $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (II dawka). Słabe zanieczyszczenie gleby miedzią ($80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ - I dawka) nie wywołało tak znacznych zmian, jedynie nastąpiły kilkuprocentowe przesunięcia ilościowe w grupach hydrolitycznych w porównaniu do gleby kontrolnej.
3. Mikroorganizmy z gleby słabo zanieczyszczonej (I dawka) nie wykazywały wszystkich z możliwych aktywności hydrolitycznych (kombinacje wszystkich możliwych aktywności pojedynczych, podwójnych, potrójnych i poczwórnej), wyraźnie można wyróżnić aktywności dominujące i nieobecne, natomiast rozkład aktywności hydrolitycznych w glebie silnie zanieczyszczonej (II dawka) był bardziej rozproszony i ilościowo porównywalny.
4. Przedstawiona metoda jest przydatna do określenia aktywności hydrolitycznej bakterii (ocenia profil hydrolityczny gleby), jej zaletą jest mały koszt, a wadą pracochłonność. Do metodyki badawczej można włączyć więcej substratów organicznych, by uzyskać szerszy obraz potencjalnych zdolności hydrolitycznych bakterii (gleby).

Literatura

- [1] Kucharski J., Hłasko A., Wyszowska J. i Jastrzębska E.: Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2000, **427**, 449-455.
- [2] Kabata-Pendias A. i Pendias H.: Biogeochemia pierwiastków śladowych. WN PWN, Warszawa 1999.
- [3] Błaszak M. i Nowak A.: Electron. J. Polish Agricult. Univ., 2006, **9**(2).
- [4] Pal A., Ghosh S. i Paul A.K.: Bioresource Technol., 2006, **97**(10), 1253-1258.
- [5] Ryan R., Ryan D. i Dowling D.: J. Soils Sediment., 2005, **5**(2), 95-100.
- [6] Niklińska M. i Chmiel M.: Drobnoustroje w środowisku. Wyd. AR, Kraków 2007.
- [7] Bieszczada S. i Sobota J.: Zagrożenia, ochrona i kształtowanie środowiska przyrodniczego. Wyd. AR, Wrocław 1999.
- [8] Chmielowski J. i Kłapińska B.: Post. Mikrobiol., 1984, **23**(2), 63-87.
- [9] Dopson M., Baker-Austin C., Koppineedi P.R. i Bond P.L.: Microbiology, 2003, **149**, 1959-1970.
- [10] Spain A.: Rev. Undergr. Res., 2003, **2**, 1-6.

- [11] Antil R.S., Gupta A.P. i Narwal R.P.: Urban Water., 2001, **3**, 299-302.
- [12] Barabasz W., Albińska D., Jaśkowska M. i Lipiec J.: Polish J. Environ. Stud., 2002, **11**(3), 193-198.
- [13] Ciećko Z., Kalembsa S., Wyszowski M. i Rolka E.: Polish J. Environ. Stud., 2004, **13**(2), 333-337.
- [14] Kabata-Pendias A., Motowicka-Trelak T., Piotrowska M., Trelak H. i Witek T.: Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. Ramowe wytyczne dla rolnictwa. Wyd. IUNG, Puławy 1993.
- [15] Lugauskas A., Levinskaitė L., Pečiulytė D., Repeškienė J., Motuzas A. i Vaisvalavičius R.: Ekologia, 2005, **1**, 61-69.
- [16] Wyszowska J. i Kucharski J.: Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2003, **492**, 435-442.

CHANGES IN THE ENZYMATIC ACTIVITY OF SOIL BACTERIA UNDER COPPER ION INFLUENCE

Abstract: This study examines how and to what extent the hydrolytic activity of bacteria is affected by copper, and how changes the metabolic profile of this organisms. Another aim of this study was to present a simple and inexpensive method of assessing the hydrolytic activity of soil microbes. The soil was supplemented with copper(II) chloride dihydrate in two doses, so that its concentration corresponded to weak ($80 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) and acute ($500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) contamination of soil with copper. Bacterial strains were isolated after a two-month long incubation of soil and the range of their amylolytic, cellulolytic, lipolytic and proteolytic activities. Every bacterial isolate could show: the lack of activity; the hydrolytic activity to the only one chemical substrate (amylolytic, cellulolytic, lipolytic or proteolytic activity); activity to two substrates (amylolytic-lipolytic, amylolytic-proteolytic, amylolytic-cellulolytic, lipolytic-proteolytic, lipolytic-cellulolytic, proteolytic-cellulolytic); activity to three compounds (amylolytic-lipolytic-cellulolytic, amylolytic-lipolytic-proteolytic, lipolytic-cellulolytic-proteolytic, amylolytic-cellulolytic-proteolytic), activity to all compounds (amylolytic-lipolytic-cellulolytic-proteolytic). The elaboration of these activities for each soil (for the sum of bacteria) was made and represented as the metabolic profile of soil. Generally, the contamination of soil caused an increase in the number of bacteria unable to hydrolyze any of the examined substrates. Compared with bacteria from the control soil sample, the quantity of inactive isolates doubled in weakly contaminated soil, and increased six times in strongly contaminated soil. At the same a decrease (a dozen or so per cent on average) was observed in the quantity of strains with a threefold activity (capable of hydrolyzing three substrates) and those with fourfold activity (capable of hydrolyzing all the examined substrates).

Keywords: bacteria, hydrolytic activity, copper

Jolanta BOHDZIEWICZ¹ i Mariusz KUGLARZ²

PRODUKTY UBOCZNE PRODUKCJI ZWIERZĘCEJ JAKO ŹRÓDŁO ENERGII ODNAWIALNEJ

ANIMAL BY-PRODUCTS - POTENTIAL SOURCE OF RENEWABLE ENERGY

Abstrakt: Celem prezentowanych badań było przeprowadzenie stabilizacji beztlenowej gnojowicy pochodzącej z bezściółkowej hodowli trzody chlewnej. Fermentację prowadzono w bioreaktorze o pojemności roboczej 3 dm³ w warunkach mezofilnych (36°C±0,5) dla następujących wartości hydraulicznego czasu zatrzymania (HRT): 15, 18, 20, 23, 25, 30, 35 oraz 40 dni. Odpowiadały one obciążeniu komory bioreaktora ładunkiem suchej masy organicznej (s.m.o.) od 1,18 do 3,13 kg s.m.o./m³·d). Podczas eksperymentu wykonywano analizy ilościowe i jakościowe generowanego biogazu oraz analizy fizykochemiczne materiału przefermentowanego. Fermentacja metanowa gnojowicy prowadzona w warunkach dużego stężenia azotu amonowego (5760÷6390 mg NH₄/dm³) okazała się procesem efektywnym dla wartości HRT w zakresie od 25 do 35 dni. Największą produkcję biogazu - 0,86 dm³/(dm³·d) oraz najkorzystniejszy stopień redukcji suchej masy organicznej na poziomie 45,2% uzyskano dla HRT wynoszącego 30 dni. W przypadku prowadzenia fermentacji metanowej dla wartości HRT poniżej 25 odnotowano znaczne zmniejszenie dobowej produkcji biogazu oraz stopnia redukcji suchej masy organicznej. Ponadto stosunek LKT/zasadowości po tym czasie wzrósł powyżej 0,4, co świadczy o niestabilności procesu metanogenezy.

Słowa kluczowe: fermentacja metanowa, energia odnawialna, biogaz, odpady rolnicze, gnojowica świńska

Hodowla zwierząt gospodarskich jest ściśle związana z powstawaniem produktów ubocznych oddziałujących w mniejszy lub większy sposób na środowisko naturalne. W zależności od przyjętego systemu hodowli (ściółkowy, bezściółkowy) powstają stałe i/lub ciekłe produkty uboczne. W systemie ściółkowym powstaje stały produkt uboczny, tzw. obornik, oraz płynna gnojówka, podczas gdy odchody w systemie bezściółkowym to płynna lub półpłynna gnojowica, stanowiąca mieszaninę kału, moczu, wody oraz resztek paszy [1].

Odchody zwierzęce zaliczane są do nawozów naturalnych przeznaczonych do rolniczego wykorzystania. Zgodnie z obowiązującą ustawą o nawozach i nawożeniu należy ściśle przestrzegać dopuszczalnych dawek (max 45 m³/ha), terminów aplikacji (1 marca-30 listopada) oraz wymagań agrotechnicznych (sposób nawożenia, równomierne rozproszczenie na całej powierzchni pola itp.). Ponadto należy zapewnić odpowiednie warunki przechowywania odchodów, w szczególności o konsystencji płynnej. Gnojowicę i gnojówkę należy przechowywać w zbiornikach o pojemności pozwalającej na co najmniej 4-miesięczne gromadzenie. Podczas tego okresu istnieje potencjalne ryzyko niekontrolowanego wycieku, który może doprowadzić do skażenia gleby oraz wód powierzchniowych. Nie bez znaczenia pozostaje również emisja gazów podczas magazynowania, która wpływa niekorzystnie na zmiany klimatu [1-3].

Celem przeprowadzonych badań było określenie efektywności procesu stabilizacji beztlenowej gnojowicy pochodzącej z bezściółkowej hodowli trzody chlewnej.

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, email: jolanta.bohdziewicz@polsl.pl

² Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, email: mkuglarz@ath.bielsko.pl

Kontrolowana fermentacja metanowa wydaje się być rozsądnym rozwiązaniem, głównie ze względu na ochronę wód, gleby oraz powietrza atmosferycznego. Proces ten pozwala na uzyskanie energii odnawialnej oraz ustabilizowanego nawozu organicznego, jakim jest przefermentowana gnojowica.

Materiał i metodyka badań

W badaniach wykorzystano gnojowicę pochodzącą z bezściółkowej hodowli trzody chlewnej. Próbki pobierano na wylocie kanału łączącego stanowiska hodowlane ze zbiornikiem służącym do magazynowania gnojowicy. Charakterystyka fizykochemiczna materiału badawczego została przedstawiona w tabeli 1.

Fermentację metanową prowadzono w warunkach mezofilnych (36°C) w bioreaktorze o pojemności roboczej 3 dm³ dla następujących wartości hydraulicznego czasu zatrzymania (HRT): 15, 18, 20, 23, 25, 30, 35 oraz 40 dni. Odpowiadały one obciążeniu komory bioreaktora ładunkiem suchej masy organicznej (s.m.o.) od 1,18 do 3,13 kg s.m.o./m³·d). Podczas eksperymentu wykonywano analizy fizykochemiczne materiału przefermentowanego oraz pomiary ilości produkowanego biogazu. Periodycznie kontrolowano zawartość metanu w powstającym biogazie. Wszystkie oznaczenia fizykochemiczne wykonano zgodnie z metodyką przedstawioną w Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [4].

Tabela 1
Charakterystyka fizykochemiczna materiału badawczego

Table 1
Characteristics of the digestion feedstock

Parametr	Jednostka	Gnojowica bezściółkowa	
		Zakres wartości	Wartość średnia
pH	-	6,62÷7,32	6,89
ORP	[mV]	-90÷-255	-170
BZT ₅	[g O ₂ /dm ³]	7,74÷15,44	11,34
ChZT _{cieczy nadosadowej}	[g O ₂ /dm ³]	24,2÷38,6	31,5
Azot amonowy	[g NH ₄ ⁺ /dm ³]	4,5÷5,7	5,41
Azot ogólny (Kjeldahla)	[% s.m.]	3,06÷3,12	3,09
Sucha masa (s.m.)	[%]	6,25÷5,72	5,90
Sucha masa organiczna (s.m.o.)	[%]	4,58÷4,92	4,71

Omówienie wyników badań

Fermentację metanową w warunkach dużego stężenia azotu amonowego (5790÷6390 mgNH₄⁺/dm³) prowadzono, wydłużając sukcesywnie czas hydraulicznego zatrzymania (HRT) gnojowicy w bioreaktorze. W trakcie procesu analizowano wpływ tego parametru na stopień usunięcia związków organicznych, dobową i jednostkową produkcję biogazu oraz stabilność procesu.

Wyznaczanie najkorzystniejszych parametrów operacyjnych procesu rozpoczęto od najkrótszego HRT wynoszącego 15 dni, co odpowiadało obciążeniu komory reaktora ładunkiem suchej masy organicznej na poziomie 1,18 kg s.m.o./m³·d). Dla tych warunków prowadzenia procesu uzyskano niski stopień usunięcia suchej masy organicznej - 25,2%.

Ponadto stosunek lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) do zasadowości przekroczył 0,4, tj. wartość wskazującą na niestabilność procesu metanogenezy [5, 6].

Wraz z wydłużaniem czasu zatrzymania gnojowicy w bioreaktorze odnotowano stopniowy wzrost stopnia usunięcia suchej masy organicznej. Maksymalną wartość tego wskaźnika, tj. 45,2%, uzyskano dla HRT wynoszącego 30 dni. Dalsze zwiększanie wartości HRT spowodowało nieznaczne obniżenie stopnia usunięcia s.m.o. (42,3%). Prowadząc proces fermentacji w zakresie HRT od 15 do 23, stwierdzono duże obciążenie odcieku pofermentacyjnego rozpuszczonymi związkami organicznymi. Wartość ChZT dla tego zakresu HRT kształtowała się odpowiednio w granicach od 28,5 do 22,0 g O₂/dm³. Pozwoliło to na stwierdzenie, iż zakres ten (HRT od 15 do 23 dni) był wystarczająco długi tylko dla zajścia pełnej hydrolizy oraz acydogenezy. Powyższe stwierdzenie zostało dodatkowo potwierdzone dużym stężeniem LKT (7540÷5170 mg CH₃COOH/dm³) oraz zwiększonym stosunkiem LKT/zasadowości (0,61÷0,43).

Prowadząc proces dla HRT powyżej 23 dni, odciek pofermentacyjny zawierał zarówno ponad 2-krotnie mniejsze stężenie LKT (3150÷3800 mg CH₃COOH/dm³), jak również obciążenie związkami organicznymi (ChZT 12,9÷14,3 g O₂/dm³). Ponadto stosunek LKT/zasadowości nie przekroczył wartości 0,4, co świadczyło o stabilności procesu metanogenezy. Pełna charakterystyka fizykochemiczna gnojowicy przefermentowanej została przedstawiona w tabeli 2.

Tabela 2

Charakterystyka fizykochemiczna gnojowicy po procesie fermentacji metanowej

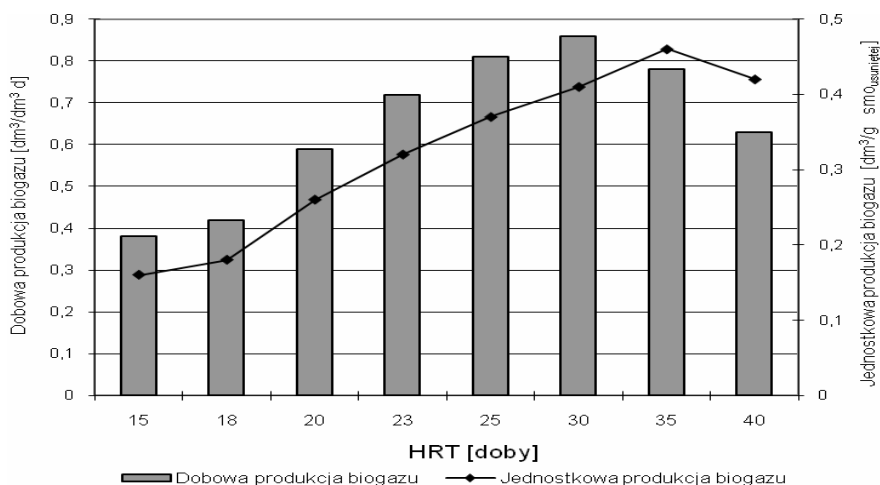
Table 2

Physical and chemical properties of the digested manure

Wskaźnik	Czas hydraulicznego zatrzymania HRT [doby]							
	15	18	20	23	25	30	35	40
pH [-]	7,44	7,51	7,59	7,60	7,85	7,90	7,93	7,95
s.m. [%]	4,58	4,42	4,12	4,01	3,93	3,60	3,69	3,70
s.m.o. [%]	3,52	3,41	3,14	2,96	2,88	2,58	2,72	2,71
stopień usunięcia s.m. [%]	22,4	25,1	30,3	32,1	33,4	39,0	37,5	37,2
stopień usunięcia s.m.o. [%]	25,2	27,6	33,3	37,0	38,8	45,2	42,3	42,3
ChZT [g O ₂ /dm ³]	28,5	26,2	24,4	22,0	14,3	13,0	12,9	14,3
Azot amonowy [g NH ₄ ⁺ /dm ³]	6,39	6,21	5,94	5,88	5,79	5,81	5,92	5,89
LKT [g CH ₃ COOH/dm ³]	7,54	7,38	7,25	5,17	3,80	3,15	3,47	3,79
Zasadowość [g CaCO ₃ /dm ³]	12,3	12,4	12,3	12,0	12,2	13,7	13,6	14,3
LKT/zasadowości [-]	0,61	0,60	0,58	0,43	0,31	0,23	0,23	0,26

W trakcie prowadzenia procesu fermentacji dokonywano również pomiaru ilości wydzielającego się biogazu. Rysunek 1 przedstawia dobową oraz jednostkową produkcję biogazu. Prowadząc proces fermentacji dla HRT w zakresie 15÷18 dni, uzyskano niską dobową (0,38÷42 dm³/dm³·d) oraz jednostkową (0,16÷0,18 dm³/g s.m.o._{usuniętej}) produkcję biogazu. Następnie dobowa oraz jednostkowa produkcja biogazu wzrastała wraz z wydłużaniem czasu zatrzymania gnojowicy w bioreaktorze. Największą dobową produkcję biogazu - 0,86 (dm³/dm³·d) uzyskano dla HRT wynoszącego 30 dni, co stanowi ponad 2-krotny wzrost w porównaniu do ilość biogazu wyprodukowanego dla HRT w czasie 15-18 dni. Jednostkowa produkcja biogazu w tych warunkach wyniosła 0,41 dm³/g s.m.o._{usuniętej}. Wydłużenie czasu zatrzymania z 30 do 35 dni skutkowało

zmniejszeniem dobowej produkcji biogazu ($0,78 \text{ dm}^3/\text{dm}^3 \cdot \text{d}$), podczas gdy jednostkowa produkcja biogazu osiągnęła swoją maksymalną wartość - $0,46 \text{ dm}^3/\text{g s.m.o. usuniętej}$. Dalsze wydłużenie czasu zatrzymania nie wpłynęło pozytywnie na ilość wydzielającego się biogazu.



Rys. 1. Dobowa oraz jednostkowa produkcja biogazu

Fig. 1. Daily biogas production and biogas yields

Periodycznie analizowano również zawartość metanu w produkowanym biogazie. Dla procesu prowadzonego w zakresie HRT od 23 do 40 dni średnia zawartość metanu w biogazie oscylowała wokół 75% obj. Prowadząc natomiast proces dla HRT poniżej 23 dni, ilość metanu w biogazie zmieniała się w dosyć szerokich granicach, tj. od 55 do 63% obj. Mniejsza zawartości metanu oraz znaczące fluktuacje zostały przypisane małemu zakresowi HRT, uniemożliwiającemu zajście pełnej metanogenezy w przypadku tego typu substratów.

Wnioski

1. Biorąc pod uwagę ochronę środowiska naturalnego oraz wymogi dotyczące magazynowania płynnych odchodów zwierzęcych, prawidłowo prowadzona stabilizacja beztlenowa płynnych odchodów rolniczych z jednoczesnym odzyskiem energii w postaci biogazu wydaje się być racjonalnym rozwiązaniem.
2. Fermentacja metanowa analizowanej gnojowicy w warunkach dużego stężenia azotu amonowego ($5760 \div 6390 \text{ mg NH}_4/\text{dm}^3$) okazała się procesem efektywnym dla HRT w zakresie od 25 do 35 dni.
3. Największą produkcję biogazu na poziomie $0,86 \text{ dm}^3/(\text{dm}^3 \cdot \text{d})$ oraz stopień usunięcia suchej masy organicznej 45,2% uzyskano dla HRT równego 30 dni, co odpowiadało obciążeniu komory reaktora ładunkiem s.m.o. - $1,57 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$.

4. W przypadku prowadzenia fermentacji metanowej dla wartości HRT mniejszej niż 25 odnotowano znaczący wzrost obciążenia odcieku pofermentacyjnego związkami organicznymi oraz obniżenie: produkcji biogazu i stopnia usunięcia suchej masy organicznej. Ponadto stosunek LKT/zasadowości kształtował się w zakresie wskazującym na niestabilność procesu metanogenezy.

Literatura

- [1] Romaniuk W.: Ekologiczne systemy gospodarki obornikiem i gnojowicą. Instytut Budownictwa, Mechanizacji i Elektryfikacji Rolnictwa, Warszawa 2004.
- [2] Ustawa z dnia 10 lipca 2007 roku o nawozach i nowożeniu. DzU Nr 147, poz. 1033.
- [3] Załącznik do rozporządzenia Rady Ministrów z dnia 14 kwietnia 2004: Wymagania prowadzenia działalności rolniczej z zasadami zwykłej dobrej praktyki rolniczej. DzU Nr 73, poz. 657.
- [4] Eaton A.D., Clesceril S. i Greenberg A.E.: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington 1995.
- [5] Magrel L.: Prognozowanie procesu fermentacji metanowej mieszaniny osadów ściekowych oraz gnojowicy. Wyd. Polit. Białostockiej, Białystok 2004.
- [6] Dymaczewski Z. i Lozański M.: Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków. PZITS, Poznań 1995.

ANIMAL BY-PRODUCTS - POTENTIAL SOURCE OF RENEWABLE ENERGY

Abstract: The aim of the research project was to stabilize the manure generated in non-straw-bedded farm in anaerobic conditions. The digestion was conducted in a bioreactor with a working volume of 3 dm³. The digester was maintained at a constant temperature of 36°C (±0.5). The process was carried out at the following hydraulic retention times (HRT): 15, 18, 20, 23, 25, 30, 35 and 40 days. The applied range of HRT corresponds to the OLR value of between 1.18 and 3.13 kg VS/(m³·d). Both analyses of the biogas produced as well as fermentation digestate were carried out during the experiment. Anaerobic digestion of the analysed manure in conditions of high ammonia concentration (5760÷6390 mg NH₄⁺/dm³) found out to be effective for the HRT value of between 25 and 35 days. The highest biogas production, ie 0.86 dm³/(dm³·d) as well as volatile solids (VS) reduction, ie 45.2% was achieved for the HRT of 30 days. When the HRT was reduced to below 25 days, a significant decrease in biogas production and VS removal was noticed. Moreover, the VFA/alkalinity ratio exceeded 0.4; ie a value which is believed to cause instability in methanogens activity.

Keywords: methane fermentation, renewable energy, biogas, animal by-products, swine manure

Magdalena BOROWIEC¹, Marta HUCULAK¹, Krystyna HOFFMANN¹
i Józef HOFFMANN¹

OCENA ZAWARTOŚCI DITIOKARBAMINIANÓW I PYRETROIDÓW W PRODUKTACH SPOŻYWCZYCH ZGODNIE Z OBOWIĄZUJĄCYM W POLSCE PRAWODAWSTWEM

ASSESSMENT OF DITHIOCARBAMATES AND PYRETHROIDS CONTENT IN FOOD PRODUCTS IN ACCORDANCE WITH POLISH LAWS IN FORCE

Abstrakt: Przeprowadzone badania obejmowały oznaczenia zawartości pozostałości pestycydów z grupy pyretroidów i ditiokarbaminianów w pomidorach. Badano warzywa pochodzenia krajowego z terenu województwa dolnośląskiego. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że w żadnej z próbek poddanych analizie chemicznej na zawartości ditiokarbaminianów nie stwierdzono przekroczeń najwyższych dopuszczalnych poziomów NDP określonych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 16 maja 2007 r. w sprawie pozostałości pestycydów, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni; w żadnej z próbek nie stwierdzono przekroczeń NDP pozostałości pyretroidów: bifentryny, cypermetryny i deltametryny.

Słowa kluczowe: insektycydy, fungicydy, toksyczność, najwyższy dopuszczalny poziom

Bezpieczeństwo żywności jest obok jej wartości odżywczych jednym z najważniejszych czynników, mających wpływ na zdrowie człowieka, dlatego monitoring żywności jest podstawowym sposobem, umożliwiającym ocenę jej jakości zdrowotnej w odniesieniu do populacji. Ma on szczególne znaczenie dla oceny narażenia ludności na pozostałości pestycydów w środkach spożywczych, bowiem pozwala na wskazanie tych pestycydów, które występują w największych ilościach w żywności oraz tych produktów spożywczych, które najczęściej zawierają ich pozostałości. Potrzeba śledzenia pozostałości chemicznych środków ochrony roślin w żywności wynika również z ich toksycznego działania oraz powszechności stosowania w rolnictwie [1, 2].

Pestycydy są szeroko stosowanym i jak dotąd najskuteczniejszym sposobem ochrony upraw i produktów pochodzenia roślinnego przed szkodnikami. Związki te oprócz korzystnego wpływu na produkcję roślinną mogą powodować groźne działania uboczne, wynikające z faktu, że na ogół są to substancje o właściwościach toksycznych. Ustalanie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni ma na celu ochronę zdrowia konsumentów [3-8].

Insektycydy

Insektycydy to najczęściej i najpowszechniej stosowane w ochronie roślin środki owadobójcze. Do tej grupy należą pochodne węglowodorów chlorowanych. Związki te dobrze akumulują się w organizmie, gdzie niezmiennione zalegają przez długi okres.

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

Powolne kumulowanie się tych substancji w organizmie powoduje, że zatrucia te przebiegają w postaci utajonej, nie dając objawów patologicznych przez wiele lat.

Syntetyczne pyretroidy, należące do grupy insektycydów, pochodnych kwasu chryzantemowego, charakteryzują się szerokim spektrum działania w stosunku do owadów. Dopuszczone zostały one do stosowania w ochronie warzyw, ziemniaków, owoców, roślin przemysłowych, a także lasów. Tak szeroki zakres ich stosowania stwarza niebezpieczeństwo pozostałości tych związków w żywności pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. Cechuje je duża aktywność insektobójcza oraz mała toksyczność dla organizmów stałocieplnych. Wadą jest mała trwałość i szybki rozkład pod wpływem czynników zewnętrznych, szczególnie światła, co sprawiło, że znalazły one zastosowanie tylko do zwalczania szkodników w pomieszczeniach zamkniętych [9].

Fungicydy

Fungicydy to środki grzybobójcze, do których należą m.in. pochodne kwasu ditiokarbaminowego [9, 10]. Ditiokarbaminiany są jedną z najważniejszych grup wśród fungicydów stosowanych w rolnictwie. Należą do substancji o małej toksyczności. Do organizmu dostają się przez przewód pokarmowy i układ oddechowy, a następnie gromadzą się wybiórczo w tarczycy i gruczołach płciowych. Większość z nich utrzymuje się w organizmie do tygodnia (wyjątek: tiuram - do miesiąca), ulegając przemianom do bardziej toksycznych metabolitów [9]. Ditiokarbaminiany są analizowane w przeliczeniu na disiarczki węgla CS₂.

Wymagania prawne

Zawartości najwyższych dopuszczalnych pozostałości (NDP) pestycydów określa Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 16 maja 2007 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni [3].

Metodyka badań

Zasady pobierania próbek

Zasady pobierania próbek na zawartość pozostałości pestycydów określa procedura Państwowego Zakładu Higieny - Zakład Toksykologii Środowiskowej „Metody pobierania próbek produktów pochodzenia roślinnego i zwierzęcego dla celów badania zgodności z NDP pestycydów” [11].

Oznaczanie pozostałości pestycydów

Oznaczanie pozostałości ditiokarbaminianów

Metoda spektrofotometrycznego oznaczania ditiokarbaminianów i disiarczku tiuramu polega na ogrzewaniu próbki z kwasem chlorowodorowym i chlorkiem cyny(II) w celu uwolnienia disiarczku węgla z obecnych w niej pozostałości ditiokarbaminianów. Disiarczek węgla jest odbierany z układu i oczyszczany przez destylację, a następnie zbierany w etanolewym roztworze octanu miedzi(II) i dietanoloaminy. Absorbancja

produktów reakcji mierzona była przy długości fali $\lambda = 435$ nm. Oznaczenie wykonane było zgodnie z normą PN-EN 12396-1 [12].

Oznaczanie pozostałości pyretroidów

Oznaczanie pozostałości pyretroidów w materiale roślinnym wg Wydawnictw Metodycznych Państwowego Zakładu Higieny z roku 1988 „Metody badania pozostałości pestycydów” polega na ekstrakcji pyretroidów z materiału roślinnego do roztworu metanolowo-wodnego, reekstrakcji do *n*-heksanu i ilościowym oznaczeniu tych związków w ekstrakcie heksanowym metodą chromatografii gazowej [13].

Omówienie wyników badań

Wyniki analiz chemicznych w kierunku pozostałości ditiokarbaminianów

Na obecność pozostałości ditiokarbaminianów przebadano osiem próbek pomidorów, które pobrane zostały na terenie województwa dolnośląskiego.

Zawartość pozostałości ditiokarbaminianów obliczono jako ułamek masowy pozostałości *w*, w miligramach na kilogram produktu wyrażony w przeliczeniu na CS₂ [12]:

$$w = \frac{m_c}{m_t}$$

gdzie:

m_c - masa uwolnionego disiarczku węgla (odczytana z krzywej wzorcowej) [μg],

m_t - masa badanego materiału (przed usunięciem jakichkolwiek fragmentów, np. pestek) [g].

Za wynik przyjęto średnią arytmetyczną dwóch równolegle wykonanych oznaczeń.

W tabeli 1 przedstawiono zawartość pozostałości ditiokarbaminianów w pomidorach w przeliczeniu na disiarczek węgla.

Tabela 1

Zawartość pozostałości ditiokarbaminianów w próbkach pomidorów w przeliczeniu na CS₂ [mg/kg pomidorów]

Table 1

Dithiocarbamate residue content in tomatoes samples in terms of CS₂ [mg/kg of tomatoes]

Nr próbki pomidorów	Zawartość pozostałości ditiokarbaminianów w próbce w przeliczeniu na disiarczek węgla [mg/kg]
1	0,090
2	0,090
3	0,005
4	0,100
5	0,110
6	0,155
7	0,095
8	0,090

W żadnej z przebadanych próbek nie stwierdzono przekroczeń pozostałości ditiokarbaminianów, które w przypadku pomidorów wynoszą 3,0 mg/kg produktu.

Niewielkie zawartości tych zanieczyszczeń w przebadanym materiale roślinnym mieszczą się w granicach NDP, które określa załącznik 1 Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 16 maja 2007 r. [3].

Wyniki analiz chemicznych na zawartość pozostałości pyretroidów

Zawartość pyretroidów w materiale roślinnym w [mg/kg produktu] obliczono według wzoru [11]:

$$C_x = \frac{C \cdot V_1 \cdot V_3}{m \cdot V_2}$$

w którym:

C_x - stężenie badanej substancji [mg/kg produktu],

C - stężenie w ekstrakcie, uzyskanym z próbki poddanej analizie [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$],

m - masa próbki pobrana do analizy [g],

V_1 - objętość, do której uzupełniono zagęszczony eluat [cm^3],

V_2 - ilość przesączu pobrana do analizy [cm^3],

V_3 - ilość rozpuszczalnika pobrana do ekstrakcji [cm^3].

Na zawartość pozostałości pyretroidów zostało przebadanych osiem próbek pomidorów. Zawartości pozostałości pyretroidów w próbkach pomidorów przedstawiono w tabeli 2.

Zawartość pozostałości pyretroidów w próbkach pomidorów [mg/kg pomidorów]

Tabela 2

Pyrethroid residue content in tomatoes samples [mg/kg of tomatoes]

Table 2

Nr próbki pomidorów	Zawartość pozostałości pyretroidów [mg/kg]		
	bifentryna	cypermetryna	deltametryna
1	< 0,01 *	< 0,04 *	< 0,05 *
2	< 0,01 *	< 0,04 *	< 0,05 *
3	< 0,01 *	< 0,04 *	< 0,05 *
4	< 0,01 *	< 0,04 *	< 0,05 *
5	< 0,01 *	< 0,04 *	< 0,05 *
6	< 0,01 *	< 0,04 *	< 0,05 *
7	< 0,01 *	< 0,04 *	< 0,05 *
8	< 0,01 *	< 0,04 *	< 0,05 *

* poniżej granicy oznaczalności (below the determinability limit)

W przebadanych próbkach pomidorów nie stwierdzono zawartości pyretroidów. Najwyższe dopuszczalne poziomy (NDP) pozostałości pyretroidów w badanym produkcie wynoszą [3]:

- bifentryna 0,2 mg/kg produktu,
- cypermetryna 0,5 mg/kg produktu,
- deltametryna 0,3 mg/kg produktu,

zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 16 maja 2007 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni.

Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania obejmowały oznaczenia zawartości pozostałości pestycydów z grupy pyretroidów i ditiokarbaminianów w pomidorach. Badaniu zostały poddane warzywa pochodzenia krajowego z terenu województwa dolnośląskiego.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że:

- W żadnej z próbek poddanych analizie chemicznej, w kierunku zawartości ditiokarbaminianów nie stwierdzono przekroczeń NDP określonych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 16 maja 2007 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni.
- W żadnej z próbek poddanych analizie chemicznej w kierunku zawartości pyretroidów nie stwierdzono pozostałości: bifentryny, cypermetryny, deltametryny, co jest zgodne z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 16 maja 2007 r. w sprawie NDP pozostałości środków ochrony roślin, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni.

Stosowanie chemicznych środków ochrony roślin w dawkach zalecanych przez producenta gwarantuje, że efekty uboczne są niewielkie i ustępują po krótkim czasie. Dopiero wielokrotne zwiększenie dawki prowadzi do silniejszych lub dłużej trwających zakłóceń.

Literatura

- [1] Góralczyk K., Ludwicki J. K., Czaja K. i Struciński P.: *Monitoring pozostałości pestycydów w żywności w Polsce*. Roczn. Państ. Zakł. Higieny, 1998, **49**(3), 331-339.
- [2] Karłowski K., Andrzejewska E., Urbanek-Karłowska B., Windyga B. i Wojciechowska-Mazurek M.: *Propozycje zmian w Polskim ustawodawstwie żywnościowym w zakresie substancji dodatkowych, zanieczyszczeń chemicznych i mikrobiologicznych*. Państ. Zakł. Higieny, Warszawa 1997.
- [3] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 16 maja 2007 r. DzU Nr 19 z dnia 4 lipca 2007 r., poz. 817.
- [4] Council on Scientific Affairs: *Educational and Informational Strategies to Reduce Pesticide Risks*. Prevent. Med., 1997, **26**(2), 191-200.
- [5] Richardson M.: *Pesticides - friend or foe?* Water Sci. Technol., 1998, **8**, 19-25.
- [6] Nikonorow M.: *Zanieczyszczenia chemiczne i biologiczne żywności*. WNT, Warszawa 1980.
- [7] Nowak A.: *Wykorzystanie mikroorganizmów w biotechnologii środowiskowej*. Chem. Inż. Ekol., 1997, **4**(6), 869-893.
- [8] Smoczyński S. i Amarowicz R.: *Chemiczne skażenia żywności*. WNT, Warszawa 1988.
- [9] <http://www.wsip.com.pl/serwisy/czaschem/artykuly>
- [10] Kędzierska I. i Kędzierski W.: *Ekologiczna profilaktyka chorób uwarunkowanych przez czynniki środowiskowe*. Wyd. Med., Warszawa 1997.
- [11] Państwowy Zakład Higieny. Zakład Toksykologii Środowiskowej: *Metody pobierania próbek produktów pochodzenia roślinnego i zwierzęcego dla celów badania zgodności z NDP pestycydów*. Warszawa 2002.
- [12] PN-EN 12396-1:2002 - *Żywność o niskiej zawartości tłuszczu - Oznaczenie pozostałości ditiokarbaminianów i disiarczku tiuramu*.
- [13] Opracowanie zbiorowe: *Metody badania pozostałości pestycydów*. Wyd. Metod. PZH, Warszawa 1988.

ASSESSMENT OF DITHIOCARBAMATES AND PYRETHROIDS CONTENT IN FOOD PRODUCTS IN ACCORDANCE WITH POLISH LAWS IN FORCE

Abstract: Eight samples of tomatoes, uptaken in the Lower Silesian province, were tested for the presence of dithiocarbamates and pyrethroids. The tests covered the determination of the residue content of pesticides belonging to the groups of pyrethroids and dithiocarbamates in tomatoes. Vegetables coming from the area of the

Lower Silesian province were tested. On the basis of the test results it has been established that: in none of the samples subjected to the chemical analysis for the dithiocarbamate residue content any exceedance of MAR (Maximum Allowable Residues) defined in the Health Ministry Order of 16 May 2007 concerning the maximum allowable pesticide residue levels in foodstuffs or on their surface was found; in none of the samples subjected to the chemical analysis for the pyrethroid content any residues of: bifenthrin, cypermethrin and deltamethrin were found.

Keywords: insecticides, fungicides, toxicity, maximum allowable levels

Magdalena BOROWIEC¹, Marta HUCULAK¹, Krystyna HOFFMANN¹
i Józef HOFFMANN¹

OCENA ZAWARTOŚCI WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH W PRODUKTACH SPOŻYWCZYCH ZGODNIE Z OBOWIĄZUJĄCYM W POLSCE PRAWODAWSTWEM

ASSESSMENT OF SELECTED HEAVY METALS CONTENT IN PLANT FOOD PRODUCTS IN ACCORDANCE WITH POLISH LAW IN FORCE

Abstrakt: Przeprowadzone badania obejmowały oznaczenia zawartości pierwiastków chemicznych Pb i Cd w wybranych owocach. Badaniu zostały poddane owoce pochodzenia krajowego z terenu województwa dolnośląskiego. W trzech z pięciu przebadanych próbek materiału roślinnego nie stwierdzono zawartości tych pierwiastków, pozostałe próbki zawierają minimalne ilości badanych zanieczyszczeń w porównaniu ze stężeniami podanymi w Rozporządzeniu Komisji Europejskiej (WE) Nr 466/2002 z dnia 8 marca 2001 r. ustalającym najwyższe dopuszczalne poziomy dla niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. Nie stanowią więc zagrożenia dla uprawianych roślin, a tym samym dla organizmów żywych.

Słowa kluczowe: ołów, kadm, toksyczność, najwyższy dopuszczalny poziom

W ostatnich latach problem ochrony środowiska przyrodniczego nabiera coraz większego społecznego znaczenia. W wyniku emisji przemysłowych, komunalnych i komunikacyjnych wprowadzane są do środowiska coraz większe ilości substancji zanieczyszczających. Szczególnie niebezpieczeństwo stanowią metale ciężkie. W stosunku do groźnych społecznie mikrobiologicznych skażeń żywności, wywołujących natychmiastowe zatrucia, skażenia chemiczne mają tę specyfikę, że ich skutki bardzo rzadko prowadzą do ostrych zatruc. Mogą natomiast wywołać stany chorobowe z dużym przesunięciem czasowym. Największe ilości metali, aż 80%, dostają się do organizmu wraz z pożywieniem poprzez przewód pokarmowy. Szacunkowa ocena pobrania metali w racjach pokarmowych wskazuje, że ponad 30% toksycznych związków dostarczają warzywa i owoce [1, 2].

Konsekwencją stosowania środków do ochrony roślin i osadzania się metali ciężkich są produkty spożywcze niepełnowartościowe ze względu na niedobór naturalnych składników odżywczych, biopierwiastków czy witamin, ale również obecność pierwiastków toksycznych (np. ołowiu, arsenu, chromu, kadmu, rtęci, niklu, cyny itd.) i różnych niepożądanych związków chemicznych [3-5].

Metale ciężkie - ich występowanie w produktach roślinnych

Wspólną cechą metali ciężkich, a zwłaszcza ołowiu i kadmu, jest zdolność do kumulacji w organizmie, a długi czas biologicznego półtrwania powoduje chroniczną toksyczność. Dlatego też stwarzają one szczególnie duże niebezpieczeństwo. Metale te są intensywnie pobierane przez rośliny rosnące na glebach kwaśnych o pH < 6,5 [6]. Metale ciężkie przenikają do roślin zarówno z gleby, poprzez korzenie, jak i z pyłu

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

atmosferycznego, jednak w przypadku ołowiu i kadmu niebezpieczeństwo pobierania ich z gleby trwa nawet po usunięciu źródeł uciążliwości, ponieważ obydwa pierwiastki cechują się bardzo dużą trwałością w środowisku. Rośliny zatrzymują pobrane metale, głównie w korzeniach, chociaż kadm jako pierwiastek bardzo mobilny, przechodzi również do części nadziemnych roślin. Pobieranie metali z podłoża jest procesem złożonym i zależy od wielu czynników, takich jak: jego skład, odczyn, forma chemiczna pierwiastka, gatunek rośliny (zdolności akumulacyjne), warunki atmosferyczne itp. Największe stężenia substancji toksycznych znajdują się jednak w ściekach i odpadach przemysłowych, substancje te mogą przedostawać się również do gleb, wód gruntowych i powierzchniowych.

Warzywa szybko reagują na wzrost stężenia metali w środowisku zwiększeniem ich zawartości w tkankach, odzwierciedlają więc stan środowiska i ewentualne zagrożenie dla człowieka [6, 7].

Kadm

Kadm jest pierwiastkiem zaliczanym do zanieczyszczeń żywności zasługujących na szczególną uwagę zarówno ze względu na jego właściwości toksykologiczne, jak i na wzrastające rozpowszechnienie w środowisku przyrodniczym.

Wchłanianie związków kadmu przez organizm człowieka uzależnione jest od ich rozpuszczalności. Kadm ulega głównie akumulacji w nerkach i ma długi okres półtrwania u człowieka, wynoszący 10-35 lat. Nerki są organem najbardziej narażonym na toksyczne działanie kadmu. Istnieją dowody rakotwórczości kadmu wchłanianego drogą oddechową [8-10].

Głównym źródłem kadmu w żywności są zanieczyszczenia środowiska. Zanieczyszczenie gleby kadmem jest niebezpieczne, ponieważ rośliny wyjątkowo łatwo pobierają go i kumulują w korzeniu, a przy większych jego ilościach w środowisku rośliny mogą go gromadzić w znacznych ilościach. Oddziałuje on na nie toksycznie, bezpośrednio i pośrednio przez interakcje z innymi metalami ciężkimi (Zn, Cu i in.). Kadm może również migrować do żywności z przedmiotów użytku, np. z naczyń kuchennych [3, 11].

Kadm jest pobierany przez rośliny wyjątkowo łatwo zarówno przez system korzeniowy, jak i liście, na ogół proporcjonalnie do stężenia w środowisku. Korzenie roślin łatwo pobierają kadm w postaci kationu Cd^{2+} , jonów uwodnionych oraz chelatów. Kadm jest przyswajany przez rośliny bez względu na właściwości gleb. Transport kadmu w roślinie jest łatwy, ale przy zwiększonym pobieraniu pozostaje głównie akumulowany w korzeniach, nawet w przypadkach absorpcji przez blaszki liściowe. Wyjątek stanowią rośliny narażone na duży opad atmosferyczny kadmu, co powoduje kilkakrotnie większe nagromadzenie w liściach niż w korzeniach spichrzowych (np. marchew, burak). Rośliny wykazujące odporność na duże stężenia kadmu tworzą różne związki białkowe, tzw. fitochelatyny, które, wiążąc ten metal, neutralizują jego fitotoksyczność [1]. Łatwe przyswajanie kadmu przez rośliny związane jest z ryzykiem bezpośredniego włączenia nadmiernych jego ilości do diety człowieka.

Ołów

Ołów pobierany jest przez rośliny i akumulowany głównie w korzeniach oraz w częściach nadziemnych, również środowisko kwaśne sprzyja migracji ołowiu

z opakowań i urządzeń technologicznych do żywności. Oddziałuje na rośliny bezpośrednio oraz przez interakcję z innymi składnikami. Jest pierwiastkiem bardzo toksycznym dla organizmów zwierzęcych [11, 12].

Szkodliwy wpływ ołowiu na rośliny jest obserwowany głównie przez zaburzenia fotosyntezy, podziału komórek oraz gospodarki wodnej. Objawy toksyczności polegają na ciemnozielonym zabarwieniu i wędnięciu liści oraz skróceniu korzeni.

Pobieranie ołowiu przez korzenie jest procesem biernym i proporcjonalnym do występowania jego rozpuszczalnych form w podłożu. W miarę wzrostu stężenia ołowiu w roztworze glebowym zwiększa się jego ilość w roślinach, w znacznie większym stopniu w korzeniach niż w częściach nadziemnych. Intensywność pobierania zależy od właściwości roślin oraz od warunków glebowych. Czynnikiem wyraźnie ograniczającym jego pobieranie są przede wszystkim: wzrost odczynu gleby i spadek temperatury otoczenia. Ołów pobrany przez korzenie zostaje w nich nagromadzony, a stopień transportu do zielonych części rośliny jest bardzo ograniczony [8, 9].

Wymagania prawne

Zawartości NDP (najwyższy dopuszczalny poziom) dotyczące metali ciężkich zawarte są w Rozporządzeniu Komisji (WE) Nr 466/2001 z dnia 8 marca 2001 r., ustalającym największe dopuszczalne poziomy dla niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych, sekcja 3 [10]. NDP zawartości ołowiu (Pb) i kadmu (Cd) w produktach pochodzenia roślinnego przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Tabela 1
NDP zawartości ołowiu (Pb) w produktach pochodzenia roślinnego [18]

MAL of lead (Pb) content in fresh plant products [18]

Produkt	NDP zawartości ołowiu [mg/kg śwież. mas.]
Warzywa, z wyjątkiem kapustnych, warzyw liściastych, świeże zioła oraz wszystkie grzyby	0,1
Kapustne, warzywa liściaste i wszystkie grzyby uprawne	0,3
Owoce z wyjątkiem jagodowych i małych owoców	0,1
Owoce jagodowe i małe	0,2

Tabela 2
NDP zawartości kadmu (Cd) w produktach pochodzenia roślinnego [18]

MAL of cadmium (Cd) content in fresh plant products [18]

Produkt	NDP zawartości kadmu [mg/kg śwież. mas.]
Warzywa i owoce z wyjątkiem warzyw liściastych, świeżych ziół, wszystkich grzybów, warzyw łądogowych, korzeniowych i ziemniaków	0,05
Warzywa liściaste, świeże zioła, seler korzeniowy i wszystkie grzyby uprawne	0,2
Warzywa łądogowe, korzeniowe i ziemniaki z wyjątkiem selera korzeniowego	0,1

Metodyka badań

Celem niniejszej pracy było zbadanie zawartości metali ciężkich (Pb, Cd) w produktach pochodzenia roślinnego oraz ich ocena zgodnie z obowiązującym prawodawstwem. Na zawartość wyżej wymienionych zanieczyszczeń były badane owoce i warzywa pochodzenia krajowego.

Zasady dotyczące pobierania próbek na obecność Pb i Cd są zawarte w Dzienniku Ustaw nr 120 z dnia 28 maja 2004 r. Przepisy te reguluje poz. 1257 Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 30 kwietnia 2004 r. w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności. Metody pobierania, przygotowania oraz wytyczne dotyczące próbek znajdują się w załączniku 1 tego rozporządzenia [13].

Oznaczanie zawartości metali ciężkich

Oznaczanie ołowiu i kadmu w materiale roślinnym

Mineralizacja próbki w celu oznaczania ołowiu i kadmu wykonana została zgodnie z „Metodą oznaczania ołowiu, kadmu, miedzi i cynku w produktach spożywczych techniką płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej” [14].

Metoda polega na suchej mineralizacji próbek oraz oznaczeniu zawartości metali techniką płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej po ekstrakcji ketonem metyloizobutylovym kompleksów Pb i Cd z 1-pirolidynoditiokarbaminianem amonu [14].

Omówienie wyników badań

Przeprowadzone badania obejmowały oznaczenia zawartości pierwiastków chemicznych Pb i Cd w wybranych owocach. Badano owoce pochodzenia krajowego z terenu województwa dolnośląskiego.

Obliczeń zawartości Pb i Cd w produkcie w mg/kg dokonano według wzoru [14]:

$$X_n = \frac{(C_n - C_{sl}) \cdot V}{m}$$

gdzie: C_n - stężenie oznaczanego pierwiastka w mineralizacie [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$], C_{sl} - stężenie oznaczanego pierwiastka w próbce odczynnikowej [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$], V - całkowita objętość mineralizatu badanej próbki [cm^3], m - masa odważki analitycznej badanego produktu [g].

Za wynik końcowy oznaczania przyjęto średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległe wykonywanych oznaczeń, różniących się między sobą o nie więcej niż 15% wyniku mniejszego.

Wyniki analiz chemicznych metali ciężkich w produktach pochodzenia roślinnego, przedstawiono w poniższych tabelach. Tabela 3 przedstawia zawartości ołowiu w badanych próbkach.

W trzech z pięciu badanych próbek nie stwierdzono zawartości ołowiu. Pozostałe próbki zawierają minimalne ilości badanego pierwiastka w stosunku do poziomu określonego Rozporządzeniem Komisji (WE) Nr 466/2001 z dnia 8 marca 2001 r.

ustalającym najwyższe dopuszczalne poziomy dla niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych, sekcja 3 [10].

Zawartość ołowiu w materiale roślinnym w mg/kg świeżego produktu

Tabela 3

Lead content in plant samples in mg/kg of f.m.

Rodzaj materiału roślinnego	Ołów (Pb) [mg/kg śwież. mas.]
Jabłka	0,002
Brzoskwinie	0,000
Nektaryny	0,000
Śliwki	0,000
Morele	0,008

Table 3

W tabeli 4 przedstawiono zawartości kadmu w badanych próbkach.

Zawartość kadmu w materiale roślinnym w mg/kg świeżego produktu

Tabela 4

Cadmium content in plant samples in mg/kg of f.m.

Rodzaj materiału roślinnego	Kadm (Cd) [mg/kg śwież. mas.]
Jabłka	0,0000
Brzoskwinie	0,0004
Nektaryny	0,0004
Śliwki	0,0024
Morele	0,0010

Table 4

W jednej z pięciu badanych próbek nie stwierdzono zawartości kadmu, w pozostałych zawartości tego pierwiastka są minimalne w stosunku do Rozporządzenia Komisji (WE) Nr 466/2001 z dnia 8 marca 2001 r. ustalającego najwyższe dopuszczalne poziomy dla niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych, sekcja 3.

Wnioski

Przeprowadzone badania obejmowały oznaczenia zawartości pierwiastków chemicznych Pb i Cd w wybranych owocach. Badaniu zostały poddane owoce pochodzenia krajowego z terenu województwa dolnośląskiego.

W trzech z pięciu przebadanych próbek materiału roślinnego w celu oznaczenia zawartości Pb i Cd, nie stwierdzono obecności tych pierwiastków, pozostałe próbki zawierają minimalne ilości badanych zanieczyszczeń w stosunku do Rozporządzenia Komisji (WE) Nr 466/2002 z dnia 8 marca 2001 r. ustalającego najwyższe dopuszczalne poziomy dla niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. Nie stanowią więc zagrożenia dla uprawianych roślin, a tym samym dla organizmów żywych.

Literatura

- [1] Kabata-Pendias A. i Pendias H.: Biogeochemia pierwiastków śladowych. WN PWN, Warszawa 1993.
- [2] Lipińska J. i Oprządek K.: *Ocena zawartości metali w warzywach z siedleckich ogrodów działkowych*. Roczn. Państ. Zakł. Higieny, 1996, **47**(2), 211-216.

- [3] Wiąckowski S.K.: Próba ekologicznej oceny żywienia, żywności i składników pokarmowych. WN PWN, Warszawa 1995.
- [4] Kędzierska I. i Kędzierski W.: Ekologiczna profilaktyka chorób uwarunkowanych przez czynniki środowiskowe. Wyd. Medyczne, Warszawa 1997.
- [5] Meinhardt B.: Stan zanieczyszczenia roślin na terenie miasta Wrocławia i okolic. Bibl. Monitor. Środow., Wrocław 1994.
- [6] Waclawek W., Kwak A., Koszałka-Niczypor A. i Sztamberek-Gola I.: *Zanieczyszczenie chemiczne wody, gleby i roślin warzywnych pobranych z ogródków działkowych Kędzierzyna-Koźla*. Chem. Inż. Ekol., 1998, **5**(12), 1163-1178.
- [7] Godlewska-Zytkiewicz B. i Dziwulska U.: *Mikroorganizmy w analizie chemicznej*. Analityka - nauka i praktyka, 2003, **3**, 47-49.
- [8] Barańkiewicz D.: *Jakość wody - wskaźniki fizyczne, organoleptyczne i nieorganiczne, cz.III*, Analityka, 2003, **2**, 16-20.
- [9] Wawrzyniak A. i Pawlicka J.: *Ocena pobrania kadmu z żywnością w gospodarstwach domowych w Polsce w latach 1993-1997*. Roczn. Państ. Zakł. Higieny, 2000, **51**(3), 269-277.
- [10] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 466/2001 z dnia 8 marca 2001 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy dla niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych.
- [11] Smoczyński S. i Amarowicz R.: Chemiczne skażenia żywności. WNT, Warszawa 1988.
- [12] Ostrowska A., Gawliński S. i Szczubiałka Z.: Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 1991.
- [13] Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 30 kwietnia 2004 r. DzU Nr 120, poz. 1257.
- [14] Metoda oznaczania ołowiu, kadmu, miedzi i cynku w produktach spożywczych techniką płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Wyd. Metod. Państ. Zakł. Higieny, Warszawa 1996.

ASSESSMENT OF SELECTED HEAVY METALS CONTENT IN PLANT FOOD PRODUCTS IN ACCORDANCE WITH POLISH LAW IN FORCE

Abstract: The research covered the determination of Pb and Cd content in selected fruits from the Lower Silesian province area. The samples contained minimum amounts of the pollutants (Cd, Pb) with regard to the Commission Regulation (EC) No. 466/2001 of 8 March 2001 setting the maximum allowable levels for some pollutants in foodstuffs. The amounts do not pose health hazard to the cultivated plants and so they do not pose such hazard to living organisms. The random taking of samples of plant products for monitoring purposes shows that plant products from the Lower Silesian province area satisfy the requirements for foodstuffs. They contain minimum amounts of the toxic metals (close to their natural content in cultivated plants).

Keywords: lead, cadmium, toxicity, maximum allowable levels

Tomasz CIESIELCZUK¹

WIELOPIERŚCIENIOWE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE W BEZTLENOWYM ROZKŁADZIE MATERII ORGANICZNEJ KOMPOSTU

PAHs IN ANAEROBIC DIGESTION OF COMPOST ORGANIC MATTER

Abstract: Badano dynamikę stężeń wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (PAHs) w trakcie beztlenowego składowania kompostu dojrzałego. Fermentacja kompostu prowadzona w temperaturze pokojowej w początkowej fazie, w trakcie której jest wyczerpywany tlen zawarty w badanym materiale, prowadziła do spadku ogólnej zawartości PAHs, po czym w kolejnych tygodniach, w fazie beztlenowej, nastąpił stopniowy wzrost ich ilości. W szczególności ważna jest zawartość tych PAHs, które mają właściwości mutagenne i kancerogenne.

Słowa kluczowe: kompost, PAHs, rozkład beztlenowy

W Polsce dominującym sposobem unieszkodliwiania odpadów komunalnych jest ich składowanie. Coraz powszechniej jednak poszukuje się innych sposobów, umożliwiających przynajmniej częściowy odzysk materii i energii zawartej w nich, a także umożliwiających wydłużenie czasu eksploatacji składowisk. Jednym ze sposobów ograniczania ilości deponowanych odpadów jest ich kompostowanie [1]. W trakcie kompostowania dominują prowadzone na drodze mikrobiologicznej procesy humifikacji oraz mineralizacji materii organicznej zawartej w odpadach [2]. Mikroorganizmy biorące udział w tych procesach to głównie mezo- i termofilne gatunki bakterii promieniowców oraz grzybów [2]. Kompostowanie w zależności od warunków trwa kilka miesięcy. Gotowy produkt o dużej zawartości materii organicznej może być używany jako nawóz, materiał do uzupełniania klombów i rabat oraz do rekultywacji gruntów zdegradowanych oraz bezglebowych [3]. Ważnym elementem procesu przygotowywania kompostu jest proces jego dojrzewania w pryzmach oraz późniejsze składowanie i stały dostęp tlenu. W przypadku znacznego rozdrobnienia oraz zbytniego uwilgotnienia dojrzewającej masy migracja tlenu jest utrudniona, co prowadzi lokalnie do powstania warunków anaerobowych i do zagniwania kompostu z wytworzeniem gazów fermentacyjnych. Beztlenowy rozkład materii organicznej kompostu może skutkować powstawaniem m.in. węglowodorów aromatycznych, a w tym związków toksycznych, takich jak PCB i PAHs [4, 5]. Jednymi z powszechniej notowanych w środowisku zanieczyszczeń organicznych są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAHs) [6, 7]. Mogą być one pochodzenia antropogenicznego (głównie procesy spalania) oraz naturalnego (wybuchy wulkanów) [5, 8]. Ich występowanie w znacznych ilościach może eliminować kompost jako potencjalny materiał nawozowy, co stanowiłoby znaczne trudności ze zbytem wyprodukowanego materiału. Jakkolwiek węglowodory te są rozkładane na drodze mikrobiologicznej bądź fotochemicznej, to jednak niektóre z nich, zwłaszcza pięcio- i sześciopierścieniowe, mają znaczną odporność na degradację [9]. Celem pracy było określenie dynamiki stężeń PAHs w trakcie beztlenowej inkubacji kompostu dojrzałego.

¹ Zakład Gospodarki Odpadami i Ściekami, Katedra Ochrony Powierzchni Ziemi, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 22, 45-052 Opole, tel. 77 401 60 27, email: tciesielczuk@uni.opole.pl

Materiał i metodyka

Materiał badawczy stanowił kompost dojrzały powstały w technologii MUT-Herhof. Technologia ta wykorzystuje do produkcji kompostu wysegregowaną frakcję odpadów organicznych, powstających w aglomeracji miejskiej, w tym odpady z cięć pielęgnacyjnych drzew, trawy z koszenia skwerów oraz powstające w trakcie pielęgnacji klombów miejskich. Do badań użyto frakcji kompostu o ziarnach mniejszych niż 5 mm. W trakcie badań określono podstawowe właściwości kompostu: odczyn pH, przewodność elektrolityczną (EC) metodą potencjometryczną oraz zawartości substancji organicznych metodą wagową. Eksperyment prowadzono w szklanych szczelnych pojemnikach w temperaturze pokojowej bez dostępu światła. Kompost przed rozpoczęciem eksperymentu doprowadzono do wilgotności 40÷55%, a następnie umieszczono w pojemnikach, mocno ubijając. Czas inkubacji podzielono na okresy jednomiesięczne. Po zakończeniu każdego miesiąca oznaczano zawartość PAHs w próbkach w dwóch równoległych powtórzeniach. Ekstrakcję prowadzono heksanem HPLC w aparacie fexIKA® po uprzednim osuszeniu bezwodnym siarczanem sodu. Ekstrakty po zateżeniu były oczyszczane przy użyciu tlenku glinu (Aldrich) na kolumnach szklanych. Zateżone eluaty analizowano metodą GC-FID (Varian 3800) na 30-metrowej kolumnie ZB-5. W każdej próbce oznaczano 16 pojedynczych związków rekomendowanych do monitoringu przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (US-EPA): naftalen (NAPH), acenaftylen (ACY), acenaften (ACE), fluoren (FLU), fenantren (PHE), antracen (ANT), fluoranten (FLA), piren (PYR), benzo[a]antracen (B[a]ANT), chryzen (CHR), benzo[b,k]fluoranten (B[b,k]FLA), benzo[a]piren (B[a]PYR), dibenzo[a,h]antracen (D[a,h]ANT), indeno[1,2,3-c,d]piren (Ind[1,2,3-c,d]P), benzo[g,h,i]perylene (B[g,h,i]PER). Temperatura dozownika chromatografu wynosiła 250°C, a detektora 300°C. Program temperaturowy pieca rozpoczynał się przy 100°C, utrzymywanych przez 2 min, a następnie przy naroście 5°C/min osiągnęto 300°C, którą to temperaturę utrzymywano przez 10 min. Przepływ gazu nośnego (He) ustawiono na 1 cm³/min. Granica wykrywalności wynosiła 0,1÷0,5 ng dla pojedynczego związku. Do wyznaczenia krzywej kalibracyjnej użyto certyfikowanych wzorców PAHs (2000 µg/cm³ każdego związku; LGC Promochem Corporation, Teddington, UK). Obliczono stosunki stężeń PAHs: ANT/(ANT+PHE), BaA/(BaA+CHR), FLA/(FLA+PYR) dla wyróżnienia związków pochodzenia petrogenego, ze spalania paliw płynnych oraz spalania paliw stałych [10].

Wyniki i ich omówienie

Badany kompost charakteryzował się dobrymi właściwościami nawozowymi (tab. 1). Na podstawie zmierzonych parametrów zgodnie z normą BN-89/9103-09 kompost można zaliczyć do II klasy jakości. Zanotowane ilości 16 badanych PAHs były stosunkowo duże (1590 µg/kg), jednak nie przekraczały wartości notowanych przez innych autorów w podobnych produktach wytwarzanych z biomasy. Kompost wytwarzany z odpadów drewnianych zawierał średnio 700 µg/kg [4], a kompostowane odpady zielone zawierały 650÷655 µg/kg [11]. W materiale spotyka się jednak PAHs w ilościach większych, dochodzących do 1715 µg/kg s.m. [10], a w procesie kompostowania komunalnych odpadów zmieszanych suma 16 PAHs osiągnęła 15,7 mg/kg [12]. Należy jednak wspomnieć, iż zarówno norma branżowa (BN-89/9103-09), jak i obowiązująca ustawa

o nawozach i nawożeniu nie precyzują maksymalnej zawartości PAHs w kompoście z odpadów. Jedynie przepisy niektórych krajów europejskich precyzują dopuszczalne stężenie na poziomie od 3 mg/kg (Dania), 6 mg/kg (Austria) do 10 mg/kg (Luksemburg).

Charakterystyka kompostu MUT-Herhof (n = 3)

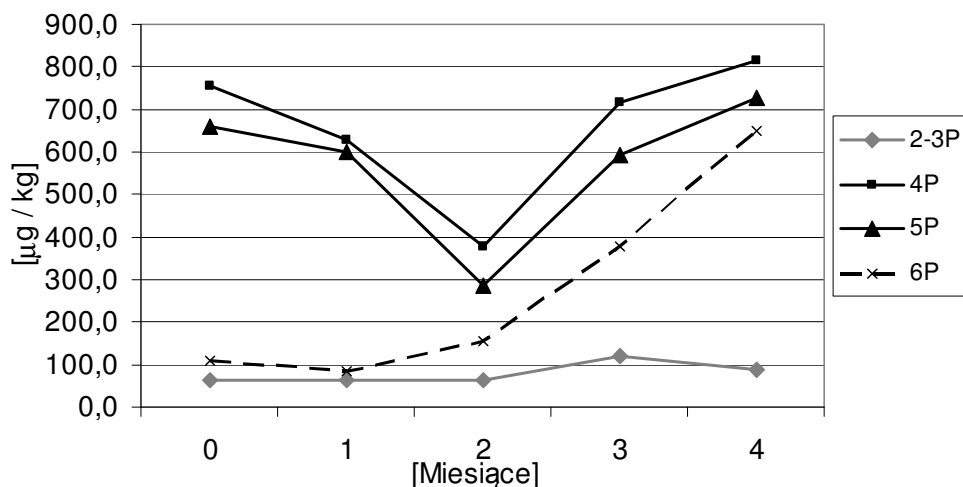
Tabela 1

Characteristic of MUT-Herhof compost (n = 3)

Table 1

Parametr	Kompost
Substancje organiczne [%]	34,8±4,3
Odczyn pH _{H2O}	7,76±0,02
EC [mS/cm]	1,32±0,13
Azot [% N _{Kjeld}]	0,87±0,24
Fosfor [% P ₂ O ₅]	1,2±0,13
Potas [% K ₂ O]	0,64±0,24
Szkło [%]	< 0,1
PAHs [µg/kg]	1590±149

Jakkolwiek kompostowanie może wspomagać procesy degradacji węglowodorów zarówno alifatycznych, jak i wielopierścieniowych [13], to beztlenowe procesy zachodzące podczas fermentacji materii organicznej mogą prowadzić do powstawania produktów mogących toksycznie oddziaływać na organizmy żywe. Notowano zwiększanie stężeń takich związków, jak PCB oraz PAHs w materiałach, w których zachodził mikrobiologiczny rozkład materii organicznej [5, 14, 15]. Interesująca była dynamika wytwarzania PAHs podczas beztlenowej inkubacji kompostu (rys. 1).



Rys. 1. Zawartość PAHs o różnej liczbie pierścieni w trakcie trwania eksperymentu

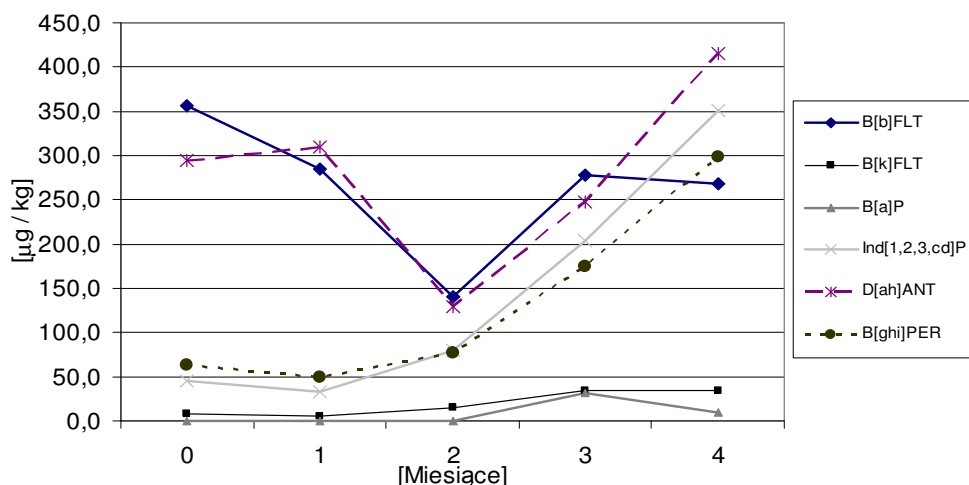
Fig. 1. PAHs content with different number of rings during experiment time

W pierwszym okresie zanotowano spadek ilości tych związków, a w szczególności mających 4 i 5 pierścieni w swoich molekułach, a następnie stopniowy wzrost koncentracji

aż do 2448 i 4478 $\mu\text{g}/\text{kg}$ odpowiednio dla PAHs 4- i 5-pierścieniowych. Podobną zależność w eksperymencie laboratoryjnym opisał Oleszczuk [14], a także Lazzari i współprac. [4] podczas procesu dojrzewania kompostu. Ilość PAHs 2- i 3-pierścieniowych cały czas rosła, choć do 4 miesiąca ich ilości były małe i nie przekraczały 120 $\mu\text{g}/\text{kg}$, a tempo wzrostu stężenia niewielkie. W końcowej fazie eksperymentu (6 miesięcy) ich ilość wzrosła do 288 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Prawdopodobnie jest to wynik ich większej podatności na rozkład mikrobiologiczny [11]. PAHs o sześciu pierścieniach w początkowej fazie doświadczenia zwiększały swoją koncentrację stosunkowo powoli, natomiast od połowy czasu inkubacji wzrost ten stał się wyraźniejszy, osiągając w 6 miesiącu wartość 2151 $\mu\text{g}/\text{kg}$. W szczególności skupiono się na sześciu PAHs z końca listy związków rekomendowanych do oznaczania przez US-EPA.

Szczególnie interesująco przedstawia się zawartość B[a]P, który nie występował w próbkach ślepych oraz w początkowej fazie eksperymentu. Pojawia się on dopiero po 3 miesiącach inkubacji.

Jak już wspomniano, ilość Ind[1,2,3-c,d]P i B[g,h,i]PER rosła od początku doświadczenia z 44,7 i 63,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ do odpowiednio 1050 i 1100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (rys. 2). Ten wzrost zawartości (23,5 razy dla Ind[1,2,3-c,d]P i 17,4 razy dla B[g,h,i]PER) może być znaczącym źródłem trudno rozkładalnych PAHs dla gleby. Po półrocznej inkubacji w warunkach beztlenowych stężenia PAHs w badanym materiale wykazują podobne wartości jak gleby narażone na bezpośrednie oddziaływanie natężonego ruchu samochodowego [16]. Średni wzrost sumy PAHs w eksperymencie był 6,8 razy większy od zanotowanego w trakcie dwuletniej inkubacji gleby [5]. Jakkolwiek zanotowane ilości badanych węglowodorów przekraczają standardy jakości wyznaczonych dla gleb tylko w niewielkim stopniu, to jednak z uwagi na stwierdzoną ruchliwość tych związków w profilu glebowym [17] należy zapewnić możliwie najlepsze warunki przechowywania kompostu w celu ograniczenia ich produkcji na drodze fermentacji.



Rys. 2. Zawartość kancerogennych PAHs w trakcie trwania eksperymentu

Fig. 2. Concentration of carcinogenic PAHs during experiment time

Wnioski

Rozkład materii organicznej badanego kompostu prowadził początkowo do obniżenia, a następnie wzrostu stężenia PAHs 4- i 5-pierścieniowych oraz ciągłego wzrostu zawartości związków 2-, 3- oraz 6-pierścieniowych. Spadek koncentracji w pierwszym i drugim miesiącu prawdopodobnie był spowodowany tlenowym rozkładem PAHs.

Niewłaściwe przechowywanie dojrzałego kompostu prowadzi do wytwarzania związków należących do grupy PAHs o potwierdzonym działaniu mutagennym, w tym B[a]P.

Szczególnie silny wzrost ilości wszystkich grup PAHs w inkubowanym materiale zanotowano w końcowej fazie doświadczenia (6 miesiąc). Stężenie PAHs o sześciu pierścieniach wzrosło w czasie półrocznej inkubacji średnio o ponad 20 razy.

Zanotowane ilości PAHs przekraczają dopuszczalne wartości określone w przepisach austriackich i duńskich dotyczących kompostów z odpadów komunalnych, a zatem może stanowić zagrożenie dla innych komponentów środowiska.

Literatura

- [1] Otten L., Afzal M.T. i Mainville D.M.: *Biofiltration of odours laboratory studies using butyric acid*. Adv. Environ. Res., 2004, **8**, 397-409.
- [2] Weber J., Karczewska A., Drozd J., Liczna S., Jamroz E. i Kocowicz A.: *Agricultural and ecological aspects of a sandy soil as affected by the application of municipal solid waste composts*. Soil Biol. & Biochem., 2007, **39**, 1294-1302.
- [3] Gestel K., Mergaert J., Swings J., Coosemans J. i Ryckeboer J.: *Bioremediation of diesel-contaminated soil by composting with biowaste*. Environ. Pollut., 2003, **125**, 361-368.
- [4] Lazzari L., Sperti L., Salizzato M. i Pavoni B.: *Gas chromatographic determination of organic micropollutants in samples of sewage sludge and compost: behaviour of PCB and PAH during composting*. Chemosphere, 1999, **38**, 1925-1935.
- [5] Thiele S. i Brummer G.W.: *Bioformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil under oxygen deficient conditions*. Soil Biol. & Biochem., 2002, **34**, 733-735.
- [6] Ake C.L., Wiles M.C., Huebner H.J., McDonald T.J., Cosgriff D., Richardson M.B., Donnelly K.C. i Phillips T.D.: *Porous organoclay composite for the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and pentachlorophenol from groundwater*. Chemosphere, 2003, **51**, 835-844.
- [7] Pranagal J. i Oleszczuk P.: *Zawartość i przemieszczanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach różnie użytkowanych*. Ecol. Chem. Eng., 2007, **14**(S2), 233-244.
- [8] Wilcke W., Muller S., Kanchanakool N., Niamskul Ch. i Zech W.: *Polycyclic aromatic hydrocarbons in hydromorphic soils of the tropical metropolis Bangkok*. Geoderma, 1999, **91**, 297-309.
- [9] Xu R. i Obbard J.P.: *Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil-contaminated beach sediments treated with nutrient amendments*. J. Environ. Qual., 2004, **33**, 38-61.
- [10] Brandli R.C., Bucheli T.D., Kupper D., Furrer R., Stadelmann F.X. i Tarradellas J.: *Persistent organic pollutants in source-separated compost and its feedstock materials - a review for field study*. J. Environ. Qual., 2005, **34**, 735-760.
- [11] Lazzari L., Sperti L., Bertin P. i Pavoni B.: *Correlation between inorganic (heavy metals) and organic (PCBs and PAHs) micropollutant concentrations during sewage sludge composting processes*. Chemosphere, 2000, **41**, 427-435.
- [12] Rosik-Dulewska C., Ciesielczuk T. i Ramus K.: *Changes in the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) content in an urban waste composting process*. Management of Pollutant Emission from Landfills and Sludge - Pawłowska & Pawłowski (eds.). Taylor&Francis Group, London 2008, 85-89.
- [13] Trejo-Hernandez M.R., Ortiz A., Okoh A.I., Morales D. i Quintero R.: *Biodegradation of heavy crude oil Maya using spent compost and sugar cane bagasse wastes*. Chemosphere, 2007, **68**, 848-855.
- [14] Oleszczuk P., Baran S., Baranowska E. i Pranagal J.: *Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie długotrwale zalanej wodą*. Ecol. Chem. Eng., 2007, **14**(S1), 109-116.
- [15] Włodarczyk-Makuła M., Wiśniowska E. i Janosz-Rajczyk M.: *Zawartość kancerogennych WWA w wodach nadosadowych*. Chem. Inż. Ekol., 2003, **10**(5), 467-476.

- [16] Szczepocka A., Prędecka A. i Pawlak A.: *Wpływ infrastruktury drogowej na zanieczyszczenie gleb WWA i substancjami ropopochodnymi na przykładzie giełdy samochodowej w Słomczynie*. Monografia: Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych. Wyd. IOS, Warszawa 2007, **31**, 149-153.
- [17] Czop M. i Wandrasz J.W.: *Procesy ruchu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach*. Monografia: Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych Wyd. IOS, Warszawa 2007, **31**, 144-148.

PAHs IN ANAEROBIC DIGESTION OF COMPOST ORGANIC MATTER

Abstract: Improper conditions during composting process of organic waste could lead to local oxygen deficits and after that to fermentation process. During anaerobic digestion of organic matter the hydrocarbons could appear as products of microbial digestion of stored material. In this work a changes in PAHs content was measured during anaerobic digestion of mature compost. Fermentation process carried out in room temperature lead to decrease of PAHs concentrations in first period when an oxygen is still present in investigated material. In the next months of digestion, PAHs content grow. Especially important is concentration PAHs which have mutagenic or carcinogenic properties.

Keywords: compost, PAH, anaerobic digestion

Dariusz DROŹDZYŃSKI¹, Wojciech FOLKMAN¹ i Jolanta KOWALSKA¹

POZOSTAŁOŚCI PESTYCYDÓW W PRÓBKACH WIELKOPOLSKICH WÓD POWIERZCHNIOWYCH POBIERANYCH NA TERENACH INTENSYWNIE UŻYTKOWANYCH ROLNICZO (2006-2007)

PESTICIDE RESIDUES IN SURFACE WATER SAMPLES COLLECTED IN AREAS OF INTENSIVE AGRICULTURAL PRACTICE OF THE WIELKOPOLSKA PROVINCE (2006-2007)

Abstrakt: Próbkę wód powierzchniowych zlokalizowanych na terenach intensywnej gospodarki rolnej województwa wielkopolskiego były pobierane w 2006 i 2007 roku. Ogółem 55 próbek (30 i 25 odpowiednio w latach 2006 i 2007) pozyskano z jezior (15 w 2006 roku, 10 w 2007 roku), rzek (po 9 próbek w każdym z lat) oraz stawów (po 6 próbek w każdym z lat). Badaniami objęto 42 herbicydy, insektycydy i fungicydy popularnie stosowane w ochronie roślin. Spośród wszystkich pobranych próbek wód 43 (78,2%) miało pozostałości środków ochrony roślin używanych w intensywnej produkcji rolnej. Wszystkie wybrane do badań pestycydy były ekstrahowane z próbek wód z wykorzystaniem ekstrakcji do fazy stałej (węgiel aktywowany), a następnie oznaczane metodą chromatografii cieczowej z tandemowym detektorem masowym (RP-UPLC-MS/MS). Najczęściej w analizowanych próbkach wykrywano pozostałości atrazyny (60,0%), desetyloatrazyny (56,4%), karbendazymu (45,4%), symazyny (36,4%), desisopropylatrazyny (34,5%), izoproturonu (29,1%) i etofumesatu (21,8%). Ogółem, pozostałości 29 z 42 poszukiwanych pestycydów zostały znalezione, jednakże ich stężenia były zazwyczaj na bardzo niskim poziomie. Dolna granica oznaczalności została wyznaczona dla poszczególnych pestycydów w przedziale od 0,01 do 0,05 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Największa znaleziona pozostałość pochodziła od metabolitu triazyn desetyloatrazyny (0,55 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, staw, maj 2007). Wszystkie próbki wody pozyskane ze stawów były zanieczyszczone pozostałościami poszukiwanych pestycydów i zarazem na najwyższym poziomie ilościowym. W próbkach wód pozyskanych z rzek pozostałości pestycydów były oznaczane tylko na bardzo niskim poziomie (0,01÷0,04 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$).

Słowa kluczowe: wody powierzchniowe, pozostałości pestycydów, RP-UPLC-MS/MS

Postępująca chemizacja rolnictwa jest niezbędna, aby ochronić uprawy przed szkodnikami, zapewnić poprawę ich jakości oraz chronić zebrane plony przed stratami w trakcie magazynowania. Należy zaznaczyć, że stosowanie różnorodnych środków ochrony roślin jest najskuteczniejszym jak dotąd sposobem ochrony plodów rolnych, owoców i warzyw przed szkodnikami, chwastami i chorobami, które mogą mieć olbrzymi wpływ na ilość i jakość uzyskiwanych plonów. Niestety wraz ze wzrostem zużycia nawozów sztucznych i środków ochrony roślin powstało zagrożenie zanieczyszczenia nimi środowiska naturalnego, w tym wód powierzchniowych i podziemnych oraz gleb. Polskie wody, podobnie jak w innych krajach stosujących intensywną ochronę chemiczną upraw, są narażone na zanieczyszczenie pozostałościami pestycydów [1-3]. W związku z tym istnieje potrzeba badania stanu czystości wód w naszym kraju. Unia Europejska nakłada na kraje członkowskie obowiązek monitorowania szczególnie niebezpiecznych substancji w wodzie, w tym pestycydów [4]. Zgodnie z tzw. dyrektywą „wodną”, największa dopuszczalna

¹ Instytut Ochrony Roślin, Państwowy Instytut Badawczy, ul. Władysława Węgorka 20, 60-318 Poznań, tel. 61 864 91 82, email: d.drozdzynski@ior.poznan.pl

pozostałość pojedynczego pestycydu w próbce wody nie powinna przekraczać $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, natomiast suma stężeń wszystkich oznaczanych substancji w badanej próbce $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Metodyka badań

Do ekstrakcji i kondensacji poszukiwanych związków w próbkach wód wykorzystano ekstrakcję do fazy stałej (SPE) z użyciem kolumnienek wypełnionych węglem aktywowanym (Carbograph, Alltech, USA) [5, 6]. Poszukiwane związki wymywano z kolumnienek, stosując kolejno metanol, mieszaninę metanolu z dichlorometanem oraz mieszaninę metanolu z dichlorometanem oraz kwasem octowym. Oznaczenia chromatograficzne badanych związków przeprowadzono, wykorzystując ultrasprawy chromatograf cieczerwowy (Acquity, Waters, USA), połączony z tandemowym detektorem masowym (Quatro Premiere XE, Micromass, USA). Rozdziału analizowanych substancji dokonano na kolumnie typu RP-C₁₈ (Acquity UPLC BEH C₁₈, Waters, USA), stosując fazę ruchomą złożoną z 0,1% roztworu kwasu mrówkowego w wodzie i 0,1% roztworu kwasu mrówkowego w metanolu w układzie gradientowym. Dolne granice oznaczalności dla poszczególnych związków mieściły się w granicach od 0,01 do 0,05 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Zastosowana technika analityczna oprócz wysokiej czułości charakteryzuje się również tym, że w trakcie jednego procesu analitycznego wykonywane jest zarówno oznaczenie ilościowe, jak i jakościowe potwierdzenie wyniku. Ponadto zastosowanie UPLC pozwala na znaczne skrócenie czasu trwania analizy do 10 minut wraz ze stabilizacją układu chromatograficznego.

Wyniki i ich omówienie

Próbki wielkopolskich wód powierzchniowych zlokalizowanych na terenach intensywnej gospodarki rolnej były pobierane w 2006 i 2007 roku. Łącznie 55 próbek (30 i 25 odpowiednio w latach 2006 i 2007) pozyskano z jezior (15 w 2006 roku, 10 w 2007 roku), rzek (po 9 próbek w każdym z lat) oraz stawów (po 6 próbek w każdym z lat). Badaniami objęto 42 herbicydy (oraz ich metabolity), insektycydy i fungicydy popularnie stosowane w ochronie roślin.

Spośród wszystkich 55 pobranych próbek wód, 43 (78,2%) zawierały pozostałości środków ochrony roślin używanych w intensywnej produkcji rolnej. Najczęściej w analizowanych próbkach wykrywano pozostałości atrazyny (60,0%), desetyloatrazyny (56,4%), karbendazymu (45,4%), symazyny (36,4%), desisopropyloatrazyny (34,5%), izoproturonu (29,1%) i etofumesatu (21,8%). Ogółem, pozostałości 29 z 42 poszukiwanych pestycydów zostały znalezione, jednakże ich stężenia były zazwyczaj na bardzo niskim poziomie. Najwyższa znaleziona pozostałość pochodziła od metabolitu triazyn desetyloatrazyny ($0,55 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, staw, maj 2007). Wszystkie próbki wód pozyskane ze stawów były zanieczyszczone pozostałościami poszukiwanych pestycydów i zarazem na najwyższym poziomie ilościowym. Znacznie mniej pozostałości analizowanych pestycydów i zazwyczaj na niższym poziomie ilościowym znajdowano w próbkach wody jeziorowej. W próbkach pozyskanych z rzek pozostałości pestycydów były oznaczane na bardzo niskim poziomie ($0,01 \div 0,04 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Pięć próbek z jezior (20,0% wszystkich pobranych wód tego typu) oraz siedem próbek z rzek (38,9% wszystkich pozyskanych) nie miało pozostałości żadnej z poszukiwanych substancji.

Tabela 1

Pestycydy objęte badaniami w latach 2006-2007

Table 1

Pesticides investigated in years 2006-2007

Lp./ No.	Związek/ Compound	Działanie/ Action	Czy wykryto?/ Detected	Zakres stężeń/ Range of concentrations [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]
1	acefat	I	Tak	0,01
2	atrazyna	H	Tak	0,01÷0,32
3	atrazyna desetylo	M	Tak	0,01÷0,55
4	atrazyna desisopropylo	M	Tak	0,01÷0,11
5	chlorypyralid	H	Tak	0,01÷0,09
6	chloroksuron	H	Nie	nie dotyczy
7	chlorotoluron	H	Nie	nie dotyczy
8	chlorydazon	H	Tak	0,01
9	diiflufenican	H	Nie	nie dotyczy
10	dimetoat	I	Tak	0,01÷0,02
11	dimetomorf	F	Tak	0,02
12	dimoksystrobina	F	Nie	nie dotyczy
13	epoksykonazol	F	Tak	0,01
14	etofumesat	H	Tak	0,01÷0,13
15	fenheksamid	F	Tak	0,01÷0,03
16	florasulam	H	Nie	nie dotyczy
17	flukonazol	F	Tak	0,01÷0,02
18	isoproturon	H	Tak	0,01÷0,06
19	karbaryl	I	Tak	0,01
20	karbendazm	F	Tak	0,01÷0,04
21	linuron	H	Tak	0,02
22	metamitron	H	Tak	0,01÷0,02
23	metazachlor	H	Tak	0,02÷0,04
24	metkonazol	F	Tak	0,01
25	metalochlor	H	Tak	0,03÷0,26
26	metalaksyl M	F	Tak	0,02
27	monolinuron	H	Nie	nie dotyczy
28	napropamid	H	Nie	nie dotyczy
29	ometoat	I	Tak	0,01
30	pikoksystrobina	F	Nie	nie dotyczy
31	propazyna	H	Tak	0,03
32	spiroksyamina	F	Nie	nie dotyczy
33	sulfometuron metylowy	H	Nie	nie dotyczy
34	symazyna	H	Tak	0,1÷0,25
35	tebufenozyd	I	Nie	nie dotyczy
36	tebukonazol	F	Tak	0,01
37	terbutryna	H	Nie	nie dotyczy
38	terbutylazyna	H	Tak	0,02
39	tiabendazol	F	Tak	0,01÷0,03
40	tiaklopyrd	I	Tak	0,01
41	tolilofluanid	F	Tak	0,04
42	trifloksystrobina	F	Nie	nie dotyczy

I - insektycyd/insecticide, H - herbicyd/herbicide, F - fungicyd/fungicide M - metabolit/metabolite

Biorąc pod uwagę pierwszą część Dyrektywy 2000/60/EC, czternaście razy zanotowano przekroczenia dopuszczalnego poziomu pozostałości dla pojedynczej

substancji (powyżej $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), z tym jednak, że dotyczyły one tylko ośmiu próbek wód spośród wszystkich 55 pobranych (14,5%). Wynika to z tego, że w niektórych próbkach przekroczenia dla pojedynczej substancji pojawiały się dwu- lub trzykrotnie. Związki, dla których zanotowano przekroczenia, to atrazyna, symazyna, desetyloatrazyna, metalochlor i etofumesat. Biorąc pod uwagę drugą część dyrektywy, gdzie suma wykrytych pozostałości w próbce nie powinna przekraczać $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, tylko czterokrotnie (7,3% wszystkich pobranych próbek) znaleziono przekroczenie tej normy. Trzykrotnie były to próbki wody pozyskane ze stawów, raz z jeziora. Zestawienie poszukiwanych oraz wykrytych związków zamieszczono w tabeli 1.

Podsumowanie

Uzyskane wyniki potwierdzają celowość podjętych badań i pozwalają określić grupy związków wykorzystywanych w ochronie roślin, które mogą powodować zanieczyszczenie środowiska wodnego. Środki ochrony roślin wprowadzane do środowiska są ważnym problemem także w naszym kraju, nawet przy stosunkowo mniejszym ich wykorzystaniu niż w krajach Europy Zachodniej. Należy podkreślić, że człowiek jest docelowym konsumentem wody i od stanu jej czystości zależy jego zdrowie. Należy zwrócić również uwagę, że wybrane do badań substancje aktywne nie są pestycydami „historycznymi”, czyli takimi, które już zostały wycofane z użytku, a których pozostałości znajdowane w wodach są wynikiem uwolnienia się ich pozostałości skumulowanych w glebie. Najczęściej wykrywane w wielkopolskich wodach pozostałości pochodzą od herbicydów triazynowych oraz ich metabolitów, z których dwa sztandarowe związki, atrazyna i symazyna, są obecnie wycofywane ze stosowania w Unii właśnie ze względu na ich trwałość w środowisku. Pomimo stosunkowo dużej liczby próbek z pozostałościami pestycydów ich zazwyczaj niski poziom świadczy, że wielkopolskie wody powierzchniowe, nawet przy intensywnej ochronie chemicznej upraw, nie odbiegają od „standardu poziomu pozostałości” wyznaczonego przez kraje o wysoko rozwiniętej gospodarce rolnej [7-9]. Istnieje duże prawdopodobieństwo, że oznaczone próbki wód z przekroczeniami dyrektywy UE są skutkiem błędów w sposobie aplikacji preparatów lub też niewłaściwego obchodzenia się ze sprzętem wykorzystywanym do oprysków, a nie zgodnej z zaleceniami ochrony roślin praktyki rolniczej.

Literatura

- [1] Badach H., Nazimek T. i Kamińska I.A.: *Pesticide content in drinking water samples collected from orchard areas in central Poland*. Ann. Agric. Environ. Med., 2007, **14**(1), 109-114.
- [2] Gryniewicz M., Polkowska Z., Górecki T. i Namieśnik J.: *Pesticides in precipitation in the Gdańsk region (Poland)*. Chemosphere, 2001, **43**(3), 303-312.
- [3] Drożdżyński D.: *Residues and transfer of triazine herbicides in ground waters of intensively exploited arable land in Wielkopolska province of Poland*. J. Plant Protect. Res., 2006, **46**(2), 145-156.
- [4] Dyrektywa Ramowa Unii Europejskiej w sprawie Polityki Wodnej, nr 2000/60/EC, wg Official Journal of the European Communities, 2000, nr dokumentu L 327.
- [5] Di Corcia A. i Marchetti M.: *Multiresidue method for pesticides in drinking water using a graphitized carbon black cartridge extraction and liquid chromatographic analysis*. Anal. Chem., 1991, **63**(6), 580-585.
- [6] Drożdżyński D. i Folkman W.: *Analysis of triazine herbicides in water using solid phase extraction followed by ultraperformance liquid chromatography with tandem mass detection (UPLC-MS/MS)*. Chem. Anal. (Warsaw), 2008, **53**, 391-400.
- [7] Claver A., Ormad P., Rodríguez L. i Ovelheiro J.L.: *Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain)*. Chemosphere, 2006, **64**(9), 1437-1443.

- [8] de Almeida Azevedo D., Lacorte S., Vinhas T., Viana P. i Barceló D.: *Monitoring of priority pesticides and other organic pollutants in river water from Portugal by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry*. J. Chromatogr. A., 2000, **879**(1), 13-26.
- [9] Lapworth D.J. i Goody D.C.: *Source and persistence of pesticides in a semi-confined chalk aquifer of southeast England*. Environ. Pollut., 2006, **144**(3), 1031-1044.

PESTICIDE RESIDUES IN SURFACE WATER SAMPLES COLLECTED IN AREAS OF INTENSIVE AGRICULTURAL PRACTICE OF THE WIELKOPOLSKA PROVINCE (2006-2007)

Abstract: Samples of surface waters of intensively exploited arable lands in Wielkopolska province of Poland were collected in 2006 and 2007. Totally, 55 samples (30 and 25 in 2006 and 2007, respectively) from lakes (15 and 10 in 2006 and 2007, respectively), rivers (9 and 9 in 2006 and 2007, respectively) and ponds (6 and 6 in 2006 and 2007, respectively) were collected. The studies included 42 herbicides (and their metabolites), insecticides and fungicides popularly used in plants protection. All selected pesticides were extracted from water samples by means of solid phase extraction (SPE, carbon black) followed by reverse phase ultra performance liquid chromatography analysis with quadrupole mass detection (RP-UPLC-MS/MS). Of all samples, 43 (78.2%) were contaminated with residues of plant protection products used in intensive plant production. Contamination with atrazine (60.0%), atrazine-desethyl (56.4%), carbendazim (45.4%), simazine (36.4%), atrazine-deisopropyl (34.5%), isoproturon (29.1%), and ethofumesate (21.8%) of the samples were mostly detected. Totally, twenty nine of forty two studied pesticides were found however, concentrations of their residues were usually very low. The limit of quantification for determined pesticides were between 0.01 to 0.05 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. The highest concentration was quantified for the triazine metabolite atrazine-desethyl (0.55 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, pond, May 2007). All the pond water samples were contaminated by pesticide residues and the highest concentration was found in these samples. In the river water samples pesticide residues were detected only occasionally and on the very low level (0.01÷0.04 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$).

Keywords: surface waters, pesticide residues, RP-UPLC-MS/MS

Magdalena DZIĘGIELEWSKA¹ i Anna KIEPAS-KOKOT²

WPŁYW ZRÓŻNICOWANEJ TEMPERATURY NA AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNĄ NICIENI OWADOBÓJCZYCH *Steinernema feltiae* I *Heterorhabditis megidis* WSPÓŁWYSTĘPUJĄCYCH W PODŁOŻU

INFLUENCE OF DIFFERENT TEMPERATURE ON THE BIOLOGICAL ACTIVITY OF ENTOMOPATHOGENIC NEMATODES *Steinernema feltiae* AND *Heterorhabditis megidis* CO-OCCURRENCE IN THE SOIL

Abstrakt: Temperatura jest jednym z najważniejszych czynników wpływających na ruchliwość nicieni owadobójczych (*Steinernematidae*, *Heterorhabditidae*) w glebie, na ich rozwój i zdolności reprodukcyjne. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że aktywność biologiczna nicieni *Steinernema feltiae* i *Heterorhabditis megidis* współwystępujących ze sobą w podłożu zmienia się w czasie w zależności od zastosowanej temperatury. W wyższych temperaturach - 20 i 25°C - testowane owady *Galleria mellonella* były częściej porażane przez *S. feltiae* niż przez ciepłolubne nicienie *H. megidis*, odpowiednio od 66 do 90%. Niższe temperatury (15°C) spowalniały, a nawet hamowały, jak w przypadku *H. megidis*, aktywność i rozwój obu gatunków nicieni. Wydaje się, że patogenność nicieni współwystępujących ze sobą w glebie może być również uzależniona od strategii żerowania poszczególnych gatunków pasożytów.

Słowa kluczowe: nicienie owadobójcze, *Steinernema feltiae*, *Heterorhabditis megidis*, współwystępowanie, infekcyjność, temperatura

Temperatura jest jednym z najważniejszych czynników abiotycznych wpływających na aktywność biologiczną nicieni owadobójczych z rodziny *Steinernematidae* i *Heterorhabditidae* w podłożu [1-6]. Optymalny rozwój większości gatunków tych nicieni obserwowany jest w przedziale temperatur 20÷25°C [4, 6, 7]. Jednak zakres temperatur tolerowany przez te pasożyty może zmieniać się w zależności od gatunku nicienia i jego lokalizacji geograficznej. W praktyce ich aktywność jest wypadkową wielu czynników, które jednocześnie oddziałują na nicienie w glebie. Często różne gatunki nicieni owadobójczych współwystępują ze sobą w środowisku, konkurując o optymalne warunki bytowania.

Materiał i metody

W warunkach laboratoryjnych testowano wpływ zróżnicowanej temperatury - 15, 20 i 25° - na aktywność biologiczną nicieni owadobójczych *Steinernema feltiae* (izolat PL 519b) i *Heterorhabditis megidis* (izolat PL 607) współwystępujących ze sobą w podłożu. Badano:

- 1) śmiertelność „owadów pułapkowych” *Galleria mellonella* (barciak większy) po kontakcie z pasożytniczymi nicieniami oraz
- 2) stopień spasożytowania gąsienic barciaka większego przez nicienie na podstawie liczby dorosłych osobników stwierdzonych w martwych gąsienicach *Galleria* po 4 dniach od kontaktu pasożyta z żywicielem.

¹ Zakład Ochrony Roślin, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. J. Słowackiego 17, 71-434 Szczecin, email: entomology@zut.edu.pl

² Katedra Ochrony i Kształtowania Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. J. Słowackiego 17, 71-434 Szczecin

Doświadczenie przeprowadzono w trzech powtórzeniach dla każdego wariantu temperaturowego. W każdym powtórzeniu do szalki o średnicy 10 cm aplikowano jednocześnie ustaloną liczbę larw inwazyjnych obu gatunków nicieni, odpowiadającą dawce 50 larw/cm² i umieszczano osiem gąsienic barciaka większego. Kontrolę stanowiły szalki z pojedynczymi gatunkami nicieni i „owadami pułapkowymi”. Obserwacje prowadzono przez pięć kolejnych dni.

Analizę statystyczną uzyskanych wyników przeprowadzono za pomocą programu STATISTICA 7.1 software.

Wyniki i ich omówienie

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji stwierdzono, że oba testowane gatunki nicieni *Steinernema feltiae* (Sf) i *Heterorhabditis megidis* (Hm) poddane zróżnicowanym warunkom termicznym szybciej porażały „owady pułapkowe” w wyższych temperaturach, średnio po dwóch (przy 25°C) lub trzech (przy 20°C) dniach od założenia doświadczenia (tab. 1).

W przypadku *S. feltiae* w najniższej z testowanych temperatur (15°C) porażenie wszystkich gąsienic *Galleria mellonella* w warunkach kontrolnych (K-Sf i K-Hm) nastąpiło po 72 godzinach kontaktu żywiciela z pasożytem, a w obecności z *H. megidis* po 96 godzinach. Wzrost temperatury o 5°C spowodował skrócenie czasu infekcji gąsienic barciaka większego przez współwystępujące ze sobą nicienie (Sf+Hm) do 72 godzin, natomiast podwyższenie temperatury o 10°C wpłynęło na skrócenie czasu porażenia wszystkich gąsienic do 48 godzin w kontroli.

Aktywność larw inwazyjnych *H. megidis* w temperaturze 15°C była wyraźnie spowolniona (tab. 1). Jednak wzrost temperatury o kolejne 5°C przyspieszał porażenie „owadów pułapkowych” przez *H. megidis*. W temperaturze 25°C martwe owady obserwowano już po 48 godzinach od kontaktu z tymi pasożytami w warunkach kontrolnych.

Ogólnie zaobserwowano, że reakcja nicieni współwystępujących ze sobą w podłożu na obecność żywiciela była spowolniona w temperaturze 15°C w stosunku do kontroli z *S. feltiae* oraz w temperaturze 25°C w porównaniu z obiema kontrolami (K-Sf i K-Hm), (tab. 1). Natomiast w 20°C infekcyjność obu gatunków nicieni względem testowanych owadów, we wszystkich wariantach, była porównywalna.

W warunkach współwystępowania nicieni *S. feltiae* i *H. megidis* w podłożu zaobserwowano, że w wyższych temperaturach (20 i 25°C) większość „owadów pułapkowych” *Galleria mellonella* była infekowana przez *S. feltiae* (tab. 2). Przykładowo, w temperaturze 20°C w prawie 90% sekcjonowanych owadów wyizolowano wyłącznie nicienie tego gatunku, natomiast w temperaturze 15°C liczebność obu gatunków nicieni w ciałach martwych żywicieli była porównywalna (tab. 2). Niezmienna we wszystkich wariantach temperaturowych pozostawała struktura płci *S. feltiae*, którą odnotowano w proporcji: 2/3 samic do 1/3 samców.

W temperaturze 15°C liczebność samic i samców *S. feltiae* w warunkach współwystępowania *H. megidis* była statystycznie istotnie mniejsza od ich liczebności w warunkach kontrolnych ($p = 0,03$ dla obu płci). W temperaturze 20°C zarówno liczebność samic, jak i samców w warunkach współwystępowania nie różniła się statystycznie istotnie od osiągniętej liczebności w kontroli. Natomiast w temperaturze 25°C

zaobserwowano, że w warunkach współwystępowania z *H. megidis*, nicienie *S. feltiae* osiągnęły statystycznie istotnie większą liczebność samic ($p = 0,02$) i samców ($p = 0,01$) niż w kontroli.

Tabela 1

Wpływ zróżnicowanej temperatury na zdolności infekcyjne nicieni owadobójczych *Steinernema feltiae* i *Heterorhabditis megidis* w warunkach kontrolnych oraz współwystępujących ze sobą w podłożu

Table 1

Influence of different temperature on infective ability of entomopathogenic nematodes *Steinernema feltiae* and *Heterorhabditis megidis* in the control and co-occurrence in the soil

Warianty doświadczenia	Kontrola stopnia porażenia owadów				
	24 h	48 h	72 h	96 h	5 dzień
średni % porażonych „owadów pułapkowych”					
15°C					
K-Sf	0	0	100		
K-Hm	0	0	0	0	38%
Sf+Hm	0	0	21	100	
20°C					
K-Sf	0	0	100		
K-Hm	0	0	100		
Sf+Hm	0	0	100		
25°C					
K-Sf	0	100			
K-Hm	0	100			
Sf+Hm	0	0	100		

Sf - *Steinernema feltiae*, Hm - *Heterorhabditis megidis*, K - kontrola

Tabela 2

Wpływ zróżnicowanej temperatury na stopień porażenia „owadów pułapkowych” *Galleria mellonella* przez *Steinernema feltiae* i *Heterorhabditis megidis* z uwzględnieniem struktury płci testowanych gatunków nicieni

Table 2

Influence of different temperature on the degree of paralysis of *Galleria mellonella* insects trap by *Steinernema feltiae* and *Heterorhabditis megidis* including sexual structure of both species

	Temperatura [°C]		
	15	20	25
Liczba gąsienic (szt.) <i>Galleria mellonella</i> , z których wyizolowano <i>S. feltiae</i>	11/24	21/24*	16/24*
Liczba gąsienic (szt.) <i>Galleria mellonella</i> , z których wyizolowano <i>H. megidis</i>	9/24	0/24	1/24
Średnia liczebność samic (szt.) <i>S. feltiae</i> wyizolowanych w warunkach współwystępowania z <i>H. megidis</i>	35,6 ± 27,7*	51,3 ± 32,7	49,9 ± 18,4*
Średnia liczebność samic (szt.) <i>S. feltiae</i> wyizolowanych w warunkach kontrolnych	58,3 ± 19,3	52,9 ± 15,4	33,9 ± 13,3
Średnia liczebność samców (szt.) <i>S. feltiae</i> wyizolowanych w warunkach współwystępowania z <i>H. megidis</i>	17,2 ± 13,1*	26,9 ± 17,5	24,6 ± 10,1*
Średnia liczebność samców (szt.) <i>S. feltiae</i> wyizolowanych w warunkach kontrolnych	28,0 ± 10,2	28,1 ± 9,9	15,6 ± 5,6

* różnica statystycznie istotna w stosunku do osiągniętej w warunkach kontrolnych przy założeniu $p < 0,05$

Wnioski

1. Stwierdzono, że zarówno konkurencja międzygatunkowa, jak i zróżnicowane warunki termiczne mogą statystycznie istotnie wpływać na patogenność nicieni owadobójczych. W wyższych temperaturach - 20 i 25°C - w warunkach współwystępujących ze sobą nicieni *Steinernema feltiae* i *Heterorhabditis megidis*, prawie wszystkie „owady pułapkowe” *Galleria mellonella* były infekowane wyłącznie przez *S. feltiae*, który lepiej sobie radził w konkurencji międzygatunkowej. W niższych temperaturach (15°C) aktywność obu gatunków nicieni ulegała spowolnieniu, a ich zdolności infekcyjne wyraźnie zmniejszyły się, szczególnie w przypadku ciepłolubnego gatunku *H. megidis*.
2. Temperatura jest jednym z najważniejszych czynników warunkujących ruchliwość nicieni w podłożu, ich dalszy rozwój i zdolności reprodukcyjne. Wydaje się jednak, że efektywność porażania owadów przez nicienie, szczególnie konkurujące ze sobą o pokarm, może być także uzależniona od rodzaju strategii żerowania przyjętej przez określony gatunek nicienia oraz od jego kondycji. Bardziej ruchliwe gatunki, jak *S. feltiae*, które aktywnie penetrują środowisko, mają większe szanse na odnalezienie żywiciela w glebie i jego szybkie porażenie.

Podziękowanie

Praca finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2009-2011 w ramach Umowy nr 0791/B/P01/2009/36.

Literatura

- [1] Kaya H.K.: *Soil ecology*. [W:] Entomopathogenic Nematodes in Biological Control, red. R. Gaugler, K.H. Kaya, CABI Publishing, Rutgers University New Brunswick, New Jersey, USA, 1990, 93-115.
- [2] Mráček Z. i Webster J.M.: *Survey of Heterorhabditidae and Steinernematidae (Rhabditida, Nematoda) in Western Canada*. J. Nematol., 1993, **25**(4), 710-717.
- [3] Schirocki G.A. i Hague M.G.N.: *The effect of selective culture of Steinernema feltiae at low temperature on the establishment, pathogenicity, reproduction and size of infective juveniles*. Nematologica, 1997, **43**, 481-489.
- [4] Jaworska M. i Ropek D.: *Wpływ temperatury na inwazyjność owadobójczych nicieni*. [W:] Występowanie, aktywność i znaczenie, red. W. Barabas. Akademia Rolnicza im. Hugona Kołłątaja w Krakowie, Kraków 1997, 245-250.
- [5] Wójcik W.F.: *Influence of temperature on the growth of the Neoplectana carpopapsae Weiser, 1955 nematodes*. Ann. Warsaw Agricult. Univ., SGGW-AR, 1986, **20**, 87-95.
- [6] Saunders E.J. i Webster M.J.: *Temperature Effects on Heterorhabditis megidis and Steinernema carpopapsae Infectivity to Galleria mellonella*. J. Nematol., 1999, **31**(3), 299-304.
- [7] Jaworska M.: *Wpływ niektórych czynników abiotycznych na patogeniczność nicieni owadobójczych umieszczonych na powierzchni gleby łącznie z żywicielem*. Zesz. Nauk. AR, 1992, **267**(20), 113-129.

INFLUENCE OF DIFFERENT TEMPERATURE ON THE BIOLOGICAL ACTIVITY OF ENTOMOPATHOGENIC NEMATODES *Steinernema feltiae* AND *Heterorhabditis megidis* CO-OCCURRENCE IN THE SOIL

Abstract: Temperature is one of the most important factors influences nematode mobility, development and reproduction. On the basis of research it was found that the biological activity of co-occurrence nematodes *Steinernema feltiae* and *Heterorhabditis megidis* in the substratum was dependent on temperature and the time of conducted observations. In the higher temperature - 20 i 25°C - the baiting insects *Galleria* were most infected by

S. feltiae than thermophilous *H. megidis*, respectively from 66 to 99%. The biological activity of both species was delimited at the lower temperature (15°C). It seem that pathogenicity of entomopathogenic nematodes co-occurrence in the soil can depend on foraging strategy each of parasitic species.

Keywords: entomopathogenic nematodes, *Steinernema feltiae*, *Heterorhabditis megidis*, co-occurrence, infectivity, temperature

Jarosław GAWDZIK¹

WPLYW MINERALIZACJI PRÓBK I ODCIEKÓW SKŁADOWISKOWYCH NA WYNIKI OZNACZEŃ NIKLU I CYNKU UZYSKANE METODĄ AAS

INFLUENCE OF LANDFILL EFFLUENTS MINERALIZATION FOR Ni AND Zn DETERMINATION BY THE AAS METHOD

Abstrakt: Przedstawiono badania zawartości metali ciężkich w złożonych matrycach środowiskowych. Celem badań było porównanie wpływu zastosowanej metody mineralizacji na wyniki zawartości Ni oraz Zn w odciekach pobranych ze składowiska odpadów komunalnych w Barczy.

Słowa kluczowe: mineralizacja, metale ciężkie, AAS

Wody z opadów atmosferycznych, przenikając przez składowisko odpadów przemysłowych lub komunalnych, mogą ługować produkty rozkładu materii, stając się odciekiem składowiskowym. Źródłem odcieków mogą być również wody powierzchniowe i podziemne dopływające do złoża odpadów, woda dostarczona wraz z odpadami oraz woda pochodząca z rozkładu substancji organicznych.

Odcieki powstające w bryle składowiska odpadów wykazują dużą toksyczność związaną, m.in. z obecnością metali ciężkich. Metale ciężkie w odciekach występują w formie zawiesin oraz w postaci rozpuszczonej [1]. Zarówno procesy bioakumulacji masy przez mikroorganizmy, jak również procesy ekstrakcji sprzyjają migracji metali ciężkich ze składowisk do odcieków. Takie procesy chemiczne, jak ługowanie, utlenienie czy redukcja mogą znacząco wpływać na zróżnicowanie form chemicznych metali ciężkich w odciekach, z których znaczna część może przenikać bezpośrednio z odcieków do środowiska gruntowego. Z drugiej strony procesy sorpcji stabilizują skład odcieków składowiskowych.

Badania zawartości metali ciężkich w złożonej matrycy środowiskowej wymagają jej mineralizacji, prowadzącej do rozkładu substancji złożonej na proste związki nieorganiczne [2, 3]. W celu zmineralizowania próbki stosuje się najczęściej ogrzewanie z utleniaczami, spalanie, naświetlanie promieniowaniem mikrofalowym lub UV [4-6]. Ten decydujący o przeprowadzeniu metali w postać jonową etap jest niezwykle ważny dla poprawności analizy i - na co wskazują przykłady prezentowane w dalszej części artykułu - wpływa bezpośrednio na uzyskane rezultaty oznaczeń AAS. Nowoczesne techniki analityczne umożliwiają precyzyjne określenie stężenia metali ciężkich, które mogą migrować z odciekiem do nawożonej gleby bądź rekultywowanego gruntu. Ma to duże znaczenie z punktu widzenia oceny ryzyka skażenia [7-9].

Badania zawartości niklu i cynku w próbkach odcieków składowiskowych

Celem badań było porównanie metod mineralizacji odcieków ze składowiska Barcza k. Kielc pod kątem oznaczenia zawartości niklu oraz cynku.

¹ Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, Politechnika Świętokrzyska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, email: jgawdzik@tu.kielce.pl

Składowisko odpadów komunalnych w Barczy jest położone na terenie gminy Zagnańsk i było eksploatowane w latach 1972-1985. Morfologicznie teren składowiska jest położony w zachodniej części Pasma Klonowskiego w wyrobisku kamieniołomów barczańskich.

Badania laboratoryjne przeprowadzono dla próbek odcieków pobranych z rowu opaskowego otaczającego teren składowiska odpadów komunalnych w Barczy. Próbka o objętości 100 dm³ została pobrana jednorazowo i poddana mineralizacji metodą referencyjną z wodą królewską oraz dla porównania - metodą mikrofalową (1 kJ/cm³).

Odczynniki oraz procedury mineralizacji:

1. Metoda mineralizacji z wodą królewską [5]:
 - 100 cm³ odcieków + 30 cm³ HCl (1,19 g/cm³) + 10 cm³ HNO₃ (stęż.);
 - próbkę ogrzewano przez 30 minut pod szkiełkiem zegarkowym;
 - następnie odparowano prawie do sucha, pozostałość rozpuszczono w 25 cm³ HCl (1+5);
 - schłodzony roztwór przeniesiono ilościowo do kolby miarowej 100 cm³ i uzupełniono wodą redestylowaną do 100 cm³;
 - próbka odcieków po mineralizacji była mętna, barwy słomkowej.
2. Metoda mineralizacji mikrofalowej [4]:
 - 100 cm³ odcieków + 5 cm³ HNO₃ (stęż.);
 - 60 s aktywowano w urządzeniu mikrofalowym;
 - po schłodzeniu dodano 5 cm³ H₂O₂ (30%);
 - 120 s mineralizowano mieszaninę w urządzeniu mikrofalowym;
 - próbka po mineralizacji była klarowna, barwy pomarańczowej.

Roztwory po mineralizacji przesączono przez miękki sączone bibułowy. Po mineralizacji próbek oznaczono w nich metodą dodawania wzorca nikiel i cynk na dwuwiązkowym spektrofotometrze absorpcji atomowej firmy Perkin-Elmer 3100 przy włączonym korektorze tła (BG).

Dodatek wzorca modelowano w szerokim zakresie stężeń:

- [Ni] = (0,040 ÷ 1,000) g Ni/m³
- [Zn] = (0,011 ÷ 0,200) g Zn/m³

Ogólne warunki analizy AAS zestawiono w tabeli 1.

Uzyskane wyniki badań próbek analitycznych poddano testom statystycznym - test Dixona (i/lub test Grubbsa) oraz test t-Studenta - w celu porównania wartości średniej próbki (spełniającej kryterium Dixona i/lub Grubbsa) z dodaną wartością wzorcową.

Tabela 1

Czułość i granice wykrywalności oraz przyjęte warunki pomiaru

Table 1

Sensitivities, detections limits and measurement conditions

Pierwiastek	Długość fali [nm]	Zawór kulkowy		Warunki pomiaru ^{*)}		
		Czułość [g/m ³]	Granica detekcji [g/m ³]	Zakres liniowy [g/m ³]	Liczba pomiarów	Czas atomizacji [s]
Ni	232,0	0,040	0,004	≤ 1,0	4	3,4
Zn	213,9	0,011	0,0008	≤ 0,2	4	3,4

*) pomiary wykonano przy przepływach: acetylen = 2 cm³/min, powietrze = 8 cm³/min

Omówienie i analiza wyników badań

Dokonano analizy 50 próbek wg warunków podanych w tabeli 1 na spektrofotometrze AAS wyposażonym w zawór kulkowy (umożliwia to lepsze wymieszanie acetylenu z powietrzem w porównaniu z systemem zawierającym łopatkę hamującą).

Przeprowadzone badania i wyniki analiz jednoznacznie wskazują, że sposób mineralizacji odcieków składowiskowych wpływa na uzyskane wyniki analiz metali ciężkich.

Wyniki oznaczeń zebrano w tabelach 2 oraz 3. Plusem oznaczono jedynie te zakresy zawartości metali, dla których wyniki uzyskane metodą AAS nie różniły się statystycznie istotnie od wartości wzorcowej przy prawdopodobieństwie $P = 95\%$.

Z przeprowadzonych badań można sformułować wniosek, że mineralizację z udziałem mikrofal można polecić w szerokim zakresie badanych zawartości niklu oraz cynku w odciekach ze składowiska w Barczy.

Test dwustronny ($P = 95\%$) wartości średniej z wartością prawdziwą^{*)}

Tabela 2

Two-sided ($P = 95\%$) average value test compared with the true value

Table 2

Metoda mineralizacji	Zakresy zawartości dla Ni [g/m ³]				
	0,0÷0,04	0,04÷0,18	0,18÷0,52	0,52÷0,86	0,86÷1,0
wodą królewską	–	+	+	+	–
mikrofalowa	+	+	+	+	+

*) + ocena pozytywna metody, – ocena negatywna metody

Test dwustronny ($P = 95\%$) wartości średniej z wartością prawdziwą^{*)}

Tabela 3

Two-sided ($P = 95\%$) average value test compared with the true value

Table 3

Metoda mineralizacji	Zakresy zawartości dla Zn [g/m ³]				
	0,0÷0,01	0,01÷0,04	0,04÷0,10	0,10÷0,17	0,17÷0,2
wodą królewską	–	+	+	+	+
mikrofalowa	+	+	+	+	–

*) + ocena pozytywna metody, – ocena negatywna metody

W przypadku bardzo małej zawartości niklu oraz cynku w odciekach wyniki uzyskane metodą mineralizacji z wodą królewską różnią się statystycznie istotnie od wartości wzorcowej przy prawdopodobieństwie $P = 95\%$ (tabele 1 i 2). Wynika to z konieczności przesączenia mętnych roztworów bezpośrednio po mineralizacji wodą królewską. Ta procedura sprawdza się jedynie przy dużej zawartości cynku w badanych odciekach, jednak zawodzi przy dużej zawartości niklu (tab. 1).

Mineralizację z udziałem mikrofal można polecić w szerokim zakresie badanych zawartości niklu oraz cynku w odciekach ze składowiska w Barczy. Zaprezentowana metoda ma szereg zalet, co jest wyraźnie widoczne przy bezpośrednim porównaniu z metodą referencyjną. Należy podkreślić tu stosunkowo krótki czas mineralizacji oraz niewielkie zużycie utleniaczy. Można wnioskować, iż procedura współdziałania mikrofal z nadtlenkiem wodoru jest optymalna w zastosowaniu do badań odcieków składowiskowych w szerokim zakresie zawartości niklu oraz cynku.

Wnioski

Z przeprowadzonych badań można sformułować poniższe wnioski:

- I. Przyjęta procedura mineralizacji z wodą królewską nadaje się do oznaczeń cynku w obecności niklu w badanych odciekach składowiskowych.
- II. Alternatywna procedura mineralizacji mikrofalowej umożliwia uzyskanie wiarygodnych wyników oznaczeń cynku w obecności niklu w badanych odciekach składowiskowych.
- III. Do oznaczeń śladowych zawartości niklu oraz cynku w odciekach składowiskowych optymalną jest - jak się wydaje - metoda mineralizacji mikrofalowej.

Literatura

- [1] Hristensen E. R.: *Metals, acid-volatile sulfides organics, and particle distributions of contaminated sediments*. Water Sci. Technol., 1998, **37**(6-7), 149-156.
- [2] Patrick W.H. i Verloo M.: *Distribution of soluble heavy metals between ionic and complexed forms in a saturated sediments as affected by pH and redox conditions*. Water Sci. Technol., 1998, **37**(6-7), 165-172.
- [3] Bezak-Mazur E., Dąbek L. i Gawdzik J.: *Wpływ sposobu mineralizacji i metody oznaczania na wynik analizy zawartości metali ciężkich w ściekach przemysłowych*. Polish J. Environ., 2001, **10**(1), 63-66.
- [4] Perkin Elmer: *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometer*, Perkin Elmer 1982.
- [5] PN-ISO 8288:2002. Jakość wody. Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu. Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu.
- [6] PN-EN 13346:2002. Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie pierwiastków śladowych i fosforu. Metody ekstrakcji wodą królewską.
- [7] Tam N.F.Y. i Wong Y.S.: *Retention and distribution of heavy metals in mangrove soils receiving wastewater*. Environ. Pollut., 1996, **3**, 283-291.
- [8] Zoumis T., Schmidt A., Grigorova L. i Calmano W.: *Contaminations in sediments: remobilization and demobilization*. Sci. Total Environ., 2001, **226**, 195-202.
- [9] Dahlin C.L., Williamson C.A., Collins W.K. i Dahlin D.C.: *Sequential extraction versus comprehensive characterization of heavy metal species in brownfield soils*. Environ. Forens., 2002, **3**, 191-201.
- [10] Wilson M.J. i Bell N.: *Acid deposition and heavy metals mobilization*. Appl. Geochem., 1996, **11**, 133-137.
- [11] Seidel H., Ondruschka J., Morgenstern P. i Stottmeister U.: *Bioleaching of heavy metals from contaminated aquatic sediments using indigenous sulfur-oxidizing bacteria: a feasibility study*. Water Sci. Technol. 1998, **37**(6-7), 387-394.
- [12] Pitt R., Clark S. i Field R.: *Groundwater contamination potential from stormwater infiltration practices*. Urban Water, 1999, **1**, 217-236.

INFLUENCE OF LANDFILL EFFLUENTS MINERALIZATION FOR Ni AND Zn DETERMINATION BY THE AAS METHOD

Abstract: Results of investigation metals concentration in complicated environmental matrix were presented. Aim of researches conducted by author were comparing an influence of used mineralization methods with chosen heavy metals (Ni, Zn) in outflows from inactive landfill Barcza near Kielce on received results.

Keywords: mineralization, heavy metals, AAS

Józef HOFFMANN¹, Krystyna HOFFMANN¹, Magdalena BOROWIEC¹
Marta HUCULAK¹ i Jadwiga DRWIĘGA¹

BADANIA NAD MOŻLIWOŚCIAMI WYKORZYSTANIA W NAWOZACH MINERALNO-ORGANICZNYCH ODPADÓW Z ZAKŁADU ZWIĄZKÓW FOSFOROWYCH

STUDY ON THE POSSIBILITIES OF UTILIZATION WASTES FROM PHOSPHORUS COMPOUNDS FACTORY IN MINERAL-ORGANIC FERTILIZERS

Abstrakt: Przedstawiono możliwości rolniczego wykorzystania odpadów z przemysłu fosforowego. Odpady z zakładu produkującego sole fosforowe poddano analizie chemicznej w celu zbadania składu chemicznego, a następnie przeprowadzono testy biologiczne pozwalające ocenić toksyczność odpadów i ustalić stosunkowo optymalną dawkę, jaką można wykorzystać w recepturze nawozu mineralno-organicznego bez spowodowania szkód w uprawach.

Słowa kluczowe: fosfogips, fluorokrzemian sodowy, szlamy poneutralizacyjne, nawozy mineralno-organiczne

Degradacja środowiska naturalnego, jeden z największych problemów na świecie, następuje w wyniku ujemnych zjawisk, spowodowanych przez nieracjonalną gospodarkę i jednocześnie brak dostatecznej ochrony środowiska przyrodniczego. Nowe technologie często zużywają więcej surowców, w tym coraz większe ilości wody, dając w konsekwencji dużo więcej ścieków i odpadów. O ilości i składzie odpadów przemysłowych można wnioskować już na podstawie profilu danej gałęzi przemysłu. Niezagospodarowanie odpadów stwarza poważne problemy środowiskowe. W Polsce powstaje około 140 mln kg odpadów przemysłowych rocznie. Braki surowcowe związane głównie z postępem gospodarczym obserwowanym na Dalekim Wschodzie (Indie, Chiny) powinny być stymulatorem racjonalnego wykorzystania ścieków i odpadów powstających w różnych gałęziach przemysłu, umożliwiających maksymalne wykorzystanie zawartych w nich cennych składników [1, 2].

Aktualnie realizowane w świecie zasady zrównoważonego rozwoju, mającego na celu pogodzenie ze sobą aspektów ekonomicznych, społecznych i ekologicznych, zawierają zalecenia dotyczące obliczania cyklu życia produktu „od kulebki do grobu”. Idea ta powiązana jest z maksymalnym wykorzystaniem surowców. Preferuje technologie bezodpadowe i zintegrowane, określające nie tylko sposób wytwarzania produktów, ale również sposób wykorzystania powstających odpadów. W konsekwencji, podpisanej również przez Polskę, Agendy 21 rozwinęły się różne programy ekologiczne, które zostały sformalizowane w normach dotyczących zarządzania środowiskiem [3-5].

Odpady z przemysłu produkcji związków fosforowych zawierają pewne ilości niezbędnych dla rolnictwa składników pokarmowych roślin, głównie fosforu. Wykorzystanie w rolnictwie, w szczególności do rekultywacji terenów zdegradowanych, wszelkich nadających się do tego celu odpadów jest zadaniem niezwykle ważnym z punktu

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

widzenia środowiska i ekonomii. W wielu przypadkach odpady te mogą być wykorzystane jako komponenty w nawozach mineralno-organicznych. Wymaga to jednak przeprowadzenia wielu badań w celu oceny składu i przydatności danych odpadów, następnie opracowania składu nawozu pod konkretne uprawy. Dobór i ilość składników nawozowych uzależnione są od gatunku i zapotrzebowań rośliny [6].

Metodyka badawcza

Badania miały na celu określenie składu chemicznego odpadów powstających w zakładach produkujących sole fosforowe, stosowane jako komponenty do wytwarzania środków czystości w chemii gospodarczej. Głównymi produktami wytwarzanymi w zakładzie jest ekstrakcyjny kwas fosforowy oraz trójpolifosforan sodu. W procesach tych powstają następujące odpady:

- fosfogips, w procesie otrzymywania H_3PO_4 metodą ekstrakcyjną,
- fluorokrzemian sodu, w procesie odfluorowania kwasu fosforowego,
- odpad ze stawu osadowego, gdzie składowany jest fluorokrzemian sodu i szlamy poneutralizacyjne,
- szlamy poneutralizacyjne technologiczne z filtrów Varneya,
- szlamy poneutralizacyjne z prasy.

Chemiczno-rolnicza ocena odpadów

Zakres badań obejmował analizę fizykochemiczną odpadów pochodzących z przemysłu fosforowego. W ramach analiz oznaczono:

- suchą pozostałość - w aparacie Sartorius,
- zawartość P_2O_5 - metodą kolorymetryczną
- zawartość wapnia - metodą kompleksometryczną z wersenianem disodowym,
- zawartość siarczanów - metodą wagową z wytworzeniem osadu siarczanu baru,
- zawartość krzemionki - metodą wagową z wydzieleniem SiO_2 ,
- zawartość fluoru - metodą z wykorzystaniem elektrody jonoselektywnej aparatem firmy Orion,
- zawartość tlenków żelaza i glinu (% mas. R_2O_3) - oznaczenie polega na strąceniu żelaza i glinu amoniakiem w postaci wodorotlenków, wyprażeniu osadu do tlenków i oznaczeniu wagowym.

Testy rolnicze wykonano według normy PN-R-65950. Polegały one na oznaczeniu zdolności kiełkowania nasion rzeżuchy na podłożu z gleby z dodatkiem odpadu. Celem badań było sprawdzenie, czy odpady nie ograniczają kiełkowania oraz początkowego wzrostu i rozwoju rzeżuchy, czyli czy nie są toksyczne dla roślin. Miały one na celu również wstępne wyznaczenie optymalnej dawki odpadu, jaką można zastosować w recepturze nawozu mineralno-organicznego. Testy przeprowadzono w trzech seriach na szalkach Petriego. Jako podłoże kiełkowania nasion zastosowano glebę średnią. Zgodnie ze schematem zmieszano glebę w odpowiednim stosunku z ocenianym odpadem. Ziarna rzeżuchy ogrodowej rozmieszczano na przygotowanym podłożu tak, aby nasiona nie stykały się ze sobą i nie dotykały krawędzi. Całość podlewano wodą destylowaną. Zdolność kiełkowania oceniono po 10 dniach.

- Seria I: stosunek odpadu do gleby 1:3 - 25 nasion
 1:4 - 25 nasion
 1:5 - 25 nasion
- Seria II: stosunek odpadu do gleby 1:10 - 50 nasion
 1:15 - 50 nasion
 1:20 - 50 nasion
- Seria III: stosunek odpadu do gleby 1:50 - 50 nasion
 1:100 - 50 nasion
 1:200 - 50 nasion

Wyniki badań

W tabeli 1 przedstawiono wyniki badań fizykochemicznych ocenianych osadów. Badania wykazują, że niektóre z odpadów zawierają składniki pokarmowe roślin. W dalszych badaniach nie wzięto pod uwagę fluorokrzemianu sodowego ze względu na jego działanie toksyczne.

W tabeli 2 zamieszczono rezultaty testów rolniczych na kiełkowanie.

Tabela 1

Skład chemiczny odpadów przemysłowych z zakładów produkujących sole fosforowe

Table 1

Chemical composition of wastes from phosphorus compounds production plants

Lp.	oznaczany składnik	fosfogips	fluorokrzemian sodu	szlam poneutralizacyjny z filtrów Varneya	szlam poneutralizacyjny z prasy	odpad ze stawu osadowego
		[% mas.]	[% mas.]	[% mas.]	[% mas.]	[% mas.]
1	P ₂ O ₅	2,26	7,46	19,98	23,03	11,87
2	CaO	25,01	1,47	4,84	9,12	8,53
3	SO ₃	42,95	0,72	0,86	0,79	0,22
4	SiO ₂ + części nierozp.	1,42	2,70	1,86	4,77	2,40
5	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	2,16	50,49	0,58	0,76	0,29
6	F	0,37	7,05	3,91	3,50	4,75

Tabela 2

Zestawienie wyników testów kiełkowania

Table 2

Results of *Lepidium sativum* germination test

Stosunek masy odpadu do masy gleby		% nasion normalnie kiełkujących			
		fosfogips	szlam poneutralizacyjny z filtrów Varneya	szlam poneutralizacyjny z prasy	odpad ze stawu osadowego
Seria I	1:3	100,0	-	-	-
	1:4	100,0	-	-	-
	1:5	100,0	-	4,0	-
Seria II	1:10	93,5	2,2	28,3	15,2
	1:15	97,9	12,5	41,5	72,9
	1:20	97,9	25,0	70,8	80,0
Seria III	1:50	98,2	74,5	93,6	93,8
	1:100	98,8	89,4	93,6	95,9
	1:200	100,0	98,4	97,9	98,0

Podsumowanie i wnioski

Testy biologiczne na sprawdzenie toksyczności odpadów prowadzone były na fosfogipsie, fluorokrzemianie sodu, szlamach i odpadzie ze stawu osadowego. Zdolność kiełkowania nasion rzeżuchy była na wszystkich obiektach różna. Jednym z celów było porównanie różnych dawek tych odpadów w celu określenia dawki optymalnej. Przy zastosowaniu stosunku odpadu do gleby 1:3, 1:4 i 1:5 kiełkowanie można było zaobserwować tylko na szalkach z fosfogipsem. Wraz ze zmniejszaniem dawki odpadu obserwuje się coraz lepszą zdolność kiełkowania na wszystkich obiektach. Przy stosunku mas gleby do odpadu 1:200 wydajność kiełkowania jest bardzo zadowalająca, zbliżona do 100%.

Największe możliwości wykorzystania w postaci komponentów nawozu mineralno-organicznego mają szlamy poneutralizacyjne z filtrów Varneya i z prasy oraz odpad ze stawu osadowego, gdzie składowane są szlamy poneutralizacyjne z produkcji TPFS. W składzie tych odpadów uwidacznia się znacząca ilość fosforanów oraz dość znaczna wapnia, które mogą być wykorzystane jako składniki nawozowe.

Literatura

- [1] Zagrożenia i kształtowanie środowiska przyrodniczo-rolniczego. Praca zbiorowa. Wyd. Akademii Rolniczej we Wrocławiu, Wrocław 1998.
- [2] Maciak F.: Ochrona i rekultywacja środowiska. Wyd. SGGW, Warszawa 1999.
- [3] Dokumenty końcowe Konferencji Narodów Zjednoczonych „Środowisko i Rozwój”, Rio de Janeiro 1992, Szczyt Ziemi. Wyd. IOŚ, Warszawa 1998.
- [4] Kowalski Z.: Czystsze produkcje jako strategia ochrony środowiska naturalnego. Mentor, Kraków 1998.
- [5] Hoffmann J.N. i Radośniński E.: *Environmental management concepts supported by information technology*. Polish J. Chem. Technol., 2007, 4, 8-13.
- [6] Gorlach E. i Mazur T.: Chemia rolna. WN PWN, Warszawa 2001.

STUDY ON THE POSSIBILITIES OF UTILIZATION WASTES FROM PHOSPHORUS COMPOUNDS FACTORY IN MINERAL-ORGANIC FERTILIZERS

Abstract: Wastes from industry of phosphorus compounds production contain the valuables, for agriculture, nutrients, mainly phosphorus. The aim of researches was determination of chemical composition of wastes. The germination tests were made to determine the toxicity of wastes for plants.

Keywords: phosphogypsum, sodium fluorosilicate, after-neutralization slimes, mineral-organic fertilizers

Marta HUCULAK¹, Magdalena BOROWIEC¹, Jakub SKUT¹, Krystyna HOFFMANN¹
i Józef HOFFMANN¹

BADANIE TLENOWEJ BIODEGRADACJI ZWIĄZKÓW CHELATUJĄCYCH MIKROELEMENTY NAWAZOWE W ŚRODOWISKU WODNYM W WARUNKACH TESTU STATYCZNEGO

STUDY ON THE AEROBIC BIODEGRADATION OF CHELATING AGENTS IN WATER UNDER THE STATIC CONDITIONS

Abstrakt: Przedstawiono wyniki biodegradacji DTPA i HEEDTA oraz nowych, alternatywnych związków kompleksujących - MGDA i GLDA. Ocena podatności tych związków na biorozkład przeprowadzona została zgodnie z Polską Normą PN-88/C-05561 - Badanie tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym w warunkach testu statycznego. Badania wykazały, iż GLDA i MGDA odznaczają się znacznie szybszą i skuteczniejszą biodegradacją niż DTPA czy HEEDTA i w związku z tym mogą zastąpić je z powodzeniem w wielu gałęziach przemysłu.

Słowa kluczowe: biodegradacja, związki chelatujące, test statyczny

Najkorzystniejszą formą podawania roślinie mikroelementów są chelaty. Są to kompleksowe połączenia metalu na określonym stopniu utlenienia z ligandem (chelatorem) bądź ligandami poprzez wiązania koordynacyjne. Przy produkcji tego typu mikronawozów ważne jest, aby zawierały one związki chelatujące, które z jednej strony gwarantują roślinom swobodne wykorzystanie związanych przez nie składników pokarmowych, a z drugiej nie stwarzały zagrożenia dla środowiska. W tym celu konieczne jest poznanie właściwości czynników kompleksujących, a w szczególności ich zdolności do biochemicznego rozkładu [1-4].

Do chelatowania mikroelementów używa się różnych chelatorów. Do najbardziej popularnych syntetycznych związków kompleksujących należą: kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA), kwas dietylenotriaminopentaoctowy (DTPA) i kwas *N*-(hydroksyetylo)etylenodiaminotrioctowy (HEEDTA). Badania wskazują jednakże, iż dotychczas stosowane chelatory charakteryzują się niedostateczną biodegradowalnością i nie spełniają podstawowych zasad ochrony środowiska. Ich negatywny wpływ na środowisko i łączące się z tym niebezpieczeństwo dla ludzi sprawiły, iż zaczęto szukać nowych związków, równie lub nawet bardziej skutecznych od nich, a przede wszystkim odznaczających się szybkim i efektywnym rozkładem przez mikroorganizmy. Przykładem takiego biorozkładalnego zamiennika może być kwas metyloglicynodiocowy (MGDA) i kwas dikarboksymetyloglutaminowy (GLDA) [1, 2, 5-8].

Kwas dietylenotriaminopentaoctowy - DTPA

Kwas dietylenotriaminopentaoctowy (DTPA) to powszechnie stosowany związek chelatujący kationy metali. Ma pięć grup karboksylowych i trzy aminowe z wolnymi

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

parami elektronów i to za pośrednictwem nich tworzy kompleksy. DTPA ma szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Wykorzystywany jest do produkcji środków czystości, herbicydów, w przemyśle papierniczym i nawozowym. Ponadto jego zdolność do wiązania, a zarazem usuwania z organizmu substancji radioaktywnych, takich jak pluton, ameryk i kiur, znajduje zastosowanie w medycynie [9-11].

Niewiele wiadomo na temat wpływu tego związku na środowisko naturalne. Niektóre źródła donoszą jednak, iż w przypadku występowania DTPA w dużych stężeniach dochodzi do zahamowania wzrostu mikroorganizmów. Może to sugerować toksyczność tego związku. Co ważniejsze, chelator ten ulega rozkładowi tylko w niewielkim stopniu lub wcale [11, 12].

Kwas *N*-(hydroksyetylo)etylenodiaminotrioctowy (HEEDTA)

HEEDTA należy do kwasów hydroksykarboksylowych i różni się od kwasów aminopolikarboksylowych tym, iż w jego strukturze jedna grupa karboksylowa zastąpiona jest grupą hydroksylową. Taka budowa HEEDTA przyczynia się do zwiększenia jego rozpuszczalności w wodzie [8, 13].

Chelator ten, podobnie jak DTPA, jest związkiem o silnych właściwościach kompleksujących jony metali. Ma też podobne zastosowanie, jednakże jego zużycie na skalę światową jest znacznie mniejsze. Zwykle występuje w postaci trisodowej soli - Na₃HEEDTA [8, 13]. Biochemiczny rozkład tego związku jest trudny i zachodzi powoli. Przepuszcza się, iż stopień jego biodegradacji nie przekracza 20% [8].

Kwas metyloglicynodioctowy (MGDA)

Kwas metyloglicynodioctowy to nowy, syntetyczny chelator tworzący kompleksy o dużej stabilności w szerokim zakresie pH i temperatury. Obecnie stosuje się go już w detergentach, środkach czystości, kosmetykach, przy procesach galwanizacji i w przemyśle tekstylnym [14, 15].

Wiele standardowych testów OECD dowodzi, iż MGDA jest związkiem łatwo biodegradowalnym. Ponadto, w przeciwieństwie do innych chelatorów, biodegradacja MGDA nie wymaga specjalnie przystosowanych mikroorganizmów, a ich rozkład zachodzi w standardowych warunkach zdefiniowanych przez OECD. Po przeprowadzeniu licznych badań toksykologicznych i środowiskowych stwierdzono ponadto, iż MGDA jest całkowicie bezpieczny dla zdrowia człowieka i nie wywołuje negatywnych skutków w środowisku naturalnym [5, 13, 15].

Kwas dikarboksymetyloglutaminowy (GLDA)

GLDA to podobnie jak MGDA, nowy, silnie kompleksujący związek syntetyczny. Charakteryzuje się dobrą rozpuszczalnością w szerokim zakresie pH oraz odznacza niebywałą trwałością w wysokich temperaturach. Ponadto nie zaobserwowano, aby jego stosowanie wywołało jakiegokolwiek ekologiczne czy toksykologiczne skutki [16, 17].

Molekuła GLDA zbudowana jest z dwóch grup karboksymetylowych przyłączonych do atomu azotu glutaminianu. Ten syntetyczny chelator został wprowadzony na rynek stosunkowo niedawno i produkowany jest między innymi pod nazwą handlową

Dissolvine® GL. W skład tego produktu wchodzi jednakże tylko L-GLDA, izomer D-GLDA nie ulega bowiem biodegradacji [16-18].

L-GLDA uważa się za związek biorozkładalny. Stopień jego biodegradacji w ciągu 28 dni w teście zamkniętej butelki przekracza 60%. Ponadto udało się wyizolować drobnoustroje zdolne do przeprowadzenia skutecznego rozkładu tego izomeru. Mikroorganizmami biodegradującymi L-GLDA są Gram-ujemne bakterie ze szczepu *BG-1*. Charakteryzują się one 100% homologią z *Rhizobium radiobacter* i w związku z tym zakwalifikowano je do α -*Proteobacteria* [16-18].

Optymalna równowaga pomiędzy stopniem biodegradacji a możliwością tworzenia trwałych kompleksów przez GLDA sprawia, iż związek ten jest doskonałą alternatywą dla konwencjonalnych chelatorów syntetycznych i może być bez zastrzeżeń stosowany w różnych gałęziach przemysłu [16].

Metodyka badań

Ocena biodegradacji związków kompleksujących mikroelementy nawozowe przeprowadzona została zgodnie z Polską Normą PN-88/C-05561 - Badanie tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym w warunkach testu statycznego [19].

Przebieg procesu biochemicznego rozkładu tych związków określono na podstawie redukcji stężenia w próbce oraz za pomocą stopnia redukcji ChZT.

Badanie tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym w warunkach testu statycznego - PN-88/C-05561

Metoda polega na określeniu stopnia rozkładalności związku organicznego umieszczonego w podłożu mineralnym zaszczerpionym standardowym osadem czynnym. Analiza biodegradacji trwała maksymalnie 20 dni i przeprowadzana była w warunkach tlenowych, w temperaturze pokojowej, bez dostępu światła.

W trzech kolbach umieszczono podłoże mineralne oraz standardowy osad czynny. Do dwóch pierwszych kolb wprowadzono roztwór badanego związku organicznego. Trzecia posłużyła jako próbka kontrolna. W procesie zastosowano ponadto dla porównania glukozę jako czynnik wspomagający biochemiczny rozkład.

Tak przygotowane kolby zakorkowano i zaopatrzone w przewody dostarczające sprężone powietrze. Następnie umieszczono je na mieszadłach elektromagnetycznych, w zacienionym miejscu, w temperaturze pokojowej.

Natychmiast po przygotowaniu próbek i podłączeniu aparatury oraz po 1, 3, 6, 24 godzinie, a następnie codziennie przez maksymalnie 20 kolejnych dni z każdej z trzech kolb pobierano określoną ilość próbki. Po ich odsączeniu wykorzystywane były do oznaczenia stężenia badanego związku i chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT).

ChZT oznaczony został dwiema metodami: nadmanganianową i dichromianową. Stężenie badanych związków określone zostało za pomocą kompleksometrycznej analizy miareczkowej.

Badaniom biodegradacji poddano kwas dietylenotriaminopentaoctowy (DTPA), kwas *N*-(hydroksyetylo)etylenodiaminotrioctowy (HEEDTA) oraz 40% roztwór soli trisodowej kwasu metyloglicynodioctowego, a także 38% roztwór soli tetrasodowej kwasu dikarboksymetyloglutaminowego.

Omówienie wyników badań

Celem prowadzonych badań było określenie stopnia biodegradacji związków kompleksujących stosowanych przy produkcji nawozów mikroelementowych: DTPA i HEEDTA, a także takich substancji, jak MGDA i GLDA, które w przyszłości mogłyby wyprzeć z rynku nawozowego te dotychczas stosowane. Przebieg procesu biochemicznego rozkładu badanych związków określono na podstawie redukcji stężenia oraz za pomocą niespecyficznego wskaźnika ubytku masy, jakim jest stopień redukcji ChZT. Zestawienie wyników biodegradacji dla wszystkich badanych chelatorów przedstawiają tabele 1 i 2.

Tabela 1

Wyniki biodegradacji związków kompleksujących w warunkach testu statycznego bez dodatku glukozy

Table 1

Biodegradation of complexing substances under static conditions without glucose

Badany związek	Stopień redukcji związku [%]	Stopień redukcji ChZT związku [%]	
		Metoda nadmanganianowa	Metoda dichromianowa
DTPA	77,8	32,4	55,5
HEEDTA	45,4	32,7	34,6
MGDA	100 (216 h)	69,2	89,5
GLDA	93,1	42,2	43,9

Tabela 2

Wyniki biodegradacji związków kompleksujących w warunkach testu statycznego z dodatkiem glukozy

Table 2

Biodegradation of complexing substances under static conditions with glucose

Badany związek	Stopień redukcji związku [%]	Stopień redukcji ChZT związku [%]	
		Metoda nadmanganianowa	Metoda dichromianowa
DTPA	79,4	39,2	57,9
HEEDTA	48,5	33,2	35,0
MGDA	100 (192 h)	80,9	96,2
GLDA	94,9	52,2	58,2

Przeprowadzone badania biodegradacji w warunkach testu statycznego wskazują, iż najtrudniej rozkładalnym przez mikroorganizmy związkiem jest HEEDTA. Stopień redukcji stężenia tego związku wynosi 48,5% w obecności glukozy i 45,4% przy jej braku. Obecność glukozy wpłynęła na zwiększenie stopnia biodegradacji HEEDTA tylko w nieznacznym stopniu. ChZT dla HEEDTA, oznaczony zarówno metodą nadmanganianową, jak i dichromianową, uległ natomiast redukcji średnio w około 33%. 10-procentowa różnica między stopniem redukcji stężenia a stopniem redukcji ChZT może sugerować, iż w trakcie rozkładu tego związku mogły powstać produkty przejściowe.

DTPA uległ biodegradacji w około 78%, a glukoza tylko nieznacznie wpływała na stopień redukcji stężenia tej substancji. Z wyników ChZT oznaczanego metodą dichromianową wynika natomiast, iż DTPA ulega biochemicznemu rozkładowi w około 55%, a w przypadku metody nadmanganianowej tylko w około 37%. Nieproporcjonalny spadek oznaczonego ChZT do uzyskanej wartości spadku stężenia DTPA wskazuje na występowanie w próbce pośrednich produktów rozkładu tego związku.

Związek chelatujący - MGDA uległ biodegradacji w 100%. Całkowity rozkład tego chelatora przypadł na 216 godzinę procesu. Wyniki stopnia redukcji ChZT_{Mn} i ChZT_{Cr}

wyniosły odpowiednio około 70÷80%, gdy nie ma dodatkowej glukozy, oraz 89÷96%, gdy jest dodawana.

W przypadku GLDA redukcja związku zachodzi w około 94%, a glukoza tylko nieznacznie wpływa na szybkość redukcji stężenia. Natomiast redukcja ChZT oznaczonego objętościami metodami wynosi około 55% w obecności czynnika wspomagającego biodegradację i około 43% przy jego braku. Również w tym przypadku można podejrzewać, iż podczas procesu biodegradacji powstały pośrednie produkty rozkładu GLDA.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań biodegradacji w warunkach testu statycznego można stwierdzić, że:

1. Związki, takie jak DTPA i HEEDTA, czyli te dotychczas stosowane w przemyśle nawozowym, ulegają biodegradacji w zakresie od 45 do 80% w ciągu 20 dni.
2. Najtrudniej biodegradowalnym związkiem okazał się HEEDTA, a jego biochemiczny rozkład wyniósł około 47% i zachodził najwolniej ze wszystkich badanych związków.
3. W przypadku konwencjonalnych chelatorów glukoza nie ma większego wpływu na szybkość ich biochemicznego rozkładu.
4. Badanie biodegradacji stosunkowo nowego związku kompleksującego, jakim jest MGDA, wykazało, iż odznacza się on szybkim i efektywnym rozkładem przez mikroorganizmy. Jego biodegradacja nastąpiła w 100% w czasie krótszym niż 11 dni.
5. Na szybkość biodegradacji MGDA wpływa obecność łatwo dostępnego źródła węgla i energii, jakim jest glukoza.
6. Stopień biodegradacji GLDA jako nowego perspektywicznego związku chelatującego wynosi około 95%, jednakże dużo niższy stopień redukcji ChZT tego związku może świadczyć o powstawaniu podczas jego rozkładu produktów pośrednich.

Literatura

- [1] Fotyma M. i Mercik S.: *Chemia rolna*. WN PWN, Warszawa 1992.
- [2] Gorlach E. i Mazur T.: *Chemia rolna*. WN PWN, Warszawa 2001.
- [3] Klimiuk E. i Łebkowska M.: *Biotechnologia w ochronie środowiska*. WN PWN, Warszawa 2005.
- [4] Kołota E., Komosa A. i Chohura P.: *Wpływ chelatorów żelazowych Librel Fe-DP7, Pionier Fe 13 i Top 12 na plonowanie pomidora szklarniowego uprawianego w warstwie mineralnej*. *Acta Agrophys.*, 2006, **3**, 599-609.
- [5] „EDTA na cenzurowanym”. *Przem Chem.*, 1998, **77**(7), 279-280.
- [6] Hoffmann J.: *Biodegradowalność pomocniczych środków chemicznych stosowanych w produkcji nawozów płynnych*. *Pr. Nauk. Polit. Szczecińskiej*, 1998, (547), 102-106.
- [7] Oviedo C. i Rodriguez J.: *EDTA: The chelating agent under environmental security*. *Quim. Nova*, 2003, **6**, 901-905.
- [8] Knepper T.P.: *Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment*. *Trends Anal. Chem.*, 2003, **10**, 708-724.
- [9] Hinck M.L., Ferguson J. i Puhaakka J.: *Resistance of EDTA and DTPA to aerobic biodegradation*. *Water Sci. Technol.*, 1997, **35**(2-3), 25-31.
- [10] Egli T.: *Biodegradation of metal-complexing aminopolycarboxylic acids*. *J. Biosci. Bioeng.*, 1998, **92**(2), 89-97.
- [11] Nortemann B.: *Biodegradation of EDTA*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1999, **51**, 751-759.
- [12] Metsarinne S., Rantanen P., Aksela R. i Tuhkanen T.: *Biological and photochemical degradation rates of diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) in the presence and absence of Fe(III)*. *Chemosphere*, 2004, **55**, 379-388.

- [13] Hoffmann J., Hoffmann K. i Górecka H.: *Chelaty mikronawozowe w roztworach zawierających makroskładniki nawozowe*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2004, **502**, 791-795.
- [14] Tzou Y.M., Wang M.K. i Loeppert R.H.: *Effect of N-hydroxyethyl-ethylenediaminetriacetic acid (HEDTA) on Cr(VI) reduction by Fe(II)*. Chemosphere, 2003, **51**, 993-1000.
- [15] BASF Corporation Technical Bulletin: *Methylglycinediacetic acid*. Environ. Sci. Technol., 2004, **38**(3), 937-944.
- [16] Akzo Nobel introduces a new biodegradable chelating agent, www.dissolvine.com, 2007.
- [17] Van Ginkel C.G., Geerst R. i Ngyuen P.D.: *Biodegradation of L-glutamatediacetate by mixed cultures and an isolate*. A.C.S. Symposium series 2005, **910**, 183-194.
- [18] Van Ginkel C.G., Geerst R., Ngyuen P.D. i Plugge C.M.: *Biodegradation pathway of L-glutamatediacetate by Rhizobium radiobacter strain BG-1*. Int. Biodeteriorat. Biodegradat., 2008, **62**, 31-37.
- [19] Polska Norma PN-88/C-05561, Badania tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym w warunkach testu statycznego.

STUDY ON THE AEROBIC BIODEGRADATION OF CHELATING AGENTS IN WATER UNDER THE STATIC CONDITIONS

Abstract: Results of biodegradation of DTPA, HEEDTA and new, perspective chelating agent - MGDA and GLDA are showed. The assessment of susceptibility of these compounds to biodegradation was carried out in accordance with the Polish Standard PN-88/C-05561 - Study on the aerobic biodegradation of organic compounds in water under the static conditions. Analysis showed, that GLDA and MGDA are characterized by considerably quicker and more effective biodegradation than DTPA or HEEDTA and in this connection they can replace it with success in many branches of industry.

Keywords: biodegradation, chelating agent, static test

Andrzej JAGUŚ¹ i Mariusz RZĘTAŁA²

KSZTAŁTOWANIE JAKOŚCI WÓD ZBIORNIKÓW ZAPOROWYCH W WARUNKACH ANTROPOPRESJI ROLNICZEJ

INFLUENCE OF AGRICULTURAL ANTHROPOPRESION ON WATER QUALITY OF THE DAM RESERVOIRS

Abstrakt: Jakość retencjonowanych wód w zbiornikach zaporowych jest w dużej mierze uzależniona od charakteru działalności człowieka w obszarach zlewniowych. W badaniach analizowano chemizm wód zbiornikowych: Kozłowa Góra, Przeczycze i Łąka, funkcjonujących w zlewniach zagospodarowanych rolniczo, położonych w regionie górnośląskim (Polska południowa). Stwierdzono, że zbiorniki były często zasilane wodami płynącymi o parametrach wskazujących na ich eutrofizację, zwłaszcza w odniesieniu do zawartości azotanów (średnie roczne stężenie $\text{NO}_3^- > 10 \text{ mg/dm}^3$). Należy to wiązać z działalnością rolniczą, w tym gospodarką nawozową, prowadzoną na gruntach rolnych, zajmujących około 50% i więcej powierzchni zlewni. Proces eutrofizacji dotyczył także wód zbiornikowych, a jego przejawem były obserwowane częste zakwity glonów. W akwenach dochodziło do wzrostu odczynu wód do silnie alkalicznego włącznie. Największą żywnością wód charakteryzował się zbiornik Łąka w związku z największym rozprzestrzenieniem terenów rolniczych w jego zlewni, także w zlewni bezpośredniej. Odzwierciedlały to m.in. duże stężenia fosforanów w wodach tego zbiornika (średnio $0,389 \text{ mg/dm}^3 \text{ PO}_4^{3-}$). Badania wykazały, że antropopresja rolnicza stanowi zagrożenie dla funkcjonowania zbiorników wodnych ze względu na generowanie procesu eutrofizacji i przez to pogarszanie jakości dyspozycyjnych zasobów wodnych.

Słowa kluczowe: zbiornik zaporowy, użytkowanie terenu, gospodarka rolna, jakość wód, eutrofizacja

Wielopłaszczyznowe użytkowanie zbiorników zaporowych jest możliwe tylko w przypadku zachowania walorów ekologicznych ich geosystemów, w tym zwłaszcza dobrej jakości wód. Jakość ta jest pochodną warunków środowiskowych oraz charakteru zagospodarowania zlewniowych obszarów alimentujących. Rozpoznanie relacji i oddziaływań w układzie zlewnia-zbiornik umożliwia wskazanie optymalnych form użytkowania terenu, sprzyjających ochronie nagromadzonych zasobów wodnych. Czynnikiem poważnie ograniczającym wykorzystanie zbiorników jest eutrofizacja, będąca konsekwencją zwiększonej dostawy materii organicznej i mineralnej [1]. O stanie trofii wód zbiornikowych decyduje głównie fosfor, którego obecność w stężeniach zaledwie $20 \div 30 \mu\text{g P/dm}^3$ może wywoływać zakwity wody [2]. W warunkach polskich przyjmuje się następujące wartości graniczne wskaźników eutrofizacji wód stojących [3]: fosfor ogólny - powyżej $0,1 \text{ mg/dm}^3$, azot ogólny - powyżej $1,5 \text{ mg/dm}^3$, chlorofil *a* - powyżej $25 \mu\text{g/dm}^3$, przezroczystość - poniżej 2 m. Ważnymi przejawami eutrofizacji - oprócz zakwitów - są również: rozwój glonów poroślowych, odtlenienie hypolimnionu oraz redukcja bioróżnorodności. Światową klasyfikację troficzną stanowią między innymi normy OECD [4].

Procesy eutrofizacji są znamienne dla cieków i zbiorników wodnych funkcjonujących w zlewniach zagospodarowanych rolniczo. Wynika to ze wzmożonej migracji substancji

¹ Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, tel. 33 827 91 87, email: ajagus@ath.bielsko.pl

² Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 368 93 60, email: mrz@wnoz.us.edu.pl

biogennych (np. z materiału nawozowego, w spływach erozyjnych) do wód powierzchniowych i podziemnych [5, 6]. Stąd też działalność rolnicza powinna być prowadzona z respektowaniem regulacji prawnych i zasad dobrych praktyk rolniczych [7, 8]. Wprowadzanie działań ochronnych wymaga jednak monitoringu jakościowego wód, podjętego przez autorów niniejszego opracowania. Celem prac było zdiagnozowanie jakości wód wybranych zbiorników zaporowych funkcjonujących w warunkach antropopresji rolniczej.

Zakres badań

Do badań wytypowano trzy zbiorniki zaporowe zlokalizowane w regionie górnośląskim - Kozłowa Góra na Brynicy, Przeczycze na Czarnej Przemszy oraz Łąka na Pszczynce. Obserwacje terenowe i prace kameralne (na materiałach kartograficznych, ortofotomapach i obrazach satelitarnych) wykazały bowiem, że w obszarach zlewniowych tych zbiorników głównie grunty rolnicze mogą być poważnym źródłem zanieczyszczeń środowiska. W strukturze użytkowania terenu zajmują one obecnie co najmniej połowę powierzchni zlewni (tab. 1).

Tabela 1
Użytkowanie powierzchni zlewni wybranych zbiorników zaporowych w regionie górnośląskim

Table 1
Land use of the catchment area of the selected dam water reservoirs in the Upper Silesian Region

Zlewnia zbiornika	Wody powierzchniowe		Tereny zurbanizowane		Grunty leśne		Grunty rolne		Razem	
	[km ²]	[%]	[km ²]	[%]	[km ²]	[%]	[km ²]	[%]	[km ²]	[%]
Kozłowa Góra	4,81	2,3	10,99	5,3	90,24	43,8	100,1	48,6	206,14	100,0
Przeczycze	3,31	1,1	27,64	9,3	118,7	40,1	146,6	49,5	296,25	100,0
Łąka	3,68	2,3	12,41	7,9	20,13	12,7	121,7	77,1	157,92	100,0

Źródło: Opracowanie własne
Source: Made by the authors

Badania prowadzono w latach 1998-2007. W ich trakcie wykonywano analizy fizykochemiczne wód zbiornikowych - część bezpośrednio w terenie (odczyn, przewodność, zawartość tlenu) z wykorzystaniem odpowiedniego oprzyrządowania, a część (skład makrojonowy) standardowymi metodami w laboratorium Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego. Zgromadzono również dane dotyczące jakości wód rzecznych dopływających do badanych zbiorników (z lat 2005-2008), pochodzące z archiwów Ośrodka Badań i Kontroli Środowiska (OBiKŚ) w Katowicach.

Wyniki i ich omówienie

Wody głównych rzek zasilających badane zbiorniki (w strefach dopływu do zbiorników) charakteryzowały się zróżnicowanymi właściwościami fizykochemicznymi (tab. 2). Szczególnie wyróżniały się parametry wód rzeki Pszczynki, odwadniającej zlewnię o największym rozprzestrzenieniu terenów rolniczych. W porównaniu do Brynicy i Czarnej Przemszy wody Pszczynki cechowała mniejsza zawartość rozpuszczonego tlenu i jednocześnie większe zanieczyszczenie substancjami organicznymi (wyrażone poprzez BZT₅ lub N_{Kj}), a także duże stężenia amoniaku i azotanów(III), odzwierciedlające

występowanie warunków redukcyjnych. Wody wszystkich rzek zawierały nadmierną ilość azotanów(V), tzn. powyżej progu eutrofizacji wód płynących, jednak nie kwalifikowały się do miana wód wrażliwych [3]. Stosunkowo duże były również stężenia azotu ogólnego, tylko w przypadku Czarnej Przemszy pozostające poniżej poziomu eutrofizacji. Zawartość fosforu ogólnego kształtowała się najczęściej w granicach $0,1\div 0,2$ mg/dm³, lecz maksymalnie sięgała kilku dziesiątych części mg/dm³, wskazując na okresowe nadmierne użyczenie wód. Obecność fosforu w stężeniach mniejszych od klasyfikujących wody jako zeutrofizowane wynikała w dużej mierze z predyspozycji związków tego pierwiastka do wiązania i akumulacji w gruntach [9].

Tabela 2

Właściwości fizykochemiczne wód rzecznych dopływających do zbiorników zaporowych
- wartości średnie roczne z lat 2005-2008

Table 2

Physicochemical properties of river waters flowing to the dam reservoirs - yearly average values 2005-2008

Parametr	Rz. Brynica (Zb. Kozłowa Góra)	Rz. Czarna Przemsza (Zb. Przeczyce)	Rz. Pszczyńska (Zb. Łąka)
Odczyn pH [-]	7,293	7,511	7,314
Zawiesina [mg/dm ³]	7,159	12,341	11,172
Tlen [mg O ₂ /dm ³]	9,493	9,859	5,970
BZT ₅ [mg O ₂ /dm ³]	2,149	2,165	4,294
NH ₄ ⁺ [mg/dm ³]	0,170	0,557	2,598
NO ₂ ⁻ [mg/dm ³]	0,103	0,134	0,394
NO ₃ ⁻ [mg/dm ³]	18,115	12,778	12,200
N _{Kj} [mg/dm ³]	1,481	1,535	2,827
N _{og} [mg/dm ³]	5,800	4,462	5,707
P _{og} [mg/dm ³]	0,128	0,188	0,203

Źródło: Opracowanie na podstawie danych OBiKŚ w Katowicach
Source: Made on the base of data taken from OBiKŚ in Katowice

Zróźnicowanie jakości wód w badanych zbiornikach (w strefach przyzaporowych) koresponowało ze spostrzeżeniami dotyczącymi wód rzecznych (tab. 3). Najmniej korzystne parametry wyróżniały wodę zbiornika Łąka. Charakteryzowała się ona wyraźnie większą przewodnością od wód Kozłowej Góry i Przeczyce, obrazującą znaczny stopień obciążenia substancjami mineralnymi. Wśród nich warto zwrócić uwagę na większą zawartość sodu (zwykle około 50 mg/dm³), pochodzącego zapewne - w świetle tła geochemicznego zlewni i wobec braku zrzutów wód kopalniach - z materiałów nawozowych. Woda zbiornika Łąka zawierała także bardzo duże ilości fosforanów, co można wiązać z zasilaniem z rolniczej zlewni bezpośredniej, ale także najprawdopodobniej z ich uwalnianiem z osadów dennych w warunkach postępującej eutrofizacji. Wody wszystkich zbiorników, zwłaszcza w odniesieniu do wartości maksymalnych badanych parametrów, wykazywały cechy zeutrofizowanych. Ich odczyn był alkaliczny, a okresowo

silnie alkaliczny, co wskazuje na intensywne zużycie CO₂ przez organizmy fitoplanktonowe, obserwowane często w fazie zakwitów.

Tabela 3
Właściwości fizykochemiczne wody w zbiornikach zaporowych - wartości średnie z lat 1998-2007

Table 3
Water physicochemical properties of the dam reservoirs - average values 1998-2007

Parametr	Kozłowa Góra	Przeczyce	Łąka
Odczyn pH [-]	8,17	7,96	7,62
Przewodność [μ S/cm]	364,2	462,1	588,0
Tlen [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]	12,4	10,5	9,6
HCO ₃ ⁻ [mg/dm^3]	141,7	209,8	152,2
Ca ²⁺ [mg/dm^3]	63,3	71,9	43,1
Mg ²⁺ [mg/dm^3]	20,8	25,1	10,6
Na ⁺ [mg/dm^3]	8,1	11,9	52,2
K ⁺ [mg/dm^3]	3,0	4,1	6,5
Cl ⁻ [mg/dm^3]	27,9	27,2	89,2
SO ₄ ²⁻ [mg/dm^3]	40,1	53,0	68,5
NO ₃ ⁻ [mg/dm^3]	7,6	7,5	10,4
PO ₄ ³⁻ [mg/dm^3]	0,062	0,075	0,389

Źródło: Opracowanie własne
Source: Made by the authors

Badania wykazały, że retencja wód rzecznych w zbiornikach skutkowałą transformacją ich jakości, co jest rejestrowane nie tylko w warunkach antropopresji rolniczej, ale także w zlewniach quasi-naturalnych lub miejsko-przemysłowych [10-12]. Środowiska limniczne, cechujące się okresową stagnacją wód, mają bowiem ograniczone możliwości neutralizacji zanieczyszczeń dopływających ze zlewni i zwykle ulegających kumulacji w misach zbiornikowych.

Antropopresję rolniczą charakteryzuje obciążenie wód substancjami biogennymi, związkami organicznymi oraz niektórymi składnikami stosowanymi w gospodarce nawozowej (np. siarczanami), których ilości obecne w wodach często odbiegają od naturalnego tła geochemicznego. W badanych zbiornikach nie odnotowano znaczącego zanieczyszczenia wód azotanami - ich maksymalne stężenia kształtowały się na poziomie kilkunastu $\text{mg}/\text{dm}^3 \text{NO}_3^-$. Azotany stanowią mobilną substancję w środowisku, niepodlegającą sorpcji w gruntach i osadach, za to wykorzystywaną przez organizmy roślinne w produkcji materii organicznej. W tej postaci tworzą potencjał okresowo niedostępnego azotu. W wodach Kozłowej Góry i Przeczyce rejestrowano również stosunkowo małe stężenia fosforanów - maksymalnie $0,2 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{PO}_4^{3-}$. Nie są one jednak gwarancją małego obciążenia tych zbiorników fosforem, gdyż znaczne jego ilości mogą być zakumulowane i unieruchomione w osadach dennych. W badaniach stwierdzono, że

procesy eutrofizacji prowadzą do wzrostu odczynu wód w zbiornikach, przy czym nie można go uznać za pożądany nawet w kontekście opisywanych problemów z zakwaszeniem środowisk limnicznych [13, 14]. Wzrost ten wynika bowiem ze stymulowanego zanieczyszczeniami użyźnienia wody, a towarzyszy mu jej przetlenienie, będące konsekwencją fotosyntezy. Z badań wynika także, że niebagatelne znaczenie w rozwoju eutrofizacji ma areal gruntów rolniczych w obszarach zlewniowych oraz ich rozmieszczenie w odniesieniu do strefy brzegowej zbiornika. W przypadku zbiornika Łąka znaczne rozprzestrzenienie terenów uprawnych, użytkowanych także w zlewni bezpośredniej, doprowadziło do poważnego zanieczyszczenia jego wód i eutrofizacji geosystemu.

Wnioski

1. Antropopresja rolnicza wpływa na generowanie procesu eutrofizacji wód zbiorników zaporowych i przez to pogarszanie jakości dyspozycyjnych zasobów wodnych.
2. Stopień eutrofizacji wód zbiorników koresponduje z rozprzestrzenieniem gruntów użytkowanych rolniczo w obszarze zlewniowym.
3. Monitoring parametrów wód rzecznych i zbiornikowych poddanych antropopresji rolniczej może służyć podejmowaniu odpowiednich działań ochronnych zarówno w kontekście poprawy ich jakości, jak i renaturyzacji środowisk.

Literatura

- [1] Kajak Z.: Eutrofizacja jezior. PWN, Warszawa 1979.
- [2] Kajak Z.: *Eutrofizacja nizinnych zbiorników zaporowych*. [W:] Procesy biologiczne w ochronie i rekultywacji nizinnych zbiorników zaporowych. Bibl. Monit. Środow., PIOŚ, WIOŚ, ZES UŁ, Łódź 1995, 33-41.
- [3] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 23 grudnia 2002 r. w sprawie kryteriów wyznaczania wód wrażliwych na zanieczyszczenie związkami azotu ze źródeł rolniczych. DzU 2002, Nr 241, poz. 2093.
- [4] Vollenweider R.A. i Kerekes J.J.: *Eutrophication of waters - monitoring, assessment and control*. OECD, Paris 1982.
- [5] Hill A.R. i McCague W.P.: *Nitrate concentrations in streams near Alliston, Ontario, as influenced by nitrogen fertilization of adjacent fields*. J. Soil Water Conserv., 1975, 5, 46-54.
- [6] Mrkvička J. i Velich J.: *Leaching of nitrogen and of other nutrients at different levels of long-term fertilization of grassland*. Zesz. Nauk. Akad. Roln., Kraków (Sesja naukowa) 1989, 229, 245-259.
- [7] Ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu. DzU 2007, Nr 147, poz. 1033.
- [8] Zwykła Dobra Praktyka Rolnicza. Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi, Fundacja Programów Pomocy dla Rolnictwa, Warszawa 2003.
- [9] Sapek A.: *Gleba - roślina - nawożenie w gospodarce na użytkach zielonych*. Wiad. Melior. Łąk., 1985, 3, 78-80.
- [10] Jaguś A. i Rzętała M.: Znaczenie zbiorników wodnych w kształtowaniu krajobrazu (na przykładzie kaskady jezior Pogorii). WNoMiŚ ATH, WNoZ UŚ, Bielsko-Biała - Sosnowiec 2008.
- [11] Rzętała M.: Funkcjonowanie zbiorników wodnych oraz przebieg procesów limnicznych w warunkach zróżnicowanej antropopresji na przykładzie regionu górnośląskiego. Wyd. Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2008.
- [12] Rzętała M.: *Purification of surface waters flowing in transfer reservoirs*. Series of Monographs, Polish J. Environ. Stud., 2009, 3, 43-50.
- [13] Newell A.D. i Skjelkvale B.L.: *Acidification trends in surface waters in the International Program on Acidification of Rivers and Lakes*. Water, Air, Soil Pollut., 1997, 93, 27-57.
- [14] Mannio J.: *Recovery pattern from acidification of headwater lakes in Finland*. Water, Air, Soil Pollut., 2001, 130, 1427-1432.

INFLUENCE OF AGRICULTURAL ANTHROPOPRESSION ON WATER QUALITY OF THE DAM RESERVOIRS

Abstract: The quality of water in dam reservoirs is to a large extent dependant on human activity in the adjacent area. The research focused on the chemical composition of the water bodies in the agricultural catchments: Kozłowa Góra, Przeczyce and Laka (all located in the Upper Silesian Region - Southern Poland). It was established that the reservoirs were often fed with flowing waters exhibiting eutrophication characteristics, especially with reference to nitrates content (average annual concentration $\text{NO}_3^- > 10 \text{ mg/dm}^3$). The fact should be associated with agricultural activity - including fertilization management - in the area covering at least 50% of the catchment. The eutrophication process was also observed in dam reservoirs. It might have been inferred from algae blooms. Besides, a strongly alkaline range of pH value was recorded in the water bodies. The highest water fertility was exhibited by the reservoir Laka, which may be associated with the fact that it is the area with the highest proportion of agricultural activities. It was additionally reflected by a high concentration of phosphates, on average about $0.389 \text{ mg/dm}^3 \text{ PO}_4^{3-}$. The research revealed that the agricultural anthropopression threatens water reservoirs because of eutrophication and the subsequent deterioration of the quality of water resources.

Keywords: dam water reservoir, land use, agricultural activity, water quality, eutrophication

Renata KĘDZIOR¹, Krystyna HOFFMANN¹, Józef HOFFMANN¹ i Józef GŁOWIŃSKI¹

ROZPORZĄDZENIE REACH JAKO FORMA OCHRONY ŚRODOWISKA ORAZ ZDROWIA LUDZI I ZWIERZĄT NA TERENIE WSPÓLNOTY EUROPEJSKIEJ

THE REACH REGULATION AS A FORM OF PROTECTION OF THE ENVIRONMENT AND HEALTH OF HUMANS AND ANIMALS IN THE AREA OF THE EUROPEAN COMMUNITY

Abstrakt: Rozporządzenie REACH weszło w życie z dniem 1 czerwca 2007 roku i objęło swoim zasięgiem obszar krajów Wspólnoty Europejskiej. Jest to Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady dotycząca bezpiecznego stosowania chemikaliów poprzez ich rejestrację i ocenę oraz w niektórych przypadkach ograniczenie handlu i stosowania. Podstawowym założeniem rozporządzenia jest zapewnienie wysokiego poziomu ochrony zdrowia ludzkiego i środowiska, a także swobodny przepływ substancji w ich postaci własnej, jako składników preparatów lub w wyrobach, przy jednoczesnym wsparciu konkurencyjności i innowacyjności. Założeniem jego jest także propagowanie rozwoju alternatywnych metod oceny zagrożeń stwarzanych przez substancje. Problemem możliwego negatywnego wpływu chemikaliów zainteresowano się przed rokiem 1981, kiedy to stwierdzono, że na rynku Europejskiej Wspólnoty Gospodarczej znalazło się ponad 100 000 substancji, które nigdy wcześniej nie podlegały prawnemu obowiązkowi przebadania pod względem ich szkodliwego działania na zdrowie ludzkie oraz negatywnego wpływu na środowisko. W roku tym EWG wprowadziła wymagania przeprowadzania badań substancji chemicznych jako odzew na wzrost zachorowań na raka i innego rodzaju choroby wywołane ich działaniem. W ten sposób zapoczątkowany został obszerny przegląd i testowanie chemikaliów znajdujących się w obrocie. W 1998 roku Rada Europejska ds. Środowiska zdecydowała o rewizji wspólnotowego prawa dotyczącego chemikaliów i zaproponowaniu nowego systemu, który pozwoliłby w dogłębnym i zharmonizowanym sposób oceniać substancje chemiczne znajdujące się w obrocie. W dniu 18 grudnia 2006 roku Rada UE przyjęła bez dyskusji pakiet REACH w brzmieniu zaakceptowanym również przez Parlament Europejski i dnia 30 grudnia 2006 roku pakiet REACH został opublikowany w Dzienniku Urzędowym Unii Europejskiej. Od 1 czerwca 2008 roku europejscy producenci i importerzy substancji chemicznych zobowiązani zostali do dokonania w ciągu sześciu miesięcy zgłoszenia faktu produkcji lub importu wszystkich substancji znajdujących się w obrocie na terenie krajów Wspólnoty Europejskiej w ilościach ponad 1 tony rocznie. Termin ten określony jako rejestracja wstępna był pierwszym etapem przewidzianego na ponad 11 lat procesu wdrożenia Rozporządzenia REACH. Kolejnym etapem (przewidzianym na 10,5 roku) jest rejestracja właściwa. Rejestracja ta wymaga przeprowadzenia szeregu specyficznych i uzależnionych od tonażu, a także wpływu na zdrowie ludzkie i środowisko badań produkowanych bądź importowanych substancji. Badania te muszą zostać przedłożone w Agencji Chemicznej w Helsinkach. Po zakończeniu rejestracji rozpocznie się, mogący trwać długi czas, proces weryfikacji danych przedstawionych przez rejestrujących. Nowy system powoduje konieczność poniesienia kosztów administracyjnych i kosztów przygotowania danych koniecznych do europejskiej rejestracji, ale daje także szansę na poznanie wpływu chemikaliów na środowisko oraz zdrowie ludzi i zwierząt. Wiedza ta z pewnością pozwoli uniknąć wielu zagrożeń związanych ze stosowaniem nieznanymi i niezbadanymi substancjami chemicznymi.

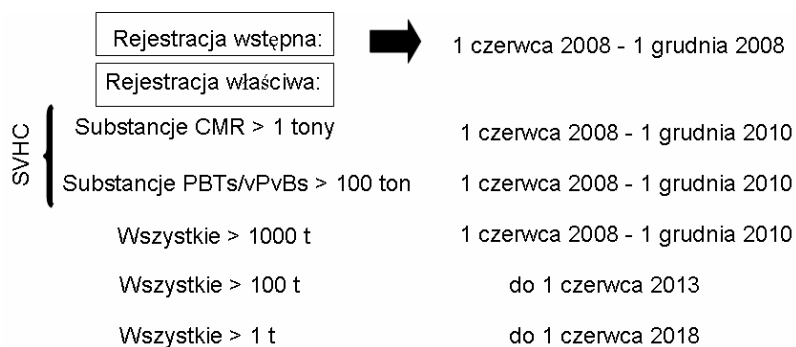
Słowa kluczowe: REACH, Rozporządzenie REACH, ochrona środowiska

Rozporządzenie REACH wzięło swoją nazwę od pierwszych liter wyrazów ukazujących, czym z założenia powinno się zajmować: R - Registration (Rejestracja - ewidencja przepływu substancji), E - Evaluation (Ewaluacja - wiedza o oddziaływaniu substancji), A - Authorisation (Autoryzacja - zakaz substancji budzących obawy), CH - Chemicals (Chemikaliów). Rozporządzenie obowiązuje na terenie Wspólnoty

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

Europejskiej, obejmując obszar następujących państw: Austria, Belgia, Bułgaria, Cypr, Czechy, Dania (z wyjątkiem terytorium Grenlandii oraz Wysp Owczych), Estonia, Finlandia (w tym Wyspy Alandzkie), Francja (w tym Monako i departamenty zamorskie - Gujana Francuska, Gwadelupa, Martynika i Reunion, bez obszarów zamorskich Saint-Pierre i Miquelon oraz Majotta), Grecja, Hiszpania (z wyjątkiem Ceuty i Melilli), Holandia (część europejska), Irlandia, Litwa, Luksemburg, Łotwa, Malta, Niemcy (z wyjątkiem obszaru Busingen oraz wyspy Helgoland), Polska, Portugalia, Rumunia, Słowacja, Słowenia, Szwecja, Węgry, Włochy (z wyjątkiem enklaw celnych Livogno i Campione d'Italia), Zjednoczone Królestwo Wielkiej Brytanii i Irlandii Północnej (w tym Wyspy Kanałowe oraz Wyspa Man).

Głównym wymogiem rozporządzenia skierowanym do przemysłu jest konieczność rejestracji chemikaliów w zgodzie z jego treścią i narzuconymi przez nie terminami (rys. 1).



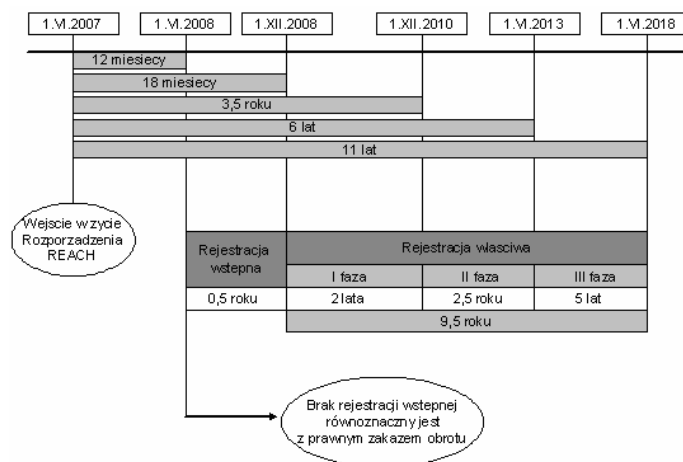
Rys. 1. Terminy rejestracji (SVHC - substancje wzbudzające szczególnie duże obawy; CMR - substancje rakotwórcze, mutagenne, wpływające szkodliwie na rozrodczość; PBTs - substancje trwałe, bioakumulacyjne i toksyczne; vPvBs - substancje bardzo trwałe, bardzo bioakumulacyjne)

Fig. 1. Registration time limits (SVHC - Substances of Very High Concern; CMRs - Carcinogenic, Mutagenic or toxic Reproduction.; PBTs - Persistent Bioaccumulative Toxics; vPvBs - substances which are very Persistent and very Bioaccumulative)

„Zgodnie z zapisem II Rozporządzenia (WE) nr 1907/2006, zwanego Rozporządzeniem REACH, każda substancja w jej postaci własnej, w preparacie lub wyrobie wprowadzana na terytorium EU w ilości >1 tony rocznie musi zostać zarejestrowana zgodnie z przepisami tego rozporządzenia” [1]. Substancją w jej postaci własnej określa się pierwiastek chemiczny lub jego związki w stanie, w jakim występują w przyrodzie lub zostają uzyskane za pomocą procesu produkcyjnego, z wszelkimi dodatkami wymaganymi do zachowania ich trwałości oraz wszelkimi zanieczyszczeniami powstałymi w wyniku zastosowanego procesu, wyłączając rozpuszczalniki, które można oddzielić bez wpływu na stabilność i skład substancji. Preparatem w rozumieniu Rozporządzenia REACH nazywana jest mieszanina lub roztwór składający się z dwóch lub większej liczby substancji, natomiast wyrobem jest przedmiot, który podczas produkcji otrzymuje określony kształt, powierzchnię, konstrukcję lub wygląd zewnętrzny, co decyduje o jego funkcji w stopniu większym niż jego skład chemiczny [2].

Całość przebiegu rejestracji z uwzględnieniem rejestracji wstępnej oraz 3 faz rejestracji właściwej można przedstawić za pomocą poniższego diagramu (rys. 2). Obrazuje on przede

wszystkim czasowy rozkład każdego z etapów rejestracji, uwzględniając zarówno szczegółowe daty, jak i okresy trwania poszczególnych etapów. Na jego podstawie możemy zauważyć, iż okres przewidziany do wdrożenia w życie systemu REACH, a dokładniej przygotowanie i przeprowadzenie rejestracji produkowanych i importowanych substancji chemicznych na terenie Unii Europejskiej przewidziany został na 11 lat. Nie jest to jednak całkowity czas wymagany na wdrożenie tego systemu, gdyż po zakończeniu rejestracji rozpocznie się, mogący trwać długi czas, proces weryfikacji danych przedstawionych przez rejestrujących.



Rys. 2. Czasowy przebieg procesu rejestracji [2]

Fig. 2. Registration timetable [2]

Pośrednim wymogiem rozporządzenia jest konieczność przeprowadzenia szeregu specjalistycznych badań, których zakres zależny jest od tonażu oraz rodzaju substancji, a także jego wpływu na zdrowie ludzi, zwierząt i środowisko.

Uczestnicy systemu REACH

Obowiązek rejestracji mają:

- Producenci substancji w jej postaci własnej z Unii Europejskiej.
- Producenci substancji w preparatach z Unii Europejskiej.
- Producenci substancji w wyrobach z Unii Europejskiej.
- Importerzy substancji w jej postaci własnej spoza EU, chyba że producent takiej substancji sam ją zarejestruje, korzystając z przepisów dotyczących tzw. wyłącznego przedstawiciela.
- Importerzy substancji w preparatach spoza EU, chyba że producent takiej substancji sam ją zarejestruje, korzystając z przepisów dotyczących tzw. wyłącznego przedstawiciela.
- Importerzy substancji w wyrobach spoza EU, chyba że producent takiej substancji sam ją zarejestruje, korzystając z przepisów dotyczących tzw. wyłącznego przedstawiciela [2].

Przepisy Rozporządzenia REACH obowiązują na terytorium Wspólnoty. Jeśli produkt sprowadzany jest spoza granic WE, wszystkie obowiązki nakładane przez REACH spadają na importerów. W celu niezamykania rynku europejskiego producentom spoza Wspólnoty, REACH przewiduje możliwość podporządkowania się obowiązkom, także rejestracji producentom spoza EU. Zgodnie z artykułem 8 rozporządzenia:

„Osoba fizyczna lub prawna mająca siedzibę poza terytorium Wspólnoty, która produkuje substancję w jej postaci własnej, jako składnik preparatów lub w wyrobach, przygotowuje preparat lub wytwarza wyrób, które importowane są na terytorium Wspólnoty, może za obopólną zgodą wyznaczyć osobę fizyczną lub prawną mającą siedzibę na terytorium Wspólnoty jako jej wyłącznego przedstawiciela w zakresie wypełniania obowiązków związanych z rejestracją” [1].

Podstawową instytucją związaną z wdrażaniem Rozporządzenia REACH jest ustanowiona z dniem 1 czerwca 2007 roku Europejska Agencja Chemiczna (EACH) ze swoją placówką w Helsinkach. Celem tego organu jest zarządzanie i w pewnych przypadkach realizacja technicznych, naukowych i administracyjnych aspektów Rozporządzenia REACH oraz zapewnienia spójności tych aspektów na poziomie wspólnotowym [2]. Wszystkie dokumenty rejestracyjne kierowane są do tej placówki, a w niej gromadzone i weryfikowane pod kątem poprawności i spójności danych dotyczących poszczególnych chemikaliów. Agencja we współpracy z państwami członkowskimi ma także na celu opracowanie kryteriów ustalania substancji priorytetowych, czyli najbardziej ryzykownych w odniesieniu do zdrowia człowieka i wpływu na środowisko, a następnie przygotowanie tzw. kroczącego planu działań. Plan ten ma na celu ustosunkowanie się i podjęcie odpowiednich działań odnośnie do dalszego postępowania z substancjami ujętymi w jego treści.

Prace nad projektem Rozporządzenia REACH

W 1981 roku Europejska Wspólnota Gospodarcza zwróciła uwagę na grupę ponad 100 000 znajdujących się w obrocie substancji chemicznych, które nigdy nie zostały przebadane pod kątem ich szkodliwego wpływu na zdrowie ludzi, zwierząt i środowisko. Rok ten zapoczątkował przegląd i testowanie chemikaliów; jednak dopiero w 1998 roku Rada Europejska ds. Środowiska zdecydowała o rewizji wspólnotowego prawa dotyczącego chemikaliów i zaproponowaniu nowego systemu, który pozwoliłby w dogłębnym i zharmonizowanym sposób oceniać substancje chemiczne znajdujące się w obrocie [2]. Prace nad projektem Rozporządzenia REACH toczyły się na forum Unii Europejskiej. Po szeregu przygotowań w okresie od 7 maja do 10 lipca 2003 roku Komisja Europejska poddała konsultacjom internetowym wstępny projekt Rozporządzenia REACH. W październiku tego samego roku w celu przekonania społeczeństwa o wadze problemu nieprzebadanych substancji chemicznych Szwedka Margaret Walstrom, europejska komisarz zajmująca się komunikacją, na briefingu prasowym przedstawiła wyniki własnych testów krwi, w której znajdowało się ponad 40 niebezpiecznych substancji. W ten sposób Komisja chciała przekonać przemysł i obywateli Unii Europejskiej o celowości wprowadzenia pakietu legislacyjnego dotyczącego chemikaliów [2]. W dniu 29 października 2003 roku, uwzględniając uwagi, jakie napłynęły w trakcie konsultacji, KE przekazała do Parlamentu Europejskiego i Rady UE projekt pakietu REACH.

Prezentacja propozycji Komisji rozpoczęła najdłuższy i najbardziej kosztowny proces lobbujący w historii Unii Europejskiej. Wielkie koncerny chemiczne i inne korporacje chciały zminimalizować zakres REACH, z kolei organizacje ekologiczne starały się naciskać na pozostawienie jak najbardziej restrykcyjnych zapisów. W dniu 18 grudnia 2006 roku Rada UE przyjęła bez dyskusji pakiet REACH w brzmieniu zaakceptowanym również przez Parlament Europejski (z 13 grudnia 2006 roku), natomiast 30 grudnia 2006 roku pakiet REACH (rozporządzenie i dyrektywa) został opublikowany w Dzienniku Urzędowym Unii Europejskiej. Pakiet wszedł w życie 1 czerwca 2007 roku, znosząc obowiązywanie ponad 40 dyrektyw odnoszących się do chemikaliów [3].

Podsumowanie

Rozporządzenie REACH ma na celu poznanie, usystematyzowanie i sklasyfikowanie informacji o chemikaliach znajdujących się w obrocie na terenie Unii Europejskiej w ilości powyżej 1 tony/rok. Proces wdrożenia przewidziany jest na kilkanaście lat z uwzględnieniem okresów przejściowych. Skorzystanie z okresów przejściowych wymagało przeprowadzenia w określonym terminie rejestracji wstępnej, a czas ich trwania zależy od wpływu danych substancji na życie i zdrowie ludzi oraz zwierząt, od wpływu na środowisko, a także tonażu produkcji bądź importu. Dane do przeprowadzenia tego procesu wciąż są przez wielu producentów i importerów pozyskiwane i weryfikowane. Duże znaczenie odgrywa w tej kwestii SIEF, czyli utworzone na potrzeby rozporządzenia Forum Wymiany Informacji. Oficjalne przystąpienie do niego umożliwia członkom zrzeszanie się w grupy rejestrujące tę samą substancję chemiczną i prowadzenie w ich obrębie negocjacji w celu pozyskania niezbędnych do przeprowadzenia rejestracji właściwej informacji i badań. Przygotowanie do rejestracji jest wieloetapowym procesem wymagającym zebrania szeregu bardzo szczegółowych danych dotyczących rejestrowanej substancji. Jest to proces czasochłonny zwłaszcza dla firm, które przez brak wymogu posiadania takowych informacji nie mają obecnie nawet czasowych możliwości ich wykonania nie mówiąc o takich czynnikach, jak: zbyt mała liczba laboratoriów mających zdolność przeprowadzenia specjalistycznych badań, duża liczba chętnych rejestrujących różnorodne substancje czy kwestie finansowe. W ramach konkurencji rynkowej posiadacz badań, który zgodnie z rozporządzeniem zobowiązany jest do udostępnienia niektórych z nich (badania na kręgowcach), powinien dążyć (i zapewne będzie dążył) do jak najbardziej korzystnych warunków dla siebie. Konieczność udostępnienia badań nie jest bowiem jednoznaczna z udostępnieniem ich na dogodnych dla kupującego warunkach. Istnieje dodatkowo szereg badań, które posiadacz może udostępnić, ale nie ma takiego obowiązku i jako materiały zastrzeżone może wykorzystać je wyłącznie do własnych celów.

Analizując aspekty konkurencji, ciężko przewidzieć, w jaki sposób firmy z tym samym produktem, zajmujące ten sam sektor rynku i szukające zbytu wśród tych samych odbiorców znajdą „wspólny język” i ustalą rozwiązania odpowiadające obu stronom. Producenci i importerzy, którzy (choćby w wyniku niedostatecznej ilości danych) nie zarejestrują swoich substancji chemicznych, zostaną wykluczeni z rynku ze względu na prawny zakaz obrotu substancją nieposiadającą wymaganych zezwoleń. Niezwykle skomplikowany aspekt ekonomiczny związany z wdrożeniem Rozporządzenia REACH nie przekłada się na ochronę środowiska oraz zdrowia ludzi i zwierząt. Niezarejestrowane

substancje, czyli te, dla których nie będą znane wszystkie wymagane wyniki badań, zostaną prawnie zakazane. Substancje, dla których wyniki badań wskażą negatywny wpływ na środowisko bądź zdrowie, będą wycofywane lub zastępowane mniej szkodliwymi. W obrocie na terenie Wspólnoty Europejskiej pozostaną chemikalia, które w sposób udokumentowany szeregiem specyficznych badań będą bezpieczne. Wdrożenie Rozporządzenia REACH zgodnie z jego założeniami i celami będzie zatem olbrzymim sukcesem w drodze do poznania wpływu chemikaliów na środowisko oraz zdrowie i życie ludzi, a także zwierząt. Zapoczątkowany zostanie również proces wprowadzania innowacji, a także (miejmy nadzieję) zrozumienia szeregu dotąd niezdiagnozowanych bądź niedostrzeżonych destrukcyjnych wpływów chemikaliów na otoczenie.

Literatura

- [1] Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH).
- [2] Petelczyc G. i inni, *System REACH w praktyce 1.0*, Wydawnictwo Verlag Dashofer, Warszawa 2007.
- [3] http://www.prc.cnrs-gif.fr/reach/pl/usable_substances.html, Prévention du risque chimique, Francja 2007.

THE REACH REGULATION AS A FORM OF PROTECTION OF THE ENVIRONMENT AND HEALTH OF HUMANS AND ANIMALS IN THE AREA OF THE EUROPEAN COMMUNITY

Abstract: The REACH Regulation became effective as of 1 June 2007 and covered with its range the area of EC countries. It is a Directive of the European Parliament and Council concerning the safe use of chemicals through their registration and evaluation, and - in some cases - restriction in trade and use of certain chemicals. The basic assumption of the regulation is to ensure a high level of protection of human health and the environment, as well as free flow of substances in their own form, as components of preparations, or in products, while supporting competitiveness and innovativeness. The assumptions include also fostering the development of alternative methods for evaluating the threats posed by substances. The problem of possible negative influence of chemicals attracted attention before 1981, when it was found that over 100 000 substances, which had not been earlier subject to any legal obligation of testing them in respect of their possible harmful effects on human health and negative influence on the environment, had been placed on the market of the European Economic Community. In that year, EEC introduced the requirements about testing chemical substances as a response to the increased incidence of cancer and other diseases caused by these substances. In this way, a broad review and tests of the chemicals being marketed were started. In 1998, the European Council for the Environmental Issues decided to revise the community law concerning chemicals and to propose a new system, which would allow evaluating the chemical substances being marketed in a profound and harmonized manner. On 18 December 2006, EU Council adopted, without any discussion, the REACH package in the wording that was approved also by the European Parliament, and on 30 December 2006 this package was promulgated in the Official Journal of the European Union. As of 1 June 2008, European manufacturers and importers of chemicals were obliged to report, within six months, the fact of producing or importing any substances being marketed in the area of EC countries in the quantities over 1 ton a year. This deadline, defined as the pre-registration, was the first stage of the implementation process of the REACH Regulation, which is anticipated to last over 11 years. The next stage (which is anticipated to last 10.5 years) is the registration. The registration requires performing many specific tests of produced or imported substances, depending on their tonnage and influence on human health and the environment. The results of these tests must be submitted to the Chemical Agency in Helsinki. After completing the registration, there will be started the process of verifying the data presented by the registering entities, which can last for a long time. The new system results in the necessity of bearing the administrative costs and the costs of preparing the data required for European registration, but it also offers an opportunity of learning about the influence of chemicals on the environment and on health of humans and animals. This knowledge will surely allow avoiding many threats connected with the use of unknown and untested chemicals.

Keywords: REACH, REACH Regulation, protection of the environment

Karolina MIELCZAREK¹, Anna KWARCIAK-KOZŁOWSKA¹
Jolanta BOHDZIEWICZ² i Irena KORUS²

MODELOWANIE WYDAJNOŚCI PROCESU ULTRAFILTRACYJNEGO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW KOKSOWNICZYCH Z ZASTOSOWANIEM MEMBRAN KOMERCYJNYCH

MODELING OF ULTRAFILTRATION PROCESS EFFICIENCY IN TREATMENT COKE PLANT WASTEWATER WITH USE INDUSTRIAL MEMBRANES

Abstrakt: Przedstawiono efektywność procesu oczyszczania poprocesowych wód koksowniczych w układzie zintegrowanym ultrafiltracja-odwrócona osmoza. W procesach ciśnieniowej filtracji membranowej zastosowano polimerowe membrany amerykańskiej firmy Osmonics. Wyznaczenie na drodze doświadczalnej ultrafiltracyjnych strumieni permeatów początkowego (J_0) i równowagowego (nasycenia - J_∞) oraz w sposób graficzny stałej czasowej t_0 umożliwiło, zgodnie z założonym modelem relaksacyjnym, przeprowadzenie obliczeń pozwalających na prognozowanie wydajności stosowanych membran.

Słowa kluczowe: ultrafiltracja, ścieki koksownicze, ciśnieniowe techniki membranowe, modelowanie wydajności procesu ultrafiltracji

Zakłady koksownicze niekorzystnie oddziałują na środowisko przyrodnicze. Generują w procesie technologicznym wody poprocesowe, obciążone znacznym ładunkiem substancji toksycznych. W ich skład wchodzi między innymi: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, związki heterocykliczne, oleje, smoły oraz substancje o charakterze nieorganicznym, takie jak: cyjanki, siarczki, siarczany, tiosiarczany, amoniak, a także metale ciężkie. W aspekcie ochrony środowiska skuteczne oczyszczanie tak zanieczyszczonych strumieni odpadowych wymaga stosowania układów zintegrowanych, łączących ze sobą klasyczne procesy jednostkowe stosowane w technologii ścieków.

Obiecującym rozwiązaniem w oczyszczaniu ścieków koksowniczych wydaje się zastosowanie ciśnieniowych technik membranowych, a mianowicie ultrafiltracji i odwróconej osmozy. Jak wiadomo, jednak w trakcie realizacji ciśnieniowych procesów membranowych obserwuje się znaczny spadek przepuszczalności membran i uniezależnienie natężenia strumienia permeatu od ciśnienia transmembranowego [1, 2]. Zmniejszanie się natężenia strumienia permeatu w czasie wpływa negatywnie na wydajność procesu, a tym samym pogarsza ekonomikę procesu [3].

Aparatura

W procesie membranowego oczyszczania ścieków koksowniczych zastosowano układ aparaturowy wyposażony w płytowo-ramowy moduł membranowy typu SEPA CF-NP amerykańskiej firmy Osmonics, zbiornik ścieków surowych wyposażony

¹ Zakład Biologii i Biotechnologii, Instytut Inżynierii Środowiska, Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, email: kmiełczarek@is.pcz.czyst.pl

² Zakład Chemii Sanitarnej i Procesów Membranowych, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 15 26, email: Jolanta.Bohdziewicz@polsl.pl

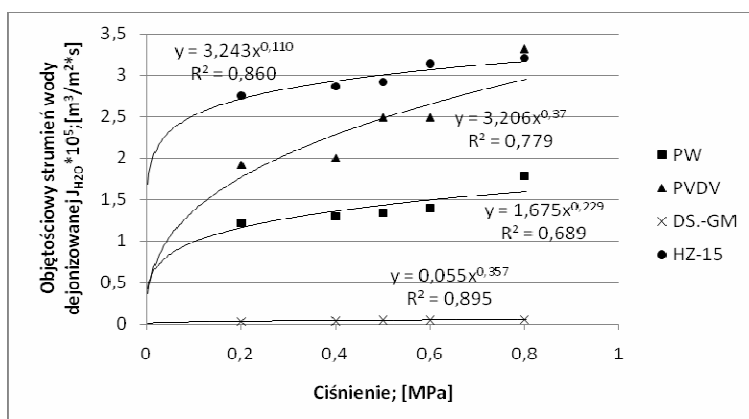
w chłodnicę, rotometr, pompę wysokociśnieniową oraz manometry i zawory. Moduł pracował w systemie przepływu krzyżowego z recyrkulacją retentatu.

Substrat badań

Oczyszczane poprocesowe wody koksownicze pochodziły z Zakładu Koksowniczego „Koksownia Częstochowa Nowa” sp. z o.o. w Częstochowie, w którym były wstępnie poddawane procesowi oczyszczania mechanicznego (usunięcie smoły, olejów i zanieczyszczeń stałych), a następnie desorpcji gazowej w celu zmniejszenia stężenia azotu amonowego.

Wyniki badań

W pierwszym etapie badań wyznaczono charakterystykę transportowo-separacyjną stosowanych membran ultrafiltracyjnych. Ich właściwości transportowe wyznaczano, określając zależności objętościowego strumienia wody dejonizowanej od ciśnienia transmembranowego w zakresie wartości 0,2÷0,8 MPa przy liniowej prędkości przepływu 2 m/s (rys. 1).



Rys. 1. Zależność objętościowego strumienia wody dejonizowanej od stosowanego ciśnienia transmembranowego dla membran ultrafiltracyjnych

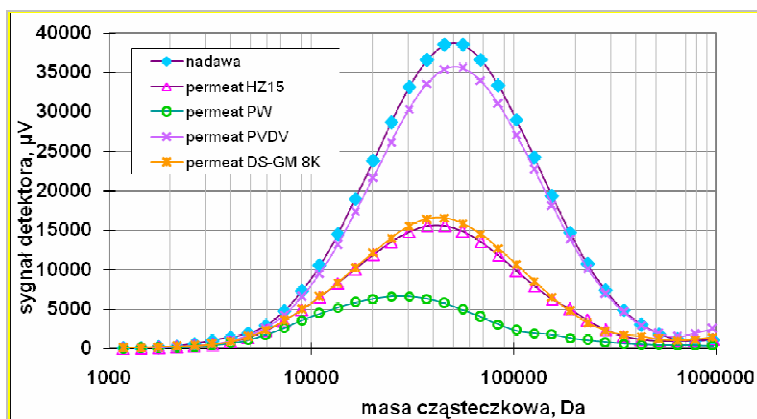
Fig. 1. Dependence of volumetric flux deionized water pressure on ultrafiltration membranes

Wyznaczone zależności $J_{H_2O} = f(\Delta P)$ opisywały równania potęgowe, a duże wartości współczynników korelacji świadczyły o prawidłowym doborze linii regresji do wyników pomiarów.

Ze wszystkich przebadanych membran najmniejszym objętościowym strumieniem wody charakteryzowała się membrana DS-GM ($J_{H_2O} = 0,037 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$; $\Delta P = 0,4 \text{ MPa}$), podczas gdy największą wydajność miała membrana HZ-15 ($J_{H_2O} = 2,865 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$; $\Delta P = 0,4 \text{ MPa}$).

Właściwości separacyjne membran określano, testując je wodnym roztworem mieszaniny dekstranów o zróżnicowanych masach molekularnych i stężeniu $5 \text{ g}/\text{dm}^3$. Na

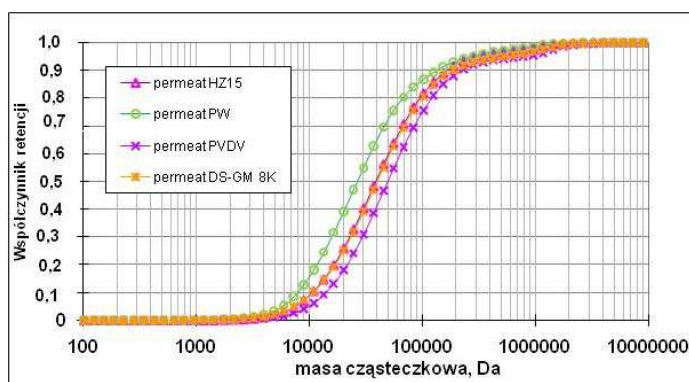
podstawie zarejestrowanych chromatogramów możliwe było wyznaczenie zawartości polisacharydów w poszczególnych przedziałach mas molekularnych, na które podzielony został strumień nadawy i permeatu. Na rysunku 2 zilustrowano zależność wysokości chromatogramu od masy molekularnej wielocukrów (pole powierzchni pod krzywą określa zawartość w permeacie substancji separowanych), natomiast rysunek 3 prezentuje krzywe „cut-off”, opisujące zależność stopnia zatrzymania dekstranu od masy molekularnej.



Rys. 2. Krzywe rozkładu mas molekularnych dekstranu w nadawie i permeatach pochodzących z testowania membran ultrafiltracyjnych roztworem dekstranu

Fig. 2. The curves of molecular mass dextran distribution in feed and permeate originate from testing dextran solution for ultrafiltration membranes

Jak można wywnioskować z przebiegu krzywych na rysunku 3, najkorzystniejsza w oczyszczaniu ścieków koksowniczych powinna okazać się membrana ultrafiltracyjna PW, dla której wyznaczona wartość rozdzielczości granicznej jest największa i kształtuje się na poziomie około 80 000.



Rys. 3. Zależności współczynnika retencji dekstranu od jego masy molekularnej wyznaczone dla badanych membran ultrafiltracyjnych

Fig. 3. Dependence of dextran retention coefficient on molecular mass determined for ultrafiltration membranes

W dalszej fazie badań podjęto właściwą próbę wstępnego oczyszczania rzeczywistych ścieków koksowniczych metodą ultrafiltracji. Proces ten miał zapewnić usunięcie ze ścieków makromolekularnych substancji organicznych, podczas gdy substancje małowymolekularne przechodziły do permeatu. Kryterium oceny stopnia usunięcia zanieczyszczeń była zmiana wartości wskaźników charakteryzujących ścieki surowe i oczyszczone, tj.: ChZT, OW, OWO, stężenia amoniaku lotnego w przeliczeniu na NH_4^+ , cyjanków, fenoli ogólnych oraz przewodności elektrycznej roztworu. Tak jak się spodziewano, żadna z zastosowanych membran nie zapewniła odpowiednio wysokiego stopnia usunięcia zanieczyszczeń, umożliwiające ich bezpośrednie odprowadzenie do zbiornika naturalnego. Wbrew oczekiwaniom najkorzystniejszą w oczyszczaniu koksowniczych wód poprocesowych okazała się membrana DS-GM, której rozdzielczość graniczna, jak wykazały badania, była zdecydowanie mniejsza w porównaniu z membraną PW. Można więc przypuszczać, że substancje chemiczne znajdujące się w oczyszczanych ściekach wpływają na zmianę właściwości rozdzielczych membran. W tabeli 1 przedstawiono efektywność oczyszczania badanych ścieków w układzie zintegrowanym ultrafiltracja-odwrócona osmoza. Proces ultrafiltracji prowadzono dla membrany DS-GM, natomiast ścieki doczyszczano w procesie wysokociśnieniowej filtracji, stosując membranę polimerową typu ADF.

Tabela 1
Efektywność oczyszczania ścieków koksowniczych w układzie zintegrowanym ultrafiltracja-odwrócona osmoza

Table 1
The efficiency of treatment in integrated system ultrafiltration-reverse osmosis coke plant wastewater

Wskaźniki	Jednostka	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone				Wartość wskaźników dla ścieków wprowadzanych do wód gruntowych	Wartość wskaźników dla wody technicznej - do gaszenia koksu
			UF: DS. -GM		RO: ADF			
			Wartość	Stopień usunięcia zanieczyszczeń [%]	Wartość	Stopień usunięcia zanieczyszczeń [%]		
ChZT	[mg O ₂ /dm ³]	4519,6	2707,6	40,09	109	97,6	125	-
OW	[mg C/dm ³]	1186,4	451,7	62	22	98,15	nn.	-
OWO	[mg C/dm ³]	963,1	378,1	60,7	15	98,44	30	-
Amoniak lotny w przeliczeniu na NH_4^+	[mg/dm ³]	131,6	98,0	25,5	21	84	10	82
Cyjanki	[mg/dm ³]	38,1	35,5	6,8	nw.	100	0,1	9
Fenole ogólne	[mg/dm ³]	27,3	24,2	11,4	nw.	100	0,1	15
Przewodność	[μS/cm]	8410	7900	-	89	-	-	-

OW - węgiel ogólny; OWO - ogólny węgiel organiczny; nn. - nienormowany; nw. - nie wykryto

Jak można wnioskować z otrzymanych wyników badań, ścieki doczyszczane w procesie odwróconej osmozy nadal nie spełniały norm jakościowych zawartych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzeniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego z uwagi na przekroczoną wartość stężenia azotu amonowego. Stwierdzono 2-krotne przekroczenie dopuszczalnego

stężenia amoniaku lotnego w przeliczeniu na NH_4^+ , w związku z czym przed odprowadzeniem do odbiornika naturalnego powinny być dodatkowo poddane procesowi desorpcji gazowej. Mogą natomiast być wykorzystane jako woda techniczna do gaszenia koksu wielkopieczowego [4].

W przypadku procesów membranowych o efektywności procesu, oprócz stopnia usunięcia zanieczyszczeń, decyduje również wydajność membran. Dla wszystkich przebadanych membran ultrafiltracyjnych wyznaczono wartości doświadczalnych chwilowych strumieni permeatów i porównano je z obliczonymi teoretycznymi strumieniami chwilowymi. Obliczenia umożliwiające prognozowanie wydajności membran ultrafiltracyjnych stosowanych w oczyszczaniu ścieków koksowniczych przeprowadzono, korzystając z założenia modelu relaksacyjnego, opisującego zmiany strumienia permeatu w trakcie prowadzonej w układzie niestacjonarnym filtracji membranowej [1].

W modelu relaksacyjnym znajomość wyznaczonych na drodze doświadczalnej strumieni początkowego J_0 i równowagowego (nasycenia - J_∞) oraz wyznaczonej w sposób graficzny stałej czasowej t_0 umożliwia rozwiązanie poniższego równania [1]:

$$J_t(t) = (J_0 - J_\infty) e^{-\frac{t}{t_0}} + J_\infty \quad (1)$$

gdzie: $J_{t=0} = J_0$, $J_{t \rightarrow \infty} = J_\infty$, t_0 - stała czasowa.

Stałą czasową charakteryzującą szybkość zanikania strumienia permeatu wyznaczono z równania (1) metodą graficzną:

$$t_0 = l/a \quad (2)$$

gdzie: a - współczynnik kierunkowy prostej ($y = a \cdot t$) charakteryzujący proces filtracji dla badanej membrany.

Teoretyczną średnią wartość strumienia permeatu wyznaczano, rozwiązując równanie (3):

$$J_{\text{śr.}} = J_0 - 0,37 (J_0 - J_\infty) \quad (3)$$

Doświadczalną średnią wartość strumienia w czasie opisuje równanie:

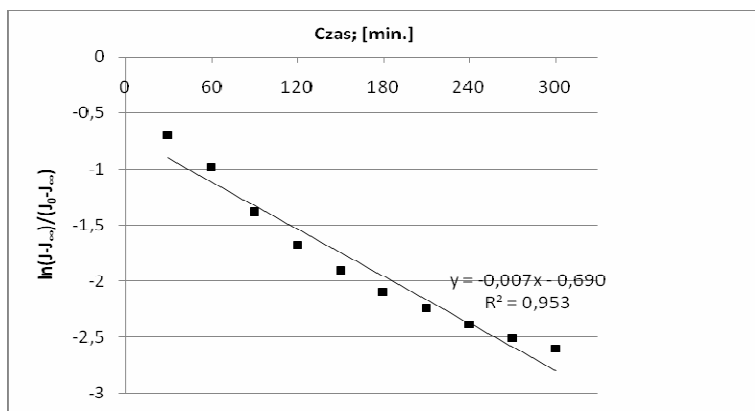
$$J_{\text{śr. dośw.}} = \frac{1}{t_r} \int_0^{t_r} J_{\text{dośw.}}(t) dt \quad (4)$$

gdzie: t_r - czas dłuższy od czasu t_0 , w którym objętościowy strumień permeatu osiąga wartość równowagową oznaczoną J_∞ .

Przykładowo na rysunku 4 przedstawiono dla membrany DS-GM graficzny sposób wyznaczania stałej czasowej t , natomiast rysunek 5 ilustruje porównanie wartości doświadczalnej i teoretycznej chwilowego strumienia permeatu uzyskanego w procesie ultrafiltracyjnego oczyszczania ścieków koksowniczych.

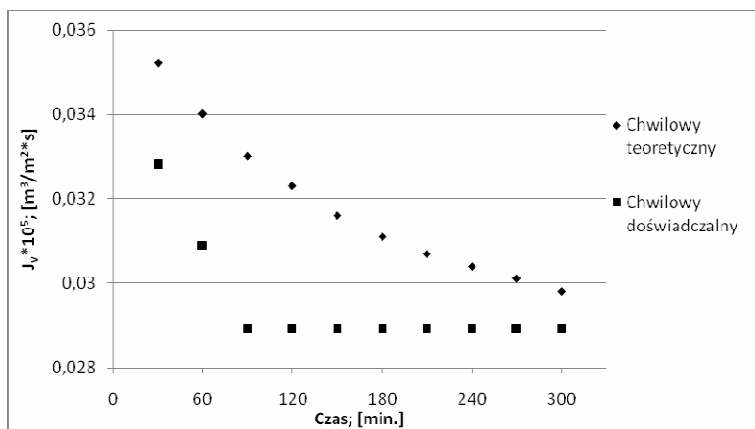
Widać wyraźnie, że wartość tego pierwszego jest mniejsza w porównaniu z objętościowym strumieniem teoretycznym, zwłaszcza w początkowej fazie procesu ultrafiltracji. Fakt ten można wytłumaczyć tym, że stosowany w obliczeniach strumienia teoretycznego model matematyczny nie uwzględnia złożoności procesów zachodzących na powierzchni i w porach membran.

Proces foulingu przebiega zdecydowanie intensywniej w pierwszym okresie filtracji, w początkowej fazie kontaktu membrany z medium filtrowanym.



Rys. 4. Wyznaczenie stałej czasowej t_0 dla procesu ultrafiltracyjnego oczyszczania ścieków koksowniczych z zastosowaniem membrany DS-GM

Fig. 4. Determination of characteristic decline time t_0 for ultrafiltration coke plant wastewater treatment for membrane DS-GM



Rys. 5. Zależność doświadczalnego i teoretycznego chwilowego strumienia permeatu od czasu prowadzenia ultrafiltracyjnego oczyszczania ścieków koksowniczych z zastosowaniem membrany DS-GM

Fig. 5. Dependence of experimental and theoretical volumetric permeate flux on time for ultrafiltration treatment coke plant wastewater for membrane DS-GM

Wnioski

1. Zastosowany do oczyszczania poprocesowych wód koksowniczych układ sekwencyjny ultrafiltracja-odwrócona osmoza nie zapewnił odpowiednio wysokiego stopnia usunięcia zanieczyszczeń z uwagi na zbyt duże stężenie amoniaku lotnego w przeliczeniu na NH_4^+ w ściekach oczyszczonych. Przed ich odprowadzeniem do

odbiornika naturalnego powinny być dodatkowo poddane procesowi desorpcji gazowej. Mogą być natomiast wykorzystane jako woda techniczna do gaszenia koksu wielkopiecowego.

2. Obliczenia natężenia teoretycznego chwilowego strumienia permeatu przeprowadzone przy założeniu modelu relaksacyjnego są zbliżone do danych uzyskanych na drodze doświadczalnej. Pozwala to wnioskować, że istnieje możliwość prognozowania zmiany natężenia strumienia permeatu w procesie ultrafiltracyjnego oczyszczania ścieków koksowniczych na podstawie znajomości strumienia początkowego, strumienia nasycenia (równowagowego) oraz stałej czasowej.

Podziękowanie

Prowadzone badania finansowano z BW 401/201/08.

Literatura

- [1] Konieczny K.: *Ultrafiltracja i mikrofiltracja w uzdatnianiu wód do celów komunalnych*. Zesz. Nauk. Politechniki Śląskiej, 2000, Ser. Inżynieria Środowiska, Z. 42.
- [2] Lai P., Zhao H., Wang Ch. i Ni J.: *Advanced treatment of coking wastewater by coagulation and zero-valent iron processes*. J. Hazard. Mater., 2007, **147**, 232-239.
- [3] Caetano A.T.: Existing industrial application: results and perspectives - Membrane Technology: Application to industrial wastewater treatment. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht 1995, 47-42.
- [4] Najlepsze dostępne techniki (BAT) - wytyczne dla branży koksowniczej. Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, Ministerstwo Środowiska, grudzień 2005.

MODELING OF ULTRAFILTRATION PROCESS EFFICIENCY IN TREATMENT COKE PLANT WASTEWATER WITH USE INDUSTRIAL MEMBRANES

Abstract: In the article there have been presented the results of research whose aim was to determine the effectiveness of treating the coke plant wastewater in the integrated ultrafiltration - reverse osmosis system. In the process pressure membrane filtration was carried out on using the polymer membranes of an American Osmonics brand. Determining ultrafiltration initial permeate fluxes (J_0) and equilibrium (saturation - J_s) on the experimental road and into the graphic way of the temporary constant (t_0) enabled based on the relaxation model established, that describes, define the possibility of predicting the polysulfone ultrafiltration membranes efficiency in the process of coke industry wastewater treatment.

Keywords: ultrafiltration, coke plant wastewater, high pressure membrane techniques, commercial membranes

Małgorzata OMILIAN¹ i Stanisław SIENKIEWICZ¹

ZAWARTOŚĆ DOSTĘPNYCH FORM Cu i Pb W GLEBACH LASÓW LIŚCIASTEGO I IGLASTEGO

ACCUMULATION OF AVAILABLE FORMS OF Cu AND Pb IN SOIL OF DECIDUOUS AND CONIFEROUS FORESTS

Abstrakt: Próbkę gleby pobrano z lasów liściastego i iglastego położonych w pobliżu Olsztyna przy drodze krajowej nr 51, w czterech odległościach od skraju każdego lasu (0 - obrzeże lasu, 10, 20 i 30 m), a także z trzech głębokości: 0÷10, 10÷20 i 20÷40 cm. Celem badań było określenie zawartości dostępnych form Cu i Pb w glebach leśnych narażonych na oddziaływanie intensywnego ruchu kołowego. Najwięcej miedzi rozpuszczalnej w 1 mol HCl·dm⁻³ znajdowało się w glebie lasu liściastego pobranej 10 m od jego skraju, a ołowiu w glebie pobranej na obrzeżu lasu iglastego. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono nieznacznie większe nagromadzenie dostępnych form Cu i Pb w glebie lasu liściastego w porównaniu z glebą pobraną w lesie iglastym. Zawartość miedzi w glebie lasu liściastego zmniejszała się znacznie wyraźniej wraz z głębokością niż w glebie lasu iglastego. Dla ołowiu miała miejsce odwrotna i mniej silna tendencja.

Słowa kluczowe: metale ciężkie: Cu i Pb, gleba leśna, transport drogowy

Wraz z wejściem Polski w skład państw członkowskich Unii Europejskiej rozpoczął się masowy import samochodów osobowych do Polski. Emitowane spaliny z pojazdów mają negatywny wpływ nie tylko na powietrze atmosferyczne, ale poprzez opad również na gleby. Najbardziej narażone są tereny znajdujące się bezpośrednio przy drodze, jednak znaczna łatwość rozprzestrzeniania się gazów i pyłów w powietrzu oznacza także zagrożenie dla terenów oddalonych od tego liniowego źródła zanieczyszczeń.

Metale ciężkie, pochodzące z transportu drogowego, akumulują się w glebie, a następnie przedostają się do łańcucha troficznego, co prowadzi do zachwiania następnego rozwoju wszystkich organizmów [1]. Po wprowadzeniu do sprzedaży benzyny bezołowiowej emisja ołowiu zmniejszyła się, ale nadal środowisko zanieczyszcza metale, w tym: miedź, cynk, kadm i nikiel, które są produktami zużycia materiałów podczas użytkowania pojazdów [2]. Kontrola zawartości metali ciężkich w glebach jest zatem konieczna. Najczęściej spotykane w literaturze badania na ten temat obejmują jedynie gleby aglomeracji miejskich lub na obrzeżach miast [3], choć równie ważne ze względu ekologicznego są gleby ekosystemów leśnych.

Duża lesistość powiatu olsztyńskiego (35,1%) [4] skłoniła do podjęcia badania w celu określenia wpływu intensywnego transportu drogowego na zawartość dostępnych form Cu i Pb w glebach lasów liściastego i iglastego.

Material i metody

Wiosną 2008 roku pobrano próbki glebowe z lasów liściastego i iglastego położonych przy drodze krajowej nr 51 na odcinku Olsztyn-Olsztynek. Gatunkami drzew dominującymi w lesie liściastym były brzozy i olchy, natomiast w lesie iglastym

¹ Katedra Chemii Rolnej i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. M. Oczapowskiego, 10-744 Olsztyn, email: malgorzata.omilian@uwm.edu.pl, stanislaw.sienkiewicz@uwm.edu.pl

dominował świerk. Rodzaj lasu był czynnikiem pierwszym. Według danych uzyskanych z Europejskiego Cyfrowego Archiwum Map Glebowych Świata, na badanym terenie występują najczęściej gleby rdzawe właściwe oraz brunatne właściwe i wylugowane [5].

Materiał glebowy pobrano z obrzeża lasu oraz z miejsc oddalonych od niego o 10, 20 i 30 m (czynnik drugi). Czynnikiem trzecim doświadczenia były trzy głębokości gleby, z której zostały pobrane próbki (0÷10, 10÷20 oraz 20÷40 cm).

Glebę do analiz chemicznych po wysuszeniu przesiano przez sito o rozmiarach oczek 1 mm. Ekstrakcję rozpuszczalnych form miedzi i ołowiu przeprowadzono roztworem 1 mol HCl · dm⁻³, a następnie oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Oznaczono również pH w 1 mol KCl · dm⁻³ metodą potencjometryczną.

Wyniki i ich omówienie

Przeprowadzone badania wykazały zróżnicowanie pH gleby leśnej zarówno lasu liściastego, jak i iglastego (tab. 1). Największe wartości pH określono w glebie pobranej najbliższej jezdni, średnio 6,26 w glebie lasu liściastego i 5,43 iglastego. Koresponduje to z wynikami uzyskanymi przez Gondka i Filipek-Mazur [6]. Wraz z odległością od jezdni pH gleby zmniejszało się, jednak spadek ten był bardziej zauważalny w glebie lasu liściastego. Wartości pH wzrastały wraz z głębokością profilu glebowego i były porównywalne w obydwu lasach.

Tabela 1

Wartości pH w 1 mol KCl · dm⁻³ gleb leśnych w zależności od odległości od skraju lasów i głębokości gleby

Table 1

pH values (1 KCl mol · dm⁻³) of forests soils depending on the distance from the forests border and depth of soils

Las liściasty				
Odległość od ściany lasu [m]	Głębokość gleby [cm]			Średnio
	0÷10	10÷20	20÷40	
0	6,11	6,30	6,38	6,26
10	3,80	3,74	3,90	3,81
20	3,55	3,62	3,75	3,62
30	3,60	3,70	3,82	3,71
Las iglasty				
Odległość od ściany lasu [m]	Głębokość gleby [cm]			Średnio
	0÷10	10÷20	20÷40	
0	5,32	5,16	5,80	5,43
10	4,10	4,07	4,12	4,10
20	3,70	4,07	4,15	3,97
30	3,55	4,07	4,15	3,92

Zawartość dostępnych form badanych metali ciężkich była nieznacznie większa w glebie lasu liściastego niż iglastego (tab. 2). Koncentracja ołowiu natomiast znacznie przewyższała nagromadzenie miedzi w glebie obydwu lasów, co potwierdzają również wyniki badań Trzaskosia i Dzidy [7].

Dostępność Pb w glebie była zależna od odległości od ściany lasu (tab. 2). Najwięcej znajdowało się go w glebie pobranej z obrzeża lasu iglastego, miedzi natomiast w glebie lasu liściastego, pobranej 10 m od skraju lasu. Ogólnie można stwierdzić, że zawartość tych metali w glebie malała wraz z oddalaniem się od jezdni. Podobną tendencję określono

w innych badaniach dotyczących wpływu transportu drogowego na nagromadzenie się metali ciężkich w glebie [2, 7-10].

Ołów oraz miedź to pierwiastki mało mobilne w środowisku glebowym [7, 11, 12]. Takie dane bibliograficzne są zgodne z badaniami własnymi. Zawartość tych metali zmniejszała się wraz z głębokością gleby niezależnie od rodzaju lasu i odległości miejsca pobrania próbki od skraju lasu (tab. 2). Stwierdzono również bardziej wyraźny spadek nagromadzenia dostępnej formy Cu razem z głębokością gleby w lesie liściastym niż w iglastym. Zależność taka nie wystąpiła w przypadku ołowiu.

Tabela 2
Średnie zawartości dostępnych form Cu i Pb [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach w zależności od rodzaju lasu, odległości od skraju lasów i głębokości gleby

Table 2
The average content of Cu and Pb available forms [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] in soils depending on the type of forest, the distance from the edge of forests and soil depth

Odległość od ściany lasu [m]	Cu			Pb		
	Las liściasty	Las iglasty	Średnio	Las liściasty	Las iglasty	Średnio
0	2,82	2,31	2,57	10,38	12,11	11,24
10	7,92	2,64	5,28	6,47	4,76	5,88
20	0,77	1,87	1,32	6,56	5,13	5,84
30	0,61	1,55	1,08	5,69	3,41	4,55
Głębokość gleby [cm]	Cu			Pb		
	Las liściasty	Las iglasty	Średnio	Las liściasty	Las iglasty	Średnio
0÷10	5,12	2,72	3,92	11,23	11,5	11,37
10÷20	2,37	2,19	2,28	5,95	4,33	5,34
20÷40	1,60	1,37	1,48	4,63	3,23	3,93
Średnio	3,03	2,09		7,40	6,35	
Cz. I NIR _{0,05}		0,93			0,69	
Cz. II NIR _{0,05}		0,73			0,93	
Cz. III NIR _{0,05}		0,34			0,72	

W polskim ustawodawstwie nie znajdują się wytyczne dotyczące dopuszczalnych zawartości metali ciężkich w glebach leśnych obszarów nieobjętych prawną ochroną. Dlatego wg Rozporządzenia Ministra Środowiska z dn. 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby i standardów jakości ziemi zaliczono gleby badanego terenu do tzw. grupy C (terenów przemysłowych, użytków kopalnych, terenów komunikacyjnych) [13]. W zbadanym materiale doświadczalnym nie stwierdzono przekroczenia dozwolonych zawartości Pb i Cu.

Wnioski

1. Najwięcej miedzi rozpuszczalnej w $1 \text{ mol HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$ znajdowało się w glebie lasu liściastego pobranej 10 m od jego skraju, a ołowiu w glebie pobranej na obrzeżu lasu iglastego.
2. Stwierdzono nieznacznie większe nagromadzenie dostępnych form Cu i Pb w glebie lasu liściastego w porównaniu z glebą pobraną w lesie iglastym.
3. Zawartość miedzi w glebie lasu liściastego, w odróżnieniu od ołowiu, zmniejszała się znacznie wyraźniej wraz z głębokością niż w glebie lasu iglastego.

Literatura

- [1] Wyszowska J. i Kucharski J.: *Właściwości biochemiczne i fizykochemiczne gleby zanieczyszczonej metalami ciężkimi*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2003, (492), 435-442.
- [2] Czepińska-Kamińska D. i Janowska E.: *Wpływ dróg szybkiego ruchu na poziomy powierzchniowe gleb leśnych*. Sylwan, 1999, **143**(4), 45-55.
- [3] Filipek-Mazur B., Gondek K. i Mazur K.: *Oddziaływanie zanieczyszczeń komunikacyjnych wzdłuż drogi krajowej nr 4 (Bochnia - Sędziszów Małopolski) na zawartość pierwiastków śladowych w glebie i runi łąkowej. Cz. II. Zawartość pierwiastków śladowych w runi łąkowej*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2007, (520), 31-37.
- [4] Urząd Statystyczny w Olsztynie. *Leśnictwo w województwie warmińsko-mazurskim*, 2007.
- [5] http://eusoiils.jrc.it/esdb_archive/EuDASM/indexes/access.htm
- [6] Gondek K. i Filipek-Mazur B.: *Wiązanie metali ciężkich przez próchnicę w glebach narażonych na oddziaływanie zanieczyszczeń komunikacyjnych*. Acta Agrophys., 2003, **2**(4), 759-770.
- [7] Trzaskoś M. i Dzida M.: *Metale ciężkie w glebie na łąkowo-pastwiskowych terenach przyległych do autostrady*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1995, (421a), 361-365.
- [8] Gałka B. i Szerszeń L.: *Oddziaływanie transportu samochodowego na gleby przy trasie nr 8 w rejonie Oleśnicy*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1996, (434), 1031-1035.
- [9] Zbierska J. i Przysiecka K.: *Zawartość ołowiu w wybranych roślinach uprawnych, runi i glebach w sąsiedztwie ważniejszych dróg Wielkopolski*. Pr. Komit. Nauk. Roln. Kom. Nauk. Leśnych., 1998, **85**, 95-102.
- [10] Indeka L. i Karaczun Z.: *Akumulacja wybranych metali ciężkich w glebach przy ruchliwych trasach komunikacyjnych*. Ekol. Tech., 1999, **6**, 174-180.
- [11] Bożko A. i Puchta K.: *Ołów w glebach rolniczych w Polsce*. Przegl. Nauk. Wydz. Inż. Kształ. Środow., Warszawa SGGW, 2000, **19**, 237-242.
- [12] Puchała J.: *Zawartość metali ciężkich w glebie i runi łąkowo-pastwiskowej na terenach przyległych do drogi E-7 na odcinku Kraków - Kielce*. Zesz. Nauk. AR w Krakowie, Rolnictwo, 2001, **38**, 73-79.
- [13] Rozporządzenie Min. Środ. z dn. 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby i standardów jakości ziemi. DzU Nr 165, poz. 1359.

THE ACCUMULATION OF AVAILABLE FORMS OF Cu AND Pb IN SOIL OF DECIDUOUS AND CONIFEROUS FORESTS

Abstract: Samples of soil were taken from deciduous and coniferous forests situated near Olsztyn by main road no. 51. They were taken at four distances from forest margin (0 - forest edge, 10, 20 and 30 m) also from depth of 0÷10, 10÷20 and 20÷40 cm. The aim of the experiment was indication of available forms of Cu and Pb in forest soils subjected to influence of intensive motor transport. Most available copper in 1 mol HCl · dm⁻³ was in soil from deciduous forest taken from 10 m away from forest boundary and lead in soil from the edge of coniferous forest, that is the nearest from the road. Based on conducted experiment it was found that insignificantly higher accumulation of available forms of Cu and Pb was in soil from deciduous forest in comparison with soil taken from coniferous forest. The content of copper in deciduous forest soil reduced much clearer in conjunction with depth than in soil from coniferous forest. With reference to lead, was found conversely and less stronger tendency.

Keywords: heavy metals: Cu and Pb, forest soil, motor transport

Ewa RADZIEMSKA¹, Piotr OSTROWSKI¹, Witold M. LEWANDOWSKI¹
i Michał RYMS¹

OPTIMALIZACJA TEMPERATURY, STEŻEŃ I TYPÓW ROZTWORÓW USUWAJĄCYCH METALIZACJĘ Z FOTOWOLTAICZNYCH OGNIW KRZEMOWYCH W RECYKLINGU MODUŁÓW PV

OPTIMIZATION OF TEMPERATURE, CONCENTRATIONS AND TYPES OF SOLUTIONS IN SILICON PHOTOVOLTAIC SOLAR CELLS AND MODULES RECYCLING

Abstrakt: Producenci modułów PV stosują ogniwa monokrystaliczne i polikrystaliczne krzemowe, wyprodukowane w różnej technologii, a tym samym różniące się między sobą. Różnice widoczne są zwłaszcza dla kontaktów elektrycznych. Producenci ogniw wykonują metalizację z zastosowaniem past Al, Ag lub przy jednoczesnym użyciu Al/Ag. Najwłaściwszym podejściem jest dążenie do opracowania uniwersalnych mieszanin trawiących, będących w stanie usuwać poszczególne warstwy z ogniw, w tym: metalizację, warstwę ARC i złącze p-n. Aby zmniejszyć koszty prowadzonej obróbki chemicznej, należy do minimum ograniczyć ilość stosowanych substancji do przygotowania kompozycji trawiących. Większa ilość i różnorodność użytych odczynników zwiększa problem późniejszego zagospodarowania, unieszkodliwienia, recyklingu stosowanych mieszanin trawiących. Podczas wyboru substancji i przygotowania mieszanin należy wziąć pod uwagę wskaźniki związane nie tylko z wydajnością, ekonomicznością, ale także rozszerzyć je o wskaźniki bezpieczeństwa i oddziaływania na środowisko. Należy dążyć również do częściowej lub całkowitej automatyzacji etapu obróbki chemicznej w procesie recyklingu modułów PV. W artykule przedstawiono wyniki dotychczasowych badań nad opracowaniem optymalnej mieszaniny trawiącej.

Słowa kluczowe: ogniwa fotowoltaiczne, recykling, optymalizacja procesów trawienia

Producenci modułów PV stosują ogniwa krzemowe, wyprodukowane w różnej technologii, w efekcie czego różnią się one między sobą. Różnorodność dotyczy zarówno modułów PV wykonanych z ogniw polikrystalicznych, jak i monokrystalicznych. Różnice widoczne są zwłaszcza dla kontaktów elektrycznych. Producenci ogniw wykonują metalizację z zastosowaniem past Al, Ag lub przy jednoczesnym użyciu Al/Ag [1-3]. Proces recyklingu krzemowych ogniw PV musi obejmować etap usuwania metalizacji tylnej i przedniej. Najwłaściwszym podejściem jest dążenie do opracowania uniwersalnych mieszanin trawiących, będących w stanie usuwać poszczególne warstwy z ogniw, w tym: metalizację, warstwę antyrefleksyjną (ARC) i złącze n-p. Możliwe jest opracowanie uniwersalnej mieszaniny trawiącej dla krzemowych ogniw, na których wykonano metalizację przy użyciu Ag. Natomiast, gdy mamy do czynienia z metalizacją mieszaną Ag/Al, nie można zastosować jednej mieszaniny. Kontakty srebrne można usunąć z środowisku kwasowym, natomiast te wykonane z użyciem glinu - w środowisku zasadowym. Proces chemiczny recyklingu krzemowych ogniw fotowoltaicznych realizować należy zatem poprzez działanie na nie roztworami kwasowymi i zasadowymi - wymusza to stosowanie dwóch następujących po sobie procesów roztwarzania z zastosowaniem płukania pomiędzy tymi procesami. Jedynie dla ogniw krzemowych

¹ Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, tel. 58 347 18 74,
email: ewa.klugmann-radziemska@chem.pg.gda.pl

z metalizacją srebrną, pochodzących z wyeksploatowanych lub uszkodzonych modułów PV lub tych, które stały się odpadem w procesie produkcyjnym, można zastosować pojedynczy etap trawienia w środowisku kwasowym.

Usunięcie metalizacji wykonanej z wykorzystaniem past zawierających srebro jest możliwe po zanurzeniu ogniwa PV w kwasie azotowym. Metalizacja, wykonana z zastosowaniem past zawierających aluminium, usuwana jest przez wodorotlenek potasu lub sodu. Warstwę ARC oraz złącze n-p można wytrawić, stosując mieszaniny trójskładnikowe, składające się z: kwasu azotowego HNO_3 , kwasu fluorowodorowego HF oraz kwasu octowego CH_3COOH [4, 5].

Dobór roztworów roztrawiających aluminiową metalizację zużytych krzemowych ogniw PV

Próby roztrawiania metalizacji tylnej z uszkodzonych ogniw fotowoltaicznych prowadzono z zastosowaniem wodorotlenku potasu KOH i wodorotlenku sodu NaOH. Stosowanie NaOH powoduje szybsze usuwanie metalizacji w niższych temperaturach w stosunku do KOH. Natomiast wraz ze wzrostem temperatury przewodzenia procesu (powyżej 45°C) intensywność usuwania osiąga poziom porównywalny dla zastosowanych roztworów, a w niektórych stężeniach jest nawet lepsza dla roztworu KOH. Zważywszy koszty zastosowanych odczynników, racjonalne jest wykorzystywanie wodorotlenku potasu w procesach usuwania metalizacji Al.

Dobór optymalnej temperatury procesu roztrawiania kontaktów ogniw PV

Z uwagi na fakt, że szybkość usuwania metalizacji tylnej wykonanej przy użyciu past aluminiowych zależy w znacznym stopniu od temperatury, w jakiej prowadzono proces uzasadnionym staje się stosowanie niskoprocentowych roztworów KOH. Małe stężenie roztworów powoduje, iż przygotowana mieszanina trawiąca jest tańsza, a stosowanie temperatur $60\div 80^\circ\text{C}$ powoduje, iż czas prowadzenia procesu jest krótki.

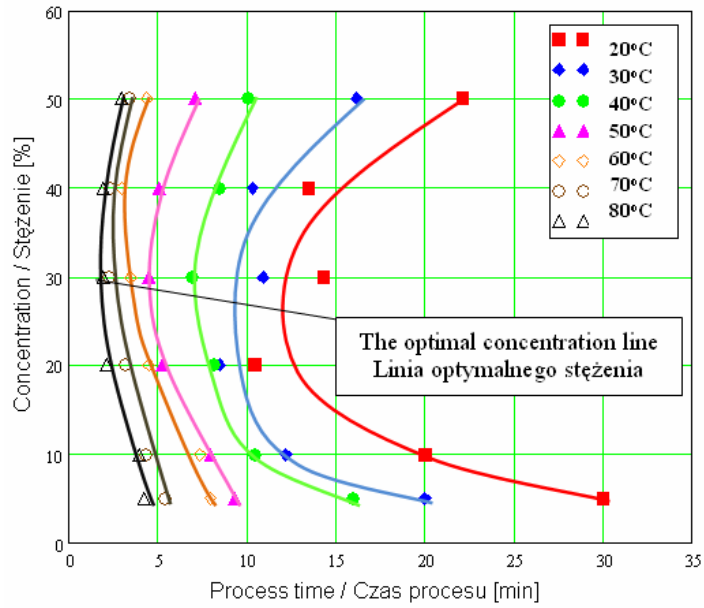
Dobór optymalnego stężenia roztworu KOH

Największe wydajności opracowanego procesu usuwania aluminiowej metalizacji tylnej ze zużytych i uszkodzonych ogniw fotowoltaicznych uzyskiwano dla 30% stężenia KOH dla temperatur z zakresu $20\div 80^\circ\text{C}$. Natomiast wydajność optymalną uzyskano dla 30% roztworu KOH w temperaturze 80°C (rys. 1).

Z analizy wyników pomiarów eksperymentalnych, zaprezentowanych na rysunku 1, wynika, że optymalne stężenie dla roztworu KOH przeznaczonych do usuwania metalizacji aluminiowej wynosi $25\div 30\%$.

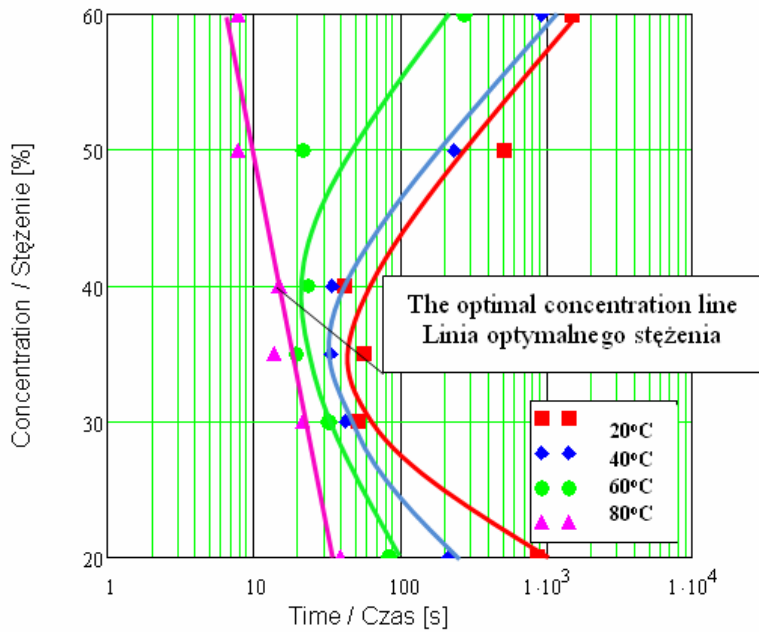
Określanie optymalnego stężenia i roztworu do usuwania srebrnej metalizacji przedniej/ tylnej ze zużytych ogniw PV z krystalicznego krzemu

Roztrawianie metalizacji wykonanej na ogniwie na osnowie past srebrnych możliwe jest w środowisku kwasowym. W celu usunięcia metalizacji srebrnej zastosowano kwas azotowy HNO_3 .



Rys. 1. Wydajność procesu usuwania aluminiowej metalizacji tylnej

Fig. 1. The efficiency of the back aluminum metallization removing process



Rys. 2. Wydajność procesu usuwania metalizacji srebrnej

Fig. 2. The efficiency of silver metallization removing process

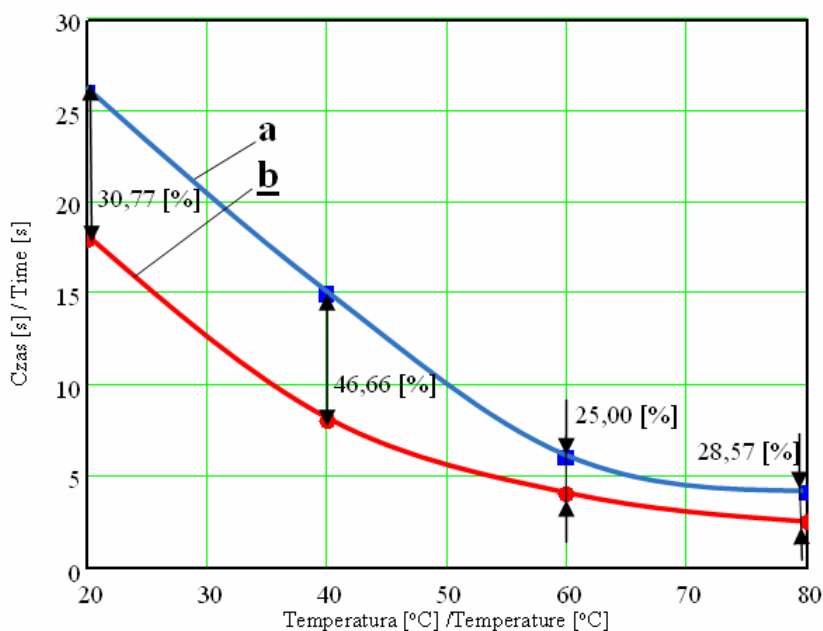
Dla przeprowadzonej próby z 10% roztworem HNO_3 w temp. 20°C po czasie 40 min nie zaobserwowano efektów roztrawiania, natomiast w temp. 80°C kontakty uległy całkowitemu strawieniu po 15 min. Ze względu na małą wydajność 10% roztworu HNO_3 w dalszej części prowadzonych analiz roztwór ten pominięto. Zmianę wydajności procesu w zależności od stężenia stosowanego roztworu przedstawiono na rysunku 2.

Na podstawie analizy wyników pomiarów eksperymentalnych, prezentowanych na rysunku 2, stwierdzono, iż optymalne stężenie dla roztworu HNO_3 z przeznaczeniem do usuwania metalizacji srebrnej z krzemowych ogniw PV wynosi $35\pm 40\%$.

Usuwanie warstwy antyrefleksyjnej i złącza p-n ze zużytych krzemowych ogniw PV

Usunięcie warstwy ARC oraz złącza n-p może być realizowane jednocześnie z usuwaniem złącza n-p przy użyciu mieszaniny trójskładnikowej w środowisku kwasowym. W prowadzonych badaniach przygotowano stosowano kilka typów mieszanin trójskładnikowych, głównie wykorzystujących następujące odczynniki chemiczne: kwas fluorowodorowy; kwas fluorowo-krzemowy; kwas azotowy; kwas octowy; nadtlenek wodoru (perhydrol); woda destylowana.

Do przygotowanych roztworów zastosowano dodatki w postaci: jodku potasu; azotanu srebra; azotanu miedzi; bromu. Na rysunku 3 przedstawiono zmianę szybkości usuwania warstwy ARC oraz złącza n-p dla roztworu trójskładnikowego: HNO_3 (65%): HF (40%): CH_3COOH ; a - bez dodatku Br_2 ; b - z dodatkiem Br_2 .



Rys. 3. Porównanie szybkości usuwania warstw dla mieszaniny: $250 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$: $150 \text{ cm}^3 \text{ HF}$: $150 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{COOH}$: a - bez dodatku, b - z dodatkiem Br_2

Fig. 3. Comparison the rate of removing mixture of layers $250 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$: $150 \text{ cm}^3 \text{ HF}$: $150 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{COOH}$: a - without additive, b - with the addition of Br_2

Wprowadzenie do mieszaniny 250 cm³ HNO₃:150 cm³ HF:150 cm³ CH₃COOH w niewielkiej ilości 3 ml Br₂ powoduje przyspieszenie procesu trawienia warstw ARC i n-p polikrystalicznego ogniwa PV, jak to pokazano na rysunku 3, Br₂ jest silnym utleniaczem, jego wprowadzenie powoduje zwiększenie wydajności procesu średnio o około 32% w porównaniu z mieszaniną bez jego udziału.

Wnioski

Stosowanie dodatkowych substancji zwiększa wydajność procesu trawienia, ale powoduje również wzrost kosztów przygotowania i utylizacji kompozycji trawiących. Wszystkie stosowane substancje chemiczne w recyklingu ogniw i modułów PV są silnie żrące, a niektóre z nich także toksyczne i drażniące oraz niebezpieczne w przypadku przedostania do środowiska. Podczas doboru substancji i przygotowania mieszanin należy wziąć pod uwagę wskaźniki związane nie tylko z wydajnością, ekonomicznością, ale także rozszerzyć je o wskaźniki bezpieczeństwa, związane z oddziaływaniem na środowisko opracowywanych metod. W celu ochrony ludzi i środowiska przyrodniczego przed negatywnym wpływem substancji chemicznych uchwalono szereg przepisów prawnych:

- Przepisy o ochronie środowiska przyrodniczego;
- Przepisy o transporcie substancji niebezpiecznych;
- Przepisy o ochronie środowiska pracy, gdzie substancje chemiczne są jednym ze źródeł zagrożeń.

Zastosowanie opracowanej metody wymaga zapewnienia odpowiednich warunków pracy osobom narażonym na kontakt z substancjami szkodliwymi. Ma to kluczowe znaczenie w przypadku wdrażania recyklingu modułów PV na skalę przemysłową. Należy również dążyć do częściowej lub całkowitej automatyzacji etapu obróbki chemicznej w procesie recyklingu modułów PV.

Literatura

- [1] Phylipsen G.J.M. i Alsema E.A.: Environmental life-cycle assessment of multicrystalline silicon solar cell module. Report no. 95057. September 1995.
- [2] Panek P., Lipiński M., Beltowska-Lehman E., Drabczyk K. i Ciach R.: *Industrial technology of multicrystalline silicon solar cells*. Optoelectron. Rev., 2003, **11**(4), 269-275.
- [3] Williams T., McVicker K., Shaikh A., Koval T., Shea S., Kinsey B. i Hetzer D.: *Hot melt ink technology for crystalline silicon solar cells*. 29th IEEE PVSC, Orleans 20-24th May 2002.
- [4] Radziemska E., Seramak T. i Ostrowski P.: *Pure silicon recovering from photovoltaic modules*. Adv. Mater. Sci., 2008, **8**(4), 28-34.
- [5] Radziemska E., Ostrowski P. i Seramak T.: *Obróbka chemiczna krzemowych ogniw słonecznych jako najważniejszy etap w recyklingu modułów fotowoltaicznych*. Proc. ECOpole 2008, **2**(2), 467-472.

OPTIMIZATION OF TEMPERATURE, CONCENTRATIONS AND TYPES OF SOLUTIONS IN SILICON PHOTOVOLTAIC SOLAR CELLS AND MODULES RECYCLING

Abstract: Photovoltaic solar modules manufacturers use monocrystalline and polycrystalline silicon solar cells, produced in different technologies, which - in the effect - vary between them. Differences are evident particularly for metallization. When making crystalline Si solar cells, Al, Ag metallization and Ag/Al are widely used in order to reduce the electrical resistance of the contact fingers. For the reusability of silicon crystalline solar cells from the used or damaged modules the most important stage, due to requested high quality of materials - is chemical

treatment. The process regimes had to be developed in such a way that the high electric properties of the silicon were conserved. In case of crystalline silicon cells, the metallization, antireflective coating and p/n-junction could be removed subsequently by etching. Consequently there is no universal recipe which could be applied generally. The etching recipes have to be adapted to different cell technologies. The main point of the chemical treatment of the thermally separated solar cells and of solar silicon wastes lies in the development of resources protection and environmentally-friendly cleaning processes. The organization of the process conditions arises as a scientific aim from it in line with the economy of the disposal of the applied chemicals. In this article the results of the newer etching mixtures examinations for the silicon crystalline cells have been presented.

Keywords: recycling, solar energy, silicon, photovoltaic solar cells, renewable energy

Lech SMOCZYŃSKI¹, Anna ZABOROWSKA-PIWOROWICZ¹
Regina WARDZYŃSKA¹, Beata ZAŁĘSKA-CHRÓST¹ i Kamilla DŁUŻYŃSKA¹

STATYCZNA ELEKTROKOAGULACJA ŚCIEKÓW MODELOWYCH

STATICAL ELECTROCOAGULATION OF MODEL WASTEWATER

Abstrakt: Przedstawiono wyniki elektrochemicznego oczyszczania ścieków modelowych. Porównano parametry oraz efekty elektrolitycznego oczyszczania ścieków w warunkach chronopotencjometrycznych (CHRP), tj. przy stałym natężeniu prądu ($I = \text{const}$), oraz chronoamperometrycznych (CHRA), tj. przy stałym napięciu ($U = \text{const}$). Elektrolizę prowadzono w układzie statycznym z użyciem elektrolizera z elektrodami glinowymi. Zastosowano 6-elektrodowy (3 katody i 3 anody) elektrolizer. Po elektrokoagulacji i sedymentacji osadu w roztworze oznaczano chemiczne zapotrzebowanie na tlen ChZT, mętność, barwę, zawiesiny oraz stężenie fosforu ogólnego.

Słowa kluczowe: elektrokoagulacja, system statyczny, ścieki modelowe

Podstawowym celem oczyszczania ścieków powinna być taka zmiana ich składu i właściwości, żeby odprowadzone do odbiornika nie naruszały istniejącego w nim naturalnego życia i nie były przeszkodą w dalszym jego wykorzystaniu [1, 2].

Rosnące wymagania w zakresie ochrony wód stymulują rozwój badań nad poprawą efektywności metod oczyszczania zarówno ścieków przemysłowych, jak i komunalnych [3]. Spośród fizykochemicznych metod oczyszczania na szczególną uwagę zasługują metody koagulacji, elektroflotacji i elektrokoagulacji [4, 5]. Opisane w literaturze próby elektrolitycznego oczyszczania ścieków, np. tekstylnych [6, 7], barwnikarskich [8] czy celulozowo-papierniczych [9], a także zastosowanie procesu elektrokoagulacji w modelach teoretycznych [10, 11] pozwalają sądzić, iż metoda ta może być konkurencyjną np. dla koagulacji chemicznej [12, 13].

W tej pracy przedstawiono wyniki badań procesu elektrokoagulacji z wykorzystaniem elektrod glinowych jako metody oczyszczania ścieków modelowych [14] z zastosowaniem metody chronoamperometrycznej i chronopotencjometrycznej [15, 16].

Metodyka badań

Badania na ściekach modelowych przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych. Zastosowano modelowe ścieki, opisane już we wcześniejszych badaniach [15, 16]. Elektrokoagulację ścieków prowadzono w systemie statycznym, wykorzystując elektrody glinowe.

Chronopotencjometryczną elektrolizę ścieków (CHRP) prowadzono przy natężeniu prądu wynoszącym odpowiednio: 1; 0,5; 0,3; 0,1; 0,05; 0,03; 0,01 A. Każdorazowo rejestrowano wiele tysięcy wartości napięcia, a obliczoną wartość średnią wykorzystywano do przeprowadzenia równoważnego procesu chronoamperometrycznego (CHRA) przy $U = \text{const}$. Proces oczyszczenia przeprowadzono w czasie: 512, 1024 i 1536 s. Do korekty pH ścieków do wartości 5,5÷6,0 użyto 2 M HCl. Po 0,5 h sedymentacji znad osadu

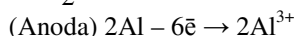
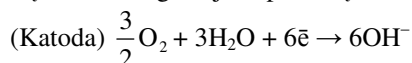
¹ Katedra Chemii, Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, pl. Łódzki 4, 10-957 Olsztyn, email: lechs@uwm.edu.pl

pobierano próbki do oznaczania podstawowych parametrów ścieków. ChZT, stężenie fosforu ogólnego [17], mętność oraz zawiesiny badanych ścieków oznaczano standardową metodą spektrofotometryczną za pomocą spektrofotometru DR 2000 firmy HACH [1, 18]. Do pomiaru pH i temperatury zastosowano pH-metr typu HANNA HI 9025.

Wyniki i ich analiza

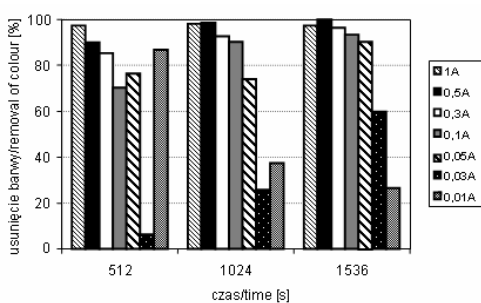
Analizując wstępne pomiary zależności pH od czasu trwania elektrokoagulacji i zastosowanych warunków (CHRP i CHRA), stwierdzono, że im dłuższy był czas trwania elektrolizy, tym pH oczyszczanych ścieków było wyższe. Zaobserwowano, że pH ścieków elektrokoagulowanych, przy zastosowanych największych wartościach natężenia (dla CHRP) lub napięcia (dla CHRA), osiągało wartość nawet większą od 11.

Zaproponowano następujący schemat procesów zachodzących w roztworze podczas oczyszczania ścieków metodą elektrokoagulacji za pomocą elektrod glinowych:

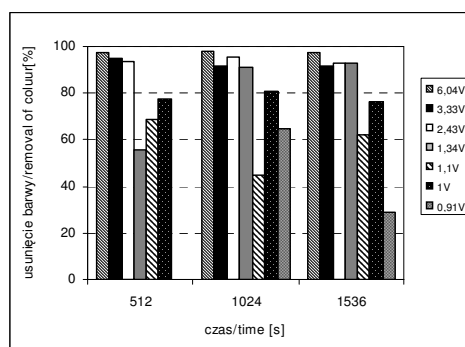


$\text{Al}^{3+} + n\text{OH}^- + \text{zanieczyszczenia}^{(-)} \rightarrow \{\text{Al}(\text{OH})_x \text{ zanieczyszczenia}\} \downarrow + (n-x)\text{OH}^-$
gdzie $x < 3$.

Taki mechanizm oznaczałby, że pH układu rośnie szybko na etapie „zaangażowania” jonów Al^{3+} w proces koagulacji-flokulacji zanieczyszczeń, bowiem tylko część tworzonych jonów OH^- przechodzi do osadu. Po tym etapie kolejne utworzone na anodzie jony Al^{3+} skutecznie już wyłapują jony OH^- i wytrącają je w postaci trudno rozpuszczalnego osadu wodorotlenku $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$. W tym momencie wzrost pH zostaje zahamowany, a o końcowym pH ścieków oczyszczonych, poza parametrami elektrolizy, tj. gęstością prądu na elektrodach, natężeniem (CHRP) i napięciem prądu (CHRA) oraz czasem trwania procesu, decyduje już tylko ewentualna sorpcja jonów OH^- na kłaczkach osadu. Dlatego dla zapewnienia jak najlepszych efektów oczyszczania prowadzono ciągłą korektę pH w roztworze ścieków za pomocą 2 M HCl.



Rys. 1a. Usunięcie barwy (CHRP)
Fig. 1a. Removal of colour (CHRP)

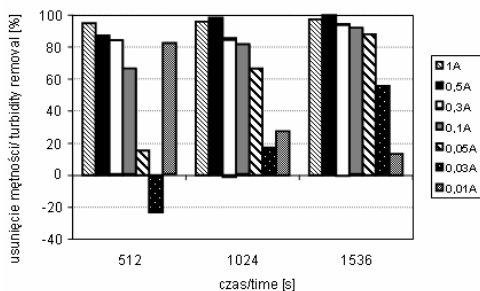


Rys. 1b. Usunięcie barwy (CHRA)
Fig. 1b. Removal of colour (CHRA)

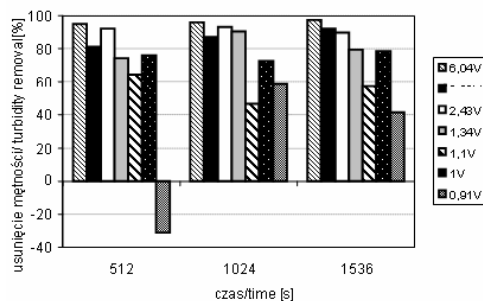
Na rysunku 1 w formie wykresów przedstawiono efekty oczyszczania elektrokoagulowanych ścieków w warunkach CHRP i CHRA. Wykresy 1a i 1b przedstawiają usunięcie zanieczyszczeń wpływających na barwę.

Na rysunku 1a przedstawiono usunięcie zanieczyszczeń wpływających na barwę ścieków w elektrokoagulacji CHRP przy różnych stosowanych wartościach natężenia prądu. Osiągnięto zadowalające efekty usunięcia barwy (80÷100%) przy wartościach natężenia $I \geq 0,3$ A już po czasie $t = 512$ s. Przy zastosowaniu najdłuższego czasu prowadzenia elektrolizy podobne efekty obserwowano dla $I \geq 0,05$ A. Minimalne usunięcie barwy obserwowano przy małych wartościach I dla wszystkich trzech stosowanych t .

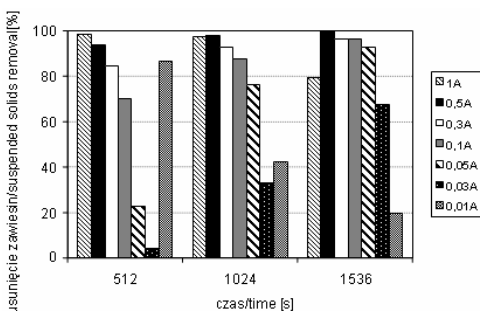
Zastosowanie stałego napięcia prądu podczas elektrokoagulacji (CHRA) też prowadziło do uzyskania bardzo dobrych efektów usunięcia barwy. Podobnie jak w CHRP, efektywność ta uzależniona była od czasu trwania elektrolizy. Najlepsze efekty usuwania barwy w CHRA stwierdzono przy $U = 0,91$ V i $t = 512$ s. W pozostałych przypadkach efekty te mieszczą się w zakresie od 60 do 100% usunięcia, przy czym maksimum stwierdzono przy napięciu $\geq 1,31$ V (rys. 1b).



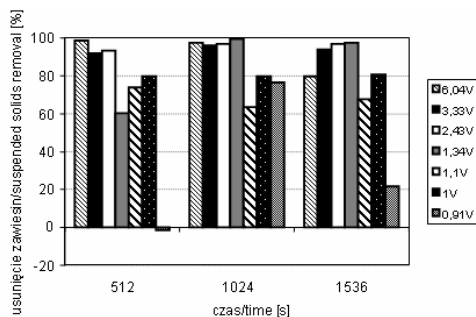
Rys. 2a. Usunięcie mętności (CHRP)
Fig. 2a. Turbidity removal (CHRP)



Rys. 2b. Usunięcie mętności (CHRA)
Fig. 2b. Turbidity removal (CHRA)



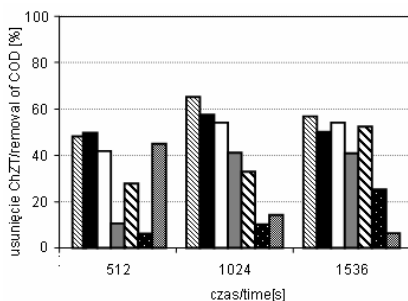
Rys. 3a. Usunięcie zawiesin (CHRP)
Fig. 3a. Suspended solids removal (CHRP)



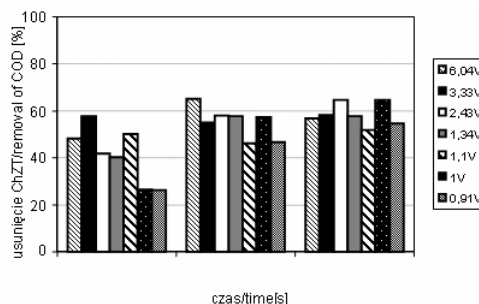
Rys. 3b. Usunięcie zawiesin (CHRA)
Fig. 3b. Suspended solids removal (CHRA)

W przypadku kolejnego parametru, jakim jest mętność oczyszczanych ścieków modelowych, należy zwrócić uwagę na najwyższą skuteczność jego usunięcia w przypadku zastosowania największych wartości natężenia prądu (CHRP) - rysunek 2a. Najmniej efektywne usunięcie mętności stwierdzono w przypadku zastosowania $I = 0,01 \div 0,03$ A,

gdzie na elektrodach glinowych np. po czasie 1536 s elektrolizy uzyskano tylko 8% usunięcie. Generalnie w tym procesie już zastosowanie czasu 1024 s i natężenia 0,5 A zapewniło skuteczność usunięcia mętności równą 100% (rys. 2a).



Rys. 4a. Usunięcie ChZT (CHRP)
Fig. 4a. Removal of COD (CHRP)



Rys. 4b. Usunięcie ChZT (CHRA)
Fig. 4b. Removal of COD (CHRA)

Na rysunku 2b przedstawiono (równoważną do CHRP) zależność usunięcia mętności od czasu trwania elektrolizy przy odpowiednich wartościach napięcia prądu ze ścieków elektrokoagulowanych metodą CHRA. Zaobserwowano, że wydłużenie czasu trwania elektrokoagulacji do 1536 s pozytywnie wpływa na uzyskanie zamierzonego efektu końcowego, jakim jest 100% usunięcie mętności. Przy zastosowaniu małych wartości napięcia $U = 1,1$ V; 1 V i 0,91 V nie obserwowano burzliwego procesu elektrolizy oraz widocznego procesu koagulacji, agregacji i sedymentacji. Prawdopodobnie tworzenie i destabilizacja koloidalnego $Al(OH)_3$ przebiegały w tych warunkach niezbyt wydajnie. Proces anodowego rozpuszczania glinu oraz tlenowa polaryzacja katodowa doprowadziły do utworzenia niestabilizującego się zolu, co skutkowało wzrostem mętności badanego układu nawet o 40%.

Podobną sytuację zaobserwowano w przypadku kolejnego badanego parametru, tj. zawiesin. W CHRA przy niskich wartościach napięcia następował wzrost ilości zawiesin. Ostatecznie jednak i w metodzie ChRA i ChRP osiągnięto 80÷100% usunięcie zawiesin.

Usunięcie ChZT wynoszące 60÷65% z oczyszczanych ścieków modelowych w CHRP osiągnięto przy zastosowaniu $I \geq 0,3$ A. Nie odnotowano tutaj korzystnych efektów przy niskich wartościach I. Lepsze efekty uzyskano, stosując proces chronoamperometryczny. Elektrody glinowe umożliwiały ok. 60% usunięcie ChZT z badanych ścieków modelowych już po $t \geq 1024$ s.

Usunięcie fosforu ze ścieków przedstawiono w tabelach 1 i 2. Dla wyraźniejszej ilustracji procesu każdorazowo obliczano wskaźnik usunięcia fosforu WskP jako liczbę mg P usuwaną z układu przez 1 C przepływającego ładunku.

Metoda CHRP na elektrodach glinowych w zakresie $I = 0,1 \div 1,0$ A zapewniła 47÷82% usunięcie P_{og} z oczyszczanych ścieków, przy czym minimum usunięcia P_{og} w tym zakresie wyniosło 65%. Zgodnie z oczekiwaniem usuwanie P_{og} , podobnie jak ChZT, rosło wraz ze wzrostem czasu trwania elektrolizy. Analizując proces usuwania P ze ścieków metodą CHRA zaobserwowano nawet 91% usunięcie tego czynnika. Zastosowanie napięć powyżej 0,98 V zapewniało 60÷91% usunięcie.

Skuteczność usuwania P_{og} w CHRP

Tabela 1

Phosphorus removal efficiency (ChRP)

Table 1

Natężenie/Current [A]	Czas Time [s]	Usunięcie P_{og} Removal of P [%]	Q [$C \cdot dm^{-3}$]	WskP/IndexP [mgPog/1 C]
1	512	78,3	512	0,069
	1024	82,6	1024	0,036
	1536	78,3	1536	0,023
0,5	512	73,9	256	0,13
	1024	65,2	512	0,058
	1536	82,6	768	0,049
0,3	512	65,2	154	0,2
	1024	73,9	307	0,11
	1536	82,6	461	0,082
0,1	512	47,8	51	0,43
	1024	65,2	102	0,29
	1536	73,9	154	0,22
0,05	512	56,5	26	1,0
	1024	56,5	51	0,51
	1536	65,2	77	0,39
0,03	512	52,2	15	1,56
	1024	47,8	37	0,88
	1536	73,9	46	0,72

Skuteczność usuwania P_{og} w CHRA

Tabela 2

Phosphorus removal efficiency (ChRA)

Table 2

Napięcie Voltage [V]	Średnie natężenie Average current [A]	Czas Time [s]	Usunięcie P_{og} Removal of P [%]	Q [$C \cdot dm^{-3}$]	WskP IndexP [mgPog/1 C]
3,22	0,405	512	69,6	207	0,15
3,38	0,488	1024	65,2	500	0,062
3,39	0,452	1536	86,9	694	0,053
2,35	0,241	512	82,6	123	0,30
2,47	0,244	1024	91,3	250	0,17
2,38	0,249	1536	73,9	382	0,089
1,39	0,078	512	52,2	40	0,6
1,32	0,093	1024	65,2	95	0,31
1,31	0,092	1536	73,9	141	0,24
1,12	0,058	512	69,6	30	1,055
1,09	0,052	1024	73,9	53	0,63
1,07	0,022	1536	86,9	34	1,13
1,04	0,025	512	31,8	13	1,22
0,99	0,022	1024	65,2	22	1,33
0,98	0,022	1536	73,9	34	1
0,907	0,014	512	34,8	7	2,2
0,909	0,003	1024	30,4	3	5,1
0,911	0,003	1536	8,7	5	0,8

Rozważenie zestawu wartości WskP umożliwia ocenę prowadzonego procesu pod względem energetyczno-ekonomicznym. Wyższa wartość tego wskaźnika wskazuje na

większą możliwość usunięcia fosforu przez 1 C, a co za tym idzie, determinuje zużycie energii. Oczywiście jest odwrotnie proporcjonalna zależność wskaźnika WskP od natężenia prądu oraz czasu trwania elektrolizy. Analizując uzyskane wyniki, można zauważyć, że w CHRA dla elektrod glinowych WskP osiąga wartości nawet 2-, 3-krotnie większe aniżeli w CHRP. Wskazywałoby to na przewagę CHRA nad CHRP. Najlepsze wskaźniki i efektywne usunięcia P dla tej metody uzyskano już przy napięciach mieszczących się w przedziale $0,98 \div 1,12$ V.

Wnioski

1. Statyczna elektrokoagulacja ścieków za pomocą elektrod glinowych, prowadzona z korektą pH, umożliwiła ponad 50% obniżenie ChZT, ponad 70% usunięcie związków fosforu oraz prawie całkowitą eliminację barwy, mętności i zawiesin z oczyszczanych ścieków modelowych.
2. Proces oczyszczania prowadzony zarówno metodą chronoamperometryczną, jak i chronopotencjometryczną przy odpowiednim doborze parametrów okazał się skuteczny w oczyszczaniu ścieków modelowych.
3. Korzystne efekty oczyszczania ścieków metodą chronopotencjometryczną uzyskano już przy zastosowaniu $t = 1024$ s i natężenia prądu $I \geq 0,3$ A.
4. Optymalne warunki elektrokoagulacji chronoamperometrycznej to $U = 0,98 \div 1,39$ V i $t \geq 1024$ s.

Literatura

- [1] Hermanowicz W. i in.: Fizykochemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1999.
- [2] Roman M.: Standardy jakości i ochrony środowiskowych wód powierzchniowych w przepisach UE i w przepisach polskich. Monografie PZITS, Serie Wodociągi i Kanalizacja, 1998, 1.
- [3] Smoczyński L. i Wardzyńska R.: *Study on macroscopic aggregation of silica suspensions and sewage*. J. Colloid Interf. Sci., 1996, **183**, 309-314.
- [4] Vik E.A. i in.: *Electrocoagulation of potable water*. Water Res., 1984, **18**(11), 1355-1360.
- [5] Rajesh R.S. i in.: *Electrochemical treatment of cigarette industry wastewater: feasibility study*. Water Res., 2002, **36**(17), 4386-4390.
- [6] Ciardelli G. i Ranieri N.: *The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electrocoagulation*. Water Res., 2001, **35**, 567-572.
- [7] Lin S.H. i Peng C.F.: *Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge*. Water Res., 1996, **30**(2), 587-592.
- [8] Jia J., Yang J., Liao J., Wang W. i Wang Z.: *Treatment of dyeing wastewater with ACF electrodes*. Water Res., 1999, **33**, 881-884.
- [9] Smoczyński L. i Załęska-Chróst B.: *Electrocoagulation of pulp and paper wastewater in a recirculation system*. Polish J. Natur. Sci., 2002, **12**(3), 293-301.
- [10] Chen X., Chen G. i Yue P.L.: *Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation*. Chem. Eng. Sci., 2002, **57**, 2449-2455.
- [11] Mollah M., Morkovsky P., Gomes J.A.G., Kesmez M., Parga J. i Cocke D.: *Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation*. J. Hazard. Mater., 2004, **B114**, 199-210.
- [12] Chen X., Chen G. i Yue P.L.: *Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation*. Sep. Purif. Technol., 2000, **19**, 65-76.
- [13] Holt P., Barton G., Wark M. i Mitchell A.: *A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation*. Colloids Surf., 2002, 211, 233-248.
- [14] Jia-Qian Jiang J.-Q. i in.: *Laboratory study of electro-coagulation flotation for water treatment*. Water Res., 2002, **36**(16), 4064-4078.
- [15] Smoczyński L. i in.: *Electrochemical treatment of model wastewater*. Ecol. Chem. Eng., 2004, **12**, 1345-1354.

- [16] Smoczyński L. i in.: *Chronoamperometry in wastewater electrocoagulation*. Ecol. Chem. Eng., 2004, **12**, 1355-1362.
- [17] Smoczyński L. i in.: *Phosphorus removal from water by electrolysis*. Water Res., 1986, **20**(5), 667-669.
- [18] HACH DR /2000 Spectrophotometr Handbook, Procedure Manual, 1993.

STATICAL ELECTROCOAGULATION OF MODEL WASTEWATER

Abstract: This paper presents the results of electrochemical treatment of model wastewater. Parameters and results of electrolytic treatment of the model wastewater under chronopotentiometric (CHRP) conditions, ie at constant current ($I = \text{const}$), and under chronoamperometric (CHRA) conditions, ie at constant voltage ($U = \text{const}$), were compared in the study. Electrolysis was performed in a static system, using an electrolyser with aluminium electrodes. Six-electrode (three cathodes and three anodes) electrolyzers were applied. Chemical oxygen demand (COD), color, turbidity, suspended solids and total phosphorus concentration were measured after electrocoagulation and sludge sedimentation. The process of static electrocoagulation was found to be an effective method for model wastewater treatment.

Keywords: electrocoagulation, static system, model wastewater

Katarzyna SOBCZYŃSKA-WÓJCIK¹

JAKOŚĆ WÓD ODTWORZONEGO ZBIORNIKA NOWE WŁÓKI JAKO WSKAŹNIK SKUTECZNOŚCI TEGO ZABIEGU

QUALITY OF WATERS OF THE RESTORED NOWE WŁÓKI RESERVOIR AS AN INDICATOR OF THE EFFECTIVENESS OF RESTORATION

Abstrakt: Badano dynamikę zmian jakości wody w czasie trzyletnich obserwacji w latach 2005-2007 w odtworzonym, przepływowym zbiorniku wodnym na terenach rolniczych. Analiza zawartości składników chemicznych i parametrów fizycznych posłużyła do określenia stopnia zaawansowania trofii w jeziorze po 25 latach od jego odtworzenia. Próbkę wody do badań laboratoryjnych pobierano raz w miesiącu przez trzy lata. Analizy laboratoryjne wykonywano według powszechnie stosowanej metodyki. Jezioro Nowe Włóki w 25 lat po jego odtworzeniu funkcjonuje jako stabilny ekosystem, którego wody wg kryteriów Kudelskiej należały do II i III klasy jakości, co wskazuje, że odtwarzanie jezior jest racjonalne i może przyczynić się do poprawy zasobów wodnych kraju.

Słowa kluczowe: renaturyzacja zbiorników, wskaźniki fizykochemiczne, trofia

Opanowanie nadmiernego spływu związków biogennych wprowadzanych do jezior z użytkowanych rolniczo zlewni wymaga wielu zabiegów, obejmujących wprowadzanie agrotechniki dostosowanej do zróżnicowanej rzeźby obszarów polodowcowych oraz zaprzestanie likwidacji zagłębień śródpolnych, licznie występujących w krajobrazie młodoglacjalnym [1].

Działania planistyczne powinny zmierzać zarówno do tworzenia nowych zbiorników w krajobrazie, jak również przywracania akwenów istniejących dawniej, a z różnych przyczyn zlikwidowanych [2].

Wśród metod przywracania utraconej sprawności funkcjonowania ekosystemów zdegradowanych w wyniku niewłaściwej, rabunkowej gospodarki ludzkiej szczególnie dużą popularność zarówno wśród przyrodników, jak i osób zajmujących się planowaniem przestrzennym zdobywają koncepcje renaturyzacji. Działania te sprowadzają się do spontanicznego lub stymulowanego przywrócenia elementom struktury możliwie zbliżonej do stanu przed ich antropogenną degradacją [3].

Celem przeprowadzonych badań było określenie dynamiki zmian jakości wody w czasie trzyletnich obserwacji w latach 2005-2007 w odtworzonym, przepływowym zbiorniku wodnym na terenach rolniczych. Analiza zawartości składników chemicznych i parametrów fizycznych ma posłużyć do określenia stopnia zaawansowania trofii w jeziorze po 25 latach od jego odtworzenia.

Materiał i metody badań

Badaniami objęto jezioro Nowe Włóki, które zostało zlikwidowane przez obniżenie poziomu wód w XIX wieku, a następnie odtworzone na początku lat 80. XX wieku. Położone jest ono nieopodal miejscowości, od której pochodzi jego nazwa, około 25 km na

¹ Katedra Melioracji i Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, pl. Łódzki 2, 10-759 Olsztyn, tel. 89 523 39 92, email: ksw@uwm.edu.pl

północ od Olsztyna, na terenie należącym do gminy Dywity. Gmina ma krajobraz typowy dla obszaru polodowcowego.

Jezioro Nowe Włóki jest zbiornikiem przepływowym, przy czym dopływ wody odnotowywano okresowo, co było podyktowane zmiennymi warunkami meteorologicznymi.

Podczas trzyletnich prac badawczych na gruntach ornych leżących w zlewni jeziora Nowe Włóki były uprawiane: owies na ziarno - w 2005 r., rzepak ozimy - w 2006 r. i pszenżyto ozime - w 2007 r.

Próbki wody do badań laboratoryjnych pobierano raz w miesiącu przez okres trzech lat (2005-2007). Miejsca pobierania zlokalizowano w dwóch punktach ze względu na charakter zbiornika, który składa się z zatoki północnej i południowej. Badania obejmowały analizy wskaźników jakości wody: fosfor ogólny, fosforanowy, mineralne formy azotu, wapń, sod, potas oraz chlorki. Oznaczono także chemiczne zapotrzebowanie na tlen, przewodność elektrolityczną, odczyn (pH), stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie, suchą pozostałość i pozostałość po prażeniu oraz barwę i mętność wody. Analizy laboratoryjne wykonywano według powszechnie stosowanej metodyki Hermanowicza i in. [4]. Skład gatunkowy roślinności oznaczano w terenie na podstawie klucza Rutkowskiego [5].

Wyniki i ich omówienie

Ilość substancji rozpuszczonych w wodach jeziora Nowe Włóki była bardzo zróżnicowana. Największe różnice i zmienność w ciągu całego okresu badawczego odnotowano w przypadku składników (azot amonowy, azot azotanowy, azot azotynowy oraz fosforany, fosfor ogólny), których zawartość wiąże się z przemianami zachodzącymi w samym zbiorniku oraz z rolniczym użytkowaniem gleby - stosowanym nawożeniem (tab. 1).

Zatoka północna charakteryzowała się znacznie większymi stężeniami suchej pozostałości, pozostałości po prażeniu oraz P_{og} i $P-PO_4$, co może świadczyć o znaczącej roli alochtonicznych źródeł fosforu, wśród których spływy powierzchniowe z terenów zabudowanych zaliczane są do najważniejszych. Ta część jeziora usytuowana jest na terenie zlewni, gdzie występują budynki gospodarcze. Stosunkowo duże stężenia fosforu ogólnego (średnio $0,26 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w części południowej i $0,35 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w północnej), na poziomie hipertrofii Nurnberga [6], wyraźnie wskazują na stan przeżyźnienia omawianego obiektu. Przy tak dużych stężeniach można już mówić o całkowitym zaniku mechanizmów samoregulacji poziomu produkcji pierwotnej poprzez ograniczenie dostępności fosforu w środowisku [7]. Duża zmienność składników pokarmowych wynikała również z faktu intensywności pobierania ich przez roślinność wodną (mozga trzciniowata, trzcina pospolita, skrzyp bagienny, pałka szerokolistna, fitoplankton) i lądową, licznie występującą w zbiorniku, bądź zmniejszonej sorpcji biologicznej.

W ciągu trzyletnich badań najmniejszą zmienność i małą zawartość miały składniki rozpuszczalne (Na, K, Cl) oraz odczyn pH i przewodność elektrolityczna. Wartości tych parametrów były bardzo zbliżone do wartości odnotowywanych dla małych zbiorników wodnych Pojezierza Olsztyńskiego, usytuowanych w zlewniach odłogowanych. Konfrontując natomiast te dane ze stężeniami występującymi w wodach na terenach użytkowanych ornice, są one odpowiednio 3-krotnie mniejsze dla sodu, 6-krotnie dla potasu

i 2-krotnie dla chloru [8], co może być skutkiem braku wykorzystania badanej zlewni pod względem rolniczym we wcześniejszych latach.

Tabela 1

Zmienność wartości wskaźników jakości wody jeziora Nowe Włóki w latach 2005-2007

Wskaźnik/ Indicator	Basen główny/Main basin				Zatoka północna/Northern bay			
	Rok/Year				Rok/Year			
	2005	2006	2007	Średnia/Average 2005-2007	2005	2006	2007	Średnia/Average 2005-2007
Sucha pozostałość/Dry residue [mg·dm ⁻³]	220	211	198	210 140÷348*	246	235	225	235 184÷332*
Pozostałość po prażeniu Residue after roasting [mg·dm ⁻³]	145	136	109	130 48÷299*	168	160	142	157 60÷300*
Przewodność elektrolityczna Electrolytic conductance [μS·dm ⁻³]	265	269	222	252 110÷331*	319	284	272	292 101÷368*
ChZTCr Chemical demand for oxygen Cr	61,5	56,5	54,6	57,5 37,4÷142,3*	53,4	59,4	44,2	52,3 25,6÷136,0*
Tlen rozpuszczony Dissolved oxygen [mg·dm ⁻³]	10,0	9,5	11,1	10,2 6,8÷13,3*	9,9	9,2	11,2	10,1 2,8÷15,4*
Odczyn pH pH reaction	8,2	7,8	8,1	8,0 7,1÷9,2*	8,3	8,0	8,2	8,2 7,3÷9,0*
Mętność Opacity [FTU]	10	13	12	11,6 2÷48*	7	9	8	8,0 1÷31*
Barwa Colour [mg Pt·dm ⁻³]	133	102	131	122 43÷261*	113	115	101	110 48÷167*
N-NH ₄ [mg·dm ⁻³]	0,29	0,28	0,15	0,24 0,02÷1,06*	0,23	0,50	0,10	0,28 0,02÷0,89*
N-NO ₃ [mg·dm ⁻³]	0,11	0,08	0,12	0,10 0,02÷0,22*	0,16	0,12	0,21	0,16 0,03÷0,74*
N-NO ₂ [mg·dm ⁻³]	0,006	0,014	0,004	0,008 0,0004÷0,078*	0,008	0,008	0,008	0,008 0,001÷0,016*
N _{mineralny} Mineral N [mg·dm ⁻³]	0,40	0,36	0,27	0,27÷0,47 0,34	0,34	0,39	0,62	0,34÷0,62 0,45
P-PO ₄ [mg·dm ⁻³]	0,03	0,04	0,03	0,03 0,002÷0,08*	0,04	0,12	0,02	0,06 0,003÷1,07*
P _{ogólny} [mg·dm ⁻³]	0,21	0,22	0,35	0,26 0,04÷0,78*	0,26	0,38	0,41	0,35 0,04÷2,27*
K [mg·dm ⁻³]	4,1	2,4	2,4	3,0 0,9÷17,4*	3,9	4,1	3,6	3,9 1,0÷4,9*
Ca [mg·dm ⁻³]	42,8	42,5	42,8	42,7 25,2÷79,2*	51,6	44,5	52,2	49,4 22,3÷116,0*
Na [mg·dm ⁻³]	4,7	4,4	3,7	4,3 3,2÷9,6*	5,2	5,1	4,3	4,9 2,1÷6,3*
Cl ⁻ [mg·dm ⁻³]	6	7,5	8	7,2 5÷17*	6	7,3	8	7,1 4÷10*

* Zakres wartości max i min., N_{mineralny} = (NH₄ + N-NO₃)

Tabela 2

Jakość badanych wód w latach 2005-2007 wg kryteriów oceny wód jeziornych (wytyczne Kudelska i in., 1994)

Wskaźniki Indicator	Pora roku oraz miejsce pobrania Season and sampling site	Jezioro Nowe Włóki/Nowe Włóki Lake											
		Płoso główne południowe Main southern basin		Zatoka północna Northern bay		Płoso główne południowe Main southern basin		Zatoka północna Northern bay		Płoso główne południowe Main southern basin		Zatoka północna Northern bay	
		2005				2006				2007			
		war- tość value	pkt pts	war- tość value	pkt pts	war- tość value	pkt pts	war- tość value	pkt pts	war- tość value	pkt pts	war- tość value	pkt pts
Tlen rozpuszczony Dissolved oxygen [mg·dm ⁻³]	Lato - war- stwa naddenna Summer - the bottom stratum	10,56	2	7,83	2	9,85	2	9,95	2	10,67	2	10,15	2
ChZT _{Cr} Chemical demand for oxygen _{Cr} [mg O ₂ ·dm ⁻³]	Lato - warstwa po- wierzchniowa Summer - the surface stratum	75,6	4	35,6	3	52,5	4	49,9	3	56,8	4	51,0	4
Fosforany Phosphates [mg P-PO ₄ ·dm ⁻³]	Wiosna - warstwa naddenna Spring - the bottom stratum	0,027	2	0,077	3	0,053	3	0,041	3	0,020	1	0,011	1
Fosfor całkowity Total phosphorus [mg P·dm ⁻³]	Wiosna i Lato(śr) - warstwa pow. Spring and summer (average) - the surface stratum	0,195	3	0,225	4	0,267	4	0,205	4	0,321	4	0,455	4
N _{mineralny} Mineral N [mg·dm ⁻³]	Wiosna - warstwa pow. Spring - the surface stratum	0,403	3	0,340	2	0,173	1	0,253	2	0,184	1	0,293	2
Przewodność elektrolityczna Electrolytic conductance [μS·cm ⁻¹]	Wiosna - warstwa pow. Spring - the surface stratum	278	2	347	3	229	1	258	2	228	1	287	2
Srednia punktacja Average score		2,7		2,8		2,5		2,7		2,2		2,5	
Klasa czystości Water quality class		II		III		II		III		II		II	

N_{mineralny}/Mineral N-NH₄ + N-NO₃

Jednakże mineralizacja wody mierzona jako przewodność, wynosząca średnio $252 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w basenie głównym i $235 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w zatoce północnej, w stosunku do jezior północnej Polski [9] była mniejsza (dla jezior $320 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Natomiast średnie stężenie wapnia (odpowiednio 42,7 i 49,4 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) było nieco wyższe od przeciętnych odnotowywanych dla większości jezior północnej Polski. Duże wahania tego składnika wiążą się z możliwością jego wytrącania oraz spływem z obszarów zlewni. Maksymalną wartość 116 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ odnotowano dla zatoki północnej w kwietniu 2007 roku, który był rokiem wilgotnym.

Bardzo małe zróżnicowanie wskaźników (sucha pozostałość, popiół oraz ChZT) w ciągu kolejnych lat, co potwierdza odchylenie standardowe, wskazywałoby na stabilny charakter zbiornika.

W ciągu całego okresu badawczego woda w zatoce północnej miała większe wartości wskaźników decydujących o jej jakości (średnia od 2,5 do 2,8), co należy tłumaczyć małym korzystnym sposobem użytkowania terenu w tej części zlewni - obecność zabudowań wiejskich (tab. 2).

W 2007 roku całe jezioro zaliczono do II klasy jakości, należy to utożsamiać z rokiem wilgotnym, a tym samym z wysokimi stanami wód (wówczas poziom wody był wyższy o około 14 cm), w efekcie czego mogło nastąpić rozcieńczenie wodami opadowymi. Mimo iż stężenia P i N, dwóch głównych składników przyczyniających się do degradacji zbiorników wodnych, wskazują, według kryteriów Nurnberga [6], na stan hipertrofii.

Badania wykazały, że takie wskaźniki, jak: ChZT, sucha pozostałość, popiół, potas, wykazywały niewielką tendencję spadkową w kolejnych latach badań. Natomiast N-NH_4 , N-NO_2 , PO_4 miały głównie charakter zmian tylko sezonowych. Pozostałe parametry miały niewielkie różnice w ciągu trzech kolejnych lat. Jezioro Nowe Włóki w 25 lat po jego odtworzeniu funkcjonuje jako stabilny ekosystem, którego wody wg kryteriów Kudelskiej [10] należały do II i III klasy jakości, co wskazuje, że odtwarzanie jezior jest racjonalne i może przyczynić się do poprawy zasobów wodnych kraju (tabele 1, 2).

Wnioski

1. W ciągu 3 lat badań jakości wód odtworzonego jeziora stwierdzono, że wartości ChZT, przewodności elektrolitycznej, pozostałości po prażeniu, potasu i sodu wykazywały tendencję spadkową. Największą zmienność odnotowano dla wszystkich form azotu i fosforu.
2. Stężenia N i P, dwóch głównych składników przyczyniających się do degradacji zbiorników wodnych, wskazują na stan hipertrofii odtworzonego zbiornika.
3. Zagrożeniem dla jakości wód jeziora Nowe Włóki, podobnie jak dla innych jezior polimiktycznych, są zwiększone spływy powierzchniowe ze zlewni oraz mieszanie się wód, które powoduje dyspersję osadów dennych i przechodzenie biogenów do wody.
4. Spośród badanych wskaźników P_{og} i ChZT (zarówno w części północnej i południowej jeziora) w całym okresie badawczym wpływały na pogorszenie jakości wód określonej wg wytycznych monitoringu jezior.
5. Jezioro Nowe Włóki, w 25 lat po jego odtworzeniu, funkcjonuje jako stabilny ekosystem, którego wody należały do III/II klasy jakości, co wskazuje, że odtwarzanie jezior jest racjonalne i może przyczynić się do poprawy zasobów wodnych kraju.

Podziękowanie

Praca zrealizowana w ramach projektu badawczego finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego numer NN 305267934.

Literatura

- [1] Lossow K. i Więclawski F.: *Migracja podstawowych pierwiastków pożywkowych z gleb, użytkowanych rolniczo do wód powierzchniowych*. Biul. Inform. ART, Olsztyn, 1991, **31**, 123-133.
- [2] Koc J., Sobczyńska-Wójcik K. i Skwierawski A.: *Azot w wodzie odtworzonego zbiornika na obszarach wiejskich*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2006, (513), 217-226.
- [3] Puchalski W.: *Perspektywy rekultywacji wód: Unaturalnianie struktur czy optymalizacja funkcjonalna*. Przegl. Przyrod., 1996, **VII**(3-4), 187-198.
- [4] Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B. i Zerbe J.: *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Wyd. Arkady, Warszawa 1999.
- [5] Rutkowski L.: *Klucz do oznaczania roślin naczyniowych Polski niżowej*. WN PWN, Warszawa 1998.
- [6] Nurnberg, G.K.: *Trophic state of clear and colored, soft- and hard-water lakes with special consideration of nutrients, anoxia, phytoplankton and fish*. Lakes Reser. Manage., 1996, **12**, 432-447.
- [7] Sobczyńska-Wójcik K. i Skwierawski A.: *Dynamics of phosphorus concentrations in the Walters of recreated reservoirs in rural areas*. Ecol. Chem. Eng., 2007, **14**(12), 1261-1270.
- [8] Skwierawski A. i Szyperk U.: *Wpływ rolnictwa na jakość wody w małych zbiornikach wodnych Pojezierza Olsztyńskiego*. Fragm. Agronom., 2002, **XIX**(2[74]), 233-244.
- [9] Korycka A.: *Charakterystyka chemicznego składu w jeziorach północnej Polski*. Roczn. Nauk Roln., ser. H, 1989, (3[102]), 7-12.
- [10] Kudelska D., Cydzik D. i Soszka H.: *Wytyczne monitoringu podstawowego jezior*. PIOŚ, Bibl. Monitor. Środow., Warszawa 1994.

QUALITY OF WATERS OF THE RESTORED NOWE WŁÓKI RESERVOIR AS AN INDICATOR OF THE EFFECTIVENESS OF RESTORATION

Abstract: The aim of the research was to establish the dynamics of the changes in water quality during three-year observations in the years 2005-2007 in a restored flow-through reservoir situated on agricultural lands. The purpose of the analysis of the content of chemical ingredients is to determine the advancement of trophism in the lake 25 years after its restoration. Water samples for the laboratory tests were collected once a month for three years. The laboratory analyses were conducted according to the generally used methodology of Hermanowicz et al. Nowe Włóki Lake, 25 years after its restoration, functions as a stable ecosystem whose waters according to the criteria established by Kudelska were classified as quality class II and II. It proves that restoration of lakes is rational and can contribute to the improvement of the country's water supplies.

Keywords: renaturalisation of reservoirs, physical and chemical indicators, trophism

Jolanta SOCHACKA¹, Wojciech BARAN¹, Ewa ADAMEK¹ i Andrzej SOBCZAK¹

ZMIANY TOKSYCZNOŚCI I PODATNOŚCI NA BIODEGRADACJĘ ROZTWORU ZAWIERAJĄCEGO 6-MERKAPTOPURYNĘ PODCZAS DEGRADACJI METODĄ FOTOKATALITYCZNA

CHANGES OF TOXICITY AND BIODEGRABILITY OF 6-MERCAPTOPURINE SOLUTIONS DURING ITS PHOTOCATALYTIC DEGRADATION

Abstrakt: Zbadano możliwość wykorzystania procesu fotokatalitycznego do degradacji w roztworze wodnym 6-Merkaptopuryny (6-MP), leku przeciwnowotworowego z grupy antymetabolitów purynowych. Proces fotokatalityczny inicjowany za pomocą promieniowania UV prowadzono w obecności suspensji TiO_2 jako katalizatora. Oceniano zmiany toksyczności otrzymywanych roztworów względem *Chlorella vulgaris* oraz zmiany 5-dobowego biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT₅). Wykazano, że w stosowanych warunkach 6-MP ulegała fotokatalitycznej degradacji, jednak powstające w tym procesie produkty charakteryzowała większa lub zbliżona do 6-MP toksyczność względem *C. vulgaris*. Stwierdzono również, że w odniesieniu do 6-MP produkty procesu fotokatalitycznego były bardziej podatne na biodegradację.

Słowa kluczowe: 6-Merkaptopuryna, proces fotokatalityczny, biodegradacja, ekotoksyczność, *Chlorella vulgaris*

6-Merkaptopuryna (6-MP) jest syntetyczną tiopochodną naturalnej puryny. Stosowana jest w medycynie jako lek o działaniu cytostaticznym i immunosupresyjnym [1]. Działanie niepożądane 6-MP wynika z depresji czynności szpiku kostnego i hepatotoksyczności. Podczas leczenia kobiet w wieku rozrodczym może mieć potencjalne działanie mutagenne i teratogenne [2]. 6-MP wchłania się z przewodu pokarmowego szybko, lecz niecałkowicie, średnio około 46% podanej dawki wydalana się z moczem w postaci niezmienionej, w postaci metabolitów i ich koniugatów w pierwszych 24 godzinach po podaniu doustnym [1, 3]. Jej metabolity, zawierające labilne pseudoglikozydowe i tioeterowe grupy, mogą w środowisku wodnym na drodze hydrolizy przekształcać się do oryginalnego leku [4].

Wydalane przez ludzi leki i ich metabolity trafiają do ścieków komunalnych. W miejskich oczyszczalniach ścieków, w których stosowane są konwencjonalne metody oczyszczania, usuwanie różnych syntetycznych organicznych zanieczyszczeń jest niecałkowite, z wydajnością pomiędzy 60÷90% [5].

Metodą prowadzącą do degradacji substancji organicznych może być proces fotokatalityczny zachodzący pod wpływem promieniowania UV (lub światła słonecznego) w obecności suspensji TiO_2 . Za jego pomocą można dokonać rozkładu niemal wszystkich substancji organicznych, niezależnie od ich toksyczności i oporności na biodegradację [6, 7]. Proces fotokatalitycznej degradacji może być prowadzony do uzyskania całkowitej mineralizacji do CO_2 , H_2O i jonów nieorganicznych [8] lub skrócony do etapu częściowego rozkładu zanieczyszczeń do prostszych związków organicznych.

W pracy analizowano możliwość wykorzystania procesu fotokatalizy do degradacji 6-Merkaptopuryny w roztworze wodnym. Oceniano również toksyczność produktów fotokatalitycznej degradacji 6-MP i jej podatność na biodegradację.

¹Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 364 15 65, email: jsochacka@sum.edu.pl

Materiały i metody

Fotodegradacji poddawano wodny roztwór 6-MP (6-Merkaptopurine, Sigma Aldrich Chemical Co.) o stężeniu początkowym $0,1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, który naświetlano w otwartych reaktorach promieniowaniem UV o natężeniu $2,9 \text{ mW cm}^{-2}$ i maksimum emisji przy długości fali $\lambda = 366 \text{ nm}$ w obecności stałego TiO_2 (cz.d.a., anataz, Riedel de Haën) jako fotokatalizatora. Podczas doświadczenia próbki były mieszane i miały swobodny dostęp do powietrza atmosferycznego. Wartość pH naświetlanych roztworów nie była korygowana. Postępy degradacji 6-MP w roztworach oceniano na podstawie zmian jej stężenia oznaczanego metodą HPLC (Merck Hitachi, detektor UV-VIS z długością fali $\lambda = 318 \text{ nm}$; kolumna Supelcosil LC-18, $5 \mu\text{m}$, $250 \times 4,6 \text{ mm}$, faza ruchoma: bufor $20 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ K}_2\text{HPO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$, pH 6,8) oraz spektrofotometrycznie na podstawie pomiaru absorbancji w maksimum odpowiadającym długości fali $\lambda = 318 \text{ nm}$. Podatność roztworów na biodegradację określano za pomocą wartości 5-dobowego biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT_5), z voltamperometrycznym pomiarem stężenia tlenu (Delta OHM, HD22569.2), z użyciem szczepionki [9a]. Toksyczność 6-MP i produktów jej fotodegradacji wyznaczano względem glonu *Chlorella vulgaris* (*C. vulgaris*) Beij., szczep 264, Boehm i Borns 1972/1 (Culture Collection of Autotrophic Organisms of the Institute of Botany, Czechoslovak Academy of Science, Trebon). Roztwory otrzymane po zakończeniu naświetlania odwirowywano w celu usunięcia zawiesiny TiO_2 , a następnie zaszczipiano komórkami *C. vulgaris*. Hodowle prowadzono 48 godzin. Określano inhibicję wzrostu hodowli testowych względem hodowli kontrolnej oraz toksyczność 6-MP względem *C. vulgaris* wyrażoną wartością EC_{50-48} (stężenie efektywne 50%) oraz NOEC_{0-48} (stężenie wywołujące statystycznie nieistotny efekt inhibicji wzrostu hodowli testowej w odniesieniu do hodowli kontrolnej) [9b, 10].

Stałą szybkości (k) procesu degradacji fotokatalitycznej (reakcja pseudo-pierwszorzędowa) wyznaczono jako współczynnik kierunkowy z równania funkcji liniowej:

$$\ln(C/C_0) = kt + b \quad (1)$$

gdzie t - czas naświetlania.

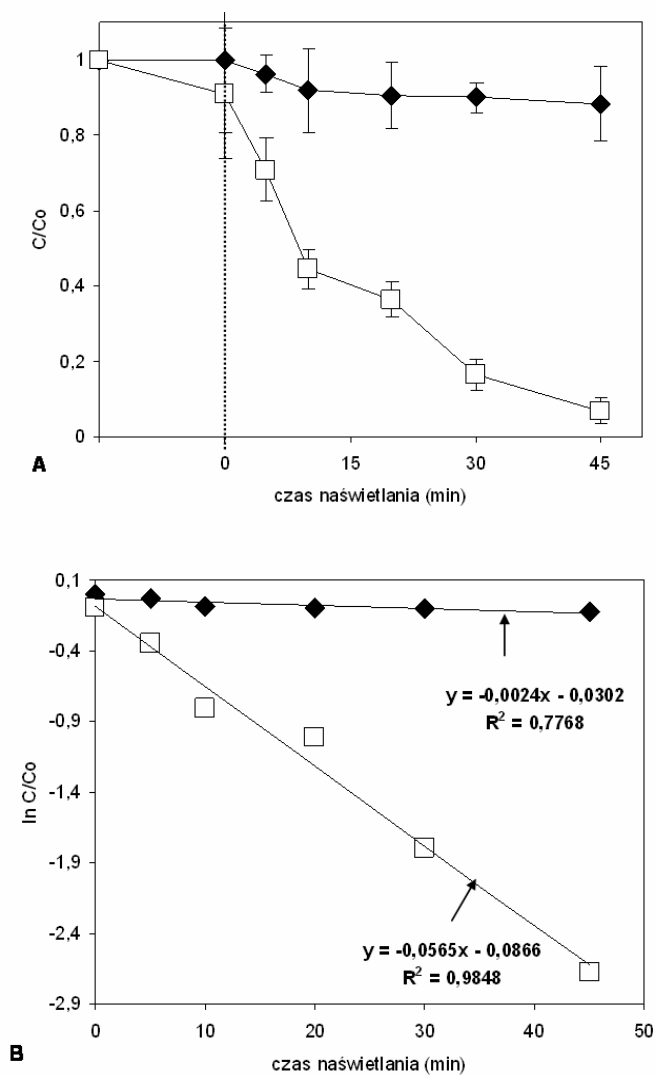
Wyniki i ich omówienie

Wykresy przedstawione na rysunku 1A charakteryzują podatność 6-MP na proces fotolizy zachodzący bez dodatku TiO_2 oraz proces degradacji fotokatalitycznej zachodzący w obecności TiO_2 w wodnych roztworach naświetlanych promieniowaniem UV.

Na rysunku 1B przedstawiono wyniki obliczeń stałej szybkości k dla obu procesów. W roztworach bez dodatku TiO_2 , miała miejsce tylko nieznaczna degradacja (fotoliza) 6-MP, a stała k osiągała wartość zbliżoną do zera. Natomiast w roztworach z dodatkiem TiO_2 obserwowano szybką degradację 6-MP, a stała k procesu osiągała wartość $0,0565 \text{ min}^{-1}$, co oznaczało, że po 40 min naświetlania ok. 90% początkowej zawartości 6-MP mogło ulegać degradacji. Obserwowane po dodaniu TiO_2 około 10-procentowe zmniejszenie stężenia 6-MP w roztworze przed rozpoczęciem naświetlania mogło być spowodowane adsorpcją 6-MP na katalizatorze.

Dynamikę degradacji 6-MP ocenianą na podstawie przebiegu krzywych absorpcji UV jej roztworów przedstawiono na rysunku 2. Obliczona w tym przypadku mniejsza wartość

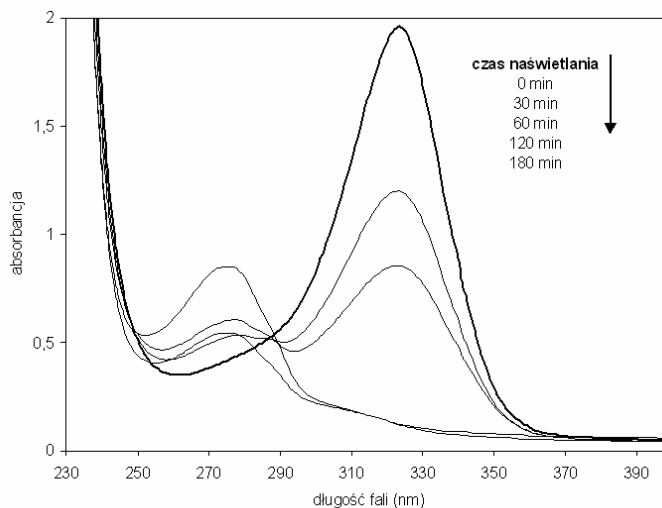
stałej k , wynosząca $0,0263 \text{ min}^{-1}$, mogła wynikać z nakładania się absorpcji 6-MP i nieznanego produktu jej częściowej degradacji. Niemniej jednak, niezależnie od stwierdzonych różnic w wartościach k , największe znaczenie ma fakt, że proces fotokatalizy w obecności TiO_2 prowadził do efektywnej i szybkiej degradacji (rozkładu) 6-MP.



Rys. 1. Dynamika degradacji 6-MP (A) i wyznaczenie stałych szybkości degradacji 6-MP (B) w roztworze wodnym podczas naswietlania promieniowaniem UV w obecności TiO_2 □ oraz bez katalizatora ◆

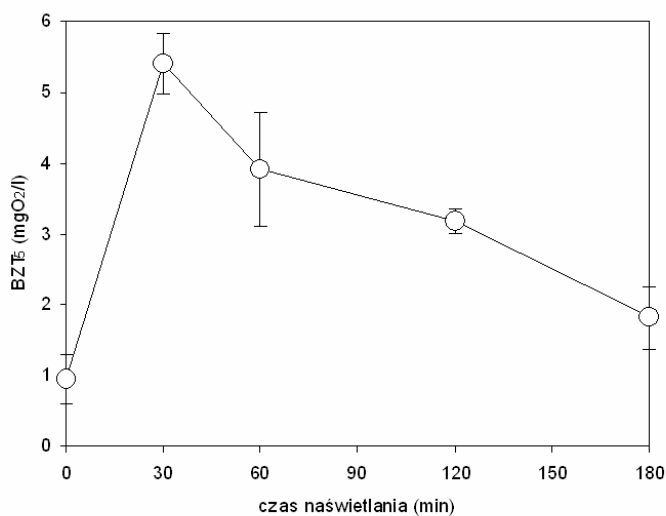
Fig. 1. Dynamics of 6-MP degradation (A) and estimation of rate constants of 6-MP (B) in its aqueous solution during UV-illumination in the presence of TiO_2 □ and in the absence of TiO_2 ◆

Na rysunku 3 przedstawiono, ocenianą za pomocą BZT_5 , podatność na biodegradację 6-MP i produktów powstających w trakcie jej fotokatalitycznej degradacji.



Rys. 2. Zmiany absorbancji roztworu 6-MP (stężenie początkowe $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$) podczas naświetlania promieniowaniem UV w obecności zawiesiny TiO_2

Fig. 2. Changes of absorbance of 6-MP solution (initial concentration 0.1 mmol dm^{-3}) during UV-illumination in the presence of TiO_2

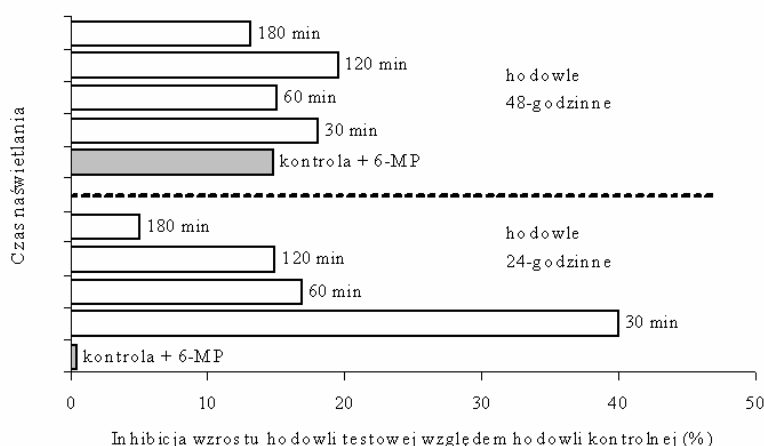


Rys. 3. Zmiany wartości BZT_5 roztworu 6-MP podczas jego naświetlania promieniowaniem UV w obecności TiO_2

Fig. 3. Changes of BZT_5 values of 6-MP solutions during UV-illumination in the presence of TiO_2

BZT₅ wyznaczone dla roztworów 6-MP przed rozpoczęciem naświetlania wynosiły średnio 0,94 mg O₂ dm⁻³ i wskazywały na jej znaczną oporność na biodegradację. W roztworach 6-MP naświetlanych w obecności TiO₂ BZT₅ osiągało największą wartość po 30 min naświetlania. Powstające w tych warunkach produkty fotodegradacji były więc bardziej podatne na mikrobiologiczny rozkład od wyjściowej substancji. Uzyskiwane podczas dalszego naświetlania (do 180 min) malejące wartości BZT₅ mogły oznaczać, że kolejne etapy degradacji prowadziły do powstania trwałych biologicznie produktów lub wynikały z wysokiego stopnia mineralizacji naświetlanych próbek.

Oceniając toksyczności 6-MP względem *C. vulgaris*, wyznaczono wartości EC_{50,48} i NOEC_{0,48}, które wynosiły odpowiednio 0,66 i 0,08 mmol dm⁻³. Zastosowane w badaniach wyjściowe stężenie 6-MP wynosiło 0,1 mmol dm⁻³, a więc było nieznacznie większe od wartości NOEC. Charakterystykę wzrostu hodowli testowych w roztworach otrzymanych po fotokatalitycznej degradacji 6-MP przedstawiono na rysunku 4. Otrzymane wyniki wskazują, że produkty degradacji w 24- i 48-godzinnych hodowlach były bardziej toksyczne względem *C. vulgaris* od wyjściowej 6-MP.



Rys. 4. Wpływ 6-MP i produktów jej fotokatalitycznej degradacji na wzrost hodowli *C. vulgaris*

Fig. 4. Effects of 6-MP and its photocatalytic degradation products on growth *C. vulgaris*

Podsumowanie

Stwierdzono, że 6-MP ulegała szybkiej fotokatalitycznej degradacji w obecności TiO₂ i bardzo wolnej fotolizie. Proces fotokatalitycznej degradacji nie powodował obniżenia ekotoksyczności badanego roztworu, jednak jego produkty były w odniesieniu do 6-MP bardziej podatne na biodegradację.

Literatura

- [1] Physicians' Desk Reference, 55 edition. Medical Economics, Thomson Healthcare, UK 2001.
- [2] Polifka J. i Friedman J.: Teratology, 2002, **65**, 240-261.

- [3] Pizzorno G., Handschumacher R. i Cheng Y.: *Pyrimidine and purine antimetabolites* (section 14). [W:] *Cancer medicine e.5*. American Cancer Society. B.C. Decker Inc. Hamilton, London 2000.
- [4] Jelińska A.: *Acta Polon. Pharm.- Drug Res.*, 1999, **56**, 331-336.
- [5] Carballa M., Omil F., Lema J., Llompert M., Garcia-Jares C., Rodriguez I., Gomez M. i Ternes T.: *Water Res.*, 2004, **38**, 2918-2926.
- [6] Fernandez-Ibanez P., Blanco J., Malato S. i de las Nieves F.J.: *Water Res.*, 2003, **37**, 3180-3188.
- [7] Carp O., Huisman C.L. i Reller A.: *Progr. Solid State Chem.*, 2004, **32**, 33-177.
- [8] Herrmann, J.M.: *Catal. Today*, 1999, **53**, 115-129.
- [9] OECD Guidelines for the testing of chemicals, Paris 1993 (przekład polski). Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, Sosnowiec 1997; [a] Tom 1, Wytuczna 301D, Badanie w naczyniu zamkniętym; [b] Tom 1, Wytuczna 201, Glony, badanie hamowania wzrostu.
- [10] ISO 8692, Water quality - Fresh water algal growth inhibition test with *Scenedesmus subspicatus* and *Selenastrum capricornutum*, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland 1989.

CHANGES OF TOXICITY AND BIODEGRABILITY OF 6-MERCAPTOPURINE SOLUTIONS DURING ITS PHOTOCATALYTIC DEGRADATION

Abstract: The possibility of using the photocatalytic process for anticancer drug 6-Mercaptopurine (6-MP) degradation in aqueous solution were examined. Photocatalytic process initiated by UV-a irradiation was carried out in the presence of TiO₂ suspension as a catalyst. The changes of toxicity of solutions after photocatalysis, relative to alga *C. vulgaris* and changes of 5-day biochemical oxygen demand (BOD₅) were evaluated. It was found that under experimental conditions 6-MP underwent the photocatalytic degradation, but the products of the process were more or similarly toxic comparing to 6-MP in relation to *C. vulgaris*. Moreover, it was found that the products were more biodegradable than initial 6-MP.

Keywords: 6-Mercaptopurine, photocatalytic process, biodegradation, ecotoxicity, *Chlorella vulgaris*

Agata ŚWIĘCIŁO¹

**ODDZIAŁYWANIE KWASU β -NAFTOKSYOCTOWEGO (NOA),
FLUAZYFOPU-*p*-BUTYLOWEGO, SUBSTANCJI AKTYWNYCH
PREPARATÓW BETOKSON SUPER I FUSILADE
ORAZ HETEROAUKSYNY IAA NA KOMÓRKI
DROŹDŹY *Saccharomyces cerevisiae*
O RÓŻNYM STATUSIE ANTYOKSYDACYJNYM**

**EFFECT OF β -NAPHTHOXYACETIC ACID (NOA), FLUAZIFOP-*p*-BUTYL,
ACTIVE SUBSTANCES IN PREPARATIONS BETOKSON SUPER
AND FUSILADE, AND INDOLEACETIC ACID (IAA) ON YEAST CELLS
Saccharomyces cerevisiae OF DIFFERENT ANTIOXIDATIVE STATUS**

Abstrakt: Drożdże są często wykorzystywane jako organizm modelowy w badaniach nad niespecyficznym oddziaływaniem ksenobiotyków. W prezentowanej pracy badano wrażliwość komórek drożdży szczepów różniących się sprawnością systemu antyoksydacyjnego na handlowe preparaty Betokson super i Fusilade stosowane jako środki ochrony roślin oraz na fitohormon heteroauksynę IAA. Doświadczenia przeprowadzano na szczepie dzikim drożdży oraz mutancie *sod1* pozbawionym aktywności cytoplazmatycznej dysmutazy ponadtlenkowej, *ctl1cta1* pozbawionym całkowicie aktywności katalazowej oraz mutancie C4 o niskim poziomie glutationu. Wrażliwość tych komórek oceniano na podstawie ich zdolności do wzrostu na pożywce stałej zawierającej badane substancje. Uzyskane wyniki sugerują, że enzym dysmutaza ponadtlenkowa odgrywa ważną rolę w ochronie komórek drożdży przed szkodliwym działaniem substancji czynnych preparatów Fusilade i Betokson super oraz fitohormonu IAA.

Słowa kluczowe: *Saccharomyces cerevisiae*, system antyoksydacyjny, kwas β -naftoksyoctowy, fluazyfop-*p*-butylowy, auksyna

W badaniach nad niespecyficznymi efektami działania środków ochrony roślin wykorzystuje się różne podejścia metodyczne. Pierwszy kierunek badań dotyczy m.in. oceny aktywności różnych grup fizjologicznych mikroorganizmów znajdujących się w środowisku glebowym. Drugi kierunek polega zaś na badaniu reakcji szczepów laboratoryjnych mikroorganizmów. W prezentowanej pracy badano oddziaływanie wybranych środków stosowanych w ochronie upraw rolniczych oraz fitohormonu heteroauksyny IAA na komórki drożdży z gatunku *Saccharomyces cerevisiae*. Są one od lat wykorzystywane jako organizm modelowy w badaniach nad niespecyficznym oddziaływaniem ksenobiotyków, takich jak: pestycydy, metale ciężkie czy wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA (PAH) [1-4]. Komórki drożdży w przeciwieństwie do wyższych eukariota tolerują liczne mutacje prowadzące do zmiany aktywności ich systemu antyoksydacyjnego. Mutanty *sod1* są pozbawione aktywności cytoplazmatycznej dysmutazy ponadtlenkowej, enzymu usuwającego anionorodnik ponadtlenkowy z przestrzeni cytoplazmatycznej. Komórki mutantu *ctl1cta1* nie mają aktywności cytoplazmatycznej katalazy T oraz peroksysomalnej katalazy A, enzymów usuwających z tych przedziałów komórkowych nadtlenuk wodoru. Mutant oznaczony

¹ Katedra Biochemii i Chemii Środowiskowej, Wydział Nauk Rolniczych w Zamościu, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Szczepiezska 102, 22-400 Zamość, email: amyszka@wnr.edu.pl

symbolem C4 charakteryzuje się obniżonym poziomem glutationu (GSH) o około 85% w stosunku do poziomu tego trójpeptydu w komórkach izogenicznego szczepu dzikiego. Reakcja tych mutantów na różne czynniki środowiskowe została dobrze scharakteryzowana [5-8]. Są one także wykorzystywane do oznaczania roli poszczególnych elementów systemu antyoksydacyjnego w mechanizmach toksyczności badanych substancji. Celem prezentowanych badań była ocena wrażliwości komórek drożdży o zmienionej sprawności systemu antyoksydacyjnego na preparaty handlowe: Betokson super i Fusilade (zawierające odpowiednio: kwas β -naftoksyoctowy NOA oraz fluazyfop-*p*-butylowy jako substancje czynne) oraz heteroauksynę IAA.

Materiały i metody

W badaniach wykorzystano następujące szczepy drożdży *Saccharaomyces cerevisiae*: szczep dziki SP4 o genotypie Mat α leu1 arg4, szczep DSCD1-1C pozbawiony aktywności cytoplazmatycznej dysmutazy ponadtlenkowej o genotypie Mat α leu1 arg4 *sod1*, szczep A50 o genotypie Mat α leu1 arg4 *ctl1 cta1*, pozbawiony całkowitej aktywności katalazowej oraz szczep C4 o genotypie Mat α leu1 arg4 *als1* o niskim poziomie glutationu.

Komórki drożdży wyżej wymienionych szczepów hodowano w pożywce płynnej YPG zawierającej pepton (1%), ekstrakt drożdżowy (1%) i glukozę (2%) do uzyskania wczesnostacjonarnej fazy wzrostu. Hodowle rozcieńczano w taki sposób, aby uzyskać zawiesinę komórek każdego szczepu o takiej samej gęstości. Wysiewano kropłowo po 5 mm³ zawiesiny komórek o gęstości 3x10⁵, 3x10⁴, 3x10³ oraz 3x10² na pożywki stałe zawierające różne stężenia badanych preparatów. Drożdże hodowano przez 3 doby w ciemności w cieplarni w temp. 28°C. Następnie oceniano cechy ich wzrostu zlanego oraz kolonijnego. Za kryterium wrażliwości tych komórek na badane substancje przyjęto zauważalne różnice we wzroście komórek (słabszy wzrost, brak wzrostu). Doświadczenia udokumentowano za pomocą zdjęć fotograficznych.

Preparaty pestycydowe: Betokson super, Fusilade oraz roztwór wyjściowy IAA o stężeniu 10 mM (w DMSO) rozcieńczano za pomocą sterylnej wody destylowanej i dodawano do upłynnionej pożywki stałej w takiej ilości, aby uzyskać następujące stężenia substancji aktywnych (0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,3, 0,5 mg · cm⁻³).

Doświadczenie powtórzono 3-krotnie w celu zweryfikowania powtarzalności uzyskanych wyników.

Wyniki, ich omówienie i analiza

Wrażliwość komórek na substancje czynne badanych preparatów określono poprzez ocenę ich wzrostu na pożywce stałej w obecności tych substancji. Takie warunki hodowli dają możliwość oceny efektów długotrwałego oddziaływania tych substancji na komórki drożdży.

Po dodaniu do pożywki YPG odpowiedniej ilości emulsji preparatu Fusilade zaobserwowano jej zmętnienie.

Komórki drożdży szczepu dzikiego oraz mutanty C4 i *ctl1cta1* okazały się odporne na zastosowane stężenia heteroauksyny. Tylko komórki mutantu *sod1* charakteryzowały się wrażliwością na większe stężenia tej substancji. Podobną reakcję komórek tych szczepów zaobserwowano w obecności preparatu Betokson super. W przypadku preparatu Fusilade wyraźne różnice we wzroście komórek wszystkich analizowanych szczepów były widoczne

po zastosowaniu go w największym badanym stężeniu ($0,5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ w przeliczeniu na zawartość substancji aktywnej). Najbardziej wrażliwe na działanie tego czynnika okazały się komórki mutantu *sod1*, które w ogóle nie były zdolne do wzrostu w tych warunkach. Natomiast komórki pozostałych analizowanych szczepów rosły w tych warunkach słabo w formie małych kolonii w miejscu wysiewu.

Tabela 1

Wrażliwość komórek drożdży badanych szczepów na IAA, NOA i fluzazyfop-*p*-butylowy

Table 1

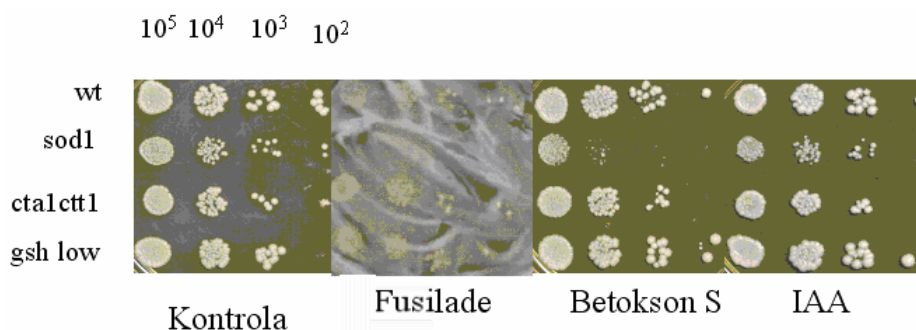
Sensitivity of yeast cells of studied strains to IAA, NOA and fluzazyfop-*p*-butyl

Stężenia substancji aktywnych [$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$]	<i>wt</i>	<i>sod1</i>	<i>ctt1cta1</i>	mutant o niskim poziomie glutationu
0 (control)	+	+	+	+
IAA	+	+	+	+
0,15	+	+	+	+
0,2	+	+/-	+	+
0,25	+	+/-	+	+
0,3	+	+/-	+	+
0,5	+	+/-	+	+
NOA				
0,1	+	+	+	+
0,15	+	+	+	+
0,2	+	+	+	+
0,3	+	+	+	+
0,5	+	+/-	+	+
fluazyfop- <i>p</i> -butylowy				
0,015	+	+	+	+
0,1	+	+	+	+
0,15	+	+	+	+
0,2	+	+	+	+
0,3	+	+	+	+
0,5	+/-	-	+/-	+/-

+ - oznacza intensywność wzrostu drożdży porównywalną do kontroli

- - oznacza brak wzrostu

+/- - oznacza słabszy wzrost w porównaniu do kontroli



Rys. 1. Wzrost komórek drożdży w obecności $0,5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ IAA, NOA i fluzazyfopu-*p*-butylowego, substancji aktywnych preparatów Betokson super i Fusilade.

Fig. 1. Growth of yeast cells in the presence of $0,5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ IAA, NOA and fluzazyfop-*p*-butyl - active substances of Betokson Super and Fusilade preparations.

Uzyskane dane sugerują, że IAA czy też syntetyczna pochodna tego hormonu NOA, wykorzystywana jako stymulator zawiązywania owoców pomidora, nie wykazują właściwości cytostatycznych w stosunku do komórek szczepów dzikich oraz mutantów: *ctl1cta1* czy C4. Według danych przedstawionych w pracy Prusty i współprac. [9], IAA (ale nie inne związki o podobnej budowie chemicznej) może wywoływać u drożdży z gatunku *Saccharomyces cerevisiae* różne efekty w zależności od zastosowanej dawki. W małym stężeniu wzmacnia wzrost inwazyjny komórek haploidalnych lub pseudodrożdżkowych u diploidów drożdży. Reakcja ta umożliwia zapoczątkowanie infekcji organizmu rośliny przez patogenne szczepy drożdży. Natomiast po zastosowaniu IAA w dużym stężeniu zanotowano hamowanie wzrostu drożdży szczepu dzikiego zarówno w pożywce płynnej ($EC_{50} = 250 \mu M$), jak i na podłożu stałym. Ze względu na to, że autorzy ci zastosowali inną metodę oceny wrażliwości komórek drożdży rosnących na podłożu stałym na IAA nie jest możliwe bezpośrednie porównanie uzyskanych wyników. Nadwrażliwością na IAA według tych autorów charakteryzował się szczep yap-1a pozbawiony aktywności czynnika transkrypcyjnego Yap1p, pośredniczącego w odpowiedzi komórek drożdży na substancje o charakterze prooksydacyjnym. W prezentowanej pracy najsilniejszą reakcją na IAA zaobserwowano w przypadku mutantu *sod1*, pozbawionego dysmutazy ponadtlenkowej, kluczowego enzymu obrony antyoksydacyjnej.

Fusilade zawierający fluazyfop-*p*-butylowy, zastosowany w największym stężeniu ($0,5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$), wykazywał silne właściwości cytostatyczne w stosunku do komórek szczepu dzikiego i mutantów *ctl1cta1* i C4 oraz cytotoksyczne w przypadku mutantu *sod1*. Aktywność dysmutazowa jest zatem ważnym elementem systemu antyoksydacyjnego drożdży koniecznym do obrony przed toksycznymi efektami indukowanymi przez ten herbicyd. Według danych literaturowych komórki mutantu *sod1* charakteryzują się także nadwrażliwością na wiele innych czynników środowiskowych, takich jak obecność azotanu(III) sodu, soli żelaza dwuwartościowego czy atmosfery zawierającej 100% tlen [6, 10, 11].

Aktywność katalazowa oraz stężenie małowymolekularnego antyoksydantu GSH, jak wynika z przedstawionych w pracy danych, pełnią rolę drugoplanową w systemie obrony komórek przed cytostatycznymi efektami działania preparatu Fusilade. Prawdopodobnie wynika to ze zdolności kompensacyjnych drożdży polegających na indukcji alternatywnych mechanizmów ochronnych i naprawczych, takich jak np. odpowiedź na stres oksydacyjny [12].

Wnioski

1. Herbicyd Fusilade wykazuje właściwości cytostatyczne w stosunku do komórek drożdży szczepu dzikiego, mutantów *ctl1cta1* i C4 oraz cytotoksyczne w stosunku do mutantu *sod1*.
2. IAA i Betokson super wykazują właściwości cytostatyczne tylko w stosunku do mutantu *sod1*.
3. Aktywność cytoplazmatycznej dysmutazy ponadtlenkowej jest kluczowa dla ochrony komórek drożdży przed szkodliwymi efektami indukowanymi przez preparaty: Fusilade, Betokson oraz fitohormon IAA.

Literatura

- [1] Krzepińko A. i Świącilo A.: *The effect of selected pyrethroids on the total antioxidant capacity of yeast cell extracts*. Polish J. Environ. Stud., 2007, **16**(3A), 170-173.
- [2] Chen C. i Wang J.L.: *Characteristics of Zn²⁺ biosorption by Saccharomyces cerevisiae*. Biomed. Environ. Sci., 2007, **20**(6), 478-482.
- [3] Frazzoli C., Dragone R., Mantovani A., Massimi C. i Campanella L.: *Functional toxicity and tolerance patterns of bioavailable Pd(II), Pt(II), and Rh(III) on suspended Saccharomyces cerevisiae cells assayed in tandem by a respirometric biosensor*. Anal. Bioanal. Chem., 2007, **389**(7-8), 2185-2194.
- [4] Alnafisi A., Hughes J., Wang G. i Miller C.A.: *Evaluating polycyclic aromatic hydrocarbons using a yeast bioassay*. Environ. Toxicol. Chem., 2007, **26**(7), 1333-1339.
- [5] Park Jong-In., Grant Chris M., Davies M.J. i Dawes Ian W.: *The cytoplasmic Cu, Zn superoxide dismutase of Saccharomyces cerevisiae is required for resistance to freeze-thaw stress*. J. Biol. Chem., 1995, **273**(36), 22921-22928.
- [6] Wawryn J., Krzepińko A., Myszka A. i Biliński T.: *Deficiency in superoxide dismutases shortens life span of yeast cells*. Acta Biochim. Pol., 1999, **46**(2), 249-253.
- [7] Świącilo A. i Krzepińko A.: *The role of antioxidant system in response of yeast Saccharomyces cerevisiae cells to strong salt stress*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2005, **505**, 451-458 (in Polish; English abstract).
- [8] Krzepińko A.: *Effect of deltamethrin on the antioxidant system of Saccharomyces cerevisiae yeast*. Ecol. Chem. Eng., 2007, **14**(2), 191-196.
- [9] Prusty R., Grisafi P. i Fink G.R.: *The plant hormone indoleacetic acid induces invasive growth in Saccharomyces cerevisiae*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA., 2004, **101**(12), 4153-4157.
- [10] Świącilo A. i Krzepińko A.: *The role of antioxidant status and energetic metabolism in the response of yeast cells to sodium nitrate III*. Polish J. Environ. Stud., 2007, **16**(3A), 268-272.
- [11] Wiśnicka R., Krzepińko A., Wawryn J. i Biliński T.: *Iron toxicity in yeast*. Acta Microbiol. Polon. 1997, **46**(4), 339-347.
- [12] Jaruga E., Lapshina E.A., Biliński T., Płonka A. i Bartosz G.: *Resistance to ionizing radiation and antioxidative defence in yeasts. Are antioxidant-deficient cells permanently stressed?* Biochem. Mol. Biol. Int., 1995, **37**(3), 467-473.

EFFECT OF β -NAPHTHOXYACETIC ACID (NOA), FLUAZIPOF-*p*-BUTYL, ACTIVE SUBSTANCES IN PREPARATIONS BETOKSON SUPER AND FUSILADE, AND INDOLEACETIC ACID (IAA) ON YEAST CELLS *Saccharomyces cerevisiae* OF DIFFERENT ANTIOXIDATIVE STATUS

Abstract: Yeasts are often used as a model organism in studies on non-specific effects of xenobiotics. This paper investigates susceptibility of yeast cells of different strains differing in effectiveness of antioxidant system on commercial preparations Betokson super and Fusilade which are used as pesticides, and on phytohormone indoleacetic acid (IAA). The experiment was carried out on a wild strain of yeast and mutant *sod1* devoid of cytosolic superoxide dismutase activity, *ctt1ctal* with no catalase activity, and also the mutant C4 with a low level of glutathione. Susceptibility of the cells was estimated upon their ability to grow on solid medium that contained the investigated substances. The results suggest that the enzyme superoxide dismutase plays an important role in protection of yeast cells against the effects of active substances in preparations Fusilade, Betokson super and IAA.

Keywords: *Saccharomyces cerevisiae*, antioxidative status, β -naphthoxyacetic acid, fluażifop-*p*-butyl, IAA

Indexes

**Contents of volume 3
of “Proceedings of ECOpole”**

**Spisy treści tomu 3
półrocznika “Proceedings of ECOpole”**

1

1. Anton AMANN, Julian KING, Alexander KUPFERTHALER
Karl UNTERKOFER, Helin KOC, Susanne TESCHL
and Hartmann HINTERHUBER
Exhaled breath analysis - quantifying the storage of lipophilic compounds in the human
body 9
2. Balázs PLESZ, Péter SÁGI and Veronika TIMÁR-HORVÁTH
Enhancement of solar panels' power generation by the usage of solar tracking 15
3. Mariusz TAŃCZUK and Roman ULBRICH
Assessment of energetic potential of biomass 23
4. Lucie TRNKOVÁ, Iva BOUŠOVÁ, Lucie RYŠÁNKOVÁ, Petra VRABCOVÁ
and Jaroslav DRŠATA
Antioxidants and environmental stress: spectroscopic study on stability of natural
compounds and their interaction with a molecule of protein in an *in vitro* model 27
5. Józef ANTONOWICZ
Ołów i kadm w mikrowarstwie powierzchniowej wody płytkiego jeziora Dołgie Wielkie 39
6. Józef ANTONOWICZ i Jan TROJANOWSKI
Kadm i mangan w mikrowarstwie powierzchniowej i w wodzie podpowierzchniowej
estuariowego jeziora Gardno 45
7. Beata BOBEK, Aleksandra SMYŁŁA, Piotr RYCHTER, Robert BICZAK i Marek
KOWALCZUK
Degradacja wybranych poliestrów w glebie z udziałem mikroorganizmów 51
8. Anna CHRZAN, Maria MARKO-WORŁOWSKA i Tomasz ŁACIAK
Metale ciężkie w glebie i organizmach bezkręgowców glebowych 59
9. Bożena DĘBSKA, Magdalena BANACH-SZOTT i Małgorzata DRAĞ
Polidispersyjność i właściwości hydrofilowe i hydrofobowe kwasów huminowych gleb
pod topolami 63
10. Jolanta KOWALSKA i Dariusz DROZDŻYŃSKI
Spinosał jako insektycyd w rolnictwie ekologicznym - możliwości stosowania i monitoring
pozostałości 71
11. Anna KRZEPIŁKO i Agata ŚWIĘCIŁO
Czy antyoksydanty przeciwdziałają skutkom toksycznego oddziaływania pyretroidów na
komórki drożdży *Saccharomyces cerevisiae*? 77
12. Andrzej MAKOWSKI, Andrzej SOBCZAK, Danuta WCISŁO, Ewa ADAMEK
Wojciech BARAN i Witold NOCŃ
Fotokatalityczna degradacja ampicyliny w roztworach wodnych 81
13. Andrzej MAKOWSKI, Andrzej SOBCZAK, Danuta WCISŁO, Ewa ADAMEK
Wojciech BARAN i Maciej KOSTECKI
Fotokatalityczna degradacja doksycykliny w roztworach wodnych 87

14. Joanna MATUSKA Inwazyjność i reprodukcja nicieni entomopatogennych <i>Heterorhabditis megidis</i> (Poinar, Jackson i Klein 1987) po kontakcie z jonami ołowiu(II)	95
15. Krystian T. OBOLEWSKI, Elżbieta SKORBIŁOWICZ i Mirosław SKORBIŁOWICZ Wpływ składu chemicznego osoki aloesowatej <i>Stratiotes aloides</i> L. na strukturę zasiedlającej ją makrofauny	101
16. Monika SKOWROŃSKA i Tadeusz FILIPEK Akumulacja azotu i fosforu przez kukurydzę pod wpływem ograniczonego nawożenia potasem	109
17. Ewa OCIEPA, Adam KISIEL i Joanna LACH Ochrona wód powierzchniowych przed zrzutami ścieków deszczowych z sieci kanalizacyjnych	115
18. Wojciech BARAN, Ewa ADAMEK, Jolanta SOCHACKA, Andrzej SOBCZAK i Andrzej MAKOWSKI Prognozowanie kumulacji trudno biodegradowalnych zanieczyszczeń w odciekach ze składowisk odpadów	121
19. Tomasz CHOLEWA, Łukasz GUZ i Alicja SIUTA-OLCHA Wykorzystanie alternatywnych źródeł energii w instalacjach grzewczo-klimatyzacyjnych	127
20. Łukasz GUZ, Zbigniew SUCHORAB i Henryk SOBCZUK Kalibracja sond psychrometrycznych	133
21. Katarzyna JAROMIN, Tomasz BORKOWSKI, Grzegorz ŁAGÓD i Marcin WIDOMSKI Analiza wpływu rodzaju materiału oraz czasu i sposobu eksploatacji kolektorów kanalizacji grawitacyjnej na prędkość przepływu ścieków	139
22. Alia JLILATI, Katarzyna JAROMIN, Marcin WIDOMSKI i Grzegorz ŁAGÓD Charakterystyka osadów w wybranym systemie kanalizacji grawitacyjnej	147
23. Hanna KIERZKOWSKA-PAWLAK Absorpcja i desorpcja ditlenku węgla z przesyconych roztworów węglanu propylenu	153
24. Alina KOWALCZYK-JUŚKO Popiół z różnych roślin energetycznych	153
25. Joanna LACH i Ewa OCIEPA Wpływ prowadzenia procesu modyfikacji węgla aktywnego WG-12 z udziałem ciepła Joule'a i powietrza na sorpcję Cr(III)	165
26. Grzegorz ŁAGÓD Reaeracja ścieków w kanalizacji grawitacyjnej	171
27. Grzegorz ŁAGÓD, Henryk SOBCZUK i Zbigniew SUCHORAB Błona biologiczna w kanalizacji grawitacyjnej i jej wpływ na biodegradację ścieków	179
28. Karolina MIELCZAREK, Jolanta BOHDZIEWICZ i Anna KWARCIAK-KOZŁOWSKA Membrany polisulfonowe w oczyszczaniu ścieków koksowniczych	185
29. Ewa RADZIEMSKA i Piotr OSTROWSKI Zagospodarowanie proszku krzemowego, odzyskanego w procesach produkcji i recyklingu uszkodzonych ogniw fotowoltaicznych	191
30. Zbigniew SUCHORAB, Bartłomiej DENEKA, Grzegorz ŁAGÓD i Henryk SOBCZUK Możliwość pomiaru zasolenia w materiałach budowlanych za pomocą metody TDR	199

31. Zbigniew SUCHORAB, Magdalena JARMOŁA, Henryk SOBCZUK, Zbyszek PAVLIK i Robert ČERNÝ Zastosowanie metody TDR do pomiaru podciągania kapilarnego w ścianie modelowej z cegły ceramicznej pełnej	207
32. Elwira TOMCZAK i Dominika SZCZERKOWSKA Sorpcja z roztworów wieloskładnikowych na chitozanie suszonym sublimacyjnie	215
33. Roman ZARZYCKI, Zofia MODRZEJEWSKA Hanna KIERZKOWSKA-PAWLAK i Witold SUJKA Mechanizm sorpcji jonów metali w hydrożelu chitozanowym - badania kalorymetryczne	221

2

34. Elena MASAROVICHOVÁ, Katarína KRÁĽOVÁ and Matúš PEŠKO Cost and benefit of energetic plants - challenges for environment friendly management	259
35. Magnuss VIRCAVS Chemical composition and assessment of drinking water quality: Latvia case study	267
36. Waldemar WARDENCKI, Paulina BIERNACKA, Tomasz CHMIEL and Tomasz DYMERSKI Instrumental techniques used for assessment of food quality	273
37. Małgorzata DESKA Quaternary azaaromatics as biologically active compounds and as species binding nucleic acids	283
38. Iwona DESKA and Anna SZEWCZYK Influence of the hydraulic conductivity of soil on the difference between apparent and actual thickness of LNAPL on the groundwater table	289
39. Agnieszka GAŚSZCZAK, Elżbieta SZCZYRBA and Grażyna BARTELMUS Kinetics studies of the biodegradation of volatile organic compounds in a batch reactor	295
40. Janina GOSPODAREK and Aleksandra NADGÓRSKA-SOCHA Effect of soil contamination with heavy metals in a mixture with zinc and nickel on their content in broad bean (<i>Vicia faba</i> L., ssp. <i>maior</i>) pods and seeds	301
41. Andrzej GROSICKI Dose-dependent absorption and retention of zinc in rats	307
42. Andriy M. HIROL, Serhiy D. BOYCHUK, Anna M. GIROL, Mykola M. HIROL Dariusz KOWALSKI and Grzegorz ŁAGÓD Flushing water and sediments utilization from selected water treatment station	311
43. Tomáš HORÁK, Vladimír KELLNER, Marie JURKOVÁ, Jiří ČULÍK and Pavel ČEJKA Quality control during analysis of pollutants in beer using statistical control of surrogate standard	317
44. Elżbieta HUZAR, Alicja WODNICKA and Małgorzata DZIĘCIOŁ Studies of alcohols content in winter windscreen washing liquids	325
45. Silvia KREILE and Aira KRUMINA Formation of the comprehension of environmental basic concepts in chemistry and biology	329
46. Radosław LIZAK Development and optimization of extraction procedure of milk fat for simultaneous determination of dioxins and dioxin-like compounds	335

47. Małgorzata NABRDALIK, Katarzyna GRATA and Adam LATAŁA The influence of environmental conditions on lipolytic activity of <i>Bacillus</i> sp. strains	341
48. Bartosz NOWAK and Izabela FULARA Concentration of selected priority substances in Klodnica river catchments	347
49. Jadwiga OPYDO Determination of available forms of the manganese in soils by stripping voltammetry	355
50. Daina PRIEDE and Aira KRUMINA Latvian students' understanding about the role of widespread non-metallic compounds in environmental chemical processes	359
51. Iwona PUCZYŃSKA, Jerzy SKRZYPSKI, Mirosław IMBIEROWICZ and Maria TROSZKIEWICZ Determination of heat effects during the oxidation of biomass in sub-critical water	365
52. Larisa SABLİY, Yevgeniy KUZMINSKIY, Petro GVOZDYAK and Grzegorz ŁAGÓD Anaerobic and aerobic treatment of wastewater of milk plants	373
53. Anna TOMASZKIEWICZ-POTEPA, Zbigniew Janusz BURGIEŁ and Otmar VOGT Comparative study of the seed extracts of <i>Apiaceae</i> plants in ultrasonic field conditions	379
54. Valters TOROPOVS and Magnuss VIRCAVS Distribution of trace elements in lake sediments: a scientometric analysis	383
55. Jarosław ZAWADZKI and Adam TARGOWSKI Evaluating threshold radial and adaptive fill secondary sampling methods for contaminated soil sampling efficiency	387
56. Monika ARASIMOWICZ, Marcin NIEMIEC i Barbara WIŚNIEWSKA-KIELIAN Zawartość Zn, Cu i Cr w glebie oraz szpilkach sosny zwyczajnej (<i>Pinus silvestris</i> L.) z terenu Aglomeracji Krakowskiej	397
57. Agnieszka BARAN, Czesława JASIEWICZ i Marek TARNAWSKI Wpływ zbiornikowego osadu dennego na zmiany właściwości fizykochemicznych gleby lekkiej	403
58. Magdalena BŁASZAK, Andrzej NOWAK i Liliana KAŁUŻNA Wpływ linuronu i trifluraliny stosowanych w uprawie soi na mikroorganizmy glebowe	409
59. Magdalena BŁASZAK, Andrzej NOWAK i Krystyna PRZYBULEWSKA Zmiany w aktywności enzymatycznej bakterii glebowych pod wpływem jonów miedzi	415
60. Jolanta BOHDZIEWICZ i Mariusz KUGLARZ Produkty uboczne produkcji zwierzęcej jako źródło energii odnawialnej	421
61. Magdalena BOROWIEC, Marta HUCULAK, Krystyna HOFFMANN i Józef HOFFMANN Ocena zawartości ditiokarbaminianów i pyretroidów w produktach spożywczych zgodnie z obowiązującym w polsce prawodawstwem	427
62. Magdalena BOROWIEC, Marta HUCULAK, Krystyna HOFFMANN i Józef HOFFMANN Ocena zawartości wybranych metali ciężkich w produktach spożywczych zgodnie z obowiązującym w Polsce prawodawstwem	433
63. Tomasz CIESIELCZUK Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w beztlenowym rozkładzie materii organicznej kompostu	439
64. Dariusz DROŹDŹYŃSKI, Wojciech FOLKMAN i Jolanta KOWALSKA Pozostałości pestycydów w próbkach wielkopolskich wód powierzchniowych pobieranych na terenach intensywnie użytkowanych rolniczo (2006-2007)	445

-
65. Magdalena DZIĘGIELEWSKA i Anna KIEPAS-KOKOT
Wpływ zróżnicowanej temperatury na aktywność biologiczną nicieni owadobójczych
Steinernema feltiae i *Heterorhabditis megidis* współwystępujących w podłożu 451
66. Jarosław GAWDZIK
Wpływ mineralizacji próbki odcieków składowiskowych na wyniki oznaczeń niklu i cynku
uzyskane metodą AAS 457
67. Józef HOFFMANN, Krystyna HOFFMANN, Magdalena BOROWIEC, Marta HUCULAK
i Jadwiga DRWIĘGA
Badania nad możliwościami wykorzystania w nawozach mineralno-organicznych odpadów
z zakładu związków fosforowych 461
68. Marta HUCULAK, Magdalena BOROWIEC, Jakub SKUT, Krystyna HOFFMANN
i Józef HOFFMANN
Badanie tlenowej biodegradacji związków chelatujących mikroelementy nawozowe
w środowisku wodnym w warunkach testu statycznego 465
69. Andrzej JAGUŚ i Mariusz RZĘTAŁA
Kształtowanie jakości wód zbiorników zaporowych w warunkach antropopresji rolniczej 471
70. Renata KĘDZIOR, Krystyna HOFFMANN, Józef HOFFMANN i Józef GŁOWIŃSKI
Rozporządzenie REACH jako forma ochrony środowiska oraz zdrowia ludzi i zwierząt na
terenie wspólnoty europejskiej 477
71. Karolina MIELCZAREK, Anna KWARCIAK-KOZŁOWSKA, Jolanta BOHDZIEWICZ
i Irena KORUS
Modelowanie wydajności procesu ultrafiltracyjnego oczyszczania ścieków koksowniczych
z zastosowaniem membran komercyjnych 483
72. Małgorzata OMILIAN i Stanisław SIENKIEWICZ
Zawartość dostępnych form Cu i Pb w glebach lasów liściastego i iglastego 491
73. Ewa RADZIEMSKA, Piotr OSTROWSKI, Witold M. LEWANDOWSKI i Michał RYMS
Optymalizacja temperatury, stężeń i typów roztworów usuwających metalizację
z fotowoltaicznych ogniw krzemowych w recyklingu modułów PV 495
74. Lech SMOCZYŃSKI, Anna ZABOROWSKA-PIWOROWICZ, Regina WARDZYŃSKA
Beata ZAŁĘSKA-CHRÓST i Kamilla DEUŻYŃSKA
Statyczna elektrokoagulacja ścieków modelowych 501
75. Katarzyna SOBCZYŃSKA-WÓJCIK
Jakość wód odtworzonego zbiornika Nowe Włóki jako wskaźnik skuteczności tego zabiegu 509
76. Jolanta SOCHACKA, Wojciech BARAN, Ewa ADAMEK i Andrzej SOBCZAK
Zmiany toksyczności i podatności na biodegradację roztworu zawierającego
6-Merkaptopurynę podczas degradacji metodą fotokatalityczną 515
77. Agata ŚWIĘCIŁO
Oddziaływanie kwasu β -naftoksyoctowego (NOA), fluazyfopu-*p*-butylowego, substancji
aktywnych preparatów Betokson super i Fusilade oraz heteroauksyny IAA na komórki
drożdży *Saccharomyces cerevisiae* o różnym statusie antyoksydacyjnym 521

**Author index of volume 3
of "Proceedings of ECoPole"**

**Wykaz autorów publikacji
zamieszczonych w tomie 3 półrocznika
"Proceedings of ECoPole"**

Meaning of the digits in the index entries -
(no. of issue) first page, *no. of the article*
(in the volume contents)

Sposób zapisu odnośników haseł -
(nr zeszytu) pierwsza strona artykułu, *nr artykułu*
(w spisie treści rocznika)

- ADAMEK Ewa (1) 81, 12; (1) 87, 13; (1) 121, 18; (2) 515, 76
AMANN Anton (1) 9, 1
ANTONOWICZ Józef (1) 39, 5; (1) 45, 6
ARASIMOWICZ Monika (2) 397, 56
BANACH-SZOTT Magdalena (1) 63, 9
BARAN Agnieszka (2) 403, 57
BARAN Wojciech (1) 81, 12; (1) 87, 13; (1) 121, 18; (2) 515, 76
BARTELMUS Grażyna (2) 295, 39
BICZAK Robert (1) 51, 7
BIERNACKA Paulina (2) 273, 36
BŁASZAK Magdalena (2) 409, 58; (2) 415, 59
BOBEK Beata (1) 51, 7
BOHDZIEWICZ Jolanta (1) 185, 28; (2) 421, 60; (2) 483, 71
BORKOWSKI Tomasz (1) 139, 21
BOROWIEC Magdalena (2) 427, 61; (2) 433, 62; (2) 461, 67; (2) 465, 68
BOUŠOVÁ Iva (1) 27, 4
BOYCHUK Serhiy D. (2) 311, 42
BURGIEL Zbigniew Janusz (2) 379, 53
ČEJKA Pavel (2) 317, 43
ČERNÝ Robert (1) 207, 31
CHMIEL Tomasz (2) 273, 36
CHOLEWA Tomasz (1) 127, 19
CHRZAN Anna (1) 59, 8
CIESIELCZUK Tomasz (2) 439, 63
ČULÍK Jiří (2) 317, 43
DĘBSKA Bożena (1) 63, 9
DENEKA Bartłomiej (1) 199, 30
DESKA Iwona (2) 289, 38
DESKA Małgorzata (2) 283, 37
DŁUŻYŃSKA Kamilla (2) 501, 74
DRAĞ Małgorzata (1) 63, 9
DROŹDŹYŃSKI Dariusz (1) 71, 10; (2) 445, 64
DRŠATA Jaroslav (1) 27, 4
DRWIĘGA Jadwiga (2) 461, 67
DYMERSKI Tomasz (2) 273, 36
DZIĘCIOŁ Małgorzata (2) 325, 44
DZIĘGIELEWSKA Magdalena (2) 451, 65
FILIPEK Tadeusz (1) 109, 16
FOLKMAN Wojciech (2) 445, 64
FULARA Izabela (2) 347, 48
GAŚCZCZAK Agnieszka (2) 295, 39
GAWDZIK Jarosław (2) 457, 66
GIROL Anna M. (2) 311, 42
GŁOWIŃSKI Józef (2) 477, 70
GOSPODAREK Janina (2) 301, 40
GRATA Katarzyna (2) 341, 47
GROSICKI Andrzej (2) 307, 41
GUZ Łukasz (1) 127, 19; (1) 133, 20
GVOZDYAK Petro (2) 373, 52
HINTERHUBER Hartmann (1) 9, 1
HIROL Andriy M. (2) 311, 42
HIROL Mykola M. (2) 311, 42
HOFFMANN Józef (2) 427, 61; (2) 433, 62; (2) 461, 67; (2) 465, 68; (2) 477, 70
HOFFMANN Krystyna (2) 427, 61; (2) 433, 62; (2) 461, 67; (2) 465, 68; (2) 477, 70
HORÁK Tomáš (2) 317, 43
HUCULAK Marta (2) 427, 61; (2) 433, 62; (2) 461, 67; (2) 465, 68
HUZAR Elżbieta (2) 325, 44
IMBIEROWICZ Mirosław (2) 365, 51

- JAGUŚ Andrzej (2) 471, 69
JARMUŁA Magdalena (1) 207, 31
JAROMIN Katarzyna (1) 139, 21; (1) 147, 22
JASIEWICZ Czesława (2) 403, 57
JLILATI Alia (1) 147, 22
JURKOVÁ Marie (2) 317, 43
KAŁUŻNA Liliana (2) 409, 58
KĘDZIOR Renata (2) 477, 70
KELLNER Vladimír (2) 317, 43
KIEPAS-KOKOT Anna (2) 451, 65
KIERZKOWSKA-PAWLAK Hanna (1) 153, 23; (1) 221, 33
KING Julian (1) 9, 1
KISIEL Adam (1) 115, 17
KOC Helin (1) 9, 1
KORUS Irena (2) 483, 71
KOSTECKI Maciej (1) 87, 13
KOWALCZUK Marek (1) 51, 7
KOWALCZYK-JUŠKO Alina (1) 159, 24
KOWALSKA Jolanta (1) 71, 10; (2) 445, 64
KOWALSKI Dariusz (2) 311, 42
KRÁLOVÁ Katarína (2) 259, 34
KREILE Silvia (2) 329, 45
KRUMINA Aira (2) 329, 45; (2) 359, 50
KRZEPIŁKO Anna (1) 77, 11
KUGLARZ Mariusz (2) 421, 60
KUPFERTHALER Alexander (1) 9, 1
KUZMINSKIY Yevgeniy (2) 373, 52
KWARCIAK-KOZŁOWSKA Anna (1) 185, 28; (2) 483, 71
LACH Joanna (1) 115, 17; (1) 165, 25
LATAŁA Adam (2) 341, 47
LEWANDOWSKI Witold M. (2) 495, 73
LIZAK Radosław (2) 335, 46
ŁACIAK Tomasz (1) 59, 8
ŁĄGÓD Grzegorz (1) 139, 21; (1) 147, 22; (1) 171, 26; (1) 179, 27; (1) 199, 30; (2) 311, 42; (2) 373, 52
MAKOWSKI Andrzej (1) 81, 12; (1) 87, 13; (1) 121, 18
MARKO-WORŁOWSKA Maria (1) 59, 8
MASAROVÍČOVÁ Elena (2) 259, 34
MATUSKA Joanna (1) 95, 14
MIELCZAREK Karolina (1) 185, 28; (2) 483, 71
MODRZEJEWSKA Zofia (1) 221, 33
NABRDALIK Małgorzata (2) 341, 47
NADGÓRSKA-SOCHA Aleksandra (2) 301, 40
NIEMIEC Marcin (2) 397, 56
NOCOŃ Witold (1) 81, 12
NOWAK Andrzej (2) 409, 58; (2) 415, 59
NOWAK Bartosz (2) 347, 48
OBOLEWSKI Krystian T. (1) 101, 15
OCIEPA Ewa (1) 115, 17; (1) 165, 25
OMILIAN Małgorzata (2) 491, 72
OPYDO Jadwiga (2) 355, 49
OSTROWSKI Piotr (1) 191, 29 (2) 495, 73
PAVLIK Zbyšek (1) 207, 31
PEŠKO Matúš (2) 259, 34
PLESZ Balázs (2) 15, 2
PRIEDE Daina (2) 359, 50
PRZYBULEWSKA Krystyna (2) 415, 59
PUCZYŃSKA Iwona (2) 365, 51
RADZIEMSKA Ewa (1) 191, 29 (2) 495, 73
RYCHTER Piotr (1) 51, 7
RYMS Michał (2) 495, 73
RYŠANKOVÁ Lucie (1) 27, 4
RZĘTAŁA Mariusz (2) 471, 69
SABLIY Larisa (2) 373, 52
SÁGI Péter (2) 15, 2
SIENKIEWICZ Stanisław (2) 491, 72
SIUTA-OLCHA Alicja (1) 127, 19
SKORBIŁOWICZ Elżbieta (1) 101, 15
SKORBIŁOWICZ Mirosław (1) 101, 15
SKOWROŃSKA Monika (1) 109, 16
SKRZYPSKI Jerzy (2) 365, 51
SKUT Jakub (2) 465, 68
SMOCZYŃSKI Lech (2) 501, 74
SMYŁA Aleksandra (1) 51, 7
SOBCZAK Andrzej (1) 81, 12; (1) 87, 13; (1) 121, 18; (2) 515, 76
SOBCZUK Henryk (1) 133, 20; (1) 179, 27; (1) 199, 30; (1) 207, 31
SOBCZYŃSKA-WÓJCIK Katarzyna (2) 509, 75
SOCHACKA Jolanta (1) 121, 18; (2) 515, 76
SUCHARAB Zbigniew (1) 133, 20; (1) 179, 27; (1) 199, 30; (1) 207, 31
SUJKA Witold (1) 221, 33
SZCZERKOWSKA Dominika (1) 215, 32
SZCZYRBA Elżbieta (2) 295, 39
SZEWCZYK Anna (2) 289, 38
ŚWIĘCIŁO Agata (1) 77, 11; (2) 521, 77
TAŃCZUK Mariusz (1) 23, 3
TARGOWSKI Adam (2) 387, 55
TARNAWSKI Marek (2) 403, 57
TESCHL Susanne (1) 9, 1
TIMÁR-HORVÁTH Veronika (1) 15, 2
TOMASZKIEWICZ-POTĘPA Anna (2) 379, 53
TOMCZAK Elwira (1) 215, 32
TOROPOVS Valters (2) 383, 54
TRNKOVÁ Lucie (1) 27, 4
TROJANOWSKI Jan (1) 45, 6
TROSZKIEWICZ Maria (2) 365, 51
ULBRICH Roman (1) 23, 3
UNTERKOFLEKARL Karl (1) 9, 1
VIRCAVS Magnuss (2) 267, 35; (2) 383, 54
VOGT Otmar (2) 379, 53
VRABCOVÁ Petra (1) 27, 4
WARDENCKI Waldemar (2) 273, 36
WARDZYŃSKA Regina (2) 501, 74
WCISŁO Danuta (1) 81, 12; (1) 87, 13
WIDOMSKI Marcin (1) 139, 21; (1) 147, 22

WIŚNIEWSKA-KIELIAN Barbara (2) 397, 56
WODNICKA Alicja (2) 325, 44
ZABOROWSKA-PIWOROWICZ Anna (2)
501, 74

ZAŁĘSKA-CHRÓST Beata (2) 501, 74
ZARZYCKI Roman (1) 221, 33
ZAWADZKI Jarosław (2) 387, 55

Varia

CENTRAL EUROPEAN CONFERENCE ECOpole'09

Short Conference Report

The Conference ECOpole'09 was held in hotel Uroczysko (near Szklarska Poreba, Poland), from Oct. 14th, 2009 to Oct. 17th, 2009. It was the eighteenth ecological conference of the series of meetings organised by the Society of Ecological Chemistry and Engineering, Opole, PL.

126 participants, including delegates representing 10 countries (from Austria, Czech Republic, Germany, Greece, Great Britain, Latvia, Poland, Russian Federation, Slovakia and Ukraine) took part in the event and presented 16 oral contributions and 118 posters.

The Abstracts of the Conference contributions were available on the Conference website

ecopole.uni.opole.pl

before and during the conference.

The Conference issue of the quarterly *Ecological Chemistry and Engineering S* containing among others keynote speakers papers, was distributed at the Conference Reception desk together with a CD-ROM (containing short info on Keynote Speakers, Abstracts of the Conference presentations as well as ECOpole'09 Conference Programme).

The Conference Agenda was divided into 5 sections:

- * SI Ecological Chemistry and Engineering - 15.10.2009 (Thursday)
- * SII Risk, Crisis and Security Management 15.10.2009 (Thursday)
- * SIII Environment Friendly Production and Use of Energy - 16.10.2009 (Friday)
- * SIV Forum of Young Scientists and Environmental Education - 16.10.2009 (Friday)
- * SV Health, Ecology and Agriculture - 17.10.2009 (Saturday)

The Conference was opened by prof. Maria Waclawek, Chairperson of the Organising Committee and prof. Witold Waclawek, Chairman of the Scientific Board and President of the Society of Ecological Chemistry and Engineering.

Prof. Magnuss VIRCAVS (*University of Latvia, Rīga, LT*) initiated the Plenary Session with the invited lecture: "Chemical composition and assessment of Latvia drinking water quality". During the conference the plenary lectures were delivered also by other invited lecturers: prof. Waldemar WARDENCKI (*Gdansk University of Technology, Gdańsk, PL*): "Application of gas chromatography, mass spectrometry and olfactometry for quality assessment of selected food products", prof. Edward BORODZICZ (*Portsmouth Business School, UK*): "Risk, crisis and resilience", prof. Elena MASAROVICHOVÁ (*Comenius University Bratislava, SK*): "Cost and benefit of energetic plants - challenges for environment friendly management", prof. Marina V. FRONTASYEVA (*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow, RF*): "Accumulation of trace elements by biological matrice of *Spirulina platensis*" and dr Hagen SCHERB (*Helmholtz Zentrum München - German Research Center for Environmental Health, Neuherberg, DE*): "Increased reproductive health risks after Chernobyl across Europe".

Very interesting presentations were also given by prof. S. FRÄNZLE (*IHI Zittau, DE*): "Environmental chemistry on activated interfaces", prof. R. TSITOURIDOU (*University of Thessaloniki, Thessaloniki, GR*): "Nanoparticle air pollution a case study of Thessaloniki, Greece", dr Z.A. SZYDŁO (*Highbate School, London, UK*): "Environmental

chemistry in English schools” and prof. Manfred SAGER (*Austrian Agency for Health and Food Safety, Wien, AT*): „Potassium chlorate – nitric acid reagent for the analysis of trace metals and selected non-metals in food and agricultural products”.

Thursday, a day of hard work, was finished by the Poster Session of the Section Chemical Pollution of Natural Environment and its Monitoring. Many of the discussions begun at the posters, lasted until the evening hours.

The next point of Thursday Conference Programme was the one-hour-long concert of „Tadeusz Pabisiak Trio”. Classical and contemporary compositions were played. The audience applauded the musicians and claimed for bis.

At 19.30 the Conference participants were invited for a Conference Dinner.

On Friday morning, the day started with an ecological excursion to Kostrzyca Forest Gene Bank in Miłków. This is one of the five existing gene banks around the world, the first to set up in Central Europe.

As usually during the ECOpole Conference, the second day included the Session of the Young Scientists (a forum of young scientists that present and discuss local ecological problems of their countries). During the Young Scientists’, Environmental Education and Renewable Energy Poster Session 37 posters were presented. The Scientific Board (consisting of prof. Elena Masarovičová (*Comenius University Bratislava, SK*), prof. Bohumil Vybiral (*University of Hradec Králové, Hradec Králové, CZ*) and prof. Witold Waclawek (*Society of Ecological Chemistry and Engineering, Opole, PL*) granted awards (sponsored by the Society of Ecological Chemistry and Engineering) for the best presentations. The awards for poster presentations were given to **N. Baljinnyam** for the poster: N. Baljinnyam, Sh. Gerbish, G. Ganbold, S. Lodoysamba, M.V. Frontasyeva and S.S. Pavlov (*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, RU*): “Heavy metals in the environmental objects of non-ferrous industrial region of Mongolia, the town of Erdenet”, to **P. Ostrowski** for the poster: E. Radziemska, P. Ostrowski, A. Cenian and M. Sawczak (*Gdansk University of Technology, Gdańsk, PL*): “Chemical, thermal and laser treatment in recycling of photovoltaic solar cells and modules from crystalline silicon” and to **L. Trnková** for the poster: L. Trnková, I. Boušová, I. Ortová and J. Dršata (*University of Hradec Kralove, Hradec Králové, CZ*): “Damage to proteins caused by free radicals from environment: effect of natural antioxidants”. The Scientific Board awarded also honourable mentions for two oral presentations and two posters presented during Forum of Young Scientists. They were given to **K. Nawrotek** for the oral: K. Nawrotek, R. Zarzycki and Z. Modrzejewska (*Lodz University of Technology, Łódź, PL*): “Kinetics of adsorption and release from chitosan hydrogels” and to **M. Worłowska** for the oral: M. Worłowska and M. Marko-Worłowska (*Jagiellonian University, Kraków, PL*): “Can works of art shape respectful attitude towards nature? - ecological art in Poland” as well as to **F. Donigiewicz** and **M. Wadowski** for the poster: F. Donigiewicz, M. Wadowski, K. Hoffmann and J. Hoffmann (*Wroclaw University of Technology, Wrocław, PL*): “Study on the concentration of extractive phosphoric acid and for fodder phosphates receiving requirements” and to **G. Łagód** and **Z. Suchorab** for the poster: G. Łagód, Z. Suchorab, H. Sobczuk, J. Malicki, M. Chomczyńska and A. Montusiewicz (*Lublin University of Technology, Lublin, PL*): “Methodical aspects of bioreactor modeling in water and wastewater management”.

After the conclusion of the Friday scientific agenda, the Conference participants were invited for a Grill Party.

The third day was dedicated to the impact of environment food and pollution on human health.

After very interesting plenary lectures delivered among others by Keynote Speakers Marina V. Frontasyeva and Hagen Scherb the last Conference Poster Session came up.

Closing the conference, prof., prof. Maria and Witold Waclawek made short recapitulation. In general, ECOpole'09 was focused on monitoring the quality of natural environment, its effects on human life, environmental education as well as application of renewable sources of energy.

They expressed gratitude to all participants for coming and taking active part in the Conference and thanked all Chairpersons of Sessions.

They announced, that full text of the presented papers will be published (after obtaining reviewers' positive opinions) in the successive issues of the journals *Ecological Chemistry and Engineering A* and *S* and they will be distributed to all participants.

The Extended Abstracts of the presentations will be published in two subsequent issues of semi-annual *Proceedings of the ECOpole*.

Thanks to the financial support of the Polish Ministry of Scientific Research and Higher Education, it was possible, among others to publish Extended Abstracts and full Conference contributions as well as to help to pay the fees of the young scientists taking part in the Conference.

At the end they invited all Colleagues to attend the ECOpole'10 conference, which will be held also in Piechowice in next October.

Maria Waclawek

**ORGANISERS, SCIENTIFIC BOARD AND SPONSOR
of the ECPole'09 Conference**

ORGANIZATORZY, RADA PROGRAMOWA I SPONSOR

ORGANISERS (ORGANIZATORZY)

Society of Ecological Chemistry and Engineering
(Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej), Opole

SCIENTIFIC BOARD (RADA PROGRAMOWA)

Witold WACŁAWEK - University (Uniwersytet), Opole - Chairman (przewodniczący)
Jerzy BARTNICKI - Meteorological Institute - DNMI (Instytut Meteorologiczny), Oslo-Blindern, NO
Mykhaylo BRATYCHAK - National University of Technology (Politechnika), Lviv, UA
Bogusław BUSZEWSKI - University (Uniwersytet Mikołaja Kopernika), Toruń
Andrzej GAWDZIK - University (Uniwersytet), Opole
Milan KRAITR - University (Uniwersytet), Plzeň, CZ
Andrzej KULIG - University of Technology (Politechnika), Warszawa
Bernd MARKERT - International Graduate School [IHI] (Międzynarodowa Szkoła Wyższa),
Zittau, DE
Jacek NAMEŚNIK - University of Technology (Politechnika), Gdańsk
Vasil SIMEONOV - University of Sofia (Uniwersytet), Sofia, BG
Wiesław WASIAK - University (Uniwersytet Adama Mickiewicza), Poznań
Roman ZARZYCKI - University of Technology (Politechnika), Łódź

ORGANIZING COMMITTEE (KOMITET ORGANIZACYJNY)

Maria WACŁAWEK - University (Uniwersytet), Opole - Chairperson (przewodnicząca)
Zbigniew FIGAS - Provincial Fund of Environmental Protection and Water Management
(Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej), Opole
Agnieszka DOŁHAŃCZUK-ŚRÓDKA - University (Uniwersytet), Opole
Andrzej KŁOS - University (Uniwersytet), Opole
Małgorzata RAJFUR - University (Uniwersytet), Opole
Aleksander ZAREMBA - University of Technology (Politechnika), Częstochowa
Zbigniew ZIEMBIK - University (Uniwersytet), Opole

SPONSOR (SPONSOR)

Ministry of Scientific Research and Higher Education
(Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego), Warszawa

KEYNOTE SPEAKERS OF ECOpole'09 CONFERENCE

ZAPROSZENI WYKŁADOWCY NA KONFERENCJĘ ECOpole'09



Edward BORODZICZ (*Portsmouth Business School, UK*):
Risk, crisis and resilience



Marina V. FRONTASYEVA (*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow Region RU*):
Accumulation of trace elements by biological matrice of spirulina platensis



Elena MASAROVÍČOVÁ (*Faculty of Natural Sciences, Comenius University Bratislava, SK*):
Cost and benefit of energetic plants - challenges for environment friendly management



Hagen SCHERB (*Institute of Biomathematics and Biometry Helmholtz Zentrum München, DE*):
Increased reproductive health risks after Chernobyl across Europe



Magnuss VIRCAVS (*Faculty of Geography & Earth Sciences of University of Latvia, Riga, LT*):
Chemical composition and assessment of Latvia drinking water quality



Waldemar WARDENCKI (*Gdansk University of Technology, Gdańsk, PL*):
Application of gas chromatography, mass spectrometry and olfactometry for quality assessment of selected food products

SPRAWOZDANIE ze Środkowoeuropejskiej Konferencji ECOpole'09

W dniach 14-17 października 2009 r. w hotelu „Uroczysko” w Piechowicach odbyła się osiemnasta proekologiczna konferencja ECOpole. Organizatorem konferencji było Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej (TChIE) w Opolu.

Uczestniczyło w niej 126 osób, reprezentujących Austrię, Czechy, Federację Rosyjską, Grecję, Łotwę, Niemcy, Polskę, Słowację, Ukrainę i Wielką Brytanię.

Każdy z uczestników otrzymał w teczce konferencyjnej zeszyt kwartalnika *Ecological Chemistry and Engineering S*, zawierający referaty zaproszonych wykładowców, oraz CD-ROM z krótkimi informacjami o zaproszonych wykładowcach, abstraktami wystąpień oraz programem konferencji. Abstrakty wystąpień były także dostępne na stronie internetowej konferencji

ecopole.uni.opole.pl

przed i w czasie jej trwania.

Podobnie jak w latach poprzednich, konferencja ECOpole'09 była poświęcona różnym aspektom ochrony środowiska przyrodniczego. W czasie jej trwania zostało wygłoszonych 16 referatów oraz przedstawiono 118 posterów. Obrady konferencji ECOpole'09 były zgrupowane w pięciu Sekcjach:

- SI Chemiczne substancje w środowisku przyrodniczym oraz ich monitoring
- SII Odnawialne źródła energii i jej oszczędne pozyskiwanie oraz użytkowanie
- SIII Zarządzanie środowiskiem w warunkach kryzysowych
- SIV Forum Młodych (FM) i Edukacja prośrodowiskowa
- SV Wpływ zanieczyszczeń środowiska oraz żywności na zdrowie ludzi

Konferencję otworzyli prof. Maria Waclawek (*Uniwersytet Opolski*) - przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego i prof. Witold Waclawek (*Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej, Opole*) - przewodniczący Rady Naukowej Konferencji i prezes TChIE.

Sesję plenarną rozpoczął prof. Magnuss VIRCAVS (*University of Latvia, Rīga, LT*) referatem: “Chemical composition and assessment of Latvia drinking water quality”.

Zaproszeni wykładowcy wygłosili w czasie konferencji jeszcze pięć referatów plenarnych, a mianowicie: prof. Waldemar WARDENCKI (*Politechnika Gdańska, Gdańsk*): “Application of gas chromatography, mass spectrometry and olfactometry for quality assessment of selected food products”, prof. Edward BORODZICZ (*Portsmouth Business School, UK*): “Risk, crisis and resilience”, prof. Elena MASAROVICHOVÁ (*Comenius University Bratislava, SK*): “Cost and benefit of energetic plants - challenges for environment friendly management”, prof. Marina V. FRONTASYEVA (*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow, RF*): “Accumulation of trace elements by biological matrice of *Spirulina platensis*” i dr Hagen SCHERB (*Helmholtz Zentrum München - German Research Center for Environmental Health, Neuherberg, DE*): “Increased reproductive health risks after Chernobyl across Europe”.

Ponadto bardzo interesujące referaty przedstawili: prof. S. FRÄNZLE (*IHI Zittau, DE*): “Environmental chemistry on activated interfaces”, prof. R. TSITOURIDOU (*University of Thessaloniki, Thessaloniki, GR*): “Nanoparticle air pollution a case study of Thessaloniki, Greece”, dr Z.A. SZYDŁO (*Highgate School, London, UK*): “Environmental chemistry in English schools” and prof. Manfred SAGER (*Austrian Agency for Health and*

Food Safety, Wien, AT): „Potassium chlorate - nitric acid reagent for the analysis of trace metals and selected non-metals in food and agricultural products”.

Naukowy czwartkowy program zakończyła Sesja Posterowa Sekcji Chemiczne substancje w środowisku przyrodniczym oraz ich monitoring. Łącznie zaprezentowano na niej 57 plakatów.

O 18.30 rozpoczął się godzinny koncert zespołu „Tadeusz Pabisiak Trio”. W programie znalazły się utwory z różnych epok i różnych stylów muzycznych. Publiczność dziękowała artystom za występ huczynymi oklaskami i skutecznie domagała się bisów.

W piątek, w czasie wycieczki proekologicznej, zwiedzaliśmy Leśny Bank Genów (LBG) Kostrzyca w Mikołowie. LBG Kostrzyca to jedyny bank genów, nie tylko w kraju, ale i w Europie, skupiający się przede wszystkim na ochronie i zachowaniu zasobów genowych leśnej roślinności drzewiastej. W ubiegłym roku Leśny Bank Genów Kostrzyca został laureatem dziesiątej edycji Konkursu Ministra Środowiska „Lider Polskiej Ekologii” za ochronę bioróżnorodności i leśnych zasobów genowych.

W piątek po południu tradycyjnie odbywało się Forum Młodych (FM).

Jury w składzie prof. Elena Masarovičová (*Uniwersytet Comeniusa Bratislava, SK*), prof. Bohumil Vybiral (*Uniwersytet w Hradec Králové, Hradec Králové, CZ*) oraz prof. Witold Waclawek (*Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej, Opole*) przyznało nagrody i wyróżnienia młodemu pracownikom naukowym w nim uczestniczącym. Zostały przyznane trzy nagrody, które otrzymali: **N. Baljinnyam** za poster: N. Baljinnyam, Sh. Gerbish, G. Ganbold, S. Lodoysamba, M.V. Frontasyeva and S.S. Pavlov (*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, RF*): “Heavy metals in the environmental objects of non-ferrous industrial region of Mongolia, the town of Erdenet”, **P. Ostrowski** za poster: E. Radziemska, P. Ostrowski, A. Cenian and M. Sawczak (*Politechnika Gdańska, Gdańsk*): “Chemical, thermal and laser treatment in recycling of photovoltaic solar cells and modules from crystalline silicon” oraz **L. Trnková** za poster: L. Trnková, I. Boušová, I. Ortová and J. Dršata (*University of Hradec Kralove, Hradec Králové, CZ*): “Damage to proteins caused by free radicals from environment: effect of natural antioxidants”.

Ponadto przyznano wyróżnienia **F. Donigiewiczowi i M. Wadowskiemu** za plakat: F. Donigiewicz, M. Wadowski, K. Hoffmann and J. Hoffmann (*Politechnika Wrocławska, Wrocław*): “Study on the concentration of extractive phosphoric acid and for fodder phosphates” oraz **G. Łagódowi i Z. Suchorabowi** za plakat: G. Łagód, Z. Suchorab, H. Sobczuk, J. Malicki, M. Chomczyńska and A. Montusiewicz (*Politechnika Lubelska, Lublin*): “Methodical aspects of bioreactor modeling in water and wastewater management”.

Przyznano także wyróżnienia dla **K. Nawrotek** za referat: K. Nawrotek, R. Zarzycki and Z. Modrzejewska (*Politechnika Łódzka, Łódź*): “Kinetics of adsorption and release from chitosan hydrogels” oraz dla mgr **M. Worłowskiej** za referat: M. Worłowska and M. Marko-Worłowska (*Uniwersytet Jagielloński, Kraków*): “Can works of art shape respectful attitude towards nature? - ecological art in Poland”.

Przed kolacją odbyła się prezentacja i wystawa produktów naturalnych firmy Calio.

Trzeciego dnia motywem przewodnim obrad było rolnictwo, zdrowa żywność i zdrowie. Sesję plenarną rozpoczęły 2 referaty wygłoszone przez prof. Marinę V. Frontasyevą i Hagena Scherba. Program naukowy konferencji zamykała Sesja Posterowa Sekcji Rolnictwo - Zdrowie - Ekologia.

Dużym zainteresowaniem uczestników konferencji cieszyła się wystawa książek Wydawnictw Naukowo-Technicznych (WNT), Warszawa oraz czasopism i książek wydanych przez Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej w Opolu.

Na zakończenie konferencji Maria i Witold Waclawek podziękowali wszystkim uczestnikom za udział, a szczególnie gorąco osobom mającym wystąpienia oraz przewodniczącym obradom. Słowa gorących podziękowań zostały także skierowane do członków Komitetu Organizacyjnego konferencji za duży, wielomiesięczny wkład ich pracy. Do publikacji swoich prac zostali zaproszeni wszyscy uczestnicy konferencji. Organizatorzy zapewnili, że pełne artykuły z wystąpień konferencyjnych będą sukcesywnie publikowane w *Ecological Chemistry and Engineering A* oraz *S*. Poinformowali oni, że rozszerzone streszczenia ukazać się w półroczniku *Proceedings of ECOpole*.

Organizatorzy konferencji zaprosili wszystkich do udziału w dziewiętnastej konferencji ECOpole. Zapowiedzieli oni, że na konferencji ECOpole'10 aktywni uczestnicy Forum Młodych mogą liczyć znowu na znaczne obniżenie opłaty konferencyjnej. Do uprzywilejowanych w tym względzie należą także członkowie Towarzystwa Chemii i Inżynierii Ekologicznej.

Konferencja ECOpole'09 uzyskała wsparcie finansowe Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w Warszawie, co umożliwiło częściowe sfinansowanie druku *Proceedings of ECOpole* oraz opłat konferencyjnych młodych uczestników konferencji.

Maria Waclawek



15th ICHMET



15th INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEAVY METALS IN THE ENVIRONMENT

SEPTEMBER 19-23, 2010
GDAŃSK, POLAND

ORGANIZED BY
CHEMICAL FACULTY, GDANSK UNIVERSITY OF TECHNOLOGY (GUT)
TOGETHER WITH
COMMITTEE ON ANALYTICAL CHEMISTRY
OF THE POLISH ACADEMY OF SCIENCES (PAS)

15th ICHMET- is a continuation of a series of highly successful conferences that have been held in major cities of the world since 1975. These conferences typically draw 500-1000 participants from countries in many parts of the world. Well over 5000 scientists have taken part in this series of conferences including most leaders in the field. Apart from the city's natural beauty, Gdańsk is logical choice for the 15th Conference to highlight the outstanding work that is being done on heavy metals in Central Europe.

The venue for the meeting will be the Gdansk University of Technology (GUT) which features many tourist attractions.

The Conference will include a number of invited lectures treating frontier topics prepared by specialist with international reputation, oral presentation and poster sessions. ICHMET welcomes contributions on all aspects of any heavy metal in the environment. All presentation will be connected with such topics as:

- Risk assessment and risk management pertaining to toxic metals in the environment
- Susceptibility and protection of children from toxic metals in their environment
- Measurement and exposure assessment
- Biomarkers of exposure and effects of heavy metals
- Gene-environment-metal interactions
- Trend tracking/analysis of heavy metal data - spatial and temporal
- Risk communication pertaining to heavy metals
- Life cycle analysis for metalliferous consumer products
- Soil quality criteria
- Remediation technologies
- Control strategies for heavy metal emissions and deposition
- Metal mixtures - mechanistic and epidemiological studies
- Nutrient-metal interactions
- Advancements in analytical tools (procedures and measurement devices)
- Toxicology of heavy metals, from cellular and genomic to ecosystem levels

- Heavy metals in foods
- Impact of global change on heavy metal cycle

For further information on the conference, please contact:

Professor Jacek Namieśnik (Conference Chairman)

Gdansk University of Technology, Chemical Faculty

Department of Analytical Chemistry

G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk (Poland)

email: chemanal@pg.gda.pl

homepage: <http://www.pg.gda.pl/chem/ichmet/>

Invitation for ECOpole'10 Conference

CHEMICAL SUBSTANCES IN ENVIRONMENT



We have the honour to invite you to take part in the 19th annual Central European Conference ECOpole'10, which will be held in **13-16 X 2010** (Thursday-Saturday) on Wilhelms Hill at Uroczysko in Piechowice, the Sudety Mts., Lower Silesia, PL.

The Conference Programme includes oral presentations and posters and will be divided into five sections - SI-SV:

- **SI Chemical Pollution of Natural Environment and its Monitoring**
- **SII Environment Friendly Production and Use of Energy**
- **SIII Risk, Crisis and Security Management**
- **SIV Forum of Young Scientists and Environmental Education in Chemistry**
- **SV Impact of Environment Pollution on Food and Human Health**

The Conference language is English.

Contributions to the Conference will be published as:

- abstracts on the CD-ROM (0.5 page of A4 paper sheet format)
- extended Abstracts (4-6 pages) in the semi-annual journal *Proceedings of ECOpole*
- full papers will be published in successive issues of the *Ecological Chemistry and Engineering/Chemia i Inżynieria Ekologiczna* (Ecol. Chem. Eng.) ser. A and S.

Additional information one could find on the Conference website:

ecopole.uni.opole.pl

The deadline for sending the Abstracts is **15.07.2010** and for the Extended Abstracts: **1.10.2010**. The actualised list (and the Abstracts) of the Conference contributions accepted for presentation by the Scientific Board, one can find (starting from 15.07.2010) on the Conference website.

The papers must be prepared according to the Guide for Authors on Submission of Manuscripts to the Journals.

At the Reception Desk each participant will obtain a CD-ROM with abstracts of the Conference contributions as well as Conference Programme (the Programme will be also published on the Conference website).

Maria Wacławek

Further information is available from:
Dr hab. Maria Waclawek, prof. UO
Chairperson of the Organising Committee
of ECOpole'10 Conference
Opole University
email: Maria.Waclawek@uni.opole.pl
and mrajfur@o2.pl
tel. +48 77 455 91 49 and +48 77 401 60 42
fax +48 77 401 60 51

Conference series

1. 1992 Monitoring '92 Opole
2. 1993 Monitoring '93 Turawa
3. 1994 Monitoring '94 Pokrzywna
4. 1995 EKO-Opole '95 Turawa
5. 1996 EKO-Opole '96 Kędzierzyn Koźle
6. 1997 EKO-Opole '97 Duszniki Zdrój
7. 1998 CEC ECOpole '98 Kędzierzyn Koźle
8. 1999 CEC ECOpole '99 Duszniki Zdrój
9. 2000 CEC ECOpole 2000 Duszniki Zdrój
10. 2001 CEC ECOpole'01 Duszniki Zdrój
11. 2002 CEC ECOpole'02 Duszniki Zdrój
12. 2003 CEC ECOpole'03 Duszniki Zdrój
13. 2004 CEC ECOpole'04 Duszniki Zdrój
14. 2005 CEC ECOpole'05 Duszniki Zdrój
15. 2006 CEC ECOpole'06 Duszniki Zdrój
16. 2007 CEC ECOpole'07 Duszniki Zdrój
17. 2008 CEC ECOpole'08 Piechowice
18. 2009 CEC ECOpole'09 Piechowice

ZAPRASZAMY
do udziału w Środkowoeuropejskiej Konferencji
ECOPOLE'10
w dniach 13-16 X 2010
SUBSTANCJE CHEMICZNE W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM



Będzie to dziewiętnasta z rzędu konferencja poświęcona badaniom podstawowym oraz działaniom praktycznym dotycząca różnych aspektów ochrony środowiska przyrodniczego. Odbędzie się ona w ośrodku „Uroczysko” na Wzgórzu Wilhelma w Piechowicach koło Szklarskiej Poręby. Doroczne konferencje ECOpole mają charakter międzynarodowy i za takie są uznane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Obrady konferencji ECOpole'10 będą zgrupowane w pięciu Sekcjach SI-SV:

- **SI Chemiczne substancje w środowisku przyrodniczym oraz ich monitoring**
- **SII Odnawialne źródła energii i jej oszczędne pozyskiwanie oraz użytkowanie**
- **SIII Zarządzanie środowiskiem w warunkach kryzysowych**
- **SIV Forum Młodych (FM) i Edukacja prośrodowiskowa w chemii**
- **SV Wpływ zanieczyszczeń środowiska oraz żywności na zdrowie ludzi**

Materiały konferencyjne będą opublikowane w postaci:

- abstraktów (0,5 strony formatu A4) na CD-ROM-ie;
- rozszerzonych streszczeń o objętości 4-6 stron w półroczniku *Proceedings of ECOpole*;
- artykułów: w abstraktowanych czasopismach: *Ecological Chemistry and Engineering/Chemia i Inżynieria Ekologiczna (Ecol. Chem. Eng.)* ser. A i S oraz niektórych w półroczniku *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*.

Termin nadsyłania angielskiego i polskiego streszczenia o objętości 0,5-1,0 strony (wersja cyfrowa + wydruk) planowanych wystąpień upływa w dniu 15 lipca 2010 r. Lista prac zakwalifikowanych przez Radę Naukową Konferencji do prezentacji będzie sukcesywnie publikowana od 15 lipca 2010 r. na stronie internetowej

Aby praca (dotyczy to także streszczenia, które powinno mieć tytuł w języku polskim i angielskim, słowa kluczowe w obydwu językach) przedstawiona w czasie konferencji mogła być opublikowana, jej tekst winien być przygotowany zgodnie z wymaganiami stawianymi artykułom drukowanym w czasopiśmie *Ecological Chemistry and Engineering* ser. A oraz S, które są dostępne w wielu bibliotekach naukowych w Polsce i za granicą. Są one takie same dla prac drukowanych w półroczniku *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*.

Po konferencji zostaną wydane 4-6-stronicowe rozszerzone streszczenia wystąpień w półroczniku *Proceedings of ECOpole*. Artykuły te winny być przesłane do **1 października 2010 r.** Wszystkie nadsyłane prace podlegają zwykłej procedurze recenzyjnej. Wszystkie streszczenia oraz program Konferencji zostaną wydane na CD-ROM-ie, który otrzyma każdy z uczestników podczas rejestracji. Program będzie także umieszczony na stronie internetowej Konferencji.

dr hab. inż. Maria Waclawek, prof. UO
Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego
Konferencji ECOpole'10

Wszelkie uwagi i zapytania można kierować na adres:

Maria.Waclawek@uni.opole.pl

lub mrjfur@o2.pl

tel. 77 401 60 42

tel. 77 455 91 49

fax 77 401 60 51

Kalendarium

1. 1992 Monitoring '92 Opole
2. 1993 Monitoring '93 Turawa
3. 1994 Monitoring '94 Pokrzywna
4. 1995 EKO-Opole '95 Turawa
5. 1996 EKO-Opole '96 Kędzierzyn-Koźle
6. 1997 EKO-Opole '97 Duszniki Zdrój
7. 1998 ŚEK ECOpole '98 Kędzierzyn-Koźle
8. 1999 ŚEK ECOpole '99 Duszniki Zdrój
9. 2000 ŚEK ECOpole 2000 Duszniki Zdrój
10. 2001 ŚEK ECOpole '01 Duszniki Zdrój
11. 2002 ŚEK ECOpole '02 Duszniki Zdrój
12. 2003 ŚEK ECOpole '03 Duszniki Zdrój
13. 2004 ŚEK ECOpole '04 Duszniki Zdrój
14. 2005 ŚEK ECOpole '05 Duszniki Zdrój
15. 2006 ŚEK ECOpole '06 Duszniki Zdrój
16. 2007 ŚEK ECOpole '07 Duszniki Zdrój
17. 2008 ŚEK ECOpole '08 Piechowice
18. 2009 ŚEK ECOpole '09 Piechowice

GUIDE FOR AUTHORS ON SUBMISSION OF MANUSCRIPTS

A digital version of the Manuscript addressed:

Professor Witold Waclawek
Editor-in-chief
Ecological Chemistry and Engineering (Ecol. Chem. Eng.)
Uniwersytet Opolski
ul. Oleska 48, 45-951 Opole, Poland
tel. +48 77 452 71 34, fax +48 77 455 91 49
email: waclawek@uni.opole.pl

should be sent by email to the Editorial Office Secretariat - mrjfur@o2.pl

The Editor assumes, that an author submitting a paper for publication has been authorised to do that. It is understood the paper submitted to be original and unpublished work, and is not being considered for publication by another journal. After printing, the copyright of the paper is transferred to *Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej* (*Society for Ecological Chemistry and Engineering*). In preparation of the manuscript please follow the general outline of papers published in the most recent issues of *Ecol. Chem. Eng.*, a sample copy can be sent, if requested. Papers submitted are supposed to be written in English language and should include a summary and keywords, if possible also in Polish language. If not then the Polish summary and keywords will be provided by the Editorial Office. All authors are requested to inform of their current addresses, phone and fax numbers and their email addresses.

It is urged to follow the units recommended by the *Système Internationale d'Unites* (SI). Graph axis labels and table captions must include the quantity units.

Symbols recommended by the International Union of Pure and Applied Chemistry (Pure and Appl. Chem. 1979, **51**, 1-41) are to be followed. Graphics (drawings, plots) should also be supplied in the form of digital vector - type files, *eg* CorelDraw, Grapher for Windows or at least in a bitmap format (TIF, JPG, PCX, BMP). In the case of any query please feel free to contact with the Editorial Office. Footnotes, tables and graphs should be prepared as separate files. References cited chronologically should follow the examples given below:

[1] Kowalski J. and Malinowski A.: *Polish J. Chem.*, 1990, **40**(3), 2080-2085.

[2] Nowak S.: *Chemia nieorganiczna*. WNT, Warszawa 1990.

Journal titles should preferably follow the Chem. Abst. Service recommended abbreviations. Receipt of a paper submitted for publication will be acknowledged by email. If no acknowledgement has been received, please check it with the Editorial Office by email, fax, letter or phone.

ZALECENIA DOTYCZĄCE PRZYGOTOWANIA MANUSKRYPTÓW

Praca przeznaczona do druku w czasopiśmie *Ecological Chemistry and Engineering S/Chemia i Inżynieria Ekologiczna S (Ecol. Chem. Eng. S)* powinna być przesłana na adres Redakcji:

Profesor Witold Waclawek
Redakcja
Ecological Chemistry and Engineering/Chemia i Inżynieria Ekologiczna
Uniwersytet Opolski
ul. Oleska 48, 45-951 Opole
tel. 77 452 71 34, fax 77 455 91 49
email: waclawek@uni.opole.pl

w postaci cyfrowej w formacie Microsoft Word (ver. XP dla Windows) emailem (mrajfur@o2.pl) lub na dyskietce.

Redakcja przyjmuje, że autor, przysyłając artykułu do druku, w ten sposób oświadcza, że jest upoważniony do tego, oraz zapewnia, że artykuł ten jest oryginalny i nie był wcześniej drukowany gdzie indziej i nie jest wysłany do druku gdzie indziej oraz że po jego wydrukowaniu copyright do tego artykułu uzyskuje Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej. W przygotowaniu manuskryptu należy przede wszystkim wzorować się na postaci artykułów w możliwie najnowszym zeszytach *Ecol. Chem. Eng.* Prace przysyłane do publikacji winny być napisane w języku angielskim lub polskim oraz zaopatrzone w streszczenia oraz słowa kluczowe w obydwu tych językach. Zalecamy, aby artykuł zawierał adresy i emaile oraz numery telefonów i faksów wszystkich autorów danej pracy, szczególnie głównego autora, którego nazwisko wyróżniamy gwiazdką.

Usilnie prosimy o stosowanie układu jednostek SI. Zwracamy uwagę, że osie wykresów oraz główki tabel powinny bezwzględnie zawierać jednostki stosownej wielkości. W przypadku artykułów pisanych po polsku podpisy tabel i rysunków powinny być podane w językach polskim i angielskim.

Polecamy symbolikę zalecaną przez PTChem (Symbole i terminologia wielkości i jednostek stosowanych w chemii fizycznej, Ossolineum, Wrocław 1989; *Pure Appl. Chem.*, 1979, **51**, 1-41).

Materiał graficzny (rysunki, wykresy), obok wersji na papierze, powinien również być dostarczony w postaci cyfrowych plików wektorowych, np. za pomocą programów: CorelDraw wersja 9.0, Grafer dla Windows lub przynajmniej bitowe (TIF, JPG, PCX, BMP).

Przypisy i tabele, podobnie jak rysunki, zapisujemy jako osobne pliki.

Literaturę prosimy zamieszczać wg poniższych przykładów:

- [1] Kowalski J. i Malinowski A.: *Polish J. Chem.*, 1990, **40**(3), 2080-2085.
- [2] Nowak S.: *Chemia nieorganiczna*. WNT, Warszawa 1990.

Tytuły czasopism należy skracać zgodnie z zasadami przyjętymi przez amerykańską *Chemical Abstracts Service*, a w przypadku polskich publikacji niepodawanych przez CAS należy stosować skrót zgodnie z zaleceniami Biblioteki Narodowej. Autor może, jeżeli uważa to za wskazane, podawać też tytuł cytowanych artykułów z czasopiśm (który będzie składany kursywą) oraz numer zeszytu danego woluminu (w nawiasie, po numerze woluminu).

Redakcja potwierdza emailem otrzymanie artykułu do druku. W przypadku braku potwierdzenia prosimy o interwencję: emailem, faksem, listem lub telefonicznie.

PRZYGOTOWANIE DO DRUKU

*Zdzisława Tasarz
Lucyna Żyła*

SKŁAD KOMPUTEROWY

Aleksander Zaremba

PROJEKT OKŁADKI

Marcin Smuda