

Artykuły

Papers



Magdalena BANACH-SZOTT<sup>1</sup>, Bożena DEBSKA<sup>1</sup> i Grzegorz MROZIŃSKI<sup>1</sup>

## ZMIANY ZAWARTOŚCI WYBRANYCH WWA W GLEBACH PŁOWYCH

### CONTENT CHANGES OF SELECTED PAHs IN *Luvisola*

**Abstrakt:** Celem pracy było określenie trwałości wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (fluorenu, antracenu, pirenu i chryzenu) w glebach płowych. Do badań pobrano próbki gleb reprezentatywnych dla Regionu Kujawsko-Pomorskiego z terenów narażonych i nienarażonych bezpośrednio na zanieczyszczenia WWA. Próbki gleb zanieczyszczono wybranymi WWA w ilości odpowiadającej 10 mg WWA/kg. Zanieczyszczone WWA próbki gleb inkubowano 10, 30, 60, 120, 180 i 360 dni w temperaturze 20±25°C i w stałej wilgotności - 50% połowej pojemności wodnej. W celu oznaczenia zawartości WWA zastosowano metodykę wykorzystującą wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC). Stwierdzono, że najwięcej WWA rozkładało się w czasie pierwszych 30 dni prowadzenia doświadczenia, przy czym fluoren i antracen rozkładały się zdecydowanie szybciej niż piren i chryzen.

**Słowa kluczowe:** WWA, HPLC, gleby płowe

Gleba jest elementem środowiska naturalnego, gdzie gromadzi się większość hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych, do których należą wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) [1]. Te węglowodory to związki organiczne mające od dwóch do kilkunastu pierścieni aromatycznych. Struktury poszczególnych WWA różnią się ułożeniem pierścieni benzenowych w molekule, dlatego też mogą występować w różnych układach przestrzennych: liniowym (np. antracen, tetracen), klasterowym (np. piren, perylen) oraz kątowym (tetrafen, fenantren) [2, 3]. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne ze względu na swoje specyficzne właściwości fizykochemiczne i wynikającą z nich małą podatność na degradację zaliczane są do trwałych zanieczyszczeń organicznych [4, 5].

WWA występujące w środowisku glebowym mogą być pochodzenia autogenne (utworzone w wyniku procesu humifikacji) i egzogenne, związane z depozycją pyłów ze spalania paliw kopalnych oraz biomasy [6]. W związku z tym ich obecność kształtuje się w szerokich granicach w zależności od miejsca, rodzaju oraz sposobu użytkowania gleby [4, 5, 7-11].

WWA w glebach ulegają zarówno przemianom mikrobiologicznym (przy udziale grzybów, bakterii i promieniowców) [12, 13], jak i przemianom abiotycznym, tj. sorpcji, wymywaniu, reakcjom z innymi związkami oraz fotodegradacji [7, 14, 15].

Jednym z ważniejszych parametrów wpływających na ilość WWA w glebie jest zawartość materii organicznej. Materia organiczna charakteryzuje się dużymi zdolnościami sorpcyjnymi, a trwałość węglowodorów w glebie zależy w znacznym stopniu od tego procesu [16, 17]. W wyniku sorpcji zmniejsza się ich ruchliwość oraz dostępność WWA dla mikroorganizmów [18-20].

Omawiając przemiany WWA w glebie, należy zwrócić uwagę na takie czynniki, jak: wilgotność, pH, temperatura, dostęp tlenu [21-28].

<sup>1</sup> Katedra Chemii Środowiska, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, ul. Bernardyńska 6, 85-029 Bydgoszcz, tel. 52 374 95 11, fax 52 374 95 05, email: magdybe@poczta.fm, debaska@utp.edu.pl

Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie uzależniona jest również od budowy i właściwości samych węglowodorów. Stwierdzono, że im większa liczba pierścieni w związku, a tym samym większa masa molekularna, tym szybkość rozkładu maleje. Związane jest to ze zwiększoną hydrofobowością WWA oraz silną adsorpcją przez glebę, a także faktem, że są one bardziej odporne na atak mikrobiologiczny [29-32].

Celem niniejszej pracy było określenie szybkości rozkładu fluorenu, antracenu, pirenu i chryzenu - związków różniących się budową i właściwościami - w glebach pławnych.

## **Materiał i metody**

### *Materiał badawczy*

Badania zrealizowano, korzystając z próbek gleb pławnych reprezentatywnych dla Regionu Kujawsko-Pomorskiego, pobranych z terenów narażonych i nienarażonych na bezpośrednie zanieczyszczenia WWA. Próbki gleb pobierano z warstwy ornej. Uwzględniono następujące gleby:

- gleba płowa - Bielawy (gleba narażona na bezpośrednie działanie WWA - Lu3);
- gleba płowa - Bielawy (gleba nienarażona na bezpośrednie działanie WWA - Lu4);
- gleba płowa - Orlinek (gleba nienarażona na zanieczyszczenia WWA - Lu5);
- gleba płowa - Ślesin k. Bydgoszczy (gleba narażona na działanie WWA - Lu7).

Próbki gleb zanieczyszczono wybranymi WWA - fluorenem, antracenenem, pirenem i chryzenem. W tym celu próbki gleb o wilgotności 50% PPW zalewano mieszaniną ww. WWA w ilości odpowiadającej 10 mg/kg. Zanieczyszczono WWA próbki gleb inkubowano 10, 30, 60, 120, 180 i 360 dni w temperaturze 20÷25°C. W czasie inkubacji utrzymywano stałą wilgotność.

### *Oznaczenie zawartości WWA w glebie*

Zawartość WWA (fluorenu, antracenu, pirenu i chryzenu) oznaczono w próbkach gleb wyjściowych oraz po 10, 30, 60, 120, 180 i 360 dniach z wykorzystaniem *wysokosprawnej chromatografii ciekowej* (HPLC). WWA z gleb ekstrahowano cykloheksanem w aparacie Soxhleta. Otrzymane ekstrakty odparowano do sucha, a pozostałość rozpuszczono w 4 cm<sup>3</sup> acetonitrylu (ACN).

Rozdział chromatograficzny roztworów zawierających WWA wykonano za pomocą chromatografu ciekowego HPLC Series 200 firmy Perkin-Elmer wyposażonego w detektor DAD (*absorpcyjny*) i FL (*fluorescencyjny*). Zastosowano kolumnę analityczną do rozdzielania WWA firmy Waters o rozmiarach cząstek 5 μm i wymiarach 250 x 4,6 mm. Faza ruchoma składała się z eluentu A: H<sub>2</sub>O i eluentu B: ACN. Zastosowano gradientowy program rozdzielania o zmiennej prędkości przepływu. Początkowy skład fazy ruchomej wynosił 70% eluentu B i jego stężenie rosło liniowo w czasie analizy. Gradient zakończono po 34 min, kiedy zawartość eluentu B wynosiła 100%.

Ekstrakty próbek gleb niezanieczyszczonych (wyjściowych) analizowano, korzystając z detektora fluorescencyjnego, stosując długość fali wzbudzenia  $\lambda_{ex} = 250$  nm i emisji  $\lambda_{em} = 405$  nm. Nastrzyk wynosił 10 mm<sup>3</sup>.

Ekstrakty próbek gleb zanieczyszczonych WWA, inkubowanych 10, 30, 60, 120, 180 i 360 dni, analizowano, korzystając z detektora absorpcyjnego. Detekcję prowadzono przy  $\lambda = 254$  nm. Nastrzyk wynosił  $100 \text{ mm}^3$ .

Jakościowej analizie poszczególnych węglowodorów dokonano przez porównanie chromatogramów ekstraktów glebowych z chromatogramami mieszanin wzorcowych.

Ilościowe oznaczenia fluorenu, antracenu, pirenu i chryzenu przeprowadzono na podstawie ich krzywych wzorcowych.

## Wyniki

Zawartości WWA, jakie otrzymano dla wyjściowych próbek gleb pobranych z miejsc położonych blisko szlaków komunikacyjnych (Lu3W i Lu7W) oraz od nich oddalonych (Lu4W i Lu5W), przedstawiono w tabeli 1. Wykazano, że najwyższymi zawartościami analizowanych WWA (antracen, piren, chryzen i fluoren) charakteryzowała się próbka gleby Lu7W - narażona na bezpośrednie działanie WWA. Z kolei próbki gleb pobrane z miejsc oddalonych od szlaków komunikacyjnych (Lu4W, Lu5W) wykazywały najniższe zawartości WWA - z wyjątkiem antracenu, którego najniższą zawartość odnotowano w próbce Lu3W.

Zawartość WWA w próbkach badanych gleb

Tabela 1

Contents of PAHs in the soil samples

Table 1

Nr próbki	Fluoren [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]	Antracen [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]	Piren [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]	Chryzen [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]	Suma [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]
Lu3W	57,1	0,94	7,39	24,1	89,5
Lu4W	4,00	1,08	6,45	9,80	21,3
Lu5W	15,1	2,15	9,70	7,14	34,1
Lu7W	193	15,7	246	99,0	553

## Zmiany zawartości wybranych WWA w czasie inkubacji

Zmiany zawartości WWA, jakie otrzymano dla próbek gleby pólowej pobranych w miejscowości Bielawy blisko szlaku komunikacyjnego (Lu3), przedstawiono w tabeli 2 - próbka oznaczona symbolem Lu3W' to próbka gleby Lu3W dodatkowo zanieczyszczona 4 wybranymi WWA (fluorenem, antracenenem, pirenem i chryzenem), przy czym ilość każdego z WWA wynosiła  $2500 \mu\text{g}/\text{kg}$ . Wykazano, że zawartości fluorenu, antracenu, pirenu i chryzenu w omawianych próbkach gleb malały wraz z czasem trwania doświadczenia. Największym spadkiem WWA - w stosunku do początkowej zawartości - charakteryzowała się próbka po 10 dniach inkubacji. Zawartość fluorenu była niższa o  $1651 \mu\text{g}/\text{kg}$ , antracenu o  $2243 \mu\text{g}/\text{kg}$ , a pirenu o  $1479 \mu\text{g}/\text{kg}$  od zawartości w próbce Lu3W'. Chryzen, w odróżnieniu od pozostałych WWA, pomimo uzyskania największego spadku zawartości w próbce po 10 dniach doświadczenia (spadek o  $726 \mu\text{g}/\text{kg}$ ), charakteryzował się również wysokim spadkiem w kolejnych okresach: 10-30 i 30-60 dni, w których nastąpiło zmniejszenie odpowiednio o: 25,8 i 31,2% jego zawartości początkowej. Najniższymi zawartościami WWA cechowały się próbki gleb po 360 dniach inkubacji. Zawartość sumy WWA w próbkach gleb po zakończeniu doświadczenia

wynosiła 563  $\mu\text{g}/\text{kg}$  i była o 473,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  wyższa niż w próbce gleby niezanieczyszczonej dodatkowo WWA - Lu3W.

Tabela 2

Zawartość fluorenu, antracenu, pirenu i chryzenu w próbkach gleby płowej pobranej w miejscowości Bielawy

Table 2

Content of fluorene, anthracene, pyrene and chrysene in the *Luvisol* sampled at Bielawy

Nr próbki	Fluoren [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]	Antracenen [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]	Piren [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]	Chryzen [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]	Suma [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]
Lu3W	57,1	0,94	7,39	24,1	89,5
Lu3W'	2557	2501	2507	2524	10090
Lu3.1	906	258	1028	1798	3990
Lu3.2	493	202	874	1334	2903
Lu3.3	292	120	734	918	2064
Lu3.4	254	78,7	322	724	1379
Lu3.5	160	52,6	285	535	1032
Lu3.6	97,9	31,2	208	226	563

W próbkach gleby płowej pobranej również w miejscowości Bielawy - Lu4 (tab. 3), ale w punkcie oddalonym od szlaku komunikacyjnego, ilość rozłożonych WWA w ciągu pierwszych 10 dni prowadzenia doświadczenia była wyższa w porównaniu z próbkami gleby Lu3 (tab. 2). W pierwszym etapie inkubacji w próbkach gleby oznaczonej symbolem Lu4 zawartość antracenu zmniejszyła się o 2291  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , fluorenu o 2216  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , pirenu o 1822  $\mu\text{g}/\text{kg}$  i chryzenu o 1213  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . W efekcie końcowym - po 360 dniach prowadzenia doświadczenia - zawartość antracenu stanowiła 1,1% jego zawartości początkowej, fluorenu 3,1%, pirenu 6,3% i chryzenu 7,1% zawartości początkowej. Suma zawartości analizowanych WWA wahała się od 10 021 do 440  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (tab. 3).

Tabela 3

Zawartość fluorenu, antracenu, pirenu i chryzenu w próbkach gleby płowej pobranej w miejscowości Bielawy

Table 3

Content of fluorene, anthracene, pyrene and chrysene in the *Luvisol* sampled at Bielawy

Nr próbki	Fluoren [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]	Antracenen [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]	Piren [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]	Chryzen [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]	Suma [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]
Lu4W	4,00	1,08	6,45	9,80	21,3
Lu4W'	2504	2501	2506	2510	10 021
Lu4.1	288	210	684	1297	2479
Lu4.2	251	195	669	556	1671
Lu4.3	217	78,5	482	537	1315
Lu4.4	182	52,2	410	446	1090
Lu4.5	104	33,1	288	258	684
Lu4.6	76,3	27,2	158	178	440

Zmiany zawartości badanych WWA w próbkach gleby płowej pobranej w miejscowości Orlinek przedstawiono w tabeli 4. Po pierwszych 10 dniach inkubacji zawartość fluorenu zmniejszyła się o 2080  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , a antracenu o 2130  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Spadek zawartości pirenu i chryzenu był znacznie niższy i wynosił odpowiednio: 1424 i 1048  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Odnotowano natomiast duży spadek tych WWA w okresie od 11 do 30 dnia

inkubacji (dla chryzenu o 77,3%, a dla pirenu o 77,9% zawartości początkowej). Ilość WWA, jaka pozostała nierozłożona po 360 dniach, stanowiła: dla antracenu 1,2% zawartości początkowej, dla fluorenu 3,3%, dla pirenu 6,2% i dla chryzenu 7,2% zawartości początkowej.

Tabela 4

Zawartość fluorenu, antracenu, pirenu i chryzenu w próbkach gleby płowej pobranej w miejscowości Orlinek

Table 4

Content of fluorene, anthracene, pyrene and chrysene in the *Luvisol* sampled at Orlinek

Nr próbki	Fluoren [µg/kg]	Antracene [µg/kg]	Piren [µg/kg]	Chryzen [µg/kg]	Suma [µg/kg]
Lu5W	15,1	2,15	9,70	7,14	34,1
Lu5W'	2515	2502	2510	2507	10 034
Lu5.1	435	372	1086	1459	3352
Lu5.2	288	159	554	570	1564
Lu5.3	218	152	437	327	1141
Lu5.4	172	52,1	255	236	715
Lu5.5	95,4	37,7	212	198	543
Lu5.6	83,1	31,1	155	180	449

Po 360 dniach doświadczenia suma WWA wynosiła 449 µg/kg, a więc o 414,9 µg/kg więcej niż w próbkach gleby wyjściowej.

Tabela 5

Zawartość WWA w próbkach gleby płowej pobranej w miejscowości Ślesin k. Bydgoszczy

Table 5

Content of fluorene, anthracene, pyrene and chrysene in the *Luvisol* sampled at Ślesin next to Bydgoszcz

Nr próbki	Fluoren [µg/kg]	Antracene [µg/kg]	Piren [µg/kg]	Chryzen [µg/kg]	Suma [µg/kg]
Lu7W	193	15,7	246	99,0	553
Lu7W'	2693	2516	2746	2599	10 553
Lu7.1	2021	860	2367	2310	7558
Lu7.2	793	215	1494	1427	3928
Lu7.3	392	168	1186	1103	2849
Lu7.4	354	108	780	867	2109
Lu7.5	312	77,6	251	679	1320
Lu7.6	96,9	58,3	173	224	552

Zawartość fluorenu, antracenu, pirenu i chryzenu w czasie trwania inkubacji w próbkach gleby płowej pobranej w miejscowości Ślesin przedstawiono w tabeli 5. W początkowym okresie inkubacji - 10 dni - obserwowano największy spadek dla antracenu: jego zawartość zmniejszyła się o 1656 µg/kg. Z kolei w przypadku fluorenu, pirenu i chryzenu największy spadek zanotowano po 30 dniach prowadzenia doświadczenia, odpowiednio o 70,6, 45,6 i 45,1% ich zawartości początkowej. Najniższymi zawartościami WWA charakteryzowały się próbki gleb po 360 dniach inkubacji: w przypadku fluorenu było to 96,9 µg/kg, antracenu 58,3 µg/kg, pirenu 173 µg/kg, a chryzenu 224 µg/kg. Zawartość sumy WWA wahała się w granicach od 10 553 µg/kg dla próbki oznaczonej symbolem Lu7W' do 552 µg/kg dla próbki Lu7.6

(tab. 5). Warto podkreślić, że w przypadku próbek gleby pobranych w miejscowości Ślesin po 10 dniach inkubacji zanotowano tylko 28,4% spadek zawartości sumy WWA. Poza tym, po zakończeniu doświadczenia zawartość sumy WWA - w odróżnieniu od pozostałych próbek gleb - była zbliżona do jej zawartości początkowej (tab. 2-5).

## Dyskusja

Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach determinowana była miejscem pobrania próbek do badań. W glebach nienarażonych na bezpośrednie działanie WWA stwierdzono niskie zawartości tych związków (tab. 1). Podobne zależności otrzymali w swoich badaniach Zerbe i in. [11] oraz Adamczewska i in. [9]. Wyższymi zawartościami WWA charakteryzowały się próbki gleb pobrane blisko szlaku komunikacyjnego, czyli bezpośrednio narażone na działanie tych związków. Kilkakrotnie wyższe zawartości WWA w glebach podlegających intensywnym wpływom transportu są potwierdzeniem wyników otrzymanych przez Adamczewską i in. [9] oraz Kluskę i Kroszczyńskiego [10]. Weiss i in. [12] oraz Wilcke i Amelung [15] podają, że wysoka zawartość takich WWA, jak: antracen, piren czy chryzen, świadczy o intensywnym oddziaływaniu człowieka na środowisko.

Warto podkreślić, że próbka gleby Lu3W (pobrana w miejscu narażonym na bezpośrednie działanie WWA) charakteryzowała się niższymi zawartościami WWA w stosunku do próbki gleby Lu7W (pobranej w miejscu również narażonym na bezpośrednie działanie WWA) (tab. 1). Wskazuje to na umiarkowaną antropopresję w obszarze gleby Lu3W.

We wszystkich badanych glebach największy rozkład analizowanych związków nastąpił w czasie pierwszych 10 dni trwania doświadczenia, a następnie w okresie od 11 do 30 dnia inkubacji (tab. 2-5). Podobne zależności uzyskała Maliszewska-Kordybach [25], która odnotowała największe ubytki WWA w pierwszych 30 dniach inkubacji próbek gleb. Jak podaje Maliszewska-Kordybach [22, 26] oraz Maliszewska-Kordybach i Masiak [23], tak duże spadki zawartości WWA w pierwszych etapach rozkładu spowodowane są głównie procesami mikrobiologicznymi, których intensywność z kolei uzależniona jest m.in. od temperatury i wilgotności [21, 23, 26-28].

Szybszy rozkład w początkowym okresie prowadzenia doświadczenia zaobserwowano dla fluorenu oraz antracenu w porównaniu z pirenem i chryzenem, co spowodowane jest tym, iż rozkład mikrobiologiczny zachodzi szybciej w przypadku związków o niższej masie molekularnej oraz mniejszej ilości pierścieni aromatycznych. Według Maliszewskiej-Kordybach [22], 3-pierścieniowy fluoren i antracen mogą być nie tylko rozkładane, ale i wykorzystywane przez bakterie jako źródło węgla i energii.

W przypadku fluorenu oraz antracenu duży spadek ich zawartości w okresie pierwszych 30 dni inkubacji może być także spowodowany przemianami abiotycznymi, które są wynikiem chemicznego utleniania, fotodegradacji, sorpcji, ulatniania i wymywania [14, 22]. Można przypuszczać, iż w warunkach omawianego doświadczenia istotny mechanizm strat z gleby stanowiło ulatnianie. Wskazują na to stałe Henry'ego dla fluorenu i antracenu mieszczące się w granicach  $10^{-5} < H < 10^{-3}$  atm/mol/m<sup>3</sup> klasyfikowanych jako zakres dla związków o umiarkowanej lotności [14].



Duża trwałość pirenu oraz chryzenu w analizowanych próbkach gleb związana jest z ich małą podatnością na ulatnianie, na co wskazuje niska prężność par i mała rozpuszczalność w wodzie [3]. Innych przyczyn dużej odporności tych związków na procesy rozkładu można doszukiwać się w ich budowie. Układ pierścieni pirenu i chryzenu charakteryzuje się dużą stabilnością termodynamiczną [14]. Większa trwałość 4-pierścieniowych węglowodorów jest również spowodowana silniejszą ich sorpcją przez materię organiczną, co w konsekwencji ogranicza biodostępność tych WWA. Najmniejszą intensywnością rozkładu wśród badanych WWA charakteryzował się chryzen - związek o największej masie molekularnej.

Reasumując, trwałość badanych WWA we wszystkich próbkach gleb pólowych zwiększała się w kolejności:

chryzen > piren > fluoren > antracen

## Wnioski

1. Zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (fluorenu, antracenu, pirenu i chryzenu) w próbkach gleb niezanieczyszczonych dodatkowo WWA zależały od miejsca pobierania próbek. Wyższymi zawartościami WWA charakteryzowały się próbki gleb pobrane blisko szlaku komunikacyjnego w porównaniu z próbkami gleb pobranymi z miejsc oddalonych od szlaku komunikacyjnego.
2. Szybkość rozkładu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wprowadzonych do gleb zależała od czasu trwania doświadczenia. Proces degradacji WWA najintensywniej przebiegał w czasie pierwszych 30 dni inkubacji.
3. Intensywność rozkładu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w początkowym okresie inkubacji zależała od właściwości analizowanych WWA. Szybszym rozkładem, w porównaniu z pirenem i chryzenem, charakteryzowały się antracen i fluoren, czyli związki o mniejszej masie molekularnej i mniejszej liczbie pierścieni aromatycznych.

## Podziękowania

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego N N310 3123 34, finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

## Literatura

- [1] Kluska M. Dynamika sorpcji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych przez glebę w pobliżu dróg o dużym natężeniu ruchu komunikacyjnego. Arch Ochr Środ. 2004;2:83-93.
- [2] Smolik E. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Materiały ze szkolenia zorganizowanego przez Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego Teoria i praktyka ocen oddziaływania środowiska na zdrowie. Sosnowiec; 2001.
- [3] Bojakowska I. Charakterystyka wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i ich występowanie w środowisku. Biul PIG. 2003;405:5-28.
- [4] Wild SR, Jones KC. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. Environ Pollut. 1995;88(1):91-108.
- [5] Maliszewska-Kordybach B. Zależność między właściwościami gleby i zawartością w nich WWA; na przykładzie gleb z terenu użytków rolnych w województwie lubelskim. Arch Ochr Środow. 1998;3:79-91.
- [6] Lichtfouse E, Budziński H, Garrigues P, Eglinton T. Ancient polycyclic aromatic hydrocarbons in modern soils:  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$  and biomarker evidence. Org Geochem. 1997;26(5-6):353-359.

- [7] Wilcke W, Amelung W, Zech W. Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a rural community leewards of a waste incineration plant. *Z Pflanzenernahr Bodenk.* 1997;160(3):369-378.
- [8] Weisło E. Soil contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Poland - a review. *Polish J Environ Stud.* 1998;7(5):267-272.
- [9] Adamczewska M, Siepak J, Gramowska H. Studies of levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils subjected to anthropic pressure in the City of Poznań. *Polish J Environ Stud.* 2000;9(4):305-321.
- [10] Kluska M, Kroszczyński W. Zawartość niektórych policyklicznych węglowodorów aromatycznych w pobliżu dróg o dużym nasileniu ruchu. *Chem Inż Ekol.* 2000;7:563-573.
- [11] Zerbe J, Sobczyński T, Siepak J. Zanieczyszczenia gleby w ogródkach działkowych metalami ciężkimi i wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi. *Przyr Człow.* 1995;8:5-16.
- [12] Weiss PA, Riss E, Gschmeidler E, Schentz H. Investigation of heavy metal, PAHs, PCB patterns and PCDD/F profiles of soil samples from an industrialized urban area (Linz, Upper Austria) with multivariate statistical methods. *Chemosphere.* 1994;29:2223-2236.
- [13] Ollivon D, Garbon B, Chesterikoff A. Analysis of distribution of some polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended matter in the river Seine (France). *Water Air Soil Pollut.* 1995;81(1-2):135-152.
- [14] Maliszewska-Kordybach B. Udział procesów abiotycznych w stratach 3- i 4-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych z gleb. *Rocz Glebozn.* 1991;42(1-2):69-78.
- [15] Wilcke W, Amelung W. Persistent organic pollutants in native grassland soils along a climosequence in North America. *Soil Sci Soc Amer J.* 2000;64:2140-2148.
- [16] Ni J, Luo Y, Wei R, Li X. Distribution patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons among different organic carbon fractions of polluted agricultural soils. *Geoderma* 2008;146:277-282. DOI: 10.1016/j.geoderma.2008.06.001.
- [17] Atanasova I, Brümmner GW. Polycyclic aromatic hydrocarbons of anthropogenic and biopedogenic origin in a colluviated hydromorphic soil of Western Europe. *Geoderma* 2004;120:27-34. DOI:10.1016/j.geoderma.2003.08.007.
- [18] Conte P, Zena A, Pilidis G, Piccolo A. Increased retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils induced by soil treatment with humic substances. *Environ Pollut.* 2001;112:27-31.
- [19] Jensen KC, Folker-Hansen H. Soil quality criteria for selected organic compounds. *NERI Report.* 1995;47:117-130.
- [20] Cousins IT, Kreibich H, Hudson LE, Lead WA, Jones KC. PAHs in soil: contemporary UK data and evidence for potential contamination problems caused by exposure of samples to laboratory air. *Sci Total Environ.* 1997;203:141-156.
- [21] Bossert ID, Bartha R. Structure - biodegradability relationships of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Bull Environ Contam Toxicol.* 1986;37:490-495.
- [22] Maliszewska-Kordybach B. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w środowisku przyrodniczym. *Wiad Ekol.* 1986;32(1):47-65.
- [23] Maliszewska-Kordybach B, Masiak D. Kinetyka rozkładu fluorenu w glebie piaskowej. *Rocz Glebozn.* 1988;39:188-199.
- [24] Maliszewska-Kordybach B. Wpływ poziomu wilgotności gleby piaskowej na zakres i szybkość rozkładu fluorenu, antracenu i pirenu. *Rocz Glebozn.* 1990;41:47-57.
- [25] Maliszewska-Kordybach B. Biodegradacja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach narażonych uprzednio na wpływ tych związków. *Arch Ochr Środow.* 1991;2:139-149.
- [26] Maliszewska-Kordybach B. Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie. *Rozprawa habilitacyjna.* Puławy: Wyd IUNG; 1993.
- [27] Siuta J. Biodegradacja ropopochodnych składników w glebach i w odpadach. Warszawa: IOŚ; 1993.
- [28] Schlegel HG. *Mikrobiologia ogólna.* Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2005.
- [29] Maliszewska-Kordybach B. Wpływ nawożenia organicznego na trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. *Arch Ochr Środow.* 1992;2:153-162.
- [30] Sztompka E. Biodegradacja paliwa Diesla w glebie. III Ogólnopolskie Sympozjum Naukowo-Techniczne Biotechnologia Środowiskowa. Ustroń-Jaszowiec; 1995.
- [31] Fudryn G, Kawala Z. Odnowa zanieczyszczonych gruntów metodami in situ. *Ochr Środow.* 1996;18(2):27-34.
- [32] Lisowska K, Długoński J. Biodegradacja związków ropopochodnych przez grzyby strzępkowe. *Biotechnologia.* 2003;63(4):92-100.

## CONTENT CHANGES OF SELECTED PAHs IN *Luvisols*

Department of Environmental Chemistry, University of Technology and Life Sciences, Bydgoszcz

**Abstract:** The aim of this study is to indicate durability for chosen polycyclic aromatic hydrocarbons (fluorene, anthracene, pyrene and chrysene) in *Luvisols*. The study was carried out based on soil samples representative of the Kujawsko-Pomorskie Region, collected from areas exposed to and protected from direct contamination with PAHs. Soil samples were polluted with selected PAHs at the amount corresponding to 10 mg PAHs/kg. The PAHs-polluted soil samples were incubated for 10, 30, 60, 120, 180 and 360 days at the temperature of 20-25°C and fixed moisture - 50% of field water capacity. In this work High Performance Liquid Chromatography (HPLC) was applied. It was found that majority of PAHs decomposed within first 30 days of the experiment. Decomposition of fluorene and anthracene was much faster than for pyrene and chrysene.

**Keywords:** PAHs, HPLC, *Luvisols*



Robert BICZAK<sup>1</sup>, Piotr BAŁCZEWSKI<sup>1,2</sup>, Barbara PAWŁOWSKA<sup>1</sup>, Barbara HERMAN<sup>1</sup>  
i Piotr RYCHTER<sup>1</sup>

## FITOTOKSYCZNOŚĆ CIECZY JONOWEJ, POCHODNEJ IMIDAZOLU

### PHYTOTOXICITY OF IONIC LIQUID, A DERIVATIVE OF IMIDAZOLE

**Abstrakt:** Ciecze jonowe cieszą się obecnie znacznym zainteresowaniem jako doskonała alternatywa dla rozpuszczalników organicznych, które mogą być wykorzystane w chemicznych procesach jednorodnych i wielofazowych. Związki te są nielotne, niepalne, a ich „zielony” charakter jest związany z nieznacznym ciśnieniem par. Jednakże wprowadzenie do obrotu jakichkolwiek substancji chemicznych wymaga określenia ich wpływu na wszystkie elementy przyrody. Oznaczenie potencjalnej ekotoksyczności nowych związków chemicznych wiąże się z prowadzeniem badań dotyczących oddziaływania tych substancji na wzrost i rozwój wybranych organizmów. W przedstawionej pracy określono wpływ dimetylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego, wprowadzonego do gleby, na wschody i wczesne stadia wzrostu i rozwoju roślin wyższych, zgodnie z normą ISO-11269-2:1995. W przeprowadzonym eksperymencie nasiona wybranych gatunków lądowych roślin wyższych - jęczmienia jarego (*Hordeum vulgare*) i rzodkiewki zwyczajnej (*Raphanus sativus* L. subvar. *radicula* Pers.) wysiano do wazonów zawierających glebę, do której dodano badanego związku chemicznego i do wazonów zawierających glebę kontrolną. Przez cały okres prowadzenia badań utrzymywano optymalne warunki wzrostu i rozwoju dla wybranych gatunków roślin. Oceniając fitotoksyczność dimetylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego, określono i porównano wschody i masę (suchą i zieloną) pędów roślin kontrolnych ze wschodami i masą (suchą i zieloną) pędów roślin rosnących na glebie, do której wprowadzono odpowiednie ilości tego związku. Dokonano również oceny wizualnej wszystkich uszkodzeń badanych gatunków roślin, takich jak zahamowanie wzrostu, zmiany chloro- i nekrotyczne.

**Słowa kluczowe:** ciecze jonowe, fitotoksyczność, lądowe rośliny wyższe, jęczmień, rzodkiewka, plon, sucha masa, chloroza, nekroza

Atrakcyjność cieczy jonowych, jako medium reakcyjnego, wynika głównie z wielu ich właściwości pożądaných w syntezie chemicznej, tj.: bardzo mała prężność par, niepalność, stabilność termiczna i elektrochemiczna oraz dobre właściwości katalityczne. Ciecze jonowe nie mieszają się z wieloma substancjami organicznymi, przy czym większość wykazuje doskonałą rozpuszczalność w wodzie. Ciecze jonowe są ponadto bardzo dobrymi rozpuszczalnikami dla wielu substancji nieorganicznych, organicznych i metaloorganicznych [1-3]. Wszystkie powyższe właściwości decydują o zaliczeniu cieczy jonowych do bardzo atrakcyjnych rozpuszczalników, które być może zastąpią kiedyś tradycyjne lotne rozpuszczalniki organiczne. Bardzo ważną cechą cieczy jonowych jest możliwość modyfikacji ich właściwości fizycznych i chemicznych poprzez zmianę struktury kationu i dobór odpowiedniego anionu, dlatego pojawiło się w przypadku tych soli określenie „rozpuszczalniki projektowalne” (*designer solvents*). Nie bez znaczenia dla przyszłości cieczy jonowych w przemyśle chemicznym jest ich stosunkowo niski koszt produkcji [1, 4-7].

<sup>1</sup> Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, email: r.biczak@ajd.czyst.pl, b.pawlowska@ajd.czyst.pl, b.herman@ajd.czyst.pl, p.rychter@ajd.czyst.pl

<sup>2</sup> Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk, ul. H. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź, email: pbalczew@bilbo.cbmm.lodz.pl

W dostępnej literaturze bardzo często określa się cieczce jonowe „zielonymi rozpuszczalnikami”. Nazwa ta pojawiła się głównie dlatego, że cieczce jonowe są w większości nietłoczne, dzięki czemu zmniejsza się ryzyko narażenia ludzi na choroby, których przyczyną jest wnikanie trujących oparów przez układ oddechowy [8-10].

Wprowadzenie do przemysłu i obrotu handlowego jakichkolwiek substancji chemicznych wymaga przeprowadzenia szeregu badań, oceniających m.in. wpływ tych związków chemicznych na środowisko naturalne [4, 11]. Olbrzymia ilość doniesień literaturowych dotyczy określenia potencjalnej toksyczności cieczy jonowych dla ekosystemów wodnych zarówno słodkowodnych, jak i morskich [1, 6, 9, 10, 12-17]. Konieczność prowadzenia takich badań wynika z faktu, że pożądana w przemyśle chemicznym dobra rozpuszczalność cieczy jonowych w wodzie może jednocześnie zwiększać prawdopodobieństwo występowania tych soli w ciekach wodnych, zbiornikach i wodach gruntowych na skutek przypadkowego bądź zamierzonego zrzutu ścieków zawierających te związki. Wówczas cieczce jonowe, wykazujące dużą stabilność w wodzie i ulegające w większości dość powolnej biodegradacji, mogą przez długi czas przebywać w tym środowisku i oddziaływać na poszczególne elementy ekosystemu wodnego bądź wnikać do poszczególnych elementów różnych łańcuchów troficznych [1, 6, 15]. Stąd częste w dostępnej literaturze są doniesienia o badaniach toksyczności cieczy jonowych dla roślin wodnych [1, 6, 8, 10, 12, 13, 17], planktonu [10, 14, 18], bezkręgowców [1, 6, 14, 15] i ryb [6, 14, 16]. Wyniki badań prezentowane w tych pracach nie pozostawiają żadnej wątpliwości co do faktu nadużywania w stosunku do cieczy jonowych określenia „zielone” bądź „przyjazne” środowisku. Ta olbrzymia ilość związków wykazuje toksyczność dla wszystkich elementów ekosystemów wodnych, a stopień oddziaływania toksycznego zależy zarówno od struktury cieczy jonowej, zastosowanego stężenia, jak i od cech gatunkowych i genetycznych poszczególnych organizmów oraz od innych ksenobiotyków występujących w tym naturalnym środowisku [3, 6, 15-18]. Niektóre badania dowodzą, iż cieczce jonowe charakteryzują się porównywalnym, a czasami i większym oddziaływaniem toksycznym od działania tradycyjnych, lotnych rozpuszczalników organicznych, które miałyby zostać wyeliminowane z użycia [1, 6, 10].

Wykorzystywanie na coraz większą skalę cieczy jonowych może stanowić także zagrożenie dla środowisk glebowych, do których mogą te substancje trafić np. w postaci odpadów poprodukcyjnych. Stąd konieczność określenia stopnia oddziaływania tych związków chemicznych czy to na elementy środowiska glebowego (edafon) czy też na wzrost i rozwój lądowych roślin zielonych [4, 7, 11, 19-21]. W literaturze pojawiają się prace wykazujące potencjalną toksyczność cieczy jonowych dla wzrostu i rozwoju lądowych roślin wyższych. Zakres i stopień toksycznego oddziaływania uzależniony jest od tych samych czynników, które decydowały o toksyczności cieczy jonowych w ekosystemach wodnych, a ponadto takie oddziaływanie zależy w dużym stopniu od właściwości sorpcyjnych gleby i zawartości substancji organicznej w glebie [4, 7, 11, 20-22].

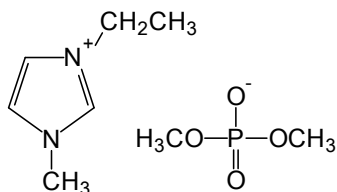
Zupełnie inny aspekt potencjalnej toksyczności cieczy jonowych przedstawiany jest w badaniach określających aktywność przeciwnowotworową tych substancji. W testach cytotoxyczości analizuje się bowiem możliwość wykorzystania cieczy jonowych do zwalczania ludzkich komórek rakowych [23-25]. Obiecujące wyniki uzyskano, stosując

ciecze jonowe z długimi alkiłowymi łańcuchami, ponadto stwierdzono wpływ rodzaju kationu na stopień cytotoksyczności tych związków [24].

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu dimetylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego na wzrost i rozwój lądowych roślin wyższych.

### Materiały i metody

Przedmiotem prezentowanych badań była ciecz jonowa dimetylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy o wzorze:



Badania wpływu dimetylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego na wschody i wzrost roślin wyższych przeprowadzono w hali vegetacyjnej Katedry Biochemii i Technologii Bioproduktów AJD w Częstochowie, zgodnie z normą PN-ISO 11269-2:1995 [26]. W eksperymencie wazonowym wykorzystano roślinę jednoliścienną - jęczmień jary (*Hordeum vulgare*) i roślinę dwuliścienną - rzodkiewkę zwyczajną (*Raphanus sativus* L subvar. *radicula* Pers.). Doniczki, wykonane z nieporowatego tworzywa sztucznego o średnicy około 90 mm, napełniono glebą kontrolną i glebą z dodatkiem badanej cieczy jonowej w odpowiednim stężeniu. Analiza składu granulometrycznego gleby użytej w eksperymencie wykazała, że był to piasek gliniasty lekki (pgl) o zawartości cząstek spławialnych około 11%, węgla organicznego - 1,0% i  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  równym 5,8. Do tak przygotowanych wazonów wysiano po 20 jednakowych i pochodzących z tego samego źródła nasion wybranych gatunków roślin.

Przeprowadzony test fitotoksyczności składał się z dwóch cykli badawczych: badania wstępne i badania końcowe. Badania wstępne wykonano w celu ustalenia zakresu stężeń związków wpływających na jakość gleby, dlatego zgodnie z normą [26] dimetylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy wprowadzono do gleby w stężeniach: 0, 1, 10, 100 i 1000 mg/kg suchej masy gleby. W badaniach końcowych dobrano stężenia w postępie geometrycznym, wykorzystując współczynnik równy 2. W omawianym eksperymencie zastosowano stężenia równe 200, 400 i 800 mg/kg suchej masy gleby. Ciecz jonową wprowadzono do gleby w postaci roztworów wodnych.

Oceniając fitotoksyczność dimetylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego, określono i porównano wschody i masę (suchą i zieloną) pędów roślin kontrolnych ze wschodami i masą (suchą i zieloną) pędów roślin rosnących na glebie, do której wprowadzono odpowiednie ilości badanej substancji. Dokonano oceny wizualnej wszystkich uszkodzeń badanych gatunków, takich jak: zahamowanie wzrostu, chloroza i nekroza, czego odzwierciedleniem są zdjęcia cyfrowe roślin doświadczalnych. Na podstawie otrzymanych wyników określono ponadto wielkości LOEC (*lowest observed effect concentration*) - najniższe stężenie wywołujące zauważalne obniżenie wzrostu roślin

i wschodów w porównaniu z kontrolą oraz NOEC (*no observed effect concentration*) - najwyższe stężenie niewywołujące zauważalnych toksycznych skutków.

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

## Wyniki i dyskusja

Otrzymane wyniki dotyczące oddziaływania cieczy jonowej - dimetylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy na wschody i wzrost wczesnych stadiów rozwojowych jęczmienia jarego i rzodkiewki zwyczajnej zostały przedstawione w tabelach 1 i 2.

Tabela 1

Zmiany podstawowych parametrów testu fitotoksyczności dla jęczmienia jarego po wprowadzeniu do gleby odpowiednich ilości [mg/kg suchej masy gleby] dimetylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego

Table 1

Changes in basic parameters of the phytotoxicity test for spring barley following the introduction of 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethyl phosphate compound [mg/kg of soil dry mass] to the soil

Próbka Sample	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Badania wstępne - Preliminary test									
0	20	19	100	2,823	100	0,146	100	0,0985	100
1	20	20	105	2,818	100	0,141	97	0,0999	102
10	20	20	105	2,834	100	0,144	99	0,0991	101
100	20	20	105	2,668	94	0,133	91	0,1034	105
1000	20	20	105	1,170	41	0,059	40	0,1388	141
Badania końcowe - Final test									
200	20	20	105	2,037	72	0,102	70	0,1200	122
400	20	19	100	1,345	48	0,070	48	0,1287	131
800	20	19	100	1,183	42	0,062	43	0,1332	135
	$NIR(LSD)_{0,05} - 1$			$NIR(LSD)_{0,05} - 0,114$		$NIR(LSD)_{0,05} - 0,006$		$NIR(LSD)_{0,05} - 0,0023$	

a - ilość wysianych nasion, b - ilość roślin, c - % wschodów w stosunku do kontroli, d - plon świeżej masy [g/wazon], e - % plonu w stosunku do kontroli, f - średnia masa jednej rośliny [g], g - % masy jednej rośliny w stosunku do kontroli, h - sucha masa [mg/g św.m.], i - % suchej masy w stosunku do kontroli

a - amount of seeds planted, b - number of plants, c - % germinations relative to the controls, d - crop fresh weight [g/pot], e - % of crop relative to the control, f - mean weight of single plant [g], g - % of single plant weight relative to the control, h - dry mass [mg/g f.m.], i - % of dry mass relative to the control

Cykl badań wstępnych pokazał, że dimetylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy zastosowany w omawianym eksperymencie w stężeniach 1, 10, i 100 mg/kg suchej masy gleby nie miał istotnego wpływu na wschody i wzrost obu roślin eksperymentalnych. Na podstawie normy EN 13432 [27] uznaje się bowiem, że substancja nie wykazuje toksyczności, jeżeli wskaźnik wykiełkowanych nasion oraz ogólna świeża masa roślin rosnących na podłożu z badaną substancją nie różni się o  $\pm 10\%$  w stosunku do próbki kontrolnej. W przypadku oceny wizualnej roślin eksperymentalnych dla tych stężeń również nie zaobserwowano widocznych różnic w wyglądzie roślin zarówno tych z obiektów kontrolnych, jak i badanych - nie stwierdzono jednocześnie zahamowania wzrostu i zmian chloro- i nekrotycznych (rys. 1 i 2).



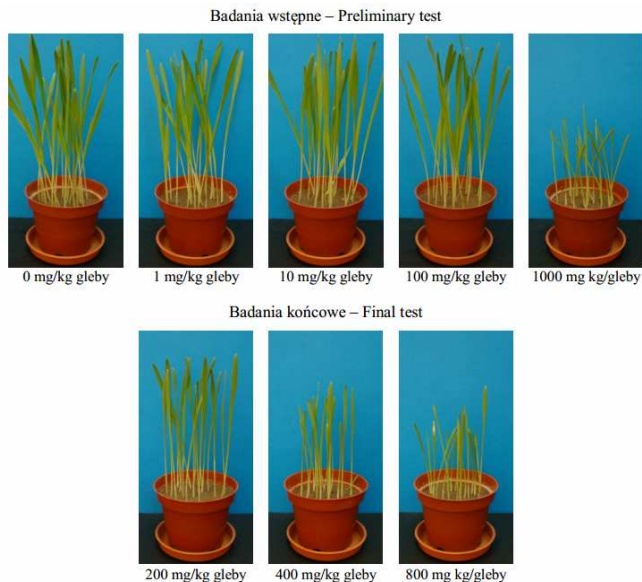
Tabela 2  
Zmiany podstawowych parametrów testu fitotoksyczności dla rzodkiewki zwyczajnej po wprowadzeniu do gleby odpowiednich ilości [mg/kg suchej masy gleby] dimetylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego

Table 2  
Changes in basic parameters of the phytotoxicity test for common radish following the introduction of 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethyl phosphate compound [mg/kg of soil dry mass] to the soil

Próbka Sample	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Badania wstępne - Preliminary test									
0	20	19	100	3,369	100	0,174	100	0,0738	100
1	20	20	105	3,888	115	0,198	114	0,0726	98
10	20	20	105	3,893	116	0,195	112	0,0729	99
100	20	19	100	3,517	104	0,182	104	0,0753	102
1000	20	19	100	1,984	58	0,105	60	0,1059	144
Badania końcowe - Final test									
200	20	19	100	3,038	90	0,158	90	0,0789	107
400	20	20	105	2,276	68	0,116	68	0,0919	127
800	20	20	105	1,619	49	0,082	48	0,1221	165
	NIR(LSD) <sub>0,05</sub> - 1		NIR(LSD) <sub>0,05</sub> - 0,270		NIR(LSD) <sub>0,05</sub> - 0,014		NIR(LSD) <sub>0,05</sub> - 0,0035		

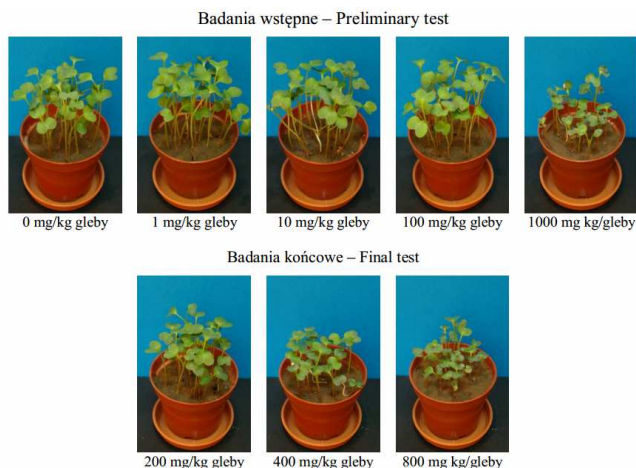
a - ilość wysianych nasion, b - ilość roślin, c - % wschodów w stosunku do kontroli, d - plon świeżej masy [g/wazon], e - % plonu w stosunku do kontroli, f - średnia masa jednej rośliny [g], g - % masy jednej rośliny w stosunku do kontroli, h - sucha masa [mg/g św.m.], i - % suchej masy w stosunku do kontroli

a - amount of seeds planted, b - number of plants, c - % germinations relative to the controls, d - crop fresh mass [g/pot], e - % of crop relative to the control, f - mean mass of single plant [g], g - % of single plant mass relative to the control, h - dry mass [mg/g f.m.], i - % of dry mass relative to the control



Rys. 1. Zdjęcia cyfrowe roślin jęczmienia jarego w 14 dniu po wprowadzeniu do gleby dimetylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego [mg/kg suchej masy gleby]

Fig. 1. Digital photographs of spring barley on the 14<sup>th</sup> day after introduction to the soil 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethyl phosphate [mg/kg of soil dry mass]



Rys. 2. Zdjęcia cyfrowe roślin rzodkiewki zwyczajnej w 14 dniu po wprowadzeniu do gleby chlorku dimetylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego [mg/kg suchej masy gleby]

Fig. 2. Digital photographs of cammon radish on the 14<sup>th</sup> day after introduction to the soil 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethyl phosphate [mg/kg of soil dry mass]

Toksyczność dimetylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego ujawniła się za to wyraźnie po wprowadzeniu do 1 kg gleby 1000 mg tego związku. Przejawem toksyczności był głównie spadek zielonej masy pędów, wynoszący około 59% w przypadku jęczmienia i 42% dla rzodkiewki zwyczajnej. Podobne korelacje stwierdzić można, analizując wpływ dimetylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego zastosowanego w stężeniu najwyższym na plon świeżej masy przeliczony na jedną roślinę. Stwierdzono również istotny wzrost poziomu suchej masy obu roślin doświadczalnych, 41 i 44% odpowiednio dla jęczmienia i rzodkiewki, oraz zaobserwowano zmiany w wyglądzie zewnętrznym roślin w porównaniu z roślinami z obiektów kontrolnych.

W przeprowadzonych badaniach końcowych okazało się, że wzrost koncentracji cieczy jonowej w glebie do 200, 400 i 800 mg na kg suchej masy prowadził do systematycznego zmniejszania się plonu świeżej masy pędów ogółem, plonu świeżej masy przeliczonego na jedną roślinę oraz wzrostu zawartości suchej masy zarówno dla jęczmienia jarego, jak i rzodkiewki zwyczajnej (tab. 1 i 2).

Ciecz jonowa dimetylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy nie wykazała inhibitującego wpływu na zdolność kiełkowania nasion rzodkiewki zwyczajnej i ziarna jęczmienia jarego.

Uzyskane w omawianym eksperymencie wazonowym wyniki znajdują potwierdzenie w dostępnej literaturze. O toksycznym oddziaływaniu cieczy jonowych na wzrost i rozwój lądowych roślin wyższych, w zależności od zastosowanego stężenia związku, a także cech genetycznych gatunków i odmian, donoszą Bałczewski i in. [4], Biczak i in. [19] oraz Matzke i in. [28]. Inni autorzy [11, 20-22] sugerują ponadto, że toksyczność cieczy jonowych dla roślin zielonych zależy także od struktury związku oraz różnych czynników środowiskowych.

## Podsumowanie

Na podstawie otrzymanych w badaniach wazonowych wyników można stwierdzić, że ciecz jonowa dimetylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy może być uważana za związek chemiczny wykazujący potencjalną toksyczność dla lądowych roślin wyższych, przy czym toksyczne oddziaływanie badanej substancji uzależnione jest głównie od zastosowanego stężenia. Najwyższe stężenie badanego związku, niepowodujące wyraźnego obniżenia się wschodów i wzrostu (NOEC), określić można na poziomie 100 mg/kg suchej masy gleby dla siewek jęczmienia jarego oraz 200 mg/kg suchej masy gleby dla rzodkiewki, natomiast najniższe stężenie powodujące zmniejszenie wzrostu/wschodów roślin (LOEC) wynosiło 200 i 400 mg substancji na kg suchej masy gleby odpowiednio dla jęczmienia jarego i rzodkiewki zwyczajnej. Dimetylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy nie wykazywał niekorzystnego wpływu na zdolność kiełkowania nasion obu roślin.

## Literatura

- [1] Keskin S, Kayrak-Talay D, Akman U, Hortaçsu Ö. A review of ionic liquids towards supercritical fluid application. *J Supercrit Fluids*. 2007;43:150-180. DOI: 10.1016/j.supflu.2007.05.013.
- [2] Zhang J, Liu SS, Dou RN, Liu HL, Zhang J. Evaluation on the toxicity of ionic liquid mixture with antagonism and synergism to *Vibrio qinghaiensis* sp.-Q67. *Chemosphere*. 2011;82:1024-1029. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.10.063.
- [3] Salminen J, Papaiconomou N, Kumar RA, Lee JM, Kerr J, Newman J, et al. Physicochemical properties and toxicities of hydrophobic piperidinium and pyrrolidinium ionic liquids. *Fluid Phase Equilib*. 2007;261:421-426. DOI: 10.1016/j.fluid.2007.06.031.
- [4] Bałczewski P, Bachowska B, Białas T, Biczak R, Wiczorek WM, Balińska A. Synthesis and phytotoxicity of new ionic liquids incorporating chiral cations and/or chiral anions. *J Agric Food Chem*. 2007;55:1881-1892. DOI:10.1021/jf062849q.
- [5] Stolte S, Arning J, Bottin-Weber U, Matzke M, Stock F, Thiele K, et al. Anion effects on the cytotoxicity of ionic liquids. *Green Chem*. 2006;8:621-629. DOI: 10.1039/b602161a.
- [6] Kulacki KJ, Lamberti GA. Toxicity of imidazolium ionic liquids to freshwater algae. *Green Chem*. 2008;10:104-110. DOI: 10.1039/b709289j.
- [7] Petkovic M, Ferguson J, Bohn A, Trindade J, Martins I, Carvalho MB, et al. Exploring fungal activity in the presence of ionic liquids. *Green Chem*. 2009;11:889-894. DOI: 10.1039/b823225c.
- [8] Thuy Pham PT, Cho ChW, Yun YS. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review. *Water Res*. 2010;44:352-372. DOI: 10.1016/j.watres.2009.09.030.
- [9] Sena DW, Kulacki KJ, Chaloner DT, Lamberti GA. The role of the cell wall in the toxicity of ionic liquids to the alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Green Chem*. 2010;12:1066-1071. DOI: 10.1039/c000899k.
- [10] Cho ChW, Jeon YCh, Thuy Pham TP, Vijayaraghavan K, Yun YS. The ecotoxicity of ionic liquids and traditional organic solvents on microalga *Selenastrum capricornutum*. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2008;71:166-171. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2007.07.001.
- [11] Matzke M, Stolte S, Thiele K, Juffernholz T, Arning J, Ranke J, et al. The influence of anion species on the toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids observed in an (eco)toxicological test battery. *Green Chem*. 2007;9:1198-1207. DOI: 10.1039/b705795d.
- [12] Ventura SPM, Gonçalves AMM, Gonçalves F, Coutinho JAP. Assessing the toxicity on [C<sub>3</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] to aquatic organism of different trophic levels. *Aquat Toxic*. 2010;96:290-297. DOI: 10.1016/j.aquatox.2009.11.008.
- [13] Ma JM, Cai LL, Zhang BJ, Hu LW, Li XY, Wang JJ. Acute toxicity and effects of 1-alkyl-methylimidazolium bromide ionic liquids on green alga. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2010;73:1465-1469. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2009.10.004.
- [14] Pretti C, Chiappe C, Baldetti I, Brunini S, Monni G, Intorre L. Acute toxicity of ionic liquids for three freshwater organisms: *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Daphnia magna* and *Danio rerio*. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2009;72:1170-1176. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2008.09.010.

- [15] Costello DM, Brown LM, Lamberti GA. Acute toxic effects of ionic liquids on zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) survival and feeding. *Green Chem.* 2009;11:548-553. DOI: 10.1039/b822347e.
- [16] Pretti C, Chiappe C, Pieraccini D, Gregori M, Abramo F, Monni G, et al. Acute toxicity of ionic liquids to the zebrafish (*Danio rerio*). *Green Chem.* 2006;8:238-240. DOI: 10.1039/b511554j.
- [17] Latała A, Nędzi M, Stepnowski P. Toxicity of imidazolium ionic liquids towards alga. Influence of salinity variations. *Green Chem.* 2010;12:60-64. DOI: 10.1039/b918355h.
- [18] Cho ChW, Thuy Pham TP, Jeon YCh, Yun YS. Influence of anion on the toxic effects of ionic liquids to a phytoplankton *Selenastrum capricornutum*. *Green Chem.* 2008;10:67-72. DOI: 10.1039/b705520j.
- [19] Biczak R, Bachowska B, Bałczewski P. Badanie fitotoksyczności cieczy jonowej chlorek 1-(metylo-tiometylo)-3-butyloimidazoliowy. *Proc ECOpole.* 2010;4(1):105-113.
- [20] Matzke M, Stolte S, Arning J, Uebers U, Filser J. Imidazolium based ionic liquids in soils: effects of the side chain length on wheat (*Triticum aestivum*) and cress (*Lepidium sativum*) as affected by different clays and organic matter. *Green Chem.* 2008;10:584-591. DOI: 10.1039/b717811e.
- [21] Matzke M, Stolte S, Arning J, Uebers U, Filser J. Ionic liquids in soils: effects of different anion species of imidazolium based ionic liquids on wheat (*Triticum aestivum*) as affected by different clay minerals clay concentration. *Ecotoxicology.* 2009;18:197-203. DOI: 10.1007/s10646-008-0272-3.
- [22] Studzińska S, Buszewski B. Study of toxicity of imidazolium ionic liquids to watercress (*Lepidium sativum* L.). *Anal Bioanal Chem.* 2009;393:983-990. DOI: 10.1007/s00216-008-2523-9.
- [23] Jodynis-Liebert J, Nowicki M, Murias M, Adamska T, Ewertowska M, Kujawska M, et al. Cytotoxicity, acute and subchronic toxicity of ionic liquid, didecyldimethylammonium saccharinate, in rats. *Regul Toxicol Pharmacol.* 2010;57:266-273. DOI: 10.1016/j.yrtph.2010.03.006.
- [24] Malhotra SV, Kumar V. A profile of the in vitro anti-tumor activity of imidazolium - based ionic liquids. *Bioorg. Med Chem Lett.* 2010;10:581-585. DOI: 10.1016/j.bmcl.2009.11.085.
- [25] Carrera GVSM, Frade RFM, Aires-de-Sousa J, Alfonso CAM, Branco LC. Synthesis and properties of new functionalized guanidinium based ionic liquids as non-toxic versatile organic materials. *Tetrahedron.* 2010;66:8785-8794. DOI: 10.1016/j.tet.2010.08.040.
- [26] ISO-11269-2: Soil Quality - Determination of the effect of pollutants on the soil flora - Part 2. Effects on chemicals on the emergence and growth of higher plants. International Organization for Standardization, Geneva, 1995.
- [27] PN-EN 13432: Opakowania - Wymagania dotyczące opakowań przydatnych do odzysku przez kompostowanie i biodegradację - Program badań i kryteria oceny do statecznej akceptacji opakowań, 2002.
- [28] Matzke M, Stolte S, Bösch A, Filser J. Mixture effects and predictability of combination effects of imidazolium based ionic liquids as well as imidazolium based ionic liquids and cadmium on terrestrial plants (*Triticum aestivum*) and limnic green algae (*Scenedesmus vacuolatus*). *Green Chem.* 2008;10:784-792. DOI: 10.1039/b802350f.

## PHYTOTOXICITY OF IONIC LIQUID, A DERIVATIVE OF IMIDAZOLE

<sup>1</sup> Institute of Chemistry, Environmental Protection and Biotechnology, Jan Długosz University in Czestochowa

<sup>2</sup> Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences

**Abstract:** Ionic liquids have attracted considerable interest as excellent alternatives to organic solvents for use in homogeneous and biphasic processes. Ionic liquids are non-volatile, non-flammable and their “green” character has usually been justified with their negligible vapor pressure. However, the marketing of any chemical substance, requires the determination of their impact on all the elements of nature. Determination of the potential ecotoxicity of new chemical compounds associated with the conduct of research on the effects of those compounds on the growth and development of selected organism. In the present work, the influence of 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethyl phosphate, introduced to the soil on germination and early stages of growth and development of superior plants was investigated using the plant growth test based on the ISO-11269-2:1995 International Standard. In this test, the seeds of selected species of land superior plants - spring barley (*Hordeum vulgare*) and common radish (*Raphanus sativus* L. subvar. *radicula* Pers.) were planted in pots containing soil to which a test chemical compound had been added and in pots with control soil. Optimum conditions for growth and development of the selected plant species were maintained for the duration of the experiment. To evaluate the phytotoxicity of the applied concentrations of the 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethyl phosphate, the germination and (dry and fresh) mass of control plant seedlings were determined and compared with the germination and (dry and fresh) mass of the seedlings of plants grown in the soil with appropriate amounts of the test chemicals added. The visual assessment of any types of damage to the test species, such as growth inhibition, chlorosis and necrosis, was also carried out.

**Keywords:** ionic liquids, phytotoxicity, land superior plants, spring barley, common radish, yield, dry mass, chlorosis, necrosis



Agnieszka BARAN<sup>1</sup> i Jerzy WIECZOREK<sup>1</sup>

## ZAWARTOŚĆ CYNKU W RÓŻNYCH ELEMENTACH ŚRODOWISKA W STREFIE POTENCJALNEGO ODDZIAŁYWANIA CYNKOWNI

### CONTENT OF ZINC IN THE DIFFERENT ELEMENTS OF THE ENVIRONMENT IN ZONE OF POTENTIAL IMPACT GALVANIZING

**Abstrakt:** Celem badań było określenie tła geochemicznego oraz stopnia bioakumulacji cynku w różnych elementach środowiska w strefie potencjalnego oddziaływania cynkowni. W rejonie cynkowni pobrano do analiz 19 próbek wierzchniej warstwy gleby (0÷10 cm) oraz 19 próbek części nadziemnych roślin. Ponadto zawartość cynku oznaczono w próbkach osadów dennych (18 próbek) pobranych z jeziora Sarcze, znajdującego się w pobliżu cynkowni, oraz w tkance mięśniowej ryb (4 próbki). Wyznaczone tło zawartości cynku w glebach narażonych na potencjalne oddziaływanie cynkowni wynosi średnio 53,7 mg · kg<sup>-1</sup> s.m. Oznacza to, że obecnie nie występują zanieczyszczenia gleb tym metalem na badanym terenie. Również inne elementy środowiska (rośliny, osady denne, ryby) w większości charakteryzowały się małą zawartością tego metalu. Istnieje duże prawdopodobieństwo zanieczyszczenia cynkiem środowiska w okolicy cynkowni przy dużej emisji związków tego metalu przez zakład. Wpływ na to ma przewaga na badanym obszarze gleb kwaśnych (46%) i bardzo lekkich (83%) o stosunkowo małej zawartości C-organicznego.

**Słowa kluczowe:** cynk, cynkownia, akumulacja Zn, gleba, roślina, osady denne, ryby

W krajach o wysokim stopniu industrializacji środowisko przyrodnicze jest nieustannie narażone na negatywne oddziaływanie emisji przemysłowych, które w znacznym stopniu przyczyniają się do zanieczyszczenia gleb i innych jego elementów. Cynk jest składnikiem wielu związków emitowanych do środowiska, a takie związki, jak: ZnCl<sub>2</sub>, ZnO, pył i popiół cynkowy, są głównymi składnikami zanieczyszczeń wytwarzanych przez cynkownię. Nadmierne emisje przemysłowe cynku mogą przyczynić się m.in. do poważnego zanieczyszczenia gleb tym metalem. Cynk jest jednym z bardziej ruchliwych metali w glebie. Ze względu na dobrą rozpuszczalność związków, w których występuje, jego przyswajalność przez rośliny jest duża, a związane z tym ryzyko przechodzenia do łańcucha żywnościowego znaczące [1-3]. Decydujący wpływ na rozpuszczalność cynku, a tym samym na jego biodostępność, ma wzrost kwasowości gleby. Należy zaznaczyć, że toksyczność cynku dla organizmów roślinnych jest znacznie mniejsza niż innych metali ciężkich, np. ołowiu czy kadmu, i w praktyce poza obszarami silnie zanieczyszczonymi cynkiem nie obserwuje się toksycznego działania tego metalu. Jednak z drugiej strony uważa się, że cynk jest pierwiastkiem, którego nadmiar w glebie oraz związany z tym wzrost jego zawartości w roślinach jest szkodliwy przede wszystkim dla roślin, a nie dla zwierząt i ludzi, dla których rośliny te stanowią pożywienie [4, 5]. Duża ruchliwość cynku sprawia, że w większości gleb podlega on wylugowaniu, szczególnie jest to widoczne w glebach bardzo lekkich i lekkich [6]. Biorąc pod uwagę znaczenie cynku jako składnika pokarmowego dla roślin oraz łatwe wchodzenie cynku do łańcucha pokarmowego,

<sup>1</sup> Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, al. A. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków, tel./fax 12 662 43 41, email: Agnieszka.Baran@ur.krakow.pl, rwieczo@cyf-kr.edu.pl

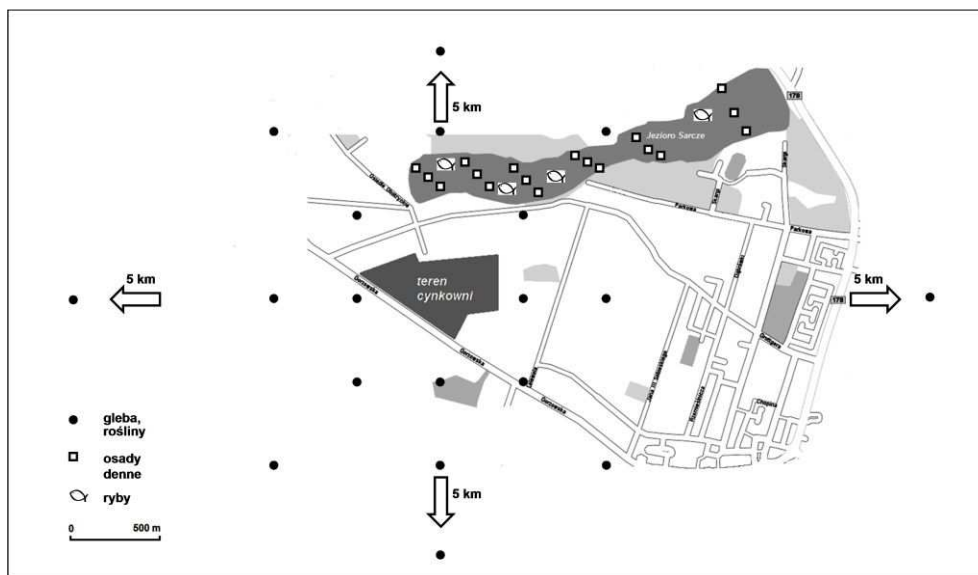
zrozumiały jest fakt szerokiego i interdyscyplinarnego zainteresowania się występowaniem i mobilnością cynku w środowisku przyrodniczym.

Celem badań było określenie tła geochemicznego oraz stopnia bioakumulacji cynku w różnych elementach środowiska w strefie potencjalnego oddziaływania cynkowni.

### Materiał i metody

Badania terenowe przeprowadzono w lipcu 2010 r. na terenie gminy Trzcianka, w rejonie potencjalnego oddziaływania wybudowanej cynkowni, w której produkcja do końca 2011 r. nie została rozpoczęta. Zgodnie z Decyzją środowiskową [7], projektowana roczna wielkość produkcji zakładu, prowadzonej metodą cynkowania ogniowego, będzie wynosić od 25 000 do 40 000 Mg stali, przy maksymalnej wydajności sięgającej  $10 \text{ Mg} \cdot \text{h}^{-1}$ .

Gmina Trzcianka leży w północno-zachodniej części Wielkopolski, na pograniczu Pojezierza Wałeckiego i Pradoliny Nadnoteckiej, w powiecie czarnkowsko-trzciańskim. Jest to teren o dużych walorach przyrodniczo-turystycznych, którego ponad 50% powierzchni zajmują lasy, a zachodnią i środkową część urozmaicają liczne jeziora. Wschodni rejon gminy, oddalony o niecałe 10 km od inwestycji, należy do obszaru Natura 2000 [8].



Rys. 1. Schemat lokalizacji miejsc pobrania próbek terenu wokół cynkowni w Trzciance

Fig. 1. Scheme of sampling location of the area around the zinc factory in Trzcianka

Do badań pobrano próbki wierzchniej warstwy gleby (0÷10 cm), a także części nadziemnych roślin jedno- i dwuliściennych z 19 punktów (rys. 1) oddalonych od środka terenu cynkowni o 0,5, 1 i 5 km w stronę głównych kierunków geograficznych (N, E, S, W) oraz położonych w odległości 0,7 i 1,4 km w kierunkach pośrednich pierwszego stopnia



(NE, SE, SW, NW). Ponadto pozyskano do badań ryby (tkanka mięśniowa od 4 osobników) i osad denny (18 próbek) z jeziora Sarcze, znajdującego się w pobliżu zakładu. Miejsca pobrania próbek lokalizowano przy użyciu odbiornika satelitarnego GPSMap 62s.

W zgromadzonym materiale glebowym wykonano oznaczenia podstawowych właściwości fizyczno-chemicznych: skład granulometryczny (metoda Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego), odczyn (potencjometrycznie w zawiesinie  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl) i zawartość C-organicznego (metoda Tiurina). W celu określenia całkowitej zawartości cynku materiał glebowy oraz osady denne roztwarzano w mieszaninach kwasów  $\text{HNO}_3$  i  $\text{HClO}_3$  (3:2), próbki roślin mineralizowano „na sucho” w temp.  $450^\circ\text{C}$  przez 12 godzin, a otrzymany popiół rozpuszczano przy użyciu kwasu azotowego(V) (1:2), natomiast tkankę mięśniową ryb mineralizowano w piecu mikrofalowym Multiwave 3000 firmy Anton Paar w mieszaninie stężonych  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  (odpowiednio 7 i  $2 \text{ cm}^3$ ). W tak uzyskanych przesączach oznaczano zawartość cynku metodą ICP-OES przy użyciu aparatu Optima 7300 DV firmy Perkin Elmer. Analizy chemiczne wykonywano w trzech powtórzeniach. Opracowanie statystyczne wyników wykonano za pomocą pakietu Statistica 10.

### Wyniki, ich omówienie i analiza

Parametry statystyczne dotyczące właściwości badanych gleb przedstawiono w tabeli 1. W okolicach cynkowni przeważały gleby o odczynie kwaśnym (46%), następnie lekko kwaśnym (23%) i bardzo kwaśnym (19%). Gleby o odczynie obojętnym stanowiły jedynie 12%. Analiza składu granulometrycznego wykazała, że aż 83% gleb to gleby bardzo lekkie, a pozostałe 17% stanowią gleby lekkie. Zawartość węgla organicznego w badanych glebach była zdecydowanie bardziej zróżnicowana niż wcześniej przedstawione parametry i mieściła się od 5,3 do  $42,2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  s.m. Również zawartość cynku w próbkach glebowych była znacząco zróżnicowana, o czym świadczy duża wartość współczynnika zmienności, wynosząca 80%. Oznaczone ilości tego metalu oscylowały pomiędzy 14,6 a  $228,1 \text{ mg Zn} \cdot \text{kg}^{-1}$  s.m. Średnia zawartość cynku wynosiła 53,7 mg, zaś mediana jedynie  $31,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  s.m. Sugeruje to istnienie w badanej próbce 19 gleb silnie prawostronnie skośnego rozkładu częstości występowania zawartości cynku, co przyczynia się do zawyżania wartości średniej arytmetycznej w analizowanym zbiorze danych.

Cynk należy do grupy pierwiastków powszechnie występujących w skorupie ziemskiej, jego średnia zawartość w glebach waha się od 30 do  $125 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  [1]. Duża zawartość cynku w glebie negatywnie wpływa na jej właściwości. Przy zawartości cynku powyżej  $100 \text{ mg Zn} \cdot \text{kg}^{-1}$  s.m. gleby ograniczane są procesy nityfikacyjne, a w przypadku gdy jego ilości przekraczają  $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  s.m. gleby, wpływa on negatywnie na większość procesów mikrobiologicznych [9]. Według badań innych autorów [4], toksyczne działanie cynku na rośliny, w zależności zarówno od ich gatunku, jak i właściwości gleby, pojawia się przy zawartości  $100\div 500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  s.m. Z przebadanych 19 próbek wierzchniej warstwy gleby tylko 16% zawierało więcej niż  $100 \text{ mg Zn} \cdot \text{kg}^{-1}$  s.m. Oceniając zaś otrzymane wyniki zgodnie z propozycją opracowaną przez zespół pracowników IUNG w Puławach [10], wyróżniającą 6-stopniową klasyfikację gleby pod względem zawartości metali ciężkich, z równoczesnym uwzględnieniem jej odczynu oraz składu

granulometrycznego, 75% badanych gleb wykazywało naturalną (stopień 0) zawartość cynku, 8% podwyższoną (stopień I), a 17% było słabo zanieczyszczonych (stopień II). Natomiast zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 roku w sprawie standardów gleby i standardów jakości ziemi [11] gleby grupy B, tj. m.in. użytków rolnych, gruntów leśnych oraz zadrzewionych i zakrzewionych czy nieużytków, uznaje się za zanieczyszczone, gdy stężenie cynku przekracza  $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  s.m. Spośród przebadanych gleb w żadnym przypadku nie stwierdzono przekroczenia powyższej wartości granicznej (tab. 1).

Tabela 1  
Wybrane właściwości fizyczno-chemiczne wierzchniej warstwy gleb z rejonu cynkowni w Trzciance

Table 1  
Selected physico-chemical properties of the top layer of soil from the area of zinc factory in Trzcianka

Parametr statystyczny/ Statistical parameter	Frakcja < 0,02 mm/ Fraction < 0.02	Odczyn/ Reaction	C-organiczny/ C-organic	Cynk/ Zinc
	[%]	pH <sub>KCl</sub>	[g · kg <sup>-1</sup> s.m.]	[mg · kg <sup>-1</sup> s.m.]
Minimum	3	4,06	5,3	14,6
Maksimum	15	6,98	42,2	228,1
Średnia/Mean	8	5,41	19,2	53,7
Mediana/Median	7	5,25	15,4	31,5
Współczynnik zmienności [%]/ Coefficient of variation [%]	41	16	41	80

Na badanym terenie przeważają gleby lekkie o kwaśnym odczynie i relatywnie małej zawartości C-organicznego (tab. 1). W przypadku emisji znacznych ilości cynku do środowiska, np. w wyniku prowadzenia działalności produkcyjnej cynkowni, nagłej awarii itp., istnieje duże ryzyko przedostania się tego metalu do łańcucha pokarmowego.

Tabela 2  
Zawartość cynku w roślinach, tkance mięśniowej ryb oraz osadach dennych z rejonu cynkowni w Trzciance [mg · kg<sup>-1</sup> s.m.]

Table 2  
Content of zinc in plants, the muscle tissue fish and bottom sediments from the region of zinc factory in Trzcianka [mg · kg<sup>-1</sup> s.m.]

Parametr statystyczny/ Statistical parameter	Rośliny/Plants (n = 19)		Ryby/Fish (n = 4)	Osad denny/ Bottom sediments (n = 18)
	Jednoliścienne/ Monocots	Dwuliścienne/ Dicotyledons		
Minimum	14,6	13,1	23,0	11,8
Maksimum	58,6	93,1	28,4	283,0
Średnia/Mean	34,1	44,7	25,9	46,0
Mediana/Median	33,2	39,1	26,5	30,8
Współczynnik zmienności [%]/ Coefficient of variation [%]	35	46	10	108

W tabeli 2 podano zawartość cynku w innych próbkach środowiskowych niż gleba, pobranych w sąsiedztwie cynkowni. W próbkach roślin mieściła się ona w przedziale od 14,6 do 58,6 mg (jednoliścienne) oraz od 13,1 do 93,1 mg (dwuliścienne) przy wartościach średnich wynoszących odpowiednio 34,1 oraz 44,7 mg Zn · kg<sup>-1</sup> s.m. Koncentracja cynku w roślinach poniżej 20 mg najczęściej oznacza jego niedobór, natomiast powyżej 100 mg

może być toksyczna dla roślin wrażliwych [4, 12]. Jednak należy pamiętać, że zależy ona od fazy rozwojowej oraz rodzaju analizowanego organu rośliny [13]. Zdecydowana większość badanych roślin zawierała ilości cynku wystarczające do zaspokojenia ich potrzeb fizjologicznych.

W celu oceny stopnia i kierunku mobilności cynku w roślinach obliczono współczynniki bioakumulacji. Wartość *współczynnika bioakumulacji* (WB) odzwierciedla zdolność roślin do pobierania cynku z gleby oraz informuje o przemieszczeniu się tego metalu z roztworu glebowego do części nadziemnych rośliny [12, 14]. Wskaźnik ten jest stosunkiem zawartości metalu w roślinie do jego ilości w glebie. W przypadku roślin jednoliściennych wartość współczynnika bioakumulacji wyniosła średnio 0,63 (0,26÷1,01), zaś dwuliściennych 0,83 (0,41÷0,89). Zgodnie z wytycznymi przedstawionymi przez Kabatę-Pendias i Pendias [15], oceniając stopień bioakumulacji cynku, wykazano średnią jego akumulację (WB 0,1-1) w roślinach. Ponadto wykazano, że parametr ten dla roślin dwuliściennych przyjmował większe wartości w porównaniu do roślin jednoliściennych. Uzyskane wyniki świadczą o większej zdolności przechodzenia cynku z gleby do roślin dwuliściennych niż jednoliściennych.

Analizując zawartość cynku w pozostałych próbkach środowiskowych, z reguły nie stwierdzono nadmiernych jego ilości (tab. 2). Mediana zawartości cynku w próbkach osadów dennych z jeziora Sarcze wynosiła 30,8 mg przy wahaniami od 11,8 do 283,0 mg · kg<sup>-1</sup> s.m. Wartość przeciętna była wyraźnie niższa od wartości uznawanej za tło geochemiczne, wynoszącej 48 mg · kg<sup>-1</sup> s.m. [16]. Tylko w jednej próbce osadów dennych wykazano średnie zanieczyszczenie tym metalem (klasę II). Zawartość cynku w rybach wykazywała niewielkie zróżnicowanie (tab. 2). Stwierdzone zawartości (23,0÷28,4 mg · kg<sup>-1</sup> s.m.) nie odbiegały od danych z piśmiennictwa naukowego, według których zawartość cynku w organizmach wodnych wynosi średnio od 6 do 64 mg · kg<sup>-1</sup> s.m. [17]. W badaniach innych autorów stwierdzono, że poszczególne narządy ryb różnią się zdolnością do kumulowania cynku, najniższe zawartości tego metalu zaobserwowano w tkance mięśniowej (24÷26 mg · kg<sup>-1</sup> s.m.) [18].

## Wnioski

1. Wyznaczone tło zawartości cynku w glebach narażonych na potencjalne oddziaływanie cynkowni wynosi średnio 53,7 mg · kg<sup>-1</sup> s.m. Oznacza to, że obecnie nie występują zanieczyszczenia gleb tym metalem na badanym terenie. Również inne elementy środowiska (rośliny, osady denne, ryby) w większości charakteryzowały się małą zawartością tego metalu.
2. Istnieje duże prawdopodobieństwo zanieczyszczenia cynkiem środowiska w okolicy cynkowni przy dużej emisji związków tego metalu przez zakład. Wpływ na to ma przewaga na badanym obszarze gleb kwaśnych (46%) i bardzo lekkich (83%) o stosunkowo małej zawartości C-organicznego.

## Literatura

- [1] Kabata-Pendias A. Zesz Nauk Komit „Człowiek i Środowisko” PAN. 2002;33:11-18.
- [2] Broadley MR, White PJ, Hammond JP, Zelko I, Lux A. New Phytol. 2007;173(4):677-702
- [3] Baran A. Proc. ECOpole. 2011;5(1):156-160.

- [4] Alloway BJ. Zinc in soils and crop nutrition. IZA Publications. Brussels: International Zinc Association; 2004. <http://www.zinc-crops.org>.
- [5] Baran A, Jasiewicz C, Klimek A. Proc ECOpole. 2008;2(2):417-422.
- [6] Spiak Z, Romanowska M, Radoła J. Zesz Probl Post Nauk Roln. 2000;471:1125-1134.
- [7] Decyzja środowiskowa 2009. [www.bip.trzcianka.pl/trzciankam/zasoby/files/urząd\\_miejski\\_trzcianki/ochrona\\_srodowiska/17\\_06\\_09\\_joskin\\_cynkownia/decyzja\\_srodowiskowa\\_z\\_raportem.doc](http://www.bip.trzcianka.pl/trzciankam/zasoby/files/urząd_miejski_trzcianki/ochrona_srodowiska/17_06_09_joskin_cynkownia/decyzja_srodowiskowa_z_raportem.doc)
- [8] Gmina Trzcianka 2011. (strona internetowa) [www.trzcianka.pl](http://www.trzcianka.pl)
- [9] Indeka L, Karaczun ZM. Zesz Nauk Komit „Człowiek i Środowisko” PAN. 2002;3:197-201.
- [10] Kabata-Pendias A, Piotrowska M, Motowicka-Terelak T, Terelak H, Witek T. Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. Puławy: IUNG; 1993;P(53):1-20.
- [11] Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 roku w sprawie standardów gleby i standardów jakości ziemi. DzU 2002, Nr 165, poz. 1359.
- [12] Stanisławska-Głubiak E, Korzeniowska J. Kryteria oceny toksyczności cynku dla roślin. Puławy: IUNG-PIB; 2005;107:12.
- [13] Cakmak I. Plant Soil. 2008;302:1-17.
- [14] Stanisławska-Głubiak E, Korzeniowska J. Electronic J of Polish Agricultural Universities. 2005;8(4). <http://www.wjpau.media.pl/volume8/issue4/art-25.html>
- [15] Kabata-Pendias A, Pendias H. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1999.
- [16] Bojakowska I, Sokołowska G. Przegląd Geol. 1998;46(1):49-54.
- [17] Jeng SS, Wang JT, Sun LT. Comp Biochem Physiol Part B. 1999;122:461-468.
- [18] Wyszowska B, Bielawski L, Falandysz J. Zesz Nauk Komit „Człowiek i Środowisko” PAN. 2002;3:521-528.

## CONTENT OF ZINC IN THE DIFFERENT ELEMENTS OF THE ENVIRONMENT IN ZONE OF POTENTIAL IMPACT GALVANIZING

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

**Abstract:** The aim of the study was to determine the geochemical background and level of zinc bioaccumulation in the different elements of the environment in the zone of the potential impacts of zinc factory. In the area of zinc factory were collected for analysis 19 samples the top soil layer (0-10 cm) and 19 samples of aboveground parts of plants. In addition, the zinc content was determined in samples of bottom sediments (18 samples) taken from the lake Sarcze near the zinc factory and in the muscle tissue of fish (4 samples). Determined geochemical background content of zinc in soils exposed to the potential impact of zinc factory plant is approximately  $53.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ d.m.}$  This means that now not performing soil pollution including metals in the examined area. Also, other elements of the environment (plants, sediment, fish) in the majority were characterized by low content of this metal. There is a high probability of contamination of the environment around zinc factory in the high emission of compounds of this metal by the factory. Effects on it has advantages in the area of acid soils (46%) and very light (83%) with a relatively low content of C-organic.

**Keywords:** zinc, zinc factory, accumulation of Zn, soil, plants, bottom sediment, fish

Barbara HERMAN<sup>1</sup>, Robert BICZAK<sup>1</sup> i Piotr RYCHTER<sup>1</sup>

## REAKCJA FASOLI SZPARAGOWEJ NA HERBICYD 1,10-FENANTROLINE

### FRENCH BEAN REACTION ON HERBICIDE 1,10-PHENANTHROLINE

**Abstrakt:** W przeprowadzonych badaniach określono wpływ herbicydu fotodynamicznego 1,10-fenantroliny (1,10-Phe), o stężeniach 2,5; 7,5 i 10,0 mM, na aktywność katalazy (EC 1.11.1.6) i peroksydazy (EC 1.11.1.7) oraz zawartość chlorofilu całkowitego i karotenoidów w liściach fasoli szparagowej (*Phaseolus vulgaris* L., cv Złota Saxa). Rośliny traktowane 1,10-Phe charakteryzowały się wyższą aktywnością peroksydazy i niższą aktywnością katalazy niż rośliny nietraktowane tym związkiem. Poziom chlorofilu całkowitego i karotenoidów w liściach fasoli szparagowej także uzależniony był od zastosowanych stężeń 1,10-Phe. Rośliny opryskane 1,10-Phe o mniejszych stężeniach cechowały się podwyższonym poziomem chlorofilu całkowitego, podczas gdy największe stężenie 1,10-Phe wywołało spadek zawartości chlorofilu w odniesieniu do roślin kontrolnych. Przy wyższych stężeniach tego herbicydu wystąpił ponadto wzrost zawartości karotenoidów w liściach roślin.

**Słowa kluczowe:** herbicydy, 1,10-fenantrolina, aktywność enzymów, chlorofil, karotenoidy

Środki ochrony roślin mają olbrzymie znaczenie w powiększaniu efektywności i jakości produkcji rolnej. Na całym świecie stosuje się rocznie około 2,5 mln Mg (ton) pestycydów. 50÷60% stosowanych pestycydów stanowią środki chwastobójcze, które są szeroko wykorzystywane w rolnictwie [1]. Chociaż herbicydy przyczyniają się do ochrony roślin, obecność ich w żywności lub środowisku budzi powszechny niepokój. Stosowanie herbicydów może mieć ponadto negatywny wpływ na rośliny inne niż docelowe, np. rośliny uprawne [2].

Negatywne oddziaływanie herbicydów na rośliny uprawne może mieć różny zakres i charakter, co w dużej mierze uzależnione jest od budowy i właściwości chemicznych aktywnego związku. 1,10-fenantrolina (1,10-Phe) jest heterocyklicznym związkiem azotowym o wysokiej aktywności biologicznej [3, 4]. W badaniach nad 1,10-Phe jako herbicydem fotodynamicznym stwierdzono, że aktywność herbicydowa tego związku uwarunkowana jest obecnością dwóch atomów azotu i ich położeniem w pozycji 1 i 10 [5]. Herbicydy fotodynamiczne, takie jak 1,10-Phe i inne chelatory metali typu pirydynowego (2,2'-dipirydył, 8-hydroksychinolina), powodują w ciemności akumulację fotodynamicznie aktywnych porfiryn (protoporfiryna IX, magnezoporfiryna IX, protochlorofilid), porfiryny te, po ekspozycji roślin na światło, indukują produkcję *reaktywnych form tlenu* (RFT), co w konsekwencji prowadzić może do uszkodzenia, a nawet śmierci rośliny [6, 7].

RFT, takie jak anionorodnik ponadtlenkowy ( $O_2^{\cdot-}$ ), rodnik hydroksylowy ( $\cdot OH$ ), nadtlenek wodoru ( $H_2O_2$ ) oraz tlen singletowy ( $^1O_2$ ), mogą prowadzić do strukturalnych i funkcjonalnych zmian lipidów, białek, chlorofilu i kwasów nukleinowych [8]. Rośliny wytworzyły szereg systemów obronnych, które chronią je przed szkodliwym działaniem RFT, w tym antyoksydacyjne enzymy (dysmutaza ponadtlenkowa, katalaza, peroksydaza

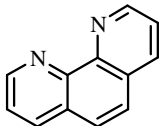
<sup>1</sup> Katedra Biochemii i Technologii Bioproduktów, Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, tel. 34 361 51 54, fax 34 366 53 22, email: b.herman@ajd.czest.pl, r.biczak@ajd.czest.pl, p.rychter@ajd.czest.pl

i reduktaza glutationowa) oraz nieenzymatyczne antyoksydanty małowymolekularne (kwas askorbinowy, glutation, karotenoidy,  $\alpha$ -tokoferol) [8, 9].

Celem przeprowadzonych badań była ocena zmian aktywności katalazy i peroksydazy oraz zawartości chlorofilu całkowitego i karotenoidów w liściach fasoli szparagowej pod wpływem herbicydu 1,10-fenantroliny stosowanego w okresie wegetacji roślin.

### Metodyka badań

W przeprowadzonym eksperymencie wazonowym fasolę szparagową (*Phaseolus vulgaris* L.) odmiany Złota Saxa wysiano w pierwszej połowie czerwca do wazonów plastikowych o pojemności około 5 dm<sup>3</sup> napełnionych ujednoliconą glebą brunatną o pH (KCl) 6,6 i zawartości próchnicy około 1,7%. Po wzejściu fasoli ilość roślin zredukowano do 5 sztuk na wazon. We wszystkich wazonach utrzymywano stałą wilgotność podłoża, na poziomie 70% ppw. W pierwszej połowie lipca rośliny jednorazowo opryskano roztworami 1,10-fenantroliny o stężeniach 2,5; 7,5 i 10,0 mM w ilości 3 cm<sup>3</sup> roztworu na roślinę.



1,10-fenantrolina (1,10-Phe)

Materiał roślinny do oznaczenia aktywności enzymatycznej peroksydazy i katalazy oraz zawartości chlorofilu i karotenoidów pobierano czterokrotnie w odstępach 1-tygodniowych (7, 14, 21 i 28 dzień po oprysku). Wyciągi do badań enzymatycznych przygotowywano poprzez homogenizację świeżego materiału roślinnego w schłodzonym buforze fosforanowym o ściśle określonym pH. Aktywność peroksydazy (EC 1.11.1.7) oznaczono z *o*-dianizydyną jako H-donor [10]. Absorbancję mierzono przy długości fali  $\lambda = 450$  nm w odstępach 15 s w okresie 3 min, wyniki przedstawiono jako przyrost absorbancji. Aktywność katalazy (EC 1.11.1.6) oznaczono poprzez określenie ilości rozłożonego H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w czasie [11]. Zawartość chlorofilu całkowitego i karotenoidów w świeżym materiale roślinnym oznaczano metodą spektrofotometryczną [12].

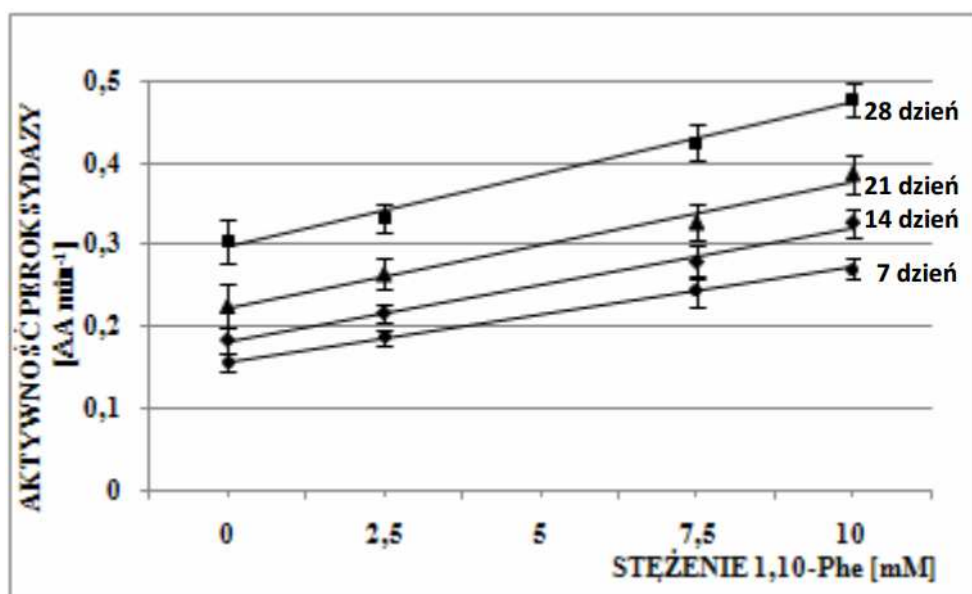
Dane zostały zanalizowane statystycznie jako odchylenia standardowe średniej. Do opisu zależności pomiędzy aktywnością enzymów a stężeniem fenantroliny zastosowano funkcję liniową.

### Wyniki badań

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że 1,10-fenantrolina (1,10-Phe) w zakresie przebadanych stężeń (2,5÷10,0 mM) spowodowała istotne zmiany aktywności peroksydazy i katalazy w liściach fasoli szparagowej (rys. 1 i 2). Jednocześnie stwierdzono wzrost aktywności peroksydazy i spadek aktywności katalazy w miarę postępującej wegetacji roślin. 1,10-Phe działała stymulująco na aktywność peroksydazy i jednocześnie inhibitowała aktywność katalazy. Zmiany aktywności badanych enzymów w dużym stopniu uzależnione były od zastosowanego stężenia związku.

Aktywność peroksydazy w liściach fasoli szparagowej była tym większa, im wyższe było stężenie 1,10-Phe, podczas gdy aktywność katalazy systematycznie się obniżała wraz

ze wzrostem stężenia tego herbicydu. Rośliny potraktowane 1,10-Phe o stężeniu 2.5 mM cechowały się o około 15% wyższą aktywnością peroksydazy i jednocześnie niższą aktywnością katalazy, średnio o 18% w odniesieniu do roślin kontrolnych, nietraktowanych tym herbicydem. Przy najwyższym z zastosowanych stężeń 1,10-Phe (10 mM) stwierdzono natomiast aż 68% wzrost aktywności peroksydazy, czemu odpowiadało 49% obniżenie aktywności katalazy w porównaniu z próbkami kontrolnymi. Pomiędzy aktywnością katalazy i peroksydazy a stężeniem 1,10-Phe stwierdzono liniowe zależności (rys. 1 i 2).



Rys. 1. Zależność pomiędzy aktywnością peroksydazy w liściach fasoli szparagowej a stężeniem 1,10-fenantroliny (7, 14, 21 i 28 dni po traktowaniu). Linie pionowe przedstawiają odchylenia standardowe średniej. Równania regresji liniowej i współczynniki korelacji dla poszczególnych terminów analiz:

$$7 \text{ dzień: } y = 0,0114x + 0,1571, R = 0,999$$

$$14 \text{ dzień: } y = 0,0348x + 0,1464, R = 0,992$$

$$21 \text{ dzień: } y = 0,0385x + 0,1850, R = 0,985$$

$$28 \text{ dzień: } y = 0,0440x + 0,2530, R = 0,992$$

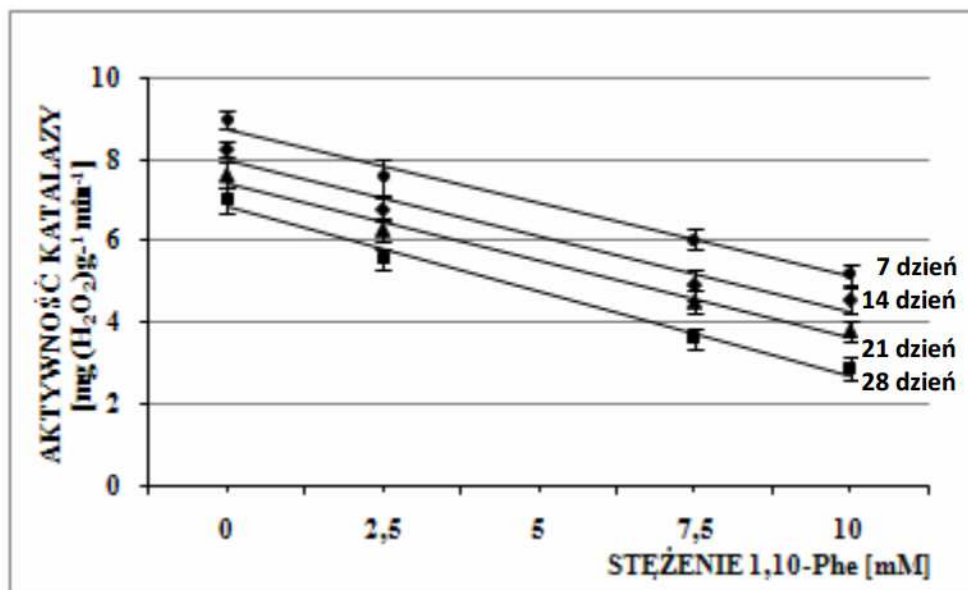
Fig. 1. Relationship between peroxidase activities in French bean leaves and concentration of 1,10-phenanthroline (7, 14, 21, 28 days after treatment). The vertical bars represent the standard deviation of the mean. Linear regression equations and correlation coefficients is present below:

$$7^{\text{th}} \text{ day: } y = 0,0114x + 0,1571, R = 0,999$$

$$14^{\text{th}} \text{ day: } y = 0,0348x + 0,1464, R = 0,992$$

$$21^{\text{th}} \text{ day: } y = 0,0385x + 0,1850, R = 0,985$$

$$28^{\text{th}} \text{ day: } y = 0,0440x + 0,2530, R = 0,992$$



Rys. 2. Zależność pomiędzy aktywnością katalazy w liściach fasoli szparagowej a stężeniem 1,10-fenantroliny (7, 14, 21 i 28 dni po traktowaniu). Linie pionowe przedstawiają odchylenia standardowe średniej. Równania regresji liniowej i współczynników korelacji dla poszczególnych terminów analiz:

$$7 \text{ dzień: } y = -0,3626x + 8,7486 \quad R = 0,985$$

$$14 \text{ dzień: } y = -0,9308x + 8,9154 \quad R = 0,965$$

$$21 \text{ dzień: } y = -0,9465x + 8,3820 \quad R = 0,987$$

$$28 \text{ dzień: } y = -1,0244x + 7,8365 \quad R = 0,988$$

Fig. 2. Relationship between catalase activities in French bean leaves and concentration of 1,10-phenanthroline (7, 14, 21, 28 days after treatment). The vertical bars represent the standard deviation of the mean. Linear regression equations and correlation coefficients is present below:

$$7^{\text{th}} \text{ day: } y = -0,3626x + 8,7486 \quad R = 0,985$$

$$14^{\text{th}} \text{ day: } y = -0,9308x + 8,9154 \quad R = 0,965$$

$$21^{\text{th}} \text{ day: } y = -0,9465x + 8,3820 \quad R = 0,987$$

$$28^{\text{th}} \text{ day: } y = -1,0244x + 7,8365 \quad R = 0,988$$

1,10-fenantrolina obok zmian aktywności enzymów spowodowała także zmiany w poziomie barwników asymilacyjnych w liściach fasoli szparagowej (tab. 1). Poziom chlorofilu całkowitego i karotenoidów w dużym stopniu uzależniony był od zastosowanych stężeń 1,10-Phe. Rośliny opryskane 1,10-Phe o mniejszych stężeniach cechowały się wyższym poziomem chlorofilu całkowitego niż rośliny nietraktowane tym herbicydem. Zaobserwowany wzrost zawartości tego barwnika wynosił średnio 22% dla stężenia herbicydu równego 2,5 mM i około 7% dla stężenia równego 7,5 mM. Największe stężenie 1,10-Phe równe 10 mM wywołało natomiast spadek poziomu chlorofilu całkowitego w odniesieniu do roślin kontrolnych, spadek ten wynosił średnio 7%. Jednocześnie stwierdzono, że generalnie poziom chlorofilu całkowitego w liściach fasoli szparagowej spada z wiekiem roślin. Odmienne zależności odnotowano natomiast w przypadku zmian zawartości karotenoidów w liściach fasoli szparagowej. Obserwowano wzrost poziomu karotenoidów w miarę postępującej wegetacji zarówno w roślinach kontrolnych, jak



i traktowanych 1,10-Phe. Niższe stężenia herbicydu spowodowały spadek zawartości karotenoidów w liściach fasoli, w porównaniu do roślin kontrolnych, spadek ten wynosił około 11% przy stężeniu związku równym 2,5 mM, oraz średnio 8% dla stężenia 1,10-Phe równego 7,5 mM. Najwyższe z zastosowanych stężeń 1,10-Phe (10 mM) prowadziło natomiast do 8% wzrostu poziomu karotenoidów w porównaniu do roślin nietraktowanych.

Tabela 1

Zmiany zawartości chlorofilu całkowitego i karotenoidów w liściach fasoli szparagowej (średnia  $\pm$ SD) w kolejnych dniach po traktowaniu 1,10-fenantroliną

Table 1

Changes in the contents of total chlorophyll and carotenoides (mean  $\pm$ SD) in French bean leaves after 7, 14, 21 and 28 days treated with 1,10-phenantroline

Stężenie 1,10-Phe [mM]	Chlorofil całkowity [mg g <sup>-1</sup> (św.m.)]				Karotenoidy [mg g <sup>-1</sup> (św.m.)]			
	7 dzień	14 dzień	21 dzień	28 dzień	7 dzień	14 dzień	21 dzień	28 dzień
0	2,042 $\pm$ 0,070	1,674 $\pm$ 0,054	1,522 $\pm$ 0,058	1,363 $\pm$ 0,063	0,070 $\pm$ 0,007	0,071 $\pm$ 0,008	0,101 $\pm$ 0,007	0,127 $\pm$ 0,009
2,5	2,157 $\pm$ 0,052	2,317 $\pm$ 0,056	1,912 $\pm$ 0,073	1,643 $\pm$ 0,053	0,062 $\pm$ 0,009	0,070 $\pm$ 0,010	0,083 $\pm$ 0,010	0,113 $\pm$ 0,008
7,5	2,047 $\pm$ 0,059	1,927 $\pm$ 0,049	1,600 $\pm$ 0,064	1,510 $\pm$ 0,062	0,067 $\pm$ 0,010	0,068 $\pm$ 0,009	0,090 $\pm$ 0,010	0,117 $\pm$ 0,008
10,0	1,749 $\pm$ 0,063	1,579 $\pm$ 0,086	1,510 $\pm$ 0,062	1,277 $\pm$ 0,061	0,074 $\pm$ 0,007	0,077 $\pm$ 0,007	0,109 $\pm$ 0,006	0,136 $\pm$ 0,007

SD - odchylenie standardowe średniej/standard deviation

## Dyskusja i wnioski

Stosowanie chemicznych środków ochrony roślin może prowadzić do zaburzenia procesów fizjologiczno-biochemicznych przebiegających w roślinach uprawnych, które mogą objawiać się między innymi zmianą aktywności katalitycznej enzymów oraz zmianą ich składu biochemicznego. Jak wynika z doniesień literaturowych, zmiany aktywności enzymów w roślinach uprawnych poddanych działaniu herbicydów są spowodowane m.in. generowanym przez te związki stresem oksydacyjnym [8, 13-16]. O tym, że herbicydy, w tym herbicydy fotodynamiczne, indukują wytwarzanie reaktywnych form tlenu, świadczą wyniki wcześniejszych badań [1, 2, 14, 17]. Wskutek stosowania herbicydów odnotowano zmiany aktywności takich enzymów antyoksydacyjnych, jak peroksydaza i katalaza [8, 9, 13-17], przy czym zmiany były różne, zależne zarówno od rodzaju związku [13, 14], dawki [13, 15], terminu analizy [15, 17], jak i samej rośliny [13]. Wyniki badań niniejszej pracy wykazały, że 1,10-fenantrolina (1,10-Phe) działała stymulująco na aktywność peroksydazy w liściach fasoli i jednocześnie inhibitowała aktywność katalazy, przy czym stopień zmian był tym większy, im wyższe było stężenie związku. Podwyższoną aktywność peroksydazy z jednoczesnym obniżeniem aktywności katalazy, jako skutek stosowania 1,10-Phe, odnotowano także we wcześniejszych badaniach przeprowadzonych na sałacie i porach [18, 19]. Wzrost aktywności peroksydazy z jednoczesnym spadkiem aktywności katalazy pod wpływem 1,10-Phe może świadczyć,

że związek ten przyspiesza proces starzenia się roślin. O tym, że wzrost aktywności peroksydazy i spadek aktywności katalazy są godnymi zaufania wskaźnikami starzenia się tkanki liściowej, sugerowano w wielu wcześniejszych pracach [20-23].

Wskaźnikami starzenia się liści mogą być także zmiany zawartości chlorofilu i karotenoidów [24-26]. Z doniesień literaturowych wynika, że herbicydy mogą wpływać na poziom barwników fotosyntetycznych w roślinach [2, 8, 14, 15, 27], co może być związane z oddziaływaniem ich na proces starzenia [25, 28]. Badania wykazały, że herbicydy fotodynamiczne, takie jak 1,10-Phe, wpływają na biosyntezę chlorofilu [29, 30]. Zmiany zawartości chlorofilu i karotenoidów w roślinach na skutek działania herbicydów uzależniane są zarówno od herbicydu [14], terminu analizy [14, 18, 19], jak i dawki [15, 18, 19]. Wyniki uzyskane w przeprowadzonych badaniach na fasoli szparagowej wskazują na silne uzależnienie zmian zawartości barwników fotosyntetycznych od stężenia herbicydu. Zaobserwowany w naszych badaniach spadek poziomu chlorofilu całkowitego w liściach fasoli traktowanej wyższą dawką 1,10-Phe może potwierdzać sugerowaną konkluzję, że związek ten przyspiesza proces starzenia się roślin wyższych. O spadku poziomu chlorofilu pod wpływem 1,10-Phe donoszono już wcześniej [6, 7, 31-34]. W przeprowadzonym eksperymencie obok zmian poziomu chlorofilu całkowitego odnotowano także zmiany zawartości karotenoidów w liściach fasoli szparagowej. Przy niższych stężeniach 1,10-Phe odnotowano spadek zawartości karotenoidów, podobne wyniki otrzymano także wcześniej [6, 7].

## Literatura

- [1] Qian H, Chen W, Sun L, Jin Y, Liu W, Fu Z. *Ecotoxicology*. 2009;18:537-543. DOI: 10.1007/s10646-009-0311-8.
- [2] Saladin G, Clément C, Magné C. *Plant Cell Rep*. 2003;21:1221-1227. DOI: 10.1007/s00299-003-0658-x.
- [3] Śliwa W. *Prace Nauk Polit Wrocław, I Ch Org i Fiz, Seria: Studia i Materiały*. 1978.
- [4] Dumitrascu F, Caira MR, Drăghici C, Căprioiu MT, Barbu L, Miu B. *Rev Roum Chim*. 2008;53(3):183-187.
- [5] Nandihalli UB, Rebeiz CA. *Pestic Biochem Physiol*. 1991;40:27-46.
- [6] Samovich TV, Shalygo NV, Kudryashov AP, Averina NG. *Russ J Plant Physiol*. 2006;53(6):814-823. DOI: 10.1134/S1021443706060136.
- [7] Toneva V, Gechev T, Mincov I. *Photosynthetica*. 2001;39(4):597-601. DOI: 10.1023/A:1015668415629.
- [8] Ferreira LC, Cataneo AC, Remaeh LMR, Corniani N, de Fatima Fumis T, de Souza YA, et al. *Pestic Biochem Physiol*. 2010;97:47-54. DOI: 10.1016/j.pestbp.2009.12.003.
- [9] Michałowicz J, Urbanek H, Bukowska B, Duda W. *Biol Plant*. 2010, 54(3), 597-600. DOI: 10.1007/s10535-010-0108-x.
- [10] Gardiner MG, Cleland R. *Phytochemistry*. 1974;13:1095-1098.
- [11] Bergmeyer HU. *Methods Enzym Anal*. New York: Academic Press; 1963.
- [12] Oren R, Werk KS, Buchmann N, Zimmermann R. *Can J For Res*. 1993;23:1187-1195.
- [13] Štajner D, Popović M, Štajner M. *Biol Plant*. 2003;47(4):575-579.
- [14] Hassan NM, Nemat Alla MM. *Acta Physiol Plant*. 2005;27(4A):429-438. DOI: 10.1007/s11738-005-0047-x.
- [15] Ivanov SV, Alexieva VS, Karanov EN. *Russ J Plant Physiol*. 2005;52(2):213-219. DOI: 10.1007/s11183-005-0033-6.
- [16] Moldes CA, Medici LO, Atahão OS, Tsai SM, Azevedo RA. *Acta Physiol Plant*. 2008;30:469-479. DOI: 10.1007/s11738-008-0144-8.
- [17] Nemat Alla MM, Hassan NM. *Acta Physiol Plant*. 2007;29:247-258. DOI: 10.1007/s11738-007-0031-8.
- [18] Herman B, Biczak R, Gurgul E. *Biol Plant*. 1998;41(4):607-611. DOI: 10.1023/A:1001808903867.
- [19] Herman B, Biczak R. *Biul Nauk UWM w Olsztynie*. 2001;12:227-237.
- [20] Vanacker H, Sandalio LM, Jiméñez A, Palma JM, Corpas FJ, Meseguer V, Gómez M, Sevilla F, Leterrier M, Foyer CH, del Río LA. *J Exp Bot*. 2006;57(8):1735-1745. DOI:10.1093/jxb/erl012.
- [21] De Felipe MR, Lucas MM, Pozuelo JM. *Plant Physiol*. 1988;46:806-811.

- [22] Goud PB, Kachole MS. *Plant Signaling Behav.* 2011;6(9):1371-1376. DOI: 10.4161/psb.6.9.16316.
- [23] Upadhyaya A, Sankhla D, Davis TD, Sankhla N, Smith BN. *J Plant Physiol.* 1985;121:453-461.
- [24] De Michele R, Formentin E, Lo Schiavo F. *Plant Signaling Behav.* 2009;4(4):319-320. DOI: 10.1111/j.1469-8137.2008.02684.x.
- [25] Prochazkova D, Sairam RK, Srivastava GC, Singh DV. *Plant Sci.* 2001;161:765-771.
- [26] Falqueto AR, Cassol D, de Magalhães Júnior AM, de Oliveira AC, Bacarin MA. *Pesq Agropec Bras.* 2009;44(7): 695-700. DOI: 10.1590/S0100-204X2009000700007.
- [27] Khan MS, Chaudhry P, Wani PA, Zaidi A. *J Appl Sci Environ Manage.* 2006;10(3):141-146.
- [28] Hippeli S, Heiser I, Elstner EF. *Plant Physiol Biochem.* 1999;37(3):167-178.
- [29] Rebeiz CA, Montazer-Zouhoor A, Hopen HJ, Wu M. *Enzyme Microb Technol.* 1984;6(9):390-396. DOI: 10.1016/0141-0229(84)90012-7.
- [30] Tripathy BC, Mohapatra A, Gupta I. *Biochim Biophys Acta.* 2007;1767:860-868. DOI: 10.1016/j.bbabi.2007.03.008.
- [31] Mostowska A. *Photosynthetica.* 1992;26(1):19-31.
- [32] Mostowska A, Kittsteiner U, Rüdiger W. *Protoplasma.* 1991;161:23-30. DOI: 10.1007/BF01328894.
- [33] Averina NG, Yaronskaya EB, Dudkina TS. *Fiziol Biokhim Kul't Rast.* 1992;24(1):54-59.
- [34] Mostowska A, Horvath G, Szigeti Z. *Z Naturforsch.* 1999;54:9-10.

## FRENCH BEAN REACTION ON HERBICIDE 1,10-PHENANTHROLINE

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

**Abstract:** Effect of photodynamic herbicide 1,10-phenanthroline (1,10-Phe), in the concentration of 2.5, 7.5 and 10.0 mM, on catalase (EC 1.11.1.6) and peroxidase (EC 1.11.1.7) activity and total chlorophyll and carotenoides contents in leaves of French bean (*Phaseolus vulgaris* L., cv Golds Saxa) have been determined. Plants treated with 1,10-Phe were characterized by higher activity of peroxidase and lower activity of catalase, as compared with non-treated plants. The total chlorophyll level and carotenoids level in French bean leaves depended on the concentration of 1,10-Phe. The plants sprayed with Phe at lower concentrations were characterized by a higher total chlorophyll level, whilst the highest 1,10-Phe concentration - 10 mM caused the chlorophyll level decrease, as compared with the control plants. Higher concentration of this herbicide resulted in an increase in the content of carotenoids in plants leaves.

**Keywords:** herbicides, 1,10-phenanthroline, enzyme activity, chlorophyll, carotenoids



Krystyna HOFFMANN<sup>1</sup>, Emilia GREK<sup>1</sup> i Marta HUCULAK-MĄCZKA<sup>1</sup>

## ZASTOSOWANIE METODY ANALIZY TERMICZNEJ W BADANIU KWASÓW HUMINOWYCH POZYSKANYCH Z POLSKICH ZŁÓŻ WĘGLA BRUNATNEGO

### APPLICATION OF THE METHOD OF THERMAL ANALYSIS IN THE STUDY OF HUMIC ACIDS EXTRACTED FROM THE POLISH LIGNITE DEPOSIT

**Abstrakt:** Celem pracy była ocena możliwości wykorzystania metody analizy termicznej w identyfikacji kwasów huminowych. Analizę przeprowadzono dla kwasów huminowych wyodrębnionych z Bełchatowskiego Zagłębia Węgla Brunatnego przy użyciu jako ekstrahenta 0,1 M wodnego roztworu NaOH. Dla porównania wykonano analizę odczynnikowych kwasów huminowych firmy Aldrich. Pozyskane kwasy huminowe zostały poddane analizie termicznej (TG/DTA). Metoda ta wykorzystuje zmianę stanu energetycznego próbki pod wpływem wzrastającej temperatury, a rezultaty widoczne są na termogramie w postaci pików endo- i egzotermicznych. Intensywność pików zależy od pochodzenia kwasów huminowych (pochodzenie złoża węgla brunatnego) oraz w dużej mierze od rodzaju użytego ekstrahenta. Metoda ta pozwala nie tylko na obserwację efektów energetycznych, ale również zmian masowych badanych substancji oraz identyfikację ich składu.

**Słowa kluczowe:** kwasy huminowe, ekstrakcja alkaliczna, analiza termiczna

Przemysł chemiczny, w tym nawozowy, uzależniony jest od bazy surowcowej. Zasoby węgla brunatnego w Polsce wynoszą 36,9 mld Mg. Główne złoża węgla brunatnego znajdują się w Zagłębiu Konińskim, Turowskim, Bełchatowskim i Sieniawie Lubuskiej. Węgiel brunatny to organiczna, osadowa skała palna (kaustobiolit) powstała w wyniku karbonizacji materiału roślinnego, głównie w okresie trzeciorzędu, a dokładnie miocenu. Proces uwęglania materiału roślinnego odbywa się w dwóch etapach: biochemicznym (torfienie, gnicie) i geochemicznym (diageneza, metamorfoza). Węgiel brunatny powstaje w wyniku diagenety torfu w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu, a następnie w wyniku metamorfizmu przekształca się w węgiel kamienny. Węgiel brunatny składa się z substancji organicznej (głównie składniki grupowe: kwasy huminowe, fulwowe, hmatomelanowe, huminy, bituminy, fuzyt, lignina, celuloza), wilgoci i substancji mineralnej. Węgiel brunatny oraz węgiel kamienny to stałe paliwa kopalne używane głównie jako surowce energetyczne. Ze względu technologicznego węgle brunatne dzieli się na: energetyczne, brykietowe, wytłewne i ekstrakcyjne. Ze względu na właściwości fizykochemiczne dzieli się je na: nisko uwęglone (miękkie), zalicza się tutaj węgle ksyliczne i ziemiste, oraz wysoko uwęglone (twarde) - węgiel matowy i błyszczący [1-3].

Węgiel brunatny ze względu na mniejszy stopień uwęglenia i kaloryczność oraz dużą zawartość substancji humusowych z powodzeniem może być stosowany jako surowiec do produkcji preparatów poprawiających jakość gleby oraz jako komponent nawozów mineralno-organicznych. Kwasy huminowe zawarte w węglu brunatnym wchodzi w skład substancji próchnicznych gleby oraz mają bardzo cenne właściwości kompleksujące składniki nawozowe, dzięki czemu celowe jest wykorzystanie ich w rolnictwie,

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

ogrodnictwie, sadownictwie i warzywnictwie jako nawóz oraz preparat poprawiający żyzność gleby [4-7].

Zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju, należy połączyć i wyważyć cele oraz skutki stosowania nawożenia w rolnictwie. Z jednej strony konieczne jest zapewnienie żywności dla ciągle wzrastającej liczby ludności świata, a z drugiej rozsądne wykorzystywanie w tym celu szeroko rozumianego środowiska. Należy wziąć tu pod uwagę m.in. wykorzystanie surowców nawozowych, szkody związane z produkcją i stosowaniem nawozów oraz wykorzystanie areалу rolniczego [8-11].

Stosując nawozy mineralne, dostarczamy potrzebne roślinie do rozwoju biogenne pierwiastki, tzw. makroelementy, do których należą N, P, K, Ca, Mg, S, oraz mikroelementy - Fe, Mn, Zn, Cu, B, Mo, Cl i Ni. Jeżeli w glebie jest zbyt mało materii organicznej, to szczególnie makroelementy nie zostaną pobrane przez rośliny i mogą stać się przyczyną m.in. eutrofizacji wód. Zjawisko to uzależnione jest bowiem od właściwości sorpcyjnych i kompleksujących substancji organicznej. W celu zwiększenia wykorzystania cennych składników nawozowych, a jednocześnie ulepszenia ochrony środowiska, we współczesnym rolnictwie odchodzi się od dotychczas używanych nawozów mineralnych na rzecz nawozów mineralno-organicznych. Takie działanie zgodne jest z zasadami zrównoważonego rozwoju, jednego z aktów prawnych, których przemysł nawozowy musi przestrzegać w Unii Europejskiej, oraz z różnymi programami i systemami zarządzania środowiskiem. Ze względów produkcyjnych i sozologicznych korzystne jest stosowanie do produkcji preparatów mineralno-huminowych, odpadowych, nieznajdujących wykorzystania w energetyce niskoenergetycznych węgli brunatnych [12-20].

W rolnictwie największe znaczenie mają węgle brunatne nisko uwęglone, zawierające około 60÷80% mas. kwasów huminowych. W celu wydzielenia kwasów huminowych z węgla brunatnego poddaje się go ekstrakcji. Ilość i jakość wyekstrahowanych kwasów huminowych zależy od pochodzenia węgla (rodzaju roślinności, z której powstał, oraz warunków - temperatury i ciśnienia) oraz rodzaju użytego ekstrahenta. Podczas pozyskiwania kwasów huminowych z węgla brunatnego zachodzi szereg procesów chemicznych i fizykochemicznych, m.in. utlenianie, nitrowanie, rozkład prowadzący do wydzielenia gazowych produktów ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ) oraz depolimeryzacja makromolekuł substancji organicznych węgla [6, 21].

Kwasy huminowe to polimerowe, bezpostaciowe kwasy organiczne, zbudowane głównie z węgla, wodoru i tlenu oraz niewielkiej ilości siarki i azotu. Podstawę budowy stanowi pierścień aromatyczny ( $C_3-C_6$ ) połączony mostkami, zawierający grupy funkcyjne. Do specyficznych właściwości kwasów huminowych, decydujących o ich wykorzystaniu w rolnictwie, zalicza się głównie: zdolność jonowymienną, hydrofilność, kwasowy charakter oraz zdolność do odwracalnych reakcji chemicznych. Powyższe właściwości kwasy huminowe zawdzięczają swojej budowie, a dokładnie reaktywnym grupom funkcyjnym [6, 13, 15, 17, 22].

W tabeli 1 zamieszczono procentową zawartość głównych pierwiastków wchodzących w skład kwasów huminowych oraz połączenia, jakie tworzą poszczególne pierwiastki [23].

Analiza termiczna to technika analityczna, która umożliwia wyznaczenie efektów cieplnych (DTA) oraz ubytków masy (TG) badanych substancji, które zachodzą w wyniku przemian fizycznych lub chemicznych w zależności od temperatury. Metoda analizy termicznej w połączeniu ze spektrometrią masową umożliwia również identyfikację składu

substancji. Termiczna analiza różnicowa wykorzystuje zmianę stanu energetycznego próbek pod wpływem wzrastającej temperatury, a rezultaty widoczne są na termogramie w postaci pików endo- i egzotermicznych. Związki próchnicze po wprowadzeniu do gleby ulegają wielu przemianom, z których najważniejsze jest utlenianie. Proces ten łatwo można analizować za pomocą derywatografu [24-30].

Tabela 1  
Procentowa zawartość głównych pierwiastków wchodzących w skład kwasów huminowych wraz z połączeniami, jakie tworzą

The percentage of major elements included in the humic acids along with the connections they make

Table 1

Pierwiastek	Zawartość [%]	Połączenie
Węgiel	56÷70	↗ łańcuchy alifatyczne
Wodór	3,3÷6,2	↗ połączenia pierścieniowe
		↗ składniki grup funkcyjnych (-OH, -COOH, >C=O i -OCH <sub>3</sub> )
Tlen	24÷33	↗ heteroatom w pierścieniach
		↗ w postaci mostków
		↗ składniki grup funkcyjnych (-OH, -COOH, >C=O i -OCH <sub>3</sub> )
Azot	3	↗ heteroatom
		↗ grupy amidowe
Siarka	2	↗ heteroatom
		↗ grupa -SO <sub>2</sub> H

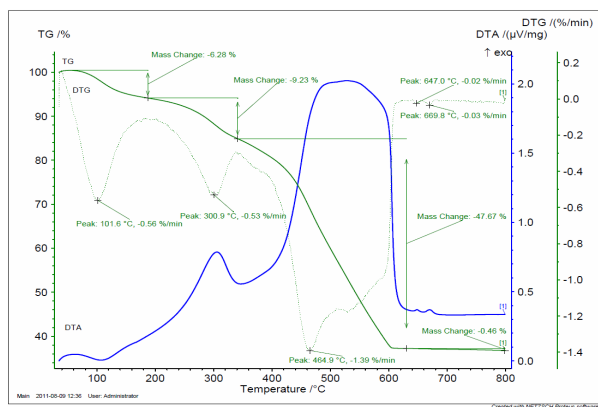
## Materiały i metody

Celem prowadzonych badań była ocena możliwości zastosowania analizy termicznej do badania kwasów huminowych wyodrębnionych z polskich złóż węgla brunatnego. W badaniach wykorzystano kwasy huminowe uzyskane z węgla brunatnego ze złóż bełchatowskich. Kwasy huminowe ekstrahowano 0,1 M wodnym roztworem NaOH o stosunku węgla do roztworu 1:10. Uziarnienie węgla brunatnego wynosiło 0,5 mm.

Analizę termiczną przeprowadzono na derywatografie firmy Netzsch STA 449 F3. Próbkę ogrzewano od temperatury 35 do 800°C w naczynku z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, w sposób dynamiczny, przyrost temperatury wynosił 5°C/min. Pomiary prowadzono w atmosferze powietrza, którego szybkość przepływu wynosiła 30 cm<sup>3</sup>/min. Analizowano próbki o masie od około 50 do 90 mg. W celu porównania kwasów huminowych ekstrahowanych z węgla bełchatowskiego analizie termicznej w tych samych warunkach poddano również handlowe kwasy huminowe firmy Aldrich.

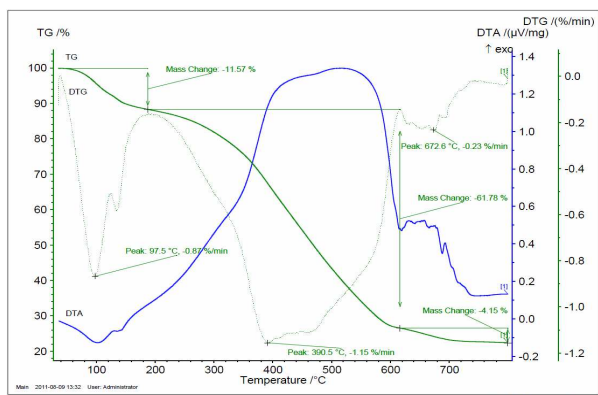
## Omówienie wyników badań

Na rysunku 1 przedstawiono przykładowe krzywe ubytku masy TG i wymiany ciepła DTA w funkcji temperatury dla odczynnikowych kwasów huminowych firmy Aldrich, a na rysunku 2 analogicznie dla reprezentatywnych kwasów huminowych wyodrębnionych z bełchatowskiego węgla brunatnego przy zastosowaniu 0,1 M NaOH.



Rys. 1. Krzywa TG/DTA kwasów huminowych firmy Aldrich

Fig. 1. TG/DTA curves of Aldrich humic acids



Rys. 2. Krzywa TG/DTA kwasów huminowych ekstrahowanych z węgla brunatnego z Belchatowa 0,1 M NaOH

Fig. 2. TG/DTA curves of humic acids extracted from lignite Belchatow with 0.1 M NaOH

## Wnioski

Analiza termiczna badanych próbek pozwala na zaobserwowanie charakterystycznych temperatur ich rozkładu, które przypisać można reakcjom chemicznym i przemianom fazowym, jakie zachodzą w czasie ogrzewania badanej substancji. Krzywe TG i DTG umożliwiają oszacowanie zmian masy badanej substancji podczas liniowego wzrostu temperatury. Krzywa DTA rejestruje różnicę temperatur między badaną próbką a próbką termicznie obojętną i w połączeniu z termogravimetrią pozwala na powiązanie poszczególnych efektów termicznych z odpowiednimi przemianami, reakcjami.

Pierwszy, endotermiczny pik występuje zarówno w próbce odczynnikowych kwasów huminowych (Aldrich), jak i tych otrzymanych z węgla brunatnego. Pik ten występuje w pobliżu 100°C i jest on związany z utratą wilgoci (dehydratacja). Niewielkie przesunięcia pików wynikają z faktu, że woda jest związana w różnym stopniu.



Powyżej tej temperatury następuje degradacja materii organicznej, której towarzyszy egzotermiczny efekt. Przemiany pomiędzy 200÷400°C są najprawdopodobniej wynikiem spalania polisacharydów, degradacji grup funkcyjnych i związków fenolowych. Przemiana ta jest wyraźnie widoczna na wykresie odczynnikowych kwasów huminowych (Aldrich), natomiast na wykresie kwasów huminowych otrzymanych z węgla brunatnego nie obserwuje się wyraźnej zmiany.

Kolejny egzotermiczny pik widoczny jest w zakresie 400÷600°C. Związany jest on z rozkładem (spaleniem) struktur aromatycznych (alkilowe związki aromatyczne), polifenoli i rozpadem wiązań C-C. W przypadku kwasów huminowych firmy Aldrich, temperaturze tej odpowiada największy ubytek masy - 47,67%. Oznacza to, że kwasy te zawierają w swojej budowie w większości związki stabilne termicznie. W przypadku kwasów huminowych ekstrahowanych NaOH brak jest wyraźnej granicy między przedziałami temperatur. Na termogramie widoczny jest tylko jeden duży pik egzotermiczny w zakresie temperatur 180÷620°C, któremu towarzyszy ubytek 61,78% masy. Efektu tego nie obserwuje się w przypadku kwasów firmy Aldrich.

Ostatni efekt egzotermiczny zachodzi w temperaturze powyżej 600°C i związany jest najprawdopodobniej z wysokotemperaturowymi przemianami związanymi z reakcjami polikondensacji, depolimeryzacji, pirolizy. Efekt ten jest obserwowany głównie dla kwasów huminowych ekstrahowanych NaOH.

## Podziękowania

Praca naukowa finansowana w ramach Działalności Statutowej ze środków na naukę Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach umowy S10095.

## Literatura

- [1] Roga B, Tomków K. Chemiczna technologia węgla. Warszawa: Wyd Nauk Techn; 1971.
- [2] Kalembasa S, Tengler S. Wykorzystanie węgla brunatnego w nawożeniu. Siedlce: WSPR; 1992.
- [3] Bielowicz B. Fuel. 2012;96:497-510. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.12.066.
- [4] Chassapis K, Roulia M. Int J Coal Geol. 2008;75:185-188. DOI: 10.1016/j.coal.2008.04.006.
- [5] Giannouli A, Kalaitzidis S, Siavalas G, Chatziapostolou A, Christanis K, Papazisimou S, Papanicolaou C, Foscolos A. Int J Coal Geol. 2009;77:383-393. DOI: 10.1016/j.coal.2008.07.008.
- [6] Huculak-Mączka M, Hoffmann K, Hoffmann J. Przem Chem. 2010;89(4):396-399.
- [7] Hoffmann K, Popławski D, Huculak-Mączka M, Hoffmann J. Proc ECOpole. 2010;4(2):377-381.
- [8] Yunju L, Kahrl F, Jianjun P, Roland-Holst D, Yufang S, Wilkes A, Jianchu X. Agr Syst. 2012;110:78-89. DOI: 10.1016/j.agsy.2012.03.011.
- [9] Hoffmann K, Hoffmann J. Przem Chem. 2003;82(8/9):837-939.
- [10] Skiba T, Hoffmann-Stochmiałek J, Hoffmann K. Metoda analizy LCA z wykorzystaniem programu GaBi na przykładzie produkcji SSP. VII Konferencja Naukowa Studentów Człowiek - cywilizacja - przyszłość. Wrocław, 18-20 maja 2009: referaty. T. 2. Wrocław: Ofic Wyd Polit Wrocław; 2009:209-214.
- [11] Hoffmann K, Hoffmann J. Amer J Biol Sci. 2007;2(4):254-259. DOI: 10.3844/ajabssp.2007.254.259.
- [12] Zhang J, Hu F, Li H, Gao X, Song X, Ke X, Wang L. Appl Soil Ecol. 2011;51:1-8. DOI: 10.1016/j.apsoil.2011.08.004.
- [13] Marinari S, Masciandaro G, Ceccanti B, Grego S. Bioresource Technology. 2000;72:9-17. DOI: 10.1016/S0960-8524(99)00094-2.
- [14] Chassapis K, Roulia M, Tsirigoti D. Int J Coal Geol. 2009;78:288-295. DOI: 10.1016/j.coal.2009.03.004.
- [15] Kwiatkowska J, Provenzano M.R, Senesi N. Geoderma. 2008;148:200-205. DOI: 10.1016/j.geoderma.2008.10.001.
- [16] Huculak-Mączka M, Hoffmann K, Hoffmann J. Zesz Probl Post Nauk Roln. 2009;537:145-151.
- [17] Hoffmann K, Huculak-Mączka M. Przem Chem. 2011;90(5):792-795.

- [18] Hoffmann K. Sozologiczne właściwości węgla brunatnego jako komponentu w nawozach mineralno-organicznych, VII Konferencja Technologie bezodpadowe i zagospodarowywanie odpadów w przemyśle chemicznym i rolnictwie: 15-18 czerwca 2010, Międzyzdroje. Szczecin: Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego; 2010:83-86.
- [19] Huculak-Mączka M, Hoffmann K, Skut J, Hoffmann J. Proc ECOpole. 2010;4(2):383-387.
- [20] Borowiec M, Hoffmann K, Hoffmann J. Zesz Probl Post Nauk Roln. 2009;541:55-60.
- [21] Augustyn D, Martyniuk H, Urbaniak H, Dzik H. Koks Smoła Gaz. 1989;1:12-17.
- [22] Chen Y, Senesi M, Schnitzer M. Geoderma. 1978;20(2):87-104.
- [23] Maciejewska A. Węgiel brunatny jako źródło substancji organicznej i jego wpływ na właściwości gleb. Warszawa: Ofic Wyd Polit Warszaw; 1998.
- [24] Zhang Y, Du J, Zhang F, Yu Y, Zhang J. Estuar Coast Shelf S. 2011;93:220-227. DOI: 10.1016/j.ecss.2010.12.025.
- [25] Francioso O, Montecchio D, Gioacchini P, Cavani L, Ciavatta C, Trubetskoj O, Trubetskaya O. Geoderma. 2009;152:264-268. DOI: 10.1016/j.geoderma.2009.06.011.
- [26] Ptak W, Gołębiowska D, Wegner K. Zesz Probl Post Nauk Roln. 1993;411:221-228.
- [27] Sirbu C, Cioroianu T, Rotaru P. Physics AUC. 2010;20:120-126.
- [28] Francioso O, Montecchio D, Gioacchini P, Ciavatta C. Appl Geochem. 2005;20:537-544. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2004.10.003.
- [29] Szombathová N, Dębska B, Lacko-Bartošová M, Zaujec A, Gonet S.S. Acta Sci Pol Agricult. 2004;3(2):37-45.
- [30] Plante A, Fernández J, Leifeld J. Geoderma. 2009;153:1-10. DOI: 10.1016/j.geoderma.2009.08.016.

## THE APPLICATION OF THE METHOD OF THERMAL ANALYSIS IN THE STUDY OF HUMIC ACIDS EXTRACTED FROM THE POLISH LIGNITE DEPOSIT

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

**Abstract:** The aim of this study was to evaluate the humic acids extracted from the Polish lignite deposits, using 0.1 M NaOH. Obtained humic acids were subjected to thermal analysis (TG/DTA). This method uses the change of the energy of the sample under the influence of increasing temperature, and the results are visible on the thermogram in the form of endo and exothermic peaks. The intensity of the peak depends on the origin of humic acids (the origin of lignite deposit) and to a large extent on the type of extractant. This method allows not only to observe the effects of energy, but also mass changes of the test substances and the identification of their composition.

**Keywords:** humic acids, alkaline extraction, thermal analysis

Krystyna HOFFMANN<sup>1</sup>, Agnieszka KASPRZYSZAK<sup>1</sup>, Józef HOFFMANN<sup>1</sup>  
i Jakub SKUT<sup>1</sup>

## OZNACZANIE OŁOWIU W PREPARATACH NAWOZOWYCH TYPU PAPR METODĄ WOLTAMPEROMETRII PULSOWEJ RÓŻNICOWEJ

### LEAD DETERMINATION IN FERTILIZERS PREPARATIONS TYPE PAPR BY DIFFERENTIAL PULSE VOLTAMPEROMETRY METHOD

**Abstrakt:** Użycie nawozów fosforowych na świecie w ostatnich latach ulega ciąglemu zmniejszaniu. Powodem jest wzrost cen jednostkowych składników odżywczych, co skutkuje automatycznym wzrostem cen nawozów fosforowych. Jak wiadomo, fosfor w nawozie przyczynia się nie tylko do wzrostu, ale także do stabilizacji produkcji roślinnej. Dlatego też względy ekonomiczne wymusiły konieczność poszukiwania tańszych rozwiązań dla nawożenia roślin. Nawozy zawierające częściowo rozłożony fosforyt, czyli nawozy typu PAPR (*partially acidulated phosphate rock*), wykazują długotrwałe działanie dzięki zawartości fosforu o różnym stopniu rozpuszczalności. Dlatego mogą być one alternatywą dla dotychczasowych źródeł fosforu, takich jak superfosfat. Ważna jest optymalizacja składu nawozów typu PAPR. Zawartość makro- i mikroelementów, takich jak cynk, mangan, miedź, żelazo, determinuje przydatność określonego preparatu do celów nawozowych. Znajomość poziomu stężeń metali ciężkich w danym nawozie może się okazać kluczowa, jeśli chodzi o ekologiczne i zdrowotne aspekty wykorzystywania nawozów fosforowych częściowo rozłożonych. W laboratorium wytwarzano produkty typu PAPR, roztwarzając fosforyty z niestechiometryczną ilością kwasu siarkowego. Następnie przeprowadzano mineralizację odpowiednich odważek uzyskanych nawozów w celu oznaczenia stężenia ołowiu. Zawartość ołowiu w nawozach typu PAPR badano za pomocą urządzenia Autolab metodą woltamperometrii pulsowej różnicowej.

**Słowa kluczowe:** fosforyty częściowo rozłożone, metale ciężkie, ołów, woltamperometria

Zanieczyszczenie gleby metalami ciężkimi jest obecnie dużym problemem państw uprzemysłowionych [1]. Wysoka koncentracja metali ciężkich w glebach może powodować nie tylko ryzyko dla ekosystemów, ale także dla ludzi. Jak wiadomo, gleby uprawne oraz stosowane nawozy mineralne zawierają pewne ilości metali ciężkich, takich jak kadm, miedź, ołów czy rtęć, pochodzące głównie ze źródeł antropogennych. Zważając na negatywny wpływ tych związków na zdrowie człowieka, zaleca się ograniczanie ich zawartości w stosowanych preparatach nawozowych poprzez odpowiednie monitorowanie poziomu stężeń występujących zarówno w surowcach mineralnych, jak i wyprodukowanych nawozach [1, 2].

Ołów jest jednym z lepiej poznanych metali ciężkich stanowiących duże zagrożenie dla zdrowia człowieka [3]. Średnia naturalna zawartość ołowiu dla gleb Polski wynosi 18 ppm, a przyjmuje się, iż dla większości gleb naturalna zawartość tego metalu nie powinna przekraczać 20 ppm [4]. Ze względu na słabą migrację ołowiu naturalne jego rozmieszczenie w profilu glebowym odzwierciedla zawartość w skałach macierzystych. Jednak występowanie ołowiu w powierzchniowych warstwach gleb związane jest w dużym stopniu z wpływem czynników antropogennych i jest z reguły zawyżone w stosunku do

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

naturalnej jego zawartości. Na ogół ołów jest mało mobilny w warunkach glebowych. Metal ten rzadko występuje w postaci kationu  $Pb^{2+}$ , tworzy natomiast jony kompleksowe, jak np.  $Pb(OH)^+$  i  $Pb(OH)_4^{2-}$ , które w znacznym stopniu regulują procesy sorpcji i desorpcji. W glebach kwaśnych dominują formy ołowiu w związkach organicznych, które mogą zarówno zwiększać, jak i zmniejszać jego migrację. Ruchliwe formy ołowiu w glebach kwaśnych występują głównie jako kationy  $Pb^{2+}$  i  $PbHCO_3^+$  oraz kompleksy organiczne. W glebach alkalicznych natomiast dominują:  $Pb(OH)^+$  oraz  $Pb(CO_3)_2^{2-}$ .

Ołów jest silnie wiązany przez większość komponentów glebowych: minerały ilaste, wodorotlenki Fe i Al oraz substancję organiczną. Wytrącanie ołowiu w postaci węglanów i fosforanów jest istotnym procesem decydującym o jego unieruchomieniu w glebach przy  $pH > 6,5$ . Jednakże jest on szczególnie koncentrowany w minerałach fosforanowych, w których może nagromadzić się aż do zawartości około 30% mas. PbO. Zawartość ołowiu w fosforytach używanych do produkcji nawozów fosforowych determinuje jego stężenia w wyprodukowanych materiałach nawozowych. Dlatego ważny jest nie tylko aspekt ekonomiczny dla stosowanych różnych rozwiązań w produkcji nawozów fosforowych, ale także gwarancja, iż otrzymany nawóz niesie jak najmniejsze potencjalne zagrożenie zarówno dla ekosystemów, jak i dla zdrowia człowieka.

Obiecującą alternatywą dla dotychczasowych źródeł fosforu, takich jak nawozy superfosfatowe, stały się w ostatnich latach nawozy typu PAPR (*partially acidulated phosphate rock*). Powstają one poprzez częściowy rozkład fosforytu w wyniku użycia mniejszej niż stechiometryczna ilości kwasu  $H_2SO_4$  lub  $H_3PO_4$ . Stosowanie tego typu nawozów jest ekonomicznie bardziej opłacalne, a dodatkowo fosfor pochodzący z nawozów typu PAPR pozostaje dłużej w formie fosforanu dwuwapniowego, który jest lepiej przyswajalny przez rośliny [5].

Zachowanie się ołowiu w glebach oraz kontrola jego zawartości w stosowanych nawozach jest przedmiotem wielu badań, których podstawowym celem jest określenie jego przyswajalności, migracji do wód gruntowych, toksyczności dla organizmów glebowych oraz stopnia włączania do łańcucha żywieniowego [4].

## Materiały i metody

W pracy oznaczano zawartość ołowiu w preparatach nawozowych typu PAPR, wykorzystując metodę voltamperometrii pulsowej różnicowej zgodnie z Polską Normą PN-92/C-87070/05. Metoda polegała na przeprowadzeniu związków ołowiu znajdujących się w badanej próbce nawozu do roztworu za pomocą kwasu nadchlorowego, a następnie uzyskaniu piku metalu metodą voltamperometryczną [6, 7].

Do produkcji nawozu typu PAPR stosowano odważkę 50 g fosforytu ZIN, który roztwarzano z niestechiometryczną ilością kwasu siarkowego, uzyskując produkty o różnym stopniu normy stechiometrycznej:  $\eta_{PAPR} = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$  i  $0,5$ . Preparaty nawozowe wytwarzano w reaktorze laboratoryjnym Atlas Syrris, umożliwiającym kontrolę temperatury i czasu procesu,  $pH$  oraz szybkości mieszania. Po zakończeniu reakcji uzyskany preparat nawozowy suszono w temperaturze pokojowej przez ok. 24 h przed przeprowadzeniem próbki do roztworu. W celu przygotowania próbek nawozów fosforowych odważano około 3 g badanego nawozu, dodawano  $10\text{ cm}^3$  kwasu

nadchlorowego, a następnie zawartość zlewki ogrzewano do wrzenia do wyraźnego rozjaśnienia roztworu. Następnie dodawano 5 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, ponownie ogrzewano do wrzenia, a po ochłodzeniu zawartość zlewki przenoszono ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup> i uzupełniano wodą destylowaną. Tak przygotowany roztwór mieszano i ponownie sączono i z przesączu pobierano próbki do dalszej analizy. Oznaczenie zawartości ołowiu wykonywano w kolbach pomiarowych pojemności 50 cm<sup>3</sup>, do których wprowadzano 25 cm<sup>3</sup> elektrolitu podstawowego (chlorek sodu i podfosforyn sodowy), 1 cm<sup>3</sup> 0,1% roztworu żelatyny w celu minimalizacji szumów, 4, 6, 8 lub 10 cm<sup>3</sup> przygotowanego roztworu próbki. Stężenia ołowiu w badanych próbkach nawozowych oznaczano w elektrochemicznym urządzeniu Metrohm Autolab. Piki ołowiu rejestrowano w zakresie potencjałów od -0,2 do -0,7 V, otrzymując najbardziej wyraźne piki ołowiu przy wartości półfali około -0,38 V [8].

## Wyniki

W tabeli 1 podano otrzymane uśrednione stężenia ołowiu dla zmieniającego się stopnia normy stechiometrycznej PAPR, obliczone zgodnie ze wzorem zamieszczonym w PN-92/C-87070/05.

Średnia zawartość ołowiu dla fosforowych preparatów nawozowych o zmiennym stopniu normy stechiometrycznej

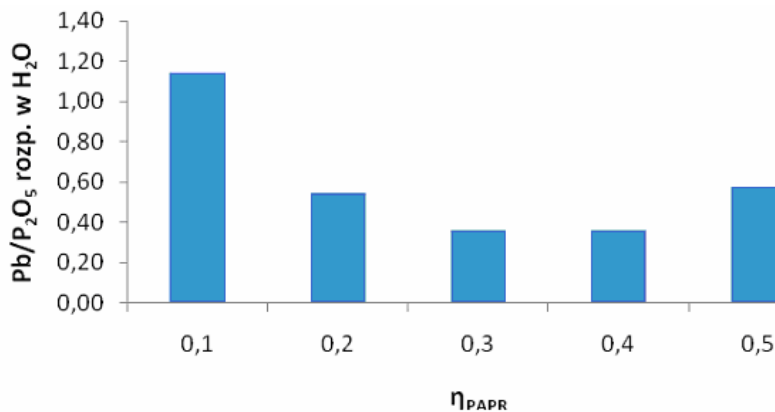
Tabela 1

The average content of Pb in phosphate fertilizer formulations differing in degrees of stoichiometric norm

Nr próbki	Stopień normy stechiometrycznej PAPR $\eta_{\text{PAPR}}$	Stężenie ołowiu [ $\mu\text{g/g}$ ]
1	0,1	0,364
2	0,2	0,368
3	0,3	0,375
4	0,4	0,487
5	0,5	0,948
6	Fosforyt ZIN	1,00375

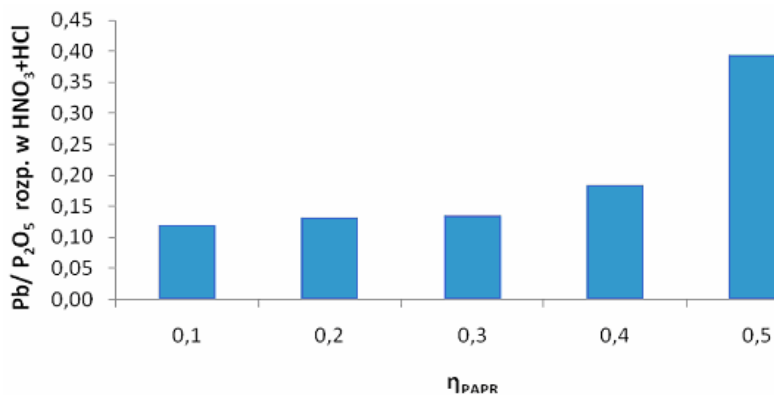
Wraz ze wzrastającym stopniem normy stechiometrycznej  $\eta_{\text{PAPR}}$  obserwuje się wzrastające stężenie ołowiu w badanych próbkach nawozowych. Dodatkowo wykonano oznaczenie zawartości ołowiu w surowcu fosforowym i uśredniono uzyskane poziomy stężenie metalu ciężkiego. Zawartość ołowiu w fosforycie ZIN jest najwyższa w porównaniu z wyprodukowanymi preparatami nawozowymi typu PAPR.

Zawartość ołowiu w otrzymanych preparatach nawozowych typu PAPR porównano z zawartością P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w tych nawozach. Współczynnik Pb/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> uzyskano poprzez podzielenie wartości stężenia ołowiu (tab. 1) przez zawartość fosforu rozpuszczalnego w wodzie lub fosforu całkowitego w otrzymanych nawozach typu PAPR. Fosfor rozpuszczalny w wodzie oznaczano metodą spektrofotometryczną z zastosowaniem odczynnika wanadomolibdenianowego w fazie wodnej, natomiast tzw. fosfor całkowity oznaczano poprzez wstępną mineralizację preparatów nawozowych mieszaniną kwasów azotowego i solnego w stosunku objętościowym 3:1, a następnie spektrofotometrycznie [9, 10]. Uzyskane współczynniki odniesiono do zmieniającej się normy stechiometrycznej PAPR.



Rys. 1. Porównanie współczynnika zawartości ołowiu do zawartości fosforu rozpuszczalnego w wodzie zgodnie ze zmieniającym się stopniem normy stechiometrycznej PAPR

Fig. 1. Comparison of the ratio of lead to water-soluble phosphorus content in accordance with the various standards of the degree of PAPR stoichiometric norm



Rys. 2. Porównanie współczynnika zawartości ołowiu do zawartości fosforu rozpuszczalnego w mieszaninie kwasów mineralnych HNO<sub>3</sub> + HCl (3:1 v/v) zgodnie ze zmieniającym się stopniem normy stechiometrycznej PAPR

Fig. 2. Comparison of the ratio of lead to phosphorus soluble in mineral acids HNO<sub>3</sub> + HCl (3:1 v/v) content in accordance with the various standards of the degree of PAPR stoichiometric norm

Na podstawie analizy wartości współczynnika zawartości ołowiu do zawartości fosforu rozpuszczalnego w mieszaninie kwasów mineralnych (rys. 2) widać, iż wraz ze wzrastającym stopniem normy stechiometrycznej  $\eta_{\text{PAPR}}$  rośnie ilość ołowiu zawartego w preparatach nawozowych typu PAPR. Ołów pochodzi w tym przypadku w głównej mierze z surowca fosforowego, jakim jest fosforyt ZIN; w niewielkim stopniu można również obserwować kontaminację próbek używanymi odczynnikami, jednak są to śladowe ilości ołowiu wprowadzane wraz z odczynnikiem. Dla zależności współczynnika zawartości ołowiu do zawartości fosforu rozpuszczalnego w wodzie obserwuje się

odwrotną tendencję niż w przypadku fosforanów całkowitych. Wiąże się to z faktem, iż wraz ze wzrostem stopnia normy stechiometrycznej PAPR rośnie zawartość fosforu rozpuszczalnego w wodzie, czyli związków fosforu przyswajalnych dla roślin i organizmów żywych, maleje natomiast zawartość fosforanów całkowitych.

## Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań wynika, że najwyższa zawartość ołowiu występuje w fosforycie ZIN pochodzącym z Izraela, co jest spowodowane właściwościami minerałów fosforanowych do sorbowania tego metalu ciężkiego. Jednakże należy pamiętać, iż fosforyt ZIN wykazuje bardzo małą zawartość ołowiu w porównaniu do fosforytów pochodzących z innych regionów świata, np. fosforyt z Pakistanu o średniej zawartości ołowiu 89  $\mu\text{g/g}$  lub fosforyt ze złóż zlokalizowanych w Afryce Południowej - 35  $\mu\text{g/g}$  [11]. Dzięki częściowemu rozłożeniu surowca fosforowego poprzez użycie mniejszej niż stechiometryczna ilości kwasu siarkowego uzyskano preparaty nawozowe typu PAPR o mniejszej zawartości ołowiu niż surowiec fosforowy. Użycie do analizy kwasu siarkowego spowodowało przekształcenie organicznych związków ołowiu w trudno przyswajalne formy siarczanowe. Dodatkowo analiza polarograficzna wykazała, iż wraz ze wzrastającym stopniem normy stechiometrycznej nieznacznie wzrasta zawartość ołowiu w badanych próbkach w odniesieniu do ilości fosforanów całkowitych. Najkorzystniejsze ze względu na ograniczoną zawartość toksycznego metalu ciężkiego, jakim jest ołów, jest stosowanie jak najniższych norm stechiometrycznych  $\eta_{\text{PAPR}}$  oraz używanie surowca fosforowego o jak najmniejszej zawartości tego metalu ciężkiego. Zawartość ołowiu w wytworzonych nawozach typu PAPR jest na tak niskim poziomie, iż przy stosowaniu ich w celach nawozowych w klimacie umiarkowanym, np. dla kukurydzy, która wykazuje największą reakcję na nawożenie fosforem, zawartość ołowiu na 1 ha upraw wynosiłaby zaledwie 9,61 mg Pb (przy zastosowaniu  $\eta_{\text{PAPR}} = 0,1$ ) [12]. Dlatego też nawozy zawierające częściowo rozłożony fosforyt są konkurencyjne względem innych nawozów fosforowych nie tylko z przyczyn ekonomicznych, gdyż do ich produkcji może być użyty fosforyt o obniżonej zawartości  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ale dodatkowo dzięki ich stosowaniu może nastąpić spadek zawartości ołowiu w powierzchniowych poziomach gleb uprawnych, co wpłynie korzystnie na mikroflorę, mikrofaunę oraz zmniejszy potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzkiego.

## Podziękowania

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2013 jako projekt badawczy nr NN209213138.

## Literatura

- [1] Zhang M, Pu J. J. Environ. Sci. 2011;23:607-615. DOI: 10.1016/S1001-0742(10)60455-X.
- [2] Hee Park J, Bolan N, Megharaj M, Naidu R. Water Air Soil Pollut. 2012;223:599-608. DOI: 10.1007/s11270-011-0885-7.
- [3] Lena Q Ma, Gade N Rao. J Environ Qual. 1997;26:788-794. DOI: 10.2134/jeq1997.00472425002600030028x.
- [4] Kabata-Pendias A, Pendias H. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1993.
- [5] Hagin J, Harrison R. Fert Res. 1993;35:25-31. DOI: 10.1007/BF00750217.

- [6] Nawozy sztuczne, Badanie zawartości arsenu, kadmu, ołowiu i rtęci w nawozach azotowych i fosforowych. Oznaczanie ołowiu. PN-92/C-87070/05.
- [7] Zajt T. Metody voltamperometryczne i elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna. Gdańsk: Wyd. Polit Gdańsk; 2001.
- [8] Skut J, Hoffmann J, Hoffmann K. *Przem Chem.* 2010;89:534-539.
- [9] Rozporządzenie (WE) No. 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 X 2003 r. w sprawie nawozów. *Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej* 21 XI 2003 r., L 304.
- [10] PN-88/C-87015 - Nawozy sztuczne, Metody badań zawartości fosforanów.
- [11] Sabiha-Javied, Mehmood T, Chaudhry MM, Tufail M, Irfan N. *Microchem J.* 2009;91:94-99. DOI: 10.1016/j.microc.2008.08.009.
- [12] Potarzycki J. *Acta Sci Pol Agricultura.* 2008;7:71-79.

## LEAD DETERMINATION IN FERTILIZERS PREPARATIONS TYPE PAPR BY DIFFERENTIAL PULSE VOLTAMPEROMETRY METHOD

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

**Abstract:** Use of phosphate fertilizers in the world constantly decreases in the last few years. The reason is increase of a unit prices of nutritious components what results in automatic growth of phosphate fertilizers prices. It is a well know fact that phosphorus in a fertilizer causes not only growth but also a stabilization of plant production. That is why economic aspects exacted a necessity of searching cheaper solutions for plant fertilization. Fertilizers containing partially acidulated phosphate rock like PAPR show long-lasting activity thanks to content of phosphorus with different solubility content. Therefore, they can be an alternative for present sources of phosphorus like superphosphate. Very important is an optimization of PAPR composition. Content of macro- and microelements like zinc, manganese, copper, iron determine usefulness of definite preparation for fertilization goals. Knowledge of heavy metals concentration in given fertilizer may turn out fundamental if we are talking about ecological and healthy aspects of using partially acidulated phosphate rocks. Products type PAPR were made in laboratory by dissolving phosphorites with unstoichiometric quantity of sulphuric acid. Next mineralization of appropriate fertilizer weighted amount was conducted in the aim of determine heavy metal concentration. Lead content in fertilizers type PAPR was studied in Autolab device using differential pulse voltamperometry method.

**Keywords:** partially acidulated phosphate rock, heavy metals, lead, voltamperometry



Andrzej JAGUŚ<sup>1</sup>, Victoria KHAK<sup>2</sup>, Martyna A. RZĘTAŁA<sup>3</sup> i Mariusz RZĘTAŁA<sup>3</sup>

## SKŁAD CHEMICZNY OSADÓW DENNYCH ZBIORNIKA IRKUCKIEGO

### CHEMICAL COMPOSITION OF BOTTOM SEDIMENTS OF IRKUTSK RESERVOIR

**Abstrakt:** Konsekwencją budowy zbiorników wodnych jest tworzenie się pokrywy osadów dennych. Osady często są postrzegane jako środowisko akumulacji substancji chemicznych, w tym zwłaszcza związków fosforu oraz wielu mikrozanieczyszczeń. Badaniom chemicznym poddano osady denne Zbiornika Irkuckiego. Jest to najwyższy zbiornik kaskady rzeki Angary, zasilany głównie wodami wypływającymi z jeziora Bajkał. Badania prowadzono w lipcu 2010 roku w rejonie miejscowości Nowogrudnina i Patrony. W składzie podstawowym osadów dominował ditlenek krzemu ( $\text{SiO}_2$ ) - 56,75÷61,24%. Znacząca była też zawartość  $\text{Al}_2\text{O}_3$  14,12÷15,79% oraz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  6,04÷7,17%. Pięciotlenek fosforu ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) występował w ilości 0,17÷0,24%. Wśród pierwiastków śladowych największym udziałem w materiale osadowym wyróżniały się: bar 582÷615 ppm, cyrkon 200÷863 ppm, stront 186÷274 ppm, chrom 147÷243 ppm, wanad 123÷140 ppm, cer 85÷151 ppm i cynk 73÷94 ppm. Na ogół zawartości pierwiastków śladowych w osadach nie przekraczały naturalnych zawartości w skałach i glebach. Tylko nieliczne pierwiastki, np. chrom, występowały w ilościach większych niż tło geochemiczne.

**Słowa kluczowe:** Syberia, kaskada Angary, Zbiornik Irkucki, osady denne, skład chemiczny

Funkcjonowanie jezior i zbiorników wodnych wiąże się z powstawaniem pokrywy osadów dennych. Formuje się ona w procesach sedymentacji oraz sedentacji [1]. W przypadku zbiorników zaporowych zdecydowanie dominuje sedymentacja, a podstawowym źródłem akumulowanego w formie osadów materiału są wody zasilających rzek [2, 3]. Potwierdzają to metody określania wielkości zamulania zbiorników, bazujące często na charakterystykach przepływu rzeczny [4, 5]. Wiek osadów dennych zbiorników zaporowych najczęściej nie przekracza kilkudziesięciu lat, stąd też nie należy przypisywać im znaczenia dla badań paleogeograficznych, co jest znamienne dla osadów jeziornych. Osady zbiornikowe są za to doskonałym wskaźnikiem wpływu zlewniowych na geosystem zbiornika, a także odzwierciedlają jego stan ekologiczny. Często podkreśla się, że mają duże znaczenie w kształtowaniu obiegu fosforu w zbiorniku, będąc - spośród składowych ekosystemu limnicznego - głównym kumulatorem tego pierwiastka [6]. W osadach kumulowane są również liczne mikrozanieczyszczenia, jak pestycydy lub metale ciężkie [6]. Badania składu chemicznego zbiornikowych osadów dennych mogą zatem ujawniać warunki antropogenizacji środowiska przyrodniczego zlewni i samego zbiornika.

Badaniom, opisanym w niniejszej pracy, poddano osady denne zaporowego Zbiornika Irkuckiego, położonego na terenie Federacji Rosyjskiej, w południowej części Syberii

<sup>1</sup> Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, Polska, tel. 33 827 91 87, fax 33 827 91 01, email: ajagus@ath.bielsko.pl

<sup>2</sup> Instytut Skorupy Ziemskiej, Syberyjski Oddział Rosyjskiej Akademii Nauk, ul. M. Lermontowa 128, 664033 Irkuck, Rosja, email: khak@crust.irk.ru

<sup>3</sup> Katedra Geografii Fizycznej, Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec, Polska, tel. 32 368 93 60, fax 32 291 58 65, email: mrz@wnoz.us.edu.pl

Wschodniej. Jest to najwyższy i jednocześnie najmniejszy zbiornik kaskady rzeki Angary [7]. Zbiornik ten stanowi początkowy odcinek Angary, wypływającej z jeziora Bajkał w warunkach spiętrzenia wód. Akwen zajmuje stosunkowo prosty fragment doliny na długości 55 km (od jeziora Bajkał do zapory), a jego szerokość wynosi od 1 do 3,5 km. Miasto Irkuck, od którego wywodzi się nazwa zbiornika, prawie w całości rozciąga się poniżej zapory. Celem prac było rozpoznanie i ocena składu chemicznego pokrywy osadów dennych, tworzącej się w Zbiorniku Irkuckim. Prace skoncentrowano w północnej (dolnej) części zbiornika. Można sądzić, że materiał osadowy tej części zbiornika ma charakter poligenetyczny, to znaczy pochodzi z różnych źródeł, wśród których należy wymienić: dopływ główny, dopływy ze zlewni bezpośredniej, strefę brzegową, depozycję atmosferyczną oraz sedymentację autochtonicznego planktonu.

## Metody

Próbki osadów dennych Zbiornika Irkuckiego pobierano z łodzi za pomocą próbnika rurowego w lipcu 2010 roku. W sąsiedztwie miejscowości Nowogrudinina (lewobrzeże zbiornika) pobrano 4 próbki z głębokości 0,7, 3,5, 12 i 15 m. Z kolei w rejonie miejscowości Patrony (prawobrzeże zbiornika) pobrano 3 próbki z głębokości 1, 2 i 7 m. Obie miejscowości (i jednocześnie strefy pobrania próbek) są zlokalizowane na przeciwległych brzegach zbiornika w zbliżonym położeniu równoleżnikowym. Wydobyte osady umieszczano w sterylnych, plastikowych pojemnikach, które szczelnie zamykano przed transportem do laboratorium.

Skład chemiczny osadów dennych był analizowany w laboratorium ACTLABS (*Activation Laboratories Ltd.*) w Kanadzie. Próbki poddawano analizom na zawartość składników podstawowych oraz pierwiastków śladowych. W pierwszej grupie znalazły się oznaczenia na zawartość  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  oraz zawartość materii organicznej, wyrażona stratą masy po prażeniu próbek. Oznaczenia te wykonano metodą FUS-ICP, a jednostką miary były % mas. Przeprowadzono też oznaczenia następujących pierwiastków śladowych: Ba, Be, Sr, V, Y, Zr - metoda FUS-ICP; Cd, Cu, Ni, Pb, Zn - metoda TD-ICP; As, Co, Cr, Cs, Hf, Rb, Sc, Th, U, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb - metoda INAA. Zawartości pierwiastków podano w ppm.

## Składniki podstawowe

Skład podstawowy badanych osadów (tab. 1) był podobny w częściach lewobrzeżnej i prawobrzeżnej zbiornika. W materiale wyraźnie dominował ditlenek krzemu ( $\text{SiO}_2$ ), będący najważniejszym składnikiem litosfery. Jego zawartość w osadach w rejonie miejscowości Nowogrudinina wynosiła od 58,33 do 61,24%, natomiast w okolicach miejscowości Patrony od 56,75 do 60,79%. Duża była także zawartość  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (odpowiednio 14,34÷15,72 oraz 14,12÷15,79%), co odzwierciedla fakt, że glin jest jednym z głównych komponentów litosfery, stanowiąc 7,91% jej masy [8]. Glin w formie tlenku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wchodzi w skład występujących powszechnie glinokrzemianów, w tym minerałów ilastych. W badanych osadach stwierdzono również istotną (na poziomie kilku procent) zawartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - najbardziej rozpowszechnionego spośród tlenków żelaza. A zatem około 80% masy analizowanego materiału osadowego stanowiły tlenki występujące powszechnie

w litosferze. Po około 2% masy przypadało na inne ważne tlenki, takie jak: tlenek magnezu (MgO), tlenek wapnia (CaO), tlenek sodu (Na<sub>2</sub>O) oraz tlenek potasu (K<sub>2</sub>O).

Składniki podstawowe (tlenki) w osadach dennych Zbiornika Irkuckiego

Tabela 1

Basic components (oxides) in bottom sediments of the Irkutsk Reservoir

Table 1

Związek chemiczny	Zawartość [%]	Związek chemiczny	Zawartość [%]
SiO <sub>2</sub>	56,75÷61,24	CaO	1,82÷3,19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,12÷15,79	Na <sub>2</sub> O	1,54÷2,28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,04÷7,17	TiO <sub>2</sub>	0,97÷1,38
MgO	1,93÷2,28	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,17÷0,24
K <sub>2</sub> O	1,90÷2,07	MnO	0,09÷0,11

Prezentując skład podstawowy osadów, należy zwrócić uwagę na zawartość substancji organicznej, określoną poprzez wyprażenie próbki, powodujące stratę masy w wyniku spalania związków organicznych [9]. Obecność dużej ilości związków organicznych w osadach dennych świadczy bowiem o dużej produktywności biologicznej akwenu (wysokiej trofii) i jednocześnie niekorzystnych warunkach tlenowych warstwy przydennej, uniemożliwiających rozkład materii organicznej. W osadach dennych Zbiornika Irkuckiego strata po prażeniu wynosiła w granicach (5,75÷8,93)% w rejonie miejscowości Nowogrudinina oraz (6,55÷9,09)% w pobliżu miejscowości Patrony. Wartości te należy uznać za niskie w świetle danych literaturowych dotyczących zbiorników zanieczyszczonych. Przykładowo Rzętała [10] podaje straty po prażeniu dla osadów dennych zbiorników regionu górnośląskiego w Polsce - w przypadku zbiornika Kozłowa Góra, poddanego antropopresji rolniczej, wynosiły 25,67%, natomiast w przypadku zbiornika Dzierżno Duże, funkcjonującego w warunkach antropopresji miejsko-przemysłowej, przekraczały 45%, a dla osadów z osadnika ściekowego straty te były na poziomie 52,84%.

### Pierwiastki śladowe

Osady dennie Zbiornika Irkuckiego zawierały liczne pierwiastki śladowe (tab. 2). Przedział zawartości niektórych z nich cechowała duża rozpiętość w zależności od miejsca pobrania próbki. Przykładowo cyrkon występował w ilości od 200 do 863 ppm, a hafn od 6,3 do 22,9 ppm. Z kolei występowanie niektórych pierwiastków (np. kobaltu, ołowiu, skandu) cechowała przestrzenna równomierność. Pierwiastkami mającymi największy udział w materiale osadowym były bar (około 0,06%) i wspomniany cyrkon (od 0,02 do 0,09)%. Znaczny udział miały także: stront (0,02÷0,03%), chrom (około 0,02%), wanad (nieco ponad 0,01%), cer (około 0,01%) oraz cynk (nieco poniżej 0,01%). Niektóre pierwiastki występowały w ilościach co najwyżej kilku części na milion. Były to: arsen, beryl, kadm, cez, uran, samar, europ, iterb. Podczas prac laboratoryjnych nie został wykryty kadm - jego ewentualna obecność nie przekroczyła granicy wykrywalności w zastosowanej metodzie.

Zawartości większości badanych pierwiastków śladowych w osadach dennych Zbiornika Irkuckiego pozostawały w granicach ich naturalnego występowania w litosferze

[11]. Świadczy to o ograniczonym stopniu antropogenezacji geosystemu, gdyż obecność znacznej liczby pierwiastków śladowych w osadach jest na ogół konsekwencją wpływów antropogennych. Jednakże zarejestrowano występowanie kilku pierwiastków w ilościach wyraźnie przewyższających uśrednione tło geochemiczne [11] - dotyczyło to chromu, cyrkonu, ceru oraz neodymu. Stan ten należy najpewniej wiązać z dostawą zanieczyszczeń z działalności gospodarczej w zlewni zbiornika. Szczególnie duża była zawartość chromu, będącego metalem szeroko stosowanym w przemyśle. Stwierdzone w osadach dennych Zbiornika Irkuckiego ilości chromu ( $147 \div 243$  ppm) znacznie przewyższały ilości podawane w literaturze dla osadów dennych niektórych dużych zbiorników zaporowych. Przykładowo w Zbiorniku Nassera (Sudan/Egipt) zarejestrowano  $4,5 \div 50,0$  ppm Cr [12], a w zbiorniku Tuttle Creek (USA)  $48 \div 120$  ppm Cr [13]. Inne metale ciężkie (np. Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) występowały w osadach Zbiornika Irkuckiego w ilościach podobnych lub mniejszych w porównaniu do wymienionych zbiorników. Obecność metali ciężkich w osadach odzwierciedla pośrednio ich występowanie w wodzie, gdyż metale ciężkie charakteryzuje naturalna podatność do tworzenia trudno rozpuszczalnych połączeń sorbowanych przez zawiesiny [14].

Tabela 2

Pierwiastki śladowe w osadach dennych Zbiornika Irkuckiego

Table 2

Trace elements in bottom sediments of the Irkutsk Reservoir

Pierwiastek	Zawartość [ppm]	Pierwiastek	Zawartość [ppm]
As	7÷10	Sr	186÷274
Ba	582÷615	Th	7,8÷12,9
Be	2	U	2,1÷4,3
Cd	< 0,5	V	123÷140
Co	18÷23	Y	30÷48
Cr	147÷243	Zn	73÷94
Cs	2,7÷5,3	Zr	200÷863
Cu	21÷35	La	47,9÷75,9
Hf	6,3÷22,9	Ce	85÷151
Ni	60÷80	Nd	29÷58
Pb	13÷17	Sm	5,8÷9,6
Rb	40÷80	Eu	1,7÷3,0
Sc	17,2÷18,9	Yb	3,9÷7,0

## Wnioski

1. Efektem blisko półwiecznego okresu funkcjonowania Zbiornika Irkuckiego (od 1962 roku) było utworzenie pokrywy osadów dennych.
2. Podstawowymi komponentami osadów dennych są występujące powszechnie w litosferze tlenki, w tym przede wszystkim  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ich udział jest stosunkowo podobny w rozkładzie przestrzennym.
3. Występowanie pierwiastków śladowych w osadach często cechuje zróżnicowanie przestrzenne. Zazwyczaj występują one w ilościach odpowiadających naturalnym zawartościom w skałach i glebach. Jednak zawartości niektórych pierwiastków

(np. chromu), wyraźnie przekraczające tło geochemiczne, świadczą o istnieniu wpływów antropogennych.

## Literatura

- [1] Tobolski K. Osady denne. W: Choiński A. Zarys limnologii fizycznej Polski. Poznań: Wyd Nauk UAM; 1995:181-205.
- [2] Łajczak A. Zamulenie i lokalizacja zbiorników zaporowych w polskich Karpatach. *Gospodarka Wodna*. 1986;2:47-50.
- [3] Karnaukhova GA. Sedimentation system of the Angara river after regulation of its flow. *Doklady Earth Sciences*. 2007;413A:351-353. DOI: 10.1134/S1028334X07030063.
- [4] Łajczak A. Studium nad zamulaniem wybranych zbiorników zaporowych w dorzeczu Wisły. Monografie Komitetu Gospodarki Wodnej Polskiej Akademii Nauk, 8. Warszawa: Ofic Wyd Polit Warszaw; 1995.
- [5] Rzętała MA. Procesy brzegowe i osady denne wybranych zbiorników wodnych w warunkach zróżnicowanej antropopresji (na przykładzie Wyżyny Śląskiej i jej obrzeży). Katowice: Wyd Uniwer Śląsk; 2003.
- [6] Kajak Z. *Hydrobiologia - Limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych*. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2001.
- [7] Jaguś A, Khak V, Kozyreva E, Rzętała MA, Rzętała M, Szczypek T. Zmiany w środowisku wywołane spiętrzeniem wód rzeki Angary i jeziora Bajkał. *Wszechświat*. 2010;10-12:265-271.
- [8] Gworek B. Glin w środowisku przyrodniczym a jego toksyczność. *Ochr Środow Zasob Natural*. 2006;29:27-38.
- [9] Myślińska E. *Laboratoryjne badania gruntów*. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1998.
- [10] Rzętała M. Funkcjonowanie zbiorników wodnych oraz przebieg procesów limnicznych w warunkach zróżnicowanej antropopresji na przykładzie regionu górnośląskiego. Katowice: Wyd Uniwer Śląsk; 2008.
- [11] Kabata-Pendias A, Pendias H. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1999.
- [12] Moalla SMN, Awadallah RM, Rashed MN, Soltan ME. Distribution and chemical fractionation of some heavy metals in bottom sediments of Lake Nasser. *Hydrobiology*. 1998;64:31-40.
- [13] Juracek KE, Mau DP. Metals, trace elements, and organochlorine compounds in bottom sediment of Tuttle Creek Lake, Kansas, USA. *Hydrobiology*. 2003;494:277-282. DOI: 10.1023/A:1025447223154.
- [14] Skorbiłowicz E, Skorbiłowicz M. Metals in grain fractions of bottom sediments from selected rivers in north-eastern Poland. *Phys Chem Earth*. 2011;36:567-578. DOI: 10.1016/j.pce.2011.05.006.

## CHEMICAL COMPOSITION OF BOTTOM SEDIMENTS OF IRKUTSK RESERVOIR

<sup>1</sup> Institute of Environmental Protection and Engineering, University of Bielsko-Biala, Poland

<sup>2</sup> Institute of Earth Crust, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia

<sup>3</sup> Faculty of Earth Sciences, University of Silesia, Sosnowiec, Poland

**Abstract:** Construction of water reservoirs results in formation of a layer of bottom sediments. Sediments are often perceived as the environment of accumulation of chemical substances, particularly including phosphorus compounds and numerous microcontaminants. The chemical studies concerned bottom sediments of Irkutsk Reservoir, which is the highest reservoir in the Angara river cascade, mainly fed by water flowing out of Lake Baikal. The studies were carried out in July 2010 near towns of Novogrudinina and Patrony. The main composition of the sediments was dominated by silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) - 56.75÷61.24%. Concentrations of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were also significant, 14.12÷15.79% and 6.04÷7.17% respectively. Phosphorus oxide (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) concentration was 0.17÷0.24%. The largest concentrations of trace elements in the sediments were those of: barium 582÷615 ppm, zirconium 200÷863 ppm, strontium 186÷274 ppm, chromium 147÷243 ppm, vanadium 123÷140 ppm, cerium 85÷151 ppm, and zinc 73÷94 ppm. Generally, concentrations of trace elements in the sediments did not exceed natural concentrations in rocks and soils. Only some elements, eg chromium, occurred in higher concentrations than the geochemical background.

**Keywords:** Siberia, Angara cascade, Irkutsk Reservoir, bottom sediments, chemical composition



Anna KRZEPIŁKO<sup>1</sup> i Iwona ZYCH-WĘŻYK<sup>1</sup>

## WPLYW WZBOGACENIA JADALNYCH SIEWEK BROKUŁU SELENEM NA AKTYWNOŚĆ ANTYOKSYDACYJNĄ ORAZ ZAWARTOŚĆ CHLOROFILU

### EFFECT OF SELENIUM ENRICHMENT OF EDIBLE BROCCOLI SEEDLINGS ON ANTIOXIDANT ACTIVITY AND CHLOROPHYLL CONTENT

**Abstrakt:** Selen jest niezbędnym mikroelementem o właściwościach przeciwutleniających. Brokuł ma zdolność do akumulowania selenu z gleb i pożywek wzbogacanych w jego związki. Celem prezentowanej pracy była ocena wpływu dodatku selenu (w postaci  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ) na aktywność antyoksydacyjną i zawartość chlorofilu w jadalnych siewkach brokułu. Zastosowano różne stężenia  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ : 10, 50 oraz 100  $\mu\text{g}$  na 1 g nasion. Obserwacje morfologiczne siewek brokułu na wczesnych etapach kiełkowania pozwalają na stwierdzenie, że dodatek selenianu(VI) sodu przyspiesza proces kiełkowania nasion i wykształcania korzenia zarodkowego. Siewki brokułu hodowane z dodatkiem selenianu charakteryzowały się większą biomasa w porównaniu do roślin kontrolnych. Oznaczając stężenie chlorofilu, stwierdzono, że stężenie chlorofilu *a* było wyższe niż chlorofilu *b* zarówno w kontroli, jak i w siewkach hodowanych z dodatkiem selenianu. Dodatek selenianu przyspieszał proces wytwarzania chlorofilu w siewkach brokułu, co wyraźnie stwierdzono w czwartym dniu hodowli. Dodatek selenianu stymulował także wytwarzanie chlorofilu *b* w siewkach brokułu w początkowym okresie ich wzrostu. Stężenie chlorofilu w próbkach z selenianem było wyższe niż w kontroli w początkowym okresie wzrostu siewek. Jednak w kolejnych dniach hodowli zawartość chlorofilu w kontroli zwiększała się szybciej niż w próbkach z selenianem. Wewnątrzkomórkowe stężenie selenu wpływa na procesy fizjologiczne zachodzące w roślinach. Oznaczając całkowitą zdolność antyoksydacyjną w ekstraktach z siewek brokułu, stwierdzono, że w czwartym dniu hodowli zawartość antyoksydantów wyrażona w ekwiwalencie troloksu była podobna w próbkach kontrolnych i rosnących w obecności selenianu. W 5 i 6 dniu hodowli obserwowano spadek całkowitej zdolności antyoksydacyjnej (CZA) we wszystkich próbkach. W szóstym dniu hodowli siewki rosnące w obecności selenianu charakteryzowały się niższą wartością CZA niż obiekt kontrolny. Związki selenu w zależności od stężenia mogą działać prooksydacyjnie na komórki roślin.

**Słowa kluczowe:** selenian(VI) sodu, siewki brokułu, aktywność antyoksydacyjna, zawartość chlorofilu

### Wstęp

Selen jest niezbędnym mikroelementem o właściwościach przeciwutleniających. Optymalna dzienna dawka Se dla człowieka to 50÷200  $\mu\text{g}$ , natomiast dawka ponad 600÷800  $\mu\text{g}$  staje się toksyczna [1]. Selen wchodzi w skład enzymów, występuje m.in. w peroksydazie glutationowej, która bierze udział w rozkładzie nadtlenu wodoru oraz chroni przed utlenianiem lipidów [2]. Selen odgrywa ważną rolę w zapobieganiu chorobom sercowo-naczyniowym [3] oraz nowotworom [4, 5]. Rośliny zawierają niewielkie ilości selenu. Na pobieranie selenu wpływa pH gleby oraz temperatura otoczenia. Rośliny różnią się zdolnością do pobierania i akumulowania selenu. Zawartość selenu w większości roślin uprawnych jest mała i nie przekracza 1  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m. Istnieje jednak grupa produktów roślinnych, takich jak: nasiona jęczmienia, soi, jadalne części szparaga, kalarepy, cykorii oraz orzechy kokosowe, bogata w selen [6]. Szczególnie bogate w selen są gatunki targanka

<sup>1</sup> Wydział Nauk Rolniczych w Zamościu, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Szczepieńska 102, 22-400 Zamość, tel. 84 677 27 20, email: anna.krzepilko@up.lublin.pl

(*Astragalus*) [7]. Rośliny z rodziny *Cruciferae* charakteryzują się znacznie większą zawartością selenu niż np. sałata, pomidor czy truskawki [8].

Kapusta oraz brokuł mają zdolność do akumulowania selenu z gleb wzbogacanych w jego związki. Prowadzone są prace w licznych ośrodkach mające na celu wzbogacenie roślin jadalnych w selen, tak aby stały się one źródłem jego biodostępnych form [9]. Jest to szczególnie istotne, gdyż w Europie występują niedobory selenu w glebach, co wpływa na skład żywności. Rośliny wzbogacane w selen mogą być potencjalnym suplementem jego związków [10, 11]. Liczne badania wykazały, iż wzbogacenie brokołu w Se wywiera korzystny wpływ na zapobieganie chorobom nowotworowym [12-15]. Brokuł gromadzi selen jako Se-metyloselenocysteinę, związek o właściwościach przeciwnowotworowych. Nasiona brokołu kiełkujące na pożywkach wzbogacanych w selen miały zdolność do akumulowania dużych ilości tego związku [12]. Kiełki brokołu zawierają też duże ilości sulforafanu. Związek ten powstaje w nasionach i nie jest produkowany podczas wzrostu roślin [16]. Jedna siewka brokołu zawiera taką samą ilość sulforafanu jak w pełni wyrosnięty (dojrzały) brokuł [17].

Celem prezentowanej pracy jest ocena wpływu dodatku selenu (w postaci  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ) na aktywność antyoksydacyjną i zawartość chlorofilu w jadalnych siewkach brokołu. Wyniki te porównywano z próbą kontrolną bez dodatku selenu.

## Materiały i metody

Do badań zastosowano nasiona brokołu - nasiona na kiełki zakupione w firmie PNOŚ w Ożarowie Mazowieckim S.A. Nasiona kiełkowały na szalkach Petriego wyłożonych bibułą filtracyjną, w naturalnych warunkach oświetlenia, w temperaturze 22°C. Na szalce odważono 1 g nasion brokołu i dodawano roztworu selenianu(VI) sodu. Zastosowano różne stężenia  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ : 10, 50 oraz 100  $\mu\text{g}$  na 1 g nasion. Równocześnie przygotowano obiekt kontrolny, gdzie nasiona zwilżano wodą destylowaną. W kolejnych dniach nasiona podlewano wodą w miarę potrzeby. Materiał do badań zbierano od 4 do 6 dnia.

Do przygotowania ekstraktów do pomiaru zawartości chlorofilu zbierano po 0,5 g siewek bez okryw nasiennych. Siewki homogenizowano z wodą, a następnie dodawano acetonu do stężenia 80%, tak by objętość próbki po ekstrakcji wynosiła 50  $\text{cm}^3$ . W badanych ekstraktach z siewek brokołu oznaczono ilość chlorofilu *a* i *b* oraz *a+b* w świeżej masie siewek metodą spektrofotometryczną, opisaną przez Blamowskiego i Borowskiego [18].

Aktywność antyoksydacyjną ekstraktów z siewek brokołu oznaczono metodą z zastosowaniem rodnika DPPH (*1,1-difenylo-2-pikrylohydracyl*). Ekstrakty do pomiaru aktywności antyoksydacyjnej przygotowano, homogenizując 0,5 g siewek bez okryw nasiennych z 5  $\text{cm}^3$  wody, otrzymany homogenat odwirowano. Do 50  $\text{mm}^3$  ekstraktu z siewek dodawano po 1500  $\text{mm}^3$  etanolowego roztworu DPPH. Podczas reakcji DPPH z antyoksydantem stabilny rodnik DPPH przejmuje elektrony od antyoksydanta i zanika jego fioletowe zabarwienie. Spadek absorbancji mierzono w stosunku do próbki kontrolnej (roztwór DPPH + etanol) po 30 minutach od zainicjowania reakcji przy długości fali  $\lambda = 517 \text{ nm}$  [19]. Zawartość antyoksydantów wyrażano w  $\mu\text{M}$  troloksu na 1 g świeżej masy siewek.



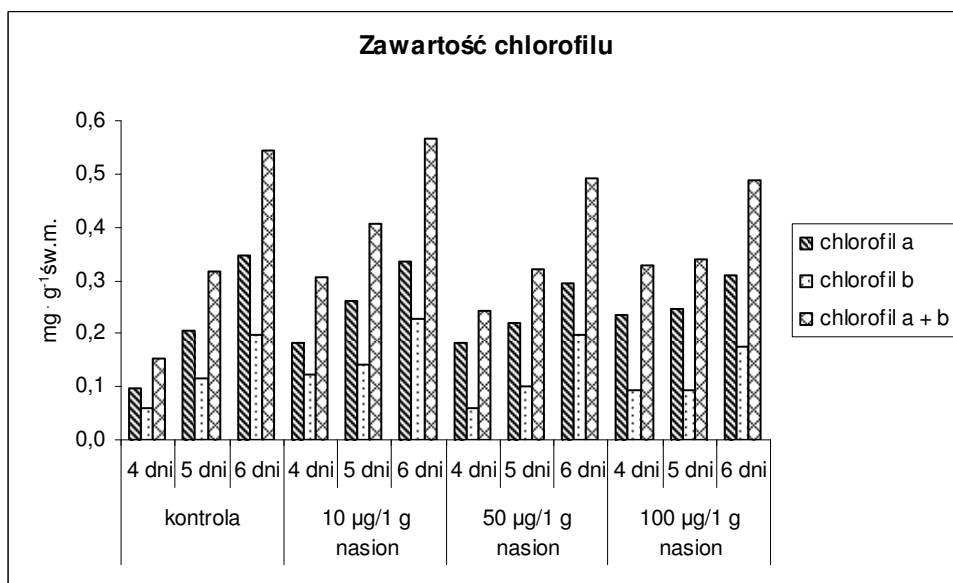
## Wyniki, ich omówienie i analiza

Obserwacje morfologiczne siewek brokułu na wczesnych etapach kiełkowania pozwalają na stwierdzenie, że wzbogacenie selenem przyspiesza proces kiełkowania nasion i wykształcania korzenia zarodkowego. W trzecim dniu hodowli w próbce kontrolnej pękniętą okrywą nasienną miało 68% nasion, natomiast w próbkach z selenianem(VI) sodu odpowiednio: 10  $\mu\text{g}/1\text{ g}$  nasion - 86%, 50  $\mu\text{g}/1\text{ g}$  nasion - 70% a w próbce 100  $\mu\text{g}/1\text{ g}$  nasion - 76%. Korzeń zarodkowy o długości powyżej 3 mm wykształcił się w trzecim dniu hodowli, w próbce kontrolnej, u 34% siewek, a w próbkach z dodatkiem selenianu(VI) sodu 10  $\mu\text{g}/1\text{ g}$  nasion - 52%, 50  $\mu\text{g}/1\text{ g}$  nasion - 52%, a w próbce 100  $\mu\text{g}/1\text{ g}$  nasion - 48%. Siewki brokułu hodowane z dodatkiem selenianu(VI) sodu charakteryzowały się większą biomasa w porównaniu do roślin kontrolnych. W szóstym dniu hodowli biomasa siewek rosnących z dodatkiem selenianu była o około 40% większa niż w próbce kontrolnej. Przyrost biomasy pomiędzy 4 a 6 dniem hodowli wynosił 95% dla próbki kontrolnej (za 100% przyjęto masę siewek w 4 dniu hodowli dla danej próbki). Dodatek selenianu wyraźnie zwiększał przyrost biomasy siewek: dla dawki selenianu(VI) sodu 10  $\mu\text{g}/1\text{ g}$  nasion o 132%; dla 50  $\mu\text{g}/1\text{ g}$  nasion o 126%; a dla 100  $\mu\text{g}/1\text{ g}$  nasion o 59%. Rozpuszczalne formy związków (seleniany(VI) i seleniany(IV)) są łatwo pobierane przez rośliny [6]. Prace wielu autorów potwierdzają, że selen jest dobrze pobierany z pożywki, a jego stężenie w organach roślin wzrasta. Hawrylak i in. badali zawartości selenu w korzeniach kukurydzy w uprawie hydroponicznej i stwierdzili, że wraz ze wzrostem jego stężenia w pożywce jego zawartość w korzeniach była znacznie większa w postaci selenianu(IV) niż selenianu(VI) [20].

Teresiński i in. podają, że selen powoduje u niektórych gatunków zaburzenia kiełkowania i wzrostu [21]. Selen na stopniu utlenienia +IV hamuje kiełkowanie nasion kolendry, natomiast selen na stopniu utlenienia +VI wpływa na kiełkowanie nasion fasoli. Nadmiar selenu w podłożu może negatywnie oddziaływać na podział i wzrost komórek, hamuje organogenezę, syntezę białek i kwasów nukleinowych [22]. Hawrylak i Szymańska zwracają uwagę na fitotoksyczność różnych form selenu dla korzeni kukurydzy. Selenian(VI) w stężeniu 25  $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  stymulował elongację systemu korzeniowego kukurydzy, natomiast duże dawki selenianu(IV) powodowały zaburzenia geotropizmu systemu korzeniowego [20].

Zawartość chlorofilu w roślinach nierozzerwalnie wiąże się z produktywnością roślin [23]. Podczas kiełkowania nasion brokułu liścienie wykształcają się w 4 dniu hodowli. W tym czasie barwniki fotosyntetyczne i struktury chloroplastu syntetyzowane są *de novo* i dlatego też kiełki są dogodnym modelem do badań nad wpływem selenu na zawartość chlorofilu. Oznaczając zawartość chlorofilu, stwierdzono, że stężenie chlorofilu *a* było wyższe niż chlorofilu *b* zarówno w kontroli, jak i w siewkach hodowanych z dodatkiem selenianu(VI) sodu. Dodatek selenianu przyspieszał proces wytwarzania chlorofilu w siewkach brokułu, co wyraźnie stwierdzono w czwartym dniu hodowli. W próbce z selenianem(VI) sodu 100  $\mu\text{g}/1\text{ g}$  nasion stężenie chlorofilu *a* było o 146% wyższe niż w kontroli. W 5 dniu hodowli te różnice zmniejszały się, a w 6 dniu obserwowano nieco niższe stężenie chlorofilu *a* w próbkach z dodatkiem selenianu niż w kontroli. Dodatek selenianu(VI) sodu stymulował także wytwarzanie chlorofilu *b* w siewkach brokułu w początkowym okresie ich wzrostu. Stwierdzono, że w czwartym dniu hodowli siewki

rosnące z dodatkiem selenianu(VI) sodu o zawartości 10  $\mu\text{g}/1\text{ g}$  nasion charakteryzowały się najwyższą zawartością chlorofilu *b*, o 109% wyższą niż w kontroli. W następnych dniach hodowli stężenie chlorofilu *b* wzrastało we wszystkich wariantach doświadczenia, jednak różnice pomiędzy próbką kontrolną a próbkami z selenianem zmniejszały się. W szóstym dniu hodowli w próbkach z selenianem o zawartości 50 i 100  $\mu\text{g}/1\text{ g}$  nasion stężenie chlorofilu było niższe niż w próbce kontrolnej. Reasumując, stężenie chlorofilu w próbkach z selenianem było większe niż w kontroli w początkowym okresie wzrostu siewek. Jednak w kolejnych dniach hodowli zawartość chlorofilu w kontroli zwiększała się szybciej niż w próbkach z selenianem (rys. 1). Stężenie wewnątrzkomórkowego selenu wpływa na procesy fizjologiczne zachodzące w roślinach. Selenian(VI) jest łatwiej przyswajalną formą tego pierwiastka, jego pobieranie jest procesem regulowanym metabolicznie [24].



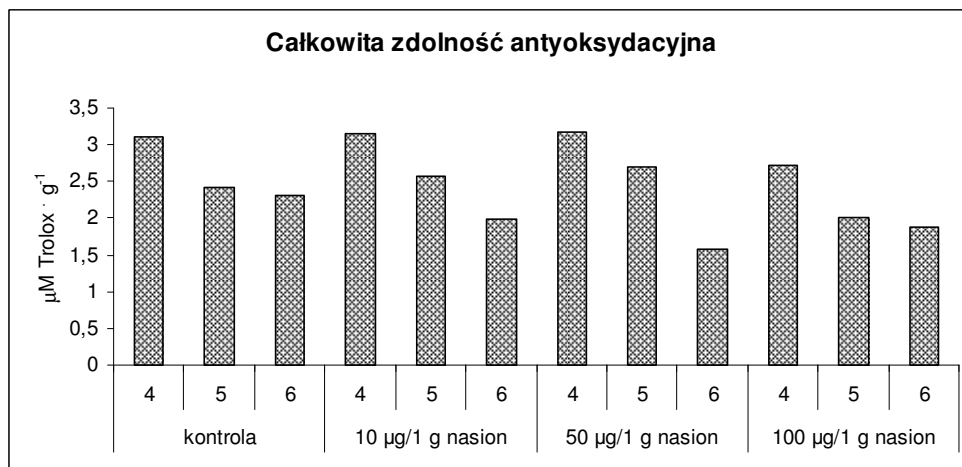
Rys. 1. Wpływ stężenia selenianu(VI) sodu na zawartość chlorofilu w siewkach brokołu

Fig. 1. Effect of sodium selenate concentration on chlorophyll content in broccoli seedlings

Głony *Spirulina platensis* [25] mają zdolność do gromadzenia dużych ilości selenu. W niskich stężeniach Se zwiększał produkcję biomasy i wpływał na zawartość barwników fotosyntetycznych, przy wysokich stężeniach te parametry znacząco obniżały się. Równocześnie stwierdzono, że enzymy antyoksydacyjne odgrywają ważną rolę w ochronie komórek przed stresem wywołanym obecnością wysokich dawek Se. Wyższe stężenia Se ( $\geq 175\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) doprowadziły do wzrostu aktywności *peroksydazy glutationowej* (GPX), *dysmutazy ponadtlenkowej* (SOD), *katalazy* (CAT) i *peroksydazy lipidów* (LPO).

Hawrylak i Szymańska, stwierdzili, że selenian(VI) o stężeniu  $25 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  wykazuje działanie antyoksydacyjne, hamując proces peroksydacji lipidów oraz stymulując elongację systemu korzeniowego kukurydzy. Natomiast selenian(VI) o stężeniu  $50 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  oraz selenian(IV) o stężeniach  $25$  i  $50 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  powoduje wzrost produktów peroksydacji w korzeniach kukurydzy. Selen, niezależnie od stosowanej formy, wpływa na wzrost zawartości glutationu w tkankach korzeni [20].

Wpływ selenu na biosyntezy chlorofilu badano u siewek fasoli mung [26]. Prekursorem porfiryn jest kwas 5-aminolewulinowego, jednak selen nie wpływał na jego syntezę. Selen hamuje aktywność syntezy porfobilinogenu i zmniejszenie całkowitej zawartości chlorofilu siewek rosnących w naturalnym oświetleniu. Zmiany aktywności syntezy porfobilinogenu były zależne od dawki selenu. Wpływ selenu na biosyntezy chlorofilu potwierdzono w doświadczeniach przeprowadzonych na izolowanych chloroplastach. Również w tych badaniach selen hamował aktywność kluczowego enzymu dla syntezy chlorofilu [26].



Rys. 2. Wpływ stężenia selenianu(VI) sodu na całkowitą zdolność antyoksydacyjną siewek brokołu oznaczoną metodą DPPH

Fig. 2. Effect of sodium selenate concentration on total antioxidant capacity of broccoli seedlings, determined by the DPPH method

Metoda oznaczania DPPH pozwala na pomiar zawartości wszystkich związków o właściwościach antyoksydacyjnych zawartych w próbce. Oznaczając całkowitą zdolność antyoksydacyjną w ekstraktach z siewek brokołu, stwierdzono, że w czwartym dniu hodowli zawartość antyoksydantów wyrażona w ekwiwalencie troloksu była podobna w próbkach kontrolnych i rosnących w obecności selenianu. W 5 i 6 dniu hodowli obserwowano spadek całkowitej zdolności antyoksydacyjnej we wszystkich próbkach. W szóstym dniu hodowli siewki rosnące w obecności selenianu(VI) sodu charakteryzowały się niższą wartością CZA niż obiekt kontrolny (rys. 2). Związki selenu w zależności od stężenia mogą działać prooksydacyjnie na komórki roślin. Dodatek do podłoża selenu na

+IV i +VI stopniu utlenienia w dawce  $0,05 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  w znaczący sposób zmieniały zawartość nieenzymatycznych antyutleniaczy: kwasu askorbinowego, glutationu, fenoli, flawonoidów, co, jak sugerują Telesiński i in., może być wynikiem występowania stresu oksydacyjnego w badanych roślinach dwuliściennych [22]. Hawrylak i Szymańska zwracają uwagę na gromadzenie się produktów peroksydacji w korzeniach kukurydzy rosnącej w obecności selenianu(VI) o stężeniu  $50 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  lub selenianu(IV) o stężeniach 25 i  $50 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . O tym, że związki te wpływają na homeostazę prooksydacyjno-antyoksydacyjną, świadczy też wzrost zawartości glutationu w tkankach korzeni po zastosowaniu selenu [20].

## Literatura

- [1] Wachowicz B. Selen w roślinach. *Wiadom Botaniczne*. 1993;37:87-89.
- [2] Bartosz G. *Druga twarz tlenu. Wolne rodniki w przyrodzie*. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2003.
- [3] Lymbury R, Tinggi U, Griffiths L, Rosenfeldt F, Perkins AV. Selenium status of the Australian population: effect of age, gender and cardiovascular disease. *Biol Trace Elem Res*. 2008;126:1-10. DOI: 10.1007/s12011-008-8208-6
- [4] Abdulah R, Miyazaki K, Nakazawa M, Koyama H. Chemical forms of selenium for cancer prevention. *J Trace Elem Med Biol*. 2005;19:141-150. DOI: 10.1016/j.jtemb.2005.09.003
- [5] Peters U, Takata Y: Selenium and the prevention of prostate and colorectal cancer. *Mol Nutr Food Res* 2008;52:1261-1272. DOI: 10.1002/mnfr.200800103.
- [6] Wesołowski M, Ulewicz B. Selen - pierwiastek śladowy niezbędny dla człowieka, występowanie, znaczenie biologiczne i toksyczność. *Farm. Pol.* 2000;56:1004-1019.
- [7] Mizutani T, Tanabe K, Watanabe K, Goto M. Selenium contents in Astragalus and uncultivated soils in Japan. *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*. 1996;42:360-366.
- [8] Ahmed HK. Differences between some plants in selenium accumulation from supplementation soils with selenium. *Agric. Biol. J. N. Am.* 2010;1(5):1050-1056. DOI: 10.5251/abjna.2010.1.5.1050.1056.
- [9] Elless MP, Blaylock MJ, Huang JW, Gussman CD. Plants as a natural source of concentrated mineral nutritional supplements. *Food Chem*. 2000;71:181-188.
- [10] Mazej D, Falnoga I, Veber M, Stibilj V. Determination of selenium species in plant leaves by HPLC-UV-HG-AFS. *Talanta*. 2006;68:558-568. DOI: 10.1016/j.talanta.2005.04.056.
- [11] Pezzarossa B, Petruzzelli G, Petacco F, Malorgio F, Ferri T. Absorption of selenium by *Lactuca sativa* as affected by carboxymethylcellulose. *Chemosphere*. 2007;67:322-329.
- [12] Abdulah R, Faried A, Kobayashi K, Yamazaki C, Suradji EW, Ito K, Suzuki K, Murakami M, Kuwano H, Koyama H. Selenium enrichment of broccoli sprout extract increases chemosensitivity and apoptosis of LNCaP prostate cancer cells. *BMC Cancer*. 2009;9:414-425. DOI: 10.1186/1471-2407-9-414.
- [13] Finley JW, Davis CD, Feng Y. Selenium from high selenium broccoli protects rats from colon cancer. *J Nutr*. 2000;130(9):2384-2389.
- [14] Davis CD, Zeng H, Finley JW. Selenium-enriched broccoli decreases intestinal tumorigenesis in multiple intestinal neoplasia mice. *J Nutr*. 2002;132(2):307-309.
- [15] Zeng H, Davis CD, Finley JW. Effect of selenium-enriched broccoli diet on differential gene expression in min mouse liver(1,2). *J Nutr Biochem*. 2003;14(4):227-231. DOI: 10.1016/S0955-2863(03)00005-6.
- [16] Fahey JW, Zhang Y, Talalay P. Broccoli sprouts: an exceptionally rich source of inducers of enzymes that protect against chemical carcinogens. *Proc Natl Acad Sci USA*. 1997;94:10367-10372.
- [17] Donaldson MS. Nutrition and cancer: A review of the evidence for an anti-cancer diet. *Nutrition Journal*. 2004;3:19. DOI: 10.1186/1475-2891-3-19.
- [18] Blamowski ZK, Borowski E. Ćwiczenia z fizjologii roślin. Lublin: Wyd. AR; 2006.
- [19] Brand-Williams W, Cuvelier ME, Berset C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensm. Wiss. Technol*. 1995;28:25-30. DOI: 10.1016/S0023-6438(95)80008-5.
- [20] Hawrylak B, Szymańska M. Wybrane aspekty antyoksydacyjnej i prooksydacyjnej aktywności selenu w korzeniach kukurydzy (*Zea mays* L.). *Roczn AR Poznan*. 2007;41:487-491.
- [21] Telesiński A, Kłódka D, Komsta A, Mroczek J. Zmiany zawartości kwasu askorbinowego, glutationu, flawonoidów oraz związków fenolowych w wybranych gatunkach roślin w zależności od stopnia utlenienia selenu dodanego do podłoża, część II. *Rośliny dwuliścienne. Ochr Środ Zasob Natur*. 2009;40:372-379.

- [22] Pazurkiewicz-Kocot K, Galas W. Zależność pomiędzy akumulacją K, Na i Ca w tkankach siewek *Zea mays* L. a stężeniem  $\text{SeO}_2$  i  $\text{NaHSeO}_3$  w środowisku zewnętrznym. *Zesz Probl Post Nauk Roln.* 2002;481:545-551.
- [23] Fambrini M, Castagna A, Dalla Vecchia F, Degl'Innocenti E, Ranieri A, Vernieri P, et al. Characterization of a pigment-deficient mutant of sunflower (*Helianthus annuus* L.) with abnormal chloroplast biogenesis, reduced PS II activity and low endogenous level of abscisic acid. *Plant Science.* 2004;167:79-89. DOI: 10.1016/j.plantsci.2004.03.002.
- [24] Terry N, Zayed AM, de Souza MP, Tarun AS. Selenium in higher plants. *Ann Rev Plant Physiol. Plant Mol Biol.* 2000;51:401-432. DOI: 10.1146/annurev.arplant.51.1.401.
- [25] Chen TF, Zheng WJ, Wong YS, Yang F. Selenium-induced changes in activities of antioxidant enzymes and content of photosynthetic pigments in *Spirulina platensis*. *J Integr Plant Biol.* 2008;50(1):40-48. DOI: 10.1111/j.1744-7909.2007.00600.x.
- [26] Padmaja K, Prasad DDK, Prasad ARK. Effect of selenium on chlorophyll biosynthesis in mung bean seedlings. *Phytochemistry.* 1989;28:3321-3324.

## THE EFFECT OF SELENIUM ENRICHMENT OF EDIBLE BROCCOLI SEEDLINGS ON ANTIOXIDANT ACTIVITY AND CHLOROPHYLL CONTENT

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

**Abstract:** Selenium is an essential micronutrient with antioxidant properties. Broccoli is capable of accumulating selenium from the soil and from media enriched with its compounds. The aim of the study was to evaluate the effect of selenium supplements (in the form of  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ) on the antioxidant activity and chlorophyll content of edible broccoli seedlings. Different concentrations of  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  were used: 10, 50 and 100  $\mu\text{g}$  per 1 g of seeds. Morphological observations of the broccoli seedlings during the early stages of germination indicate that sodium selenate supplementation accelerates the germination process and radicle formation. Broccoli seedlings grown with selenate had greater biomass than the control plants. Determinations of chlorophyll concentration showed that chlorophyll *a* concentration was higher than that of chlorophyll *b* both in the control and in the seedlings grown with selenate. Selenate accelerated the chlorophyll-production process in the broccoli seedlings, which could be clearly seen on the fourth day of growth. Selenate supplementation also stimulated production of chlorophyll *b* in the broccoli seedlings during the initial period of growth. Chlorophyll concentration in the samples with selenate was higher than in the control in the initial period of growth. On successive days of growth, however, chlorophyll content in the control increased faster than in the samples with selenate. The intracellular concentration of selenium affects physiological processes taking place in the plants. Determination of total antioxidant capacity in the broccoli seedling extracts showed that on the fourth day of growth antioxidant content expressed as trolox equivalent was similar in the control samples and those grown in the presence of selenate. On days 5 and 6 of growth, a decrease in TEAC was observed in all samples. On the sixth day, the seedlings grown in the presence of selenium had lower TEAC than the control samples. Selenium compounds, depending on their concentration, can have a pro-oxidant effect on the cells of the plants.

**Keywords:** sodium selenate, broccoli seedlings, antioxidant activity, chlorophyll content



Magdalena KRZYŻANIAK<sup>1</sup> i Jacek DŁUGOSZ<sup>2</sup>

## ZMIENNOŚĆ SEZONOWA I PRZESTRZENNA SODU I CHLORU W GLEBACH INOWROCŁAWSKIEGO PARKU ZDROJOWEGO

### SEASONAL AND SPATIAL VARIABILITY OF SODIUM AND CHLORINE IN THE SOILS OF INOWROCŁAW SPA PARK

**Abstrakt:** Badaniami objęto czarne ziemie zlokalizowane w parku zdrojowym w Inowrocławiu, będące pod stałym wpływem tężni. Ten specyficzny czynnik antropogeny powoduje wzrost stężenia jonów sodowych i chlorkowych, zmieniając tym samym istotnie skład kompleksu sorpcyjnego i roztworu glebowego analizowanych gleb. Analizy przeprowadzono na 27 próbkach powierzchniowych pobranych trzykrotnie w ciągu roku (wiosna, lato, jesień). Obliczenia geostatystyczne obejmowały wykreślenie semiwariogramów z danych empirycznych, opracowanie ich modeli oraz wykreślenie na ich podstawie map zmienności przestrzennej badanych składników. Przed wykonaniem map dane były estymowane metodą kriginu punktowego, a zgodność modelu z wariogramem weryfikowano metodą kross-walidacji. Do wykonania modeli semiwariogramów badanych składników wykorzystano modele: sferyczny, liniowy i efektu samorodka. Otrzymane modele dla semiwariogramów jonów chlorkowych, wymiennych i wodnorozpuszczalnych jonów sodowych wykazały, że zakres ich oddziaływania mieści się w przedziale 61÷148 m. Również w rozkładzie przestrzennym we wszystkich badanych składnikach przeważała zmienność strukturalna (długiego zasięgu), co potwierdziła niska wartość efektu samorodka (nugget effect) (8,5÷14,9%). Z badanych składników największą zmiennością przestrzenną charakteryzowały się wymienne jony Na<sup>+</sup>, na co wskazuje największa wartość wariancji progowej (sill) (59,8÷237,4 (mmol/kg)<sup>2</sup>). Natomiast najmniejszą zmienność przestrzenną miały jony chlorkowe (0,91÷127,7 (mmol/kg)<sup>2</sup>). Porównując zmienność w poszczególnych sezonach, stwierdzono, że największą zmiennością charakteryzowały się badane składniki w okresie letnim (121,6÷237,4 (mmol/kg)<sup>2</sup>).

**Słowa kluczowe:** czarne ziemie, tężnie, jony wodnorozpuszczalne, kationy wymienne, geostatystyka

Zjawisko zasolenia gleb na Kujawach ma charakter lokalny i spowodowane jest zarówno oddziaływaniem czynników antropogennych, jak i w mniejszym stopniu naturalnych. Proces ten jest konsekwencją zachwiania równowagi chemicznej w glebie, poprzez stały lub okresowy dopływ dużej ilości kationów i anionów. Zasolenie spowodowane czynnikami naturalnymi ma niewielki zasięg i związane jest z występowaniem naturalnych solanek czy płytko zalegających pod powierzchnią wysadów solnych. Główną przyczyną degradacji gleb poprzez ich zasolenie jest oddziaływanie przemysłu sodowego i wydobywczego, nawadnianie gleb ściekami, stosowanie nawozów mineralnych czy środków służących do zwalczania śliskości ciągów komunikacyjnych. Gleby narażone na wyżej wymienione antropogenne źródła oddziaływania charakteryzują się wysokim nasyceniem roztworu glebowego anionami chlorkowymi i dużym stężeniem sodu w kompleksie sorpcyjnym. Specyficznym czynnikiem antropogenym występującym na terenie parku zdrojowego w Inowrocławiu i wpływającym na skład chemiczny zlokalizowanych tam gleb są tężnie. Intensywna eksploatacja tężni i, co za tym idzie, produkcja aerozoli chlorkowo-sodowych powodują zmiany parametrów fizykochemicznych sąsiadujących z tą konstrukcją gleb.

<sup>1</sup> Katedra Kształtowania i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, ul. Sucha 7, 85-791 Bydgoszcz, tel. 52 340 84 40, fax 52 340 81 41, email: sitmag@wp.pl

<sup>2</sup> Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, ul. Bernardyńska 6, 85-029 Bydgoszcz, tel. 52 374 95 03, fax 52 374 95 05, email: jacekd@utp.edu.pl

Celem niniejszej pracy było oszacowanie występującej na badanym obszarze zmienności przestrzennej i sezonowej zawartości jonów sodowych oraz chlorkowych w poziomie powierzchniowym gleb parku zdrojowego w Inowrocławiu.

### **Materiał i metody**

Obszar badań stanowi blisko 60-hektarowy park zdrojowy w Inowrocławiu. Z terenu parku trzykrotnie w ciągu roku 2004 (wiosna, lato, jesień) pobrano każdorazowo z tych samych 27 miejsc reprezentatywną liczbę próbek powierzchniowych. Miejsca pobrania próbek wyznaczono metodą punktów rozproszonych. Gleby zlokalizowane na obszarze badań zostały zakwalifikowane na podstawie parametrów fizykochemicznych, składu granulometrycznego i budowy profilowej do typu czarnych ziem [1]. W poziomie powierzchniowym gleb parku zdrojowego dominowała frakcja piasku ( $2,0 \div 0,05$  mm), mieszcząca się w zakresie  $64 \div 88\%$ , frakcję iłu koloidalnego charakteryzowała ilość  $5,0 \div 16,0\%$ . Stosunek wielkości tych dwóch frakcji jest prawdopodobnie efektem opisywanego we wcześniejszych publikacjach procesu spiaszczenia wierzchnich poziomów czarnych ziem [1, 2]. Ilość węgla organicznego była również zróżnicowana i zawierała się w przedziale  $1,24 \div 2,82\%$ .

W pobranych próbkach oznaczono stężenie wodnorozpuszczalnego kationu sodowego ( $\text{Na}^+$ -wod.), anionu chlorkowego ( $\text{Cl}^-$ ) oraz zawartość sodu wymiennego ( $\text{Na}^+$ -wym.).

Jony wodnorozpuszczalne ekstrahowano z gleby, stosując rozcieńczenie gleba-woda 1:5. Sód wymienny ekstrahowano za pomocą 0,5 M  $\text{BaCl}_2$  o pH 8,2. Zawartość kationów sodu w otrzymanych ekstraktach oznaczono metodą *atomowej spektrometrii absorpcyjnej* (AAS) na aparacie PU9100X firmy Phillips, natomiast zawartość chlorków metodą argentometryczną. W celu zobrazowania korelacji przestrzennej wykonano obliczenia geostatystyczne, obejmujące wykreślenie empirycznych i modelowych semiwariogramów oraz obliczenia podstawowych parametrów otrzymanych modeli semiwariogramów. Otrzymane modele weryfikowano z wykorzystaniem procedury kross-walidacji. Obliczenia i modelowanie wykonano za pomocą programu ISATIS firmy Geovariance.

### **Wyniki i ich omówienie**

Przeprowadzone badania wykazały, że zawartość analizowanych jonów we wszystkich terminach pobierania próbek wykazywała bardzo duże zróżnicowanie, czego potwierdzeniem są szerokie zakresy stężeń oraz duża wartość współczynnika zmienności (tab. 1). Największe zróżnicowanie stwierdzono w stężeniu sodu wodnorozpuszczalnego, dla którego współczynniki zmienności wynosiły od 96,4 do 159,2% (tab. 1). Natomiast najmniejszy rozrzut wyników otrzymano w analizie zawartości sodu wymiennego, dla którego współczynniki zmienności w poszczególnych terminach pobrania mieściły się w zakresie  $33,3 \div 86,3\%$  (tab. 1). Porównanie zmienności wyników w poszczególnych terminach pobrania wykazało, że było ono największe w próbkach pobranych w okresie letnim. Natomiast najmniejszym rozrzutem charakteryzowały się wyniki jonów wodnorozpuszczalnych ( $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$ ) uzyskane dla próbek pobranych wiosną. W przypadku stężenia sodu wymiennego najmniejszy rozrzut otrzymanych wyników występował w próbkach pobranych jesienią (tab. 1). Badania zawartości jonów chlorkowych i sodowych w roztworze glebowym wykazały, że średnie ich zawartości są do siebie



zbliżone. Największe stężenie tychże jonów stwierdzono w próbkach pobranych w okresie letnim ( $\text{Na}^+$ -wod. -  $6,83 \text{ mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $\text{Cl}^-$  -  $8,32 \text{ mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Średnia zawartość omawianych jonów w próbkach pobranych wiosną i jesienią wynosiła około  $5 \text{ mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$  (tab. 1). Zbliżona zawartość kationu sodowego i chlorkowego może być spowodowana imisją aerozolu chlorku sodowego emitowanego przez pracujące w parku zdrojowym tężnie.

Tabela 1

Podstawowe parametry statystyczne badanych zmiennych

Table 1

Basic statistic parameter of investigated variables

Jon	Termin pobrania próbki	Średnia arytmetyczna	Średnia geometryczna	Min-Maks.	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności
		[mmol(+) $\cdot$ kg <sup>-1</sup> ]			SD	CV
$\text{Na}^+$ -wod.	wiosna	5,16	3,46	0,81÷16,97	4,98	96,4
$\text{Na}^+$ -wod.	lato	6,83	2,67	0,67÷38,76	10,88	159,2
$\text{Na}^+$ -wod.	jesień	5,26	2,07	0,33÷26,55	7,32	139,0
$\text{Cl}^-$	wiosna	5,37	5,24	3,30÷7,19	1,15	21,5
$\text{Cl}^-$	lato	8,32	5,06	2,00÷41,20	10,61	127,5
$\text{Cl}^-$	jesień	5,00	3,33	1,50÷27,63	6,02	120,4
$\text{Na}^+$ -wym.	wiosna	17,46	15,08	5,86÷44,61	9,68	55,4
$\text{Na}^+$ -wym.	lato	18,33	12,67	2,88÷54,34	15,82	86,3
$\text{Na}^+$ -wym.	jesień	28,90	27,60	20,09÷48,79	9,62	33,3

Inaczej przedstawia się średnia zawartość sodu wymiennego w próbkach pobieranych w poszczególnych terminach, gdyż zawartość ta wzrastała w każdym pobraniu. Maksymalną średnią zawartość sodu wymiennego stwierdzono w próbkach pobranych w okresie jesiennym ( $28,90 \text{ mmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Może to być spowodowane kumulowaniem się tego kationu w kompleksie sorpcyjnym przez cały okres badań.

Tabela 2

Wartości parametrów geostatystycznych modeli semiwariogramów badanych zmiennych

Table 2

Values geostatistical parameters of semivariogram of investigated variables

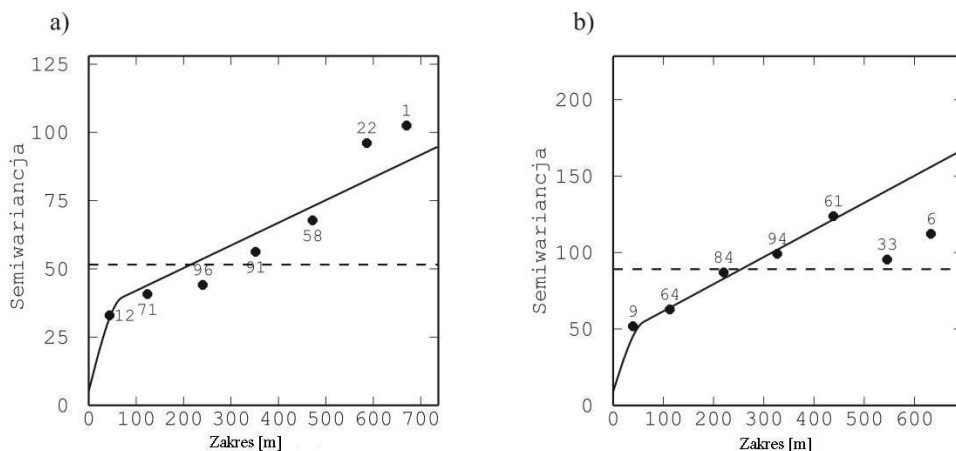
Jon	Termin pobrania próbki	Zakres oddziaływania	Wariancja progowa C	Wariancja samorodków C <sub>0</sub>	Efekt samorodków (C <sub>0</sub> /C)·100	Typ modelu*
		[m]			[%]	
$\text{Na}^+$ -wod.	wiosna	91	25,22	2,38	9,4	Sf, NE
$\text{Na}^+$ -wod.	lato	90	121,6	11,4	9,4	Sf, NE
$\text{Na}^+$ -wod.	jesień	71	52,87	5,16	9,8	Sf, NE, L
$\text{Cl}^-$	wiosna	84	0,908	0,128	14,1	Sf, NE, L
$\text{Cl}^-$	lato	110	127,7	10,8	8,5	Sf, NE
$\text{Cl}^-$	jesień	90	24,12	3,49	14,5	Sf, NE, L
$\text{Na}^+$ -wym.	wiosna	103	63,34	9,03	14,3	Sf, NE, L
$\text{Na}^+$ -wym.	lato	148	237,4	22,09	9,3	Sf, NE
$\text{Na}^+$ -wym.	jesień	61	59,82	5,08	8,5	Sf, NE, L

\* - Sf - sferyczny/spherical, NE - efekt samorodków/nugget effect, L - liniowy/linear

W celu określenia korelacji przestrzennej próbek pobranych z obszaru parku zdrojowego wykreślono semiwariogramy empiryczne, które następnie dopasowano do określonych modeli. Na podstawie tych modeli obliczono wariancję progową, wariancję samorodków, efekt samorodka oraz zasięg oddziaływania semiwariogramu. Wyniki tych obliczeń przedstawiono w tabeli 2.

Wykonane obliczenia wykazały, że wszystkie semiwariogramy empiryczne dają się opisać tylko złożonymi modelami. Na te modele składają się model sferyczny i efekt samorodków w 4 przypadkach. Natomiast w pozostałych 5 przypadkach semiwariogramy opisuje model złożony z funkcji sferycznej, efektu samorodków oraz liniowej (tab. 2).

Otrzymane wyniki i przebieg wariogramów wykazały, że korelacja przestrzenna badanych zmiennych na obszarze parku zdrojowego jest zróżnicowana. Potwierdzeniem tego jest obliczony zasięg oddziaływania semiwariogramu, który mieści się w przedziale 61÷148 m (tab. 2). Zasięg ten podaje odległość, na jakiej wyniki danego parametru są ze sobą skorelowane. Dla większości terminów pobrania i zmiennych zakres ten mieści się w przedziale 80÷110 m. Jedynie dla zawartości Na-wod. i Na-wym. oznaczonej w próbkach pobranych jesienią zakres ten jest mniejszy (rys. 1a i b), a dla zawartości Na-wym. w próbkach pobranych latem nieco większy (tab. 2). Analiza wariancji progowej wykazała również, że największa zmienność badanych parametrów występowała w próbach pobranych latem, na co wskazują największe wartości tego parametru (tab. 2). Najmniejszą wariancją progową charakteryzowała się zawartość jonów chlorkowych w próbkach pobranych wiosną ( $C - 0,908 \text{ (mmol(+)} \cdot \text{kg}^{-1})^2$ ). Zmienność ta w przeważającej części ma charakter strukturalny, czyli jest zmiennością długiego zasięgu. Potwierdzeniem tego są małe wartości wariancji samorodków i efektu samorodka (tab. 2). W przeprowadzonych badaniach wielkość efektu samorodków mieściła się w zakresie 8,5÷14,5%, co świadczy o silnej zależności przestrzennej [3].



Rys. 1. Semiwariogramy zawartości Na-wod. (a) i Na-wym. (b) w próbkach pobranych jesienią z obszaru parku zdrojowego w Inowrocławiu

Fig. 1. Semivariograms Na-water-soluble (a) and Na-exchangeable (b) content in samples collected in autumn from the Spa park in Inowrocław

## Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały występowanie dużego zróżnicowania przestrzennego i czasowego zawartości wodnorozpuszczalnych jonów sodowych i chlorkowych oraz wymiennych jonów sodowych. Analiza geostatystyczna wykazała występowanie korelacji przestrzennej między wartościami próbkowymi na odległości około 100 m, co może być pomocne przy wyznaczaniu punktów monitorujących zmiany zawartości tychże składników. Potwierdzeniem występowania na badanym obszarze autokorelacji jest również mała wartość efektu samorodków. Badania wykazały także, że mimo dużej zmienności otrzymanych wyników w poszczególnych terminach pobrania korelacja przestrzenna oraz struktura zmienności przestrzennej nie ulegają zmianie, co może być przydatne przy monitorowaniu zmian zawartości tychże składników w poziomie powierzchniowym gleb parku zdrojowego.

## Literatura

- [1] Krzyżaniak-Sitarz M. Wpływ antropopresji na właściwości fizykochemiczne gleb w Parku Zdrojowym w Inowrocławiu. *Ekol Tech.* 2008;16(4):181-189.
- [2] Marcinek J, Wiślańska A. Asocjacje czarnych ziem i gleb płowych falistej moreny dennej Równiny Kościańskiej. *Roczn AR Poznan.* 1984;149(5):65-81.
- [3] Cambardella CA, Moorman TB, Novak JM, Parkin TB, Karlen DL, Turco RF, Konopka AE. Field-Scale Variability of Soil Properties in Central Iowa Soils. *Soil Sci Soc Am J.* 1994;58:1501-1511.

## SEASONAL AND SPATIAL VARIABILITY OF SODIUM AND CHLORINE IN THE SOILS OF INOWROCLAW SPA PARK

<sup>1</sup> Department of Environmental Development and Protection

<sup>2</sup> Department of Soil Science and Soil Protection  
University of Technology and Life Sciences, Bydgoszcz

**Abstract:** The research covered Phaeozems (WRB 2007) located in the Spa Park in the town of Inowrocław, which are under continuous influence of graduation towers. This specific anthropogenic factor induces the increased concentration of calcium, sodium and chloride ions, and thus significantly modify the composition of the sorption complex and the soil solution of the analysed soils. Analyses were carried out on 27 surface samples collected three times per year (spring, summer, autumn). Geostatistical calculations included plotting of semivariograms based on empirical data, drawing up their models and based on them - plotting of spatial variability maps of the studied components. Before maps were drawn, the data were estimated by the method of point kriging, and the goodness of fit of a model to a variogram was verified by the method of cross-validation. Spherical and linear models, as well as the nugget effect were applied in order to prepare the models of semivariograms for the studied elements. The obtained models for semivariograms of chloride ions, exchangeable and water-soluble sodium ions proved that their interactions range from 61 to 148 m. Structural variability prevailed also in the spatial distribution in all studied components (long range), which was confirmed by a low value of the nugget effect (8.5÷14.9%). Among the studied components, exchangeable Na<sup>+</sup> ions were characterised by the highest spatial variability, and this is indicated by the highest sill value (59.8÷237.4 (mmol/kg)<sup>2</sup>). Whereas, chloride ions were characterised by the lowest spatial variability (0.91÷127.7 (mmol/kg)<sup>2</sup>). When comparing particular seasons, the highest variability of the studied components occurred in the summer (121.6÷237.4 (mmol/kg)<sup>2</sup>).

**Keywords:** black-earth (Phaeozems), water solution ion, exchangeable cation, graduation towers, geostatistic



Joanna LEMANOWICZ<sup>1</sup> i Jan KOPER<sup>1</sup>

## AKTYWNOŚĆ FOSFATAZY I ZAWARTOŚĆ FOSFORU W GLEBIE SPÓD WYBRANYCH ROŚLIN UPRAWNYCH NAWOŻONYCH GNOJOWICĄ

### ACTIVITY OF PHOSPHATASE AND THE CONTENT OF PHOSPHORUS IN SOIL UNDER SELECTED CROPS FERTILISED WITH SLURRY

**Abstrakt:** Celem pracy było określenie wpływu nawożenia gnojowicą trzody chlewnej oraz azotem w postaci saletry amonowej na zmiany aktywności fosfatazy kwaśnej, oznaczonej metodą Tabatabai i Bremnera, oraz zawartości fosforu przyswajalnego metodą Egnera-Riehma (DL) w glebie spod uprawy koniczyny łąkowej, pszenicy ozimej i kukurydzy zwyczajnej. Doświadczenie prowadzone było w roku 2008 przez IUNG w Puławach. Stwierdzono istotny wpływ nawożenia zarówno gnojowicą, jak i azotem na zmiany aktywności fosfatazy kwaśnej oraz zawartości fosforu przyswajalnego w badanej glebie. Zawartość badanego składnika pokarmowego oraz aktywność kwaśnej fosfomonoesterazy zmieniły się w trakcie sezonu wegetacyjnego uprawionych roślin.

**Słowa kluczowe:** gleba, fosfataza kwaśna, fosfor przyswajalny, gnojowica, azot

Gnojowica jest naturalnym nawozem dostarczającym duże ilości składników pokarmowych w formach łatwo dostępnych dla roślin. Jej aplikacja ma wpływ na właściwości fizykochemiczne gleby, a tym samym intensyfikuje procesy biologiczne w niej zachodzące. Jednak długotrwałe i nieracjonalne stosowanie tego nawozu może wywołać ujemne skutki w środowisku naturalnym [1]. W zależności od wielkości dawek oraz częstotliwości stosowania gnojowicy jej oddziaływanie na środowisko glebowe może być zróżnicowane zarówno w warstwie ornej, jak również w głębszych poziomach profilu glebowego [2]. Zgodnie z Dyrektywą Azotanową i Kodeksem Dobrej Praktyki Rolniczej, dawki gnojowicy muszą być tak limitowane, aby roczna dawka azotu w czystym składniku nie przekraczała 170 kg N całkowitego na 1 ha użytków rolnych, co odpowiada 45 m<sup>3</sup> gnojowicy na ha.

Celem pracy był ocena zawartości fosforu przyswajalnego oraz aktywności fosfatazy kwaśnej w glebie pod wpływem nawożenia gnojowicą i azotem koniczyny łąkowej, pszenicy ozimej i kukurydzy zwyczajnej.

#### Material i metody

Do badań pobrano próbki glebowe z wieloletniego doświadczenia poletkowego, prowadzonego w 2008 roku przez Zakład Żywienia Roślin i Nawożenia Instytutu Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach spod koniczyny łąkowej, pszenicy ozimej oraz kukurydzy. Doświadczenie jest prowadzone na poletkach o powierzchni 1 m<sup>2</sup>, które były wypełnione do głębokości 1,2 m materiałem glebowym, pobranym z pola uprawnego. Poletka te powstały przy zachowaniu naturalnego profilu glebowego, który w swoim składzie granulometrycznym w warstwie 0÷25 cm zawierał piasek gliniasty mocny. Doświadczenie zostało założone metodą losowanych bloków. Utwór glebowy (w dalszej

<sup>1</sup> Katedra Biochemii, Wydział Rolnictwa i Biotechnologii, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, ul. Bernardyńska 6, 85-129 Bydgoszcz, tel. 52 374 95 55, email: jl09@interia.pl

części pracy skrótowo określany „gleba”) nawożono mineralnie azotem w postaci saletry amonowej w ilości  $100 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$  pod koniczynę łąkową, pszenicę ozimą i kukurydzę. Natomiast nawożenie azotowe w postaci gnojowicy było zróżnicowane:  $80 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$  pod koniczynę łąkową,  $100 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$  pod pszenicę ozimą i  $160 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$  pod kukurydzę. Gnojowica trzody chlewnej charakteryzowała się następującym składem chemicznym: sucha masa - 4,45%,  $\text{N}_{\text{og}}$  - 0,774%,  $\text{N-NH}_4$  - 0,680%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 0,400%,  $\text{K}_2\text{O}$  - 0,350%,  $\text{MgO}$  - 0,060%,  $\text{CaO}$  - 0,080%. Badaną glebę zakwalifikowano do gleb kwaśnych i lekko kwaśnych. Próbkę glebowe zostały pobrane trzykrotnie (kwiecień, czerwiec, październik) w trakcie trwania okresu wegetacyjnego koniczyny łąkowej, pszenicy ozimej i kukurydzy.

W odpowiednio przygotowanym materiale glebowym oznaczono *aktywność fosfatacy kwaśnej* (AcP) metodą Tabatabai i Bremnera [4], fosfor przyswajalny ( $\text{P}_{\text{E-R}}$ ) metodą Egnera-Riehma (DL) [5].

Uzyskane wyniki poddano analizie wariancji, a istotność różnic między średnimi weryfikowano testem Tukeya na poziomie ufności  $p = 0,05$ . Do obliczeń wykorzystano program FR-ANALWAR na bazie Microsoft Excel.

## Wyniki i dyskusja

Zawartość fosforu przyswajalnego w glebie kształtowała się w przedziale ( $13,08 \div 23,41$ )  $\text{mg P}\cdot\text{kg}^{-1}$  w zależności od zastosowanego nawożenia, jak i gatunku uprawianej rośliny, co według PN-R-04023 [6] klasyfikuje ją do gleb o bardzo niskiej zawartości fosforu (V klasa). Ze względu na aspekt środowiskowy optymalny stan fosforu w glebie powinien zawierać się w klasie średniej zasobności ( $45 \div 66$ )  $\text{mg P}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Tabela 1  
Zawartość fosforu przyswajalnego [ $\text{mg P}\cdot\text{kg}^{-1}$ ] w glebie w zależności od nawożenia i terminu pobierania próbek

Table 1  
The content of available phosphorus [ $\text{mg P}\cdot\text{kg}^{-1}$ ] in the soil depending on fertilization and sampling date

		Koniczyna łąkowa Red clover	Pszenica ozima Winter wheat	Kukurydza Corn
Obiekt Object I czynnik I factor	Kontrola Control	16,77	16,00	14,95
	Azot mineralny Mineral nitrogen	19,07	16,65	15,97
	Gnojowica Slurry	20,35	20,00	20,18
Termin Date II czynnik II factor	Kwiecień April	15,63	13,61	13,08
	Czerwiec June	17,15	16,25	15,70
	Październik October	23,41	22,78	22,32
Średnio Mean		18,73	17,55	17,03
NIR <sub>0,05</sub> LSD <sub>0,05</sub>				
I czynnik I factor		0,241	0,549	0,522
II czynnik II factor		0,241	0,549	0,522
Interakcja Interaction				
I/II		0,417	0,950	0,904
II/I		0,417	0,950	0,904

Największą zawartość fosforu przyswajalnego spod uprawy koniczyny łąkowej (20,35 mg P·kg<sup>-1</sup>), pszenicy ozimej (20,00 mg P·kg<sup>-1</sup>) i kukurydzy zwyczajnej (20,18 mg P·kg<sup>-1</sup>) stwierdzono w glebie nawożonej gnojowicą (tab. 1). Stosowanie nawozu naturalnego spowodowało zwiększenie zawartości fosforu przyswajalnego w glebie spod uprawy koniczyny łąkowej o 21%, pszenicy ozimej o 25%, a kukurydzy zwyczajnej o 35% w porównaniu do kontroli. Aplikacja azotu mineralnego doprowadziła do zmniejszenia zawartości badanego składnika pokarmowego w porównaniu do zastosowanej gnojowicy.

Według Maćkowiaka [2, 7], w glebach, na których stosuje się nawożenie gnojowicą w wieloletniu lub w połączeniu z nawożeniem mineralnym, dostrzega się wysoki wzrost zawartości przyswajalnej formy fosforu, jak również przemieszczanie się tego makropierwiastka w głąb profilu, co z powodu jego słabej mobilności jest zjawiskiem pożądanym.

Najmniejszą zawartość fosforu przyswajalnego stwierdzono w glebie pobranej spod uprawy kukurydzy zwyczajnej (17,03 mg P·kg<sup>-1</sup>) (tab. 1). Ma to związek z faktem, że kukurydza należy do roślin, która charakteryzuje się dużymi wymaganiami pokarmowymi [8].

Tabela 2  
Aktywność fosfatazy kwaśnej (AcP) [mM pNP·kg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>] w glebie w zależności od nawożenia i terminu pobierania próbek

Table 2

Activity of acid phosphatase (AcP) [mM pNP·kg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>] in the soil depending on fertilization and sampling date

		Koniczyna łąkowa Red clover	Pszenica ozima Winter wheat	Kukurydza zwyczajna Corn
Nawożenie Fertilization I czynnik I factor	Kontrola Control	1,078	1,330	1,378
	Azot mineralny Mineral nitrogen	1,202	1,437	1,477
	Gnojowica Slurry	1,430	1,503	1,643
Termin Date	Kwiecień April	1,470	1,713	1,737
	Czerwiec June	1,208	1,327	1,505
	Październik October	1,032	1,215	1,257
Średnio Mean		1,237	1,423	1,499
NIR <sub>0,05</sub> LSD <sub>0,05</sub>				
I czynnik I factor		0,033	0,025	0,020
II czynnik II factor		0,033	0,025	0,020
Interakcja Interaction				
I/II		0,056	0,044	0,035
II/I		0,056	0,044	0,035

Aktywność fosfatazy kwaśnej kształtowała się w przedziale (1,032÷1,737) mM pNP·kg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> (tab. 2). Stwierdzono istotny wpływ stosowanego nawożenia na aktywność kwaśnej fosfatazy glebowej. Największą aktywność badanego enzymu uzyskano w glebie nawożonej gnojowicą (1,430 mM pNP·kg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>) spod uprawy koniczyny łąkowej, 1,503 mM pNP·kg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> spod uprawy pszenicy ozimej oraz 1,643 mM pNP·kg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> spod

kukurydzy zwyczajnej) (tab. 1). Aplikacja gnojowicy spowodowała zwiększenie aktywności kwaśnej fosfomonoesterazy w glebie spod koniczyny łąkowej o 33%, pszenicy ozimej o 13%, kukurydzy zwyczajnej o 19% w porównaniu do kontroli. Zastosowanie azotu w formie mineralnej pod uprawiane rośliny spowodowało również istotny wzrost aktywności fosfatazy kwaśnej w glebie, jednak wzrost ten był mniejszy niż po zastosowaniu nawozu naturalnego. Według Skowrońskiej i Filipka [9], wprowadzenie do gleby nawozów fizjologicznie kwaśnych, a do takich zaliczana jest saletra amonowa, powoduje indukowanie zakwaszenia gleby, a tym samym wpływa na biodostępność składników pokarmowych i aktywność enzymów glebowych. Aktywność fosfatazy kwaśnej zmieniała się w trakcie sezonu wegetacyjnego uprawianych roślin (tab. 2).

Największą aktywność AcP stwierdzono w glebie pobranej w kwietniu, natomiast najmniejszą w październiku. Furczak [10] stwierdziła również wysoką aktywność fosfataz glebowych wiosną i latem, natomiast spadek w glebie pobranej jesienią. Intensywność wydzielania fosfataz przez rośliny i mikroorganizmy pozostaje w ścisłej zależności od zapotrzebowania roślin na fosfor. Potrzeby pokarmowe młodych roślin są duże, w związku z tym tempo mineralizacji glebowych organicznych połączeń fosforu na drodze enzymatycznej jest w tym okresie nasilonie. Natomiast Natywa i in. [11] uważają, że czynnikiem stymulującym zwiększoną aktywność fosfomonoesteraz w glebie w okresie jesiennym może być dopływ świeżej masy organicznej w postaci resztek poźniwnych, które stymulują rozwój mikroorganizmów i jednocześnie wydzielania mikroorganizmów. Aktywność fosfatazy kwaśnej ulegała zmianom w zależności od gatunku uprawianej rośliny (tab. 2). Największą aktywność badanego enzymu stwierdzono w glebie spod uprawy kukurydzy ( $1,499 \text{ mM pNP} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ), natomiast najniższą spod uprawy koniczyny łąkowej ( $1,237 \text{ mM pNP} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ). Wcześniejsze badania Baloty i in. [12] wskazują, że aktywność enzymatyczna gleby pozostaje w ścisłej zależności od gatunku uprawianej rośliny oraz systemu uprawy. Wiadomo bowiem, że skład ilościowy i jakościowy wydzielin korzeniowych oraz następczy wpływ resztek roślinnych dostających się do gleby kształtuje w dużej mierze ten parametr biochemiczny.

## Wnioski

1. Badana gleba pod względem zawartości fosforu przyswajalnego należy do klasy V o bardzo niskiej zawartości tego składnika pokarmowego.
2. Aplikacja gnojowicy spowodowała zarówno zwiększenie zawartości fosforu przyswajalnego, jak i aktywności fosfatazy kwaśnej w glebie spod wszystkich wybranych roślin uprawnych w porównaniu do kontroli oraz zastosowania azotu w formie mineralnej.
3. Zawartość fosforu przyswajalnego w glebie zmieniała się istotnie w okresie wegetacyjnym badanych roślin. Zmiany te były wywołane przede wszystkim stopniem aktualnego zapotrzebowania roślin na fosfor oraz były zależne od aktywności glebowej fosfatazy kwaśnej.

## Literatura

- [1] Sieradzki T. *Probl Inż Roln.* 2009;2:45-52.
- [2] Maćkowiak C. *Zesz Probl Post Nauk Roln.* 2001;475:209-214.



- [3] Dyrektywa 91/676/EWG. 1991. Dyrektywa Rady z dnia 12 grudnia 1991 r. dotycząca ochrony wód przed zanieczyszczeniami powodowanymi przez azotany pochodzenia rolniczego (91/676/EWG).
- [4] Tabatabai MA, Bremner JM. *Soil Biol Biochem.* 1969;1:301-307.
- [5] Lityński T, Jurkowska H, Gorlach E. Warszawa: PWN; 1976.
- [6] PN-R-04023. 1996. Analiza chemiczno-rolnicza gleby - Oznaczenie zawartości przyswajalnego fosforu w glebach mineralnych. Warszawa: Polski Komitet Normalizacji.
- [7] Maćkowiak C. Nawozy i Nawożenie, *Fertilizers and Fertilization.* 2000;4(5):110-118.
- [8] Sądej W, Mazur Z. *Zesz Probl Post Nauk Roln.* 2003;494:391-398.
- [9] Skowrońska M, Filipek T. *Ecol Chem Eng S.* 2010;17(1): 83-88.
- [10] Furczak J. *Acta Agrophys.* 2006;8(4):815-824.
- [11] Natywa M, Sawicka A, Wolna-Maruwka A. *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie.* 2010;10(30):111-120.
- [12] Balota EL, Kanashiro M, Filho AC, Andrade DS, Dick RP. *Brazil J Microbiol.* 2004;35:300-306.

## **ACTIVITY OF PHOSPHATASE AND THE CONTENT OF PHOSPHORUS IN SOIL UNDER SELECTED CROPS FERTILISED WITH SLURRY**

Department of Biochemistry, Faculty of Agriculture and Biotechnology  
University of Technology and Life Sciences in Bydgoszcz

**Abstract:** The aim of the present paper was to determine the effect of fertilisation with pig slurry and with nitrogen in a form of ammonium nitrate on the changes in the activity of acid phosphatase determined with the Tabatabai and Bremner method and the contents of available phosphorus with the Egner-Riehma (DL) method in the soil under red clover, winter wheat and maize. The experiment was made in 2008 as a single-factor experiment by IUNG in Pulawy. There was found a significant effect of fertilisation both with slurry and with nitrogen on the changes in the enzyme and in the content of available phosphorus in the soil. The content of available phosphorus as well as the activity of acid phosphatase was greater in the soil fertilised with slurry, as compared with that fertilised with nitrogen. The activity of phosphomonoesterase varied depending on the crop species.

**Keywords:** soil, acid phosphatase, available phosphorus, slurry, nitrogen



Roksana MUZYKA<sup>1</sup>, Małgorzata PIECHACZEK<sup>1</sup>, Grażyna ŚWIECA<sup>1</sup>  
i Teresa TOPOLNICKA<sup>1</sup>

## PARAMETRY JAKOŚCIOWE CIEKŁEJ BIOMASY PRZEZNACZONEJ DO SPALANIA

### QUALITY PARAMETERS OF LIQUID BIOMASS FOR COMBUSTION

**Abstrakt:** Przedstawiono koncepcję oceny podstawowych parametrów energetycznych odpadowej gliceryny, będącej produktem ubocznym w produkcji estrów metylowych z olei roślinnych, która może być wykorzystana jako nośnik „zielonej energii” w procesach współspalania z tradycyjnymi paliwami pochodzenia kopalnego. Zastosowanie gliceryny jako ciekłego biopaliwa wymaga ciągłego monitorowania jej parametrów jakościowych. Przedstawiono metody oznaczania zawartości wody, popiołu i oznaczania ciepła spalania oraz metody obliczania wartości opałowej. Parametry te mają istotny wpływ na energetyczną ocenę przydatności odpadowej gliceryny technicznej jako paliwa biogenego.

**Słowa kluczowe:** biomasa ciekła, parametry jakościowe, spalanie, gliceryna

Wzrost produkcji biopaliw ciekłych, głównie z oleju rzepakowego, powoduje wzrost ilości produktu odpadowego, jakim jest frakcja glicerynowa (gliceryna odpadowa). Trudności z niecałkowitym zagospodarowaniem odpadowej gliceryny pochodzącej z tego procesu spowodował rozwój badań nad wykorzystaniem tego triolu. Jej wykorzystanie jako nośnika „zielonej energii” w elektrowniach i elektrociepłowniach w procesach współspalania z paliwami podstawowymi (np. z węglem) oraz jako paliwa do częściowej substytucji paliwa rozpałowego jest obecnie możliwe pod warunkiem ciągłego monitorowania właściwości, tzn. określania parametrów jakościowych, a w szczególności wartości opałowej.

Celem pracy jest przedstawienie metod oznaczania zawartości wody, popiołu, oznaczania ciepła spalania i obliczania wartości opałowej w próbkach gliceryny przeznaczonej do procesów spalania jako biopaliwo ciekłe.

Zakres pracy obejmował analizę próbek gliceryny odpadowej różnego pochodzenia w zakresie oznaczania zawartości wody, popiołu, ciepła spalania i obliczania wartości opałowej oraz innych dodatkowych parametrów fizykochemicznych, takich jak: gęstość, temperatura zapłonu, pH itp. [1, 2].

### Charakterystyka rynku gliceryny

Znaczne ilości gliceryny są otrzymywane jako odpad podczas produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych (z olejów pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego). Innym niewielkim źródłem otrzymywania gliceryny jest proces utleniania propylenu.

Zgodnie z Dyrektywą nr 2003/30/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z 8 maja 2003 r. [3] w sprawie promocji użytkowania biopaliw oraz innych paliw odnawialnych w transporcie, polskie ustawodawstwo nakłada obowiązek, aby będące w handlu paliwa

<sup>1</sup> Centrum Badań Akredytowanych, Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, ul. Zamkowa 1, 41-803 Zabrze, tel. 32 271 00 41, fax 32 271 08 09, email: rmuzyka@ichpw.zabrze.pl

silnikowe zawierały określone stężenia biokomponentów. W tabeli 1 przedstawiono wymaganą ilość bioskładników w paliwach silnikowych w poszczególnych latach.

Tabela 1

Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 15 czerwca 2007 roku  
w sprawie Narodowych Celów Wskaźnikowych w latach 2008-2013 [4]

Table 1

Regulation of the Council of Ministers of 15 June 2007  
on the National indicative targets for the period 2008-2013 [4]

Rok	Udział biokomponentów w paliwach ciekłych [%]
2008	3,45
2009	4,60
2010	5,75
2011	6,20
2012	6,65
2013	7,10

Wymagany udział biokomponentów w paliwach ciekłych sprawia, że od podstaw powstaje w Polsce rynek producentów estrów kwasów tłuszczowych, a co za tym idzie, zwiększa się produkcja gliceryny odpadowej. W Polsce kilkanaście firm prowadzi działalność w sektorze producentów biopaliw, z których należy wymienić największe:

- Rafineria Trzebinia
- Lotos Biopaliwa (Czechowice-Dziedzice)
- Wratislavia-Bio Sp. z o.o.
- ADM Malbork S.A.

Pierwsza instalacja produkcji FAME (*Fatty Acid Methyl Esters - estry metylowe kwasów tłuszczowych*) - w Polsce powstała pod koniec 2004 roku w Rafinerii Trzebinia. Przez 5 lat polski rynek producentów biopaliw wykazywał znaczący wzrost nieznacznie zahamowany kryzysem gospodarczym w ostatnich latach. Przyjmuje się, że na 1 Mg (tonę) wyprodukowanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych otrzymuje się około 200 kg tzw. frakcji glicerynowej, w której 80÷110 kg stanowi gliceryna surowa [3, 5-9].

Czysta gliceryna to ważny surowiec w przemyśle: spożywcym, farmaceutycznym, kosmetycznym, tytoniowym, skórzanym, do produkcji materiałów wybuchowych, barwników i płynów chłodniczych. Jednakże wymienione sektory gospodarki stawiają bardzo wysokie wymagania jakości glicerynie, w wyniku czego należy stosować bardzo rozbudowany, a co za tym idzie, kosztowny proces oczyszczania frakcji glicerynowej. Właśnie z powodu ograniczonego zapotrzebowania na glicerynę przez dotychczasowych odbiorców oraz niewielkiej rentowności w sprzedaży gliceryny czystej prowadzone są badania nad wykorzystaniem frakcji glicerynowej jako surowca. Przedstawiane są oryginalne koncepcje zagospodarowania frakcji glicerynowej poprzez jej skojarzoną chemiczną obróbkę: na drodze zmydlania, transestryfikacji, oksyetylacji, amonolizy i transacetalizacji. Produkty przerobu mogą znaleźć zastosowanie w wielu nowych gałęziach gospodarki, m.in. jako emulgatory, inhibitory korozji, detergenty, dodatki funkcyjne do cieczy obróbkowych.

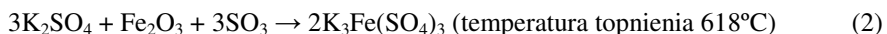
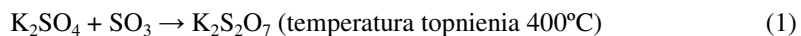
Możliwość współspalania gliceryny poprawi stan środowiska naturalnego, zmniejszając emisję ditlenku węgla i węglowodorów aromatycznych. Próby wykorzystania

gliceryny dla celów ciepłownictwa miały miejsce m.in. w USA oraz w Polsce, gdzie tematyka ta była omawiana w licznych publikacjach [10].

Zgodnie z definicją zawartą w § 2 pkt 1 Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 14 sierpnia 2008 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków uzyskania i przedstawienia do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczenia opłaty zastępczej, zakupu energii elektrycznej i ciepła wytwarzanych w odnawialnych źródłach energii oraz obowiązku potwierdzania danych dotyczących ilości energii elektrycznej wytworzonej w odnawialnym źródle energii (DzU Nr 156, poz. 969), biomasa to stałe lub ciekłe substancje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, które ulegają biodegradacji, pochodzące z produktów, odpadów i pozostałości z produkcji rolnej oraz leśnej, przemysłu przetwarzającego ich produkty, a także części pozostałych odpadów, które ulegają biodegradacji [11]. Na tej podstawie w opinii Departamentu Energetyki glicerynę, która jest pochodzenia roślinnego i ulega biodegradacji, należy zakwalifikować do biomasy (w rozumieniu wyżej przytoczonej definicji).

Instalacjom palnikowym używanym do spalania gliceryny stawiane są wysokie wymagania dotyczące właściwego rozpylania paliwa. Należy zwrócić uwagę na konieczność podgrzewu tego paliwa dla pokonania oporów tłoczenia wynikających z większej lepkości kinematycznej gliceryny w porównaniu do innych paliw ciekłych.

Problematyka energetycznego wykorzystania gliceryny związana jest ze zmianą dotychczasowych warunków spalania. W dłuższej perspektywie może mieć wpływ na pojawienie się ryzyka korozji wysokotemperaturowej. Zawarte w popiele siarka i potas stwarzają bowiem zagrożenie wystąpienia tzw. wysokotemperaturowej korozji siarczanowej. Wpływ tych zanieczyszczeń na potencjalną korozję rur ekranów może być znaczący. Dowodem są poniższe reakcje  $K_2SO_4$  z  $SO_3$ :



Z popiołu z węgla kamiennego najczęściej pochodzi  $Fe_2O_3$ , ale również może pochodzić z materiału rur kotłowych. Powstałe w wyniku reakcji związku, takie jak  $K_2S_2O_7$  i  $K_3Fe(SO_4)_3$  są agresywne dla powierzchni metalu, a ich szkodliwe działanie opiera się na niszczeniu tlenków ( $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ ), powstających w trakcie normalnej eksploatacji kotła (1,2). Kolejnym potencjalnym zagrożeniem powstałym podczas współspalania gliceryny z mieszankami węgiel-biomasa może w przypadku biomasy o wysokim udziale  $Cl^-$  być korozja chlorowa związana z powstawaniem i osadzaniem się  $KCl$  [12].

## Cel pracy

Celem pracy jest przedstawienie metod oznaczania zawartości wody, popiołu, oznaczania ciepła spalania i obliczania wartości opałowej w próbkach gliceryny czystych, technicznych, przeznaczonych do procesów spalania jako biopaliwo ciekłe.

Przyjęty program analiz w ramach prezentowanych badań jest zgodny z zakresem badań, akredytowanego przez PCA na zgodność z normą PN-EN ISO/IEC 17025: 2005 (z późniejszymi zmianami), Laboratorium Fizykochemii i Laboratorium Karbochemii Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla. Zestawienie wykonanych badań oraz procedur, wg których je wykonywano, podano w tabeli 2.

Zestawienie norm i procedur stosowanych do badania próbek gliceryny

Tabela 2

Summary of standards and procedures for testing samples glycerine

Table 2

Badanie	Procedura wykonania
Oznaczenie zawartości wody metodą destylacyjną, $W$ [% V]	Q/ZF/14/A:2010
Oznaczenie zawartości wody metodą Karla Fischera, $W$ [% m/m]	Q/ZF/13/A:2010
Oznaczenie popiołu, $A^d$ [% m/m], ( $A^d$ - w przeliczeniu na stan suchy)	Q/ZF/12/A:2010
Biomasa ciepła - gliceryna do spalania. Oznaczenie ciepła spalania oraz obliczanie wartości opałowej, $Q^d$ [J/g]	Q/ZK/43/A:2010
Oznaczenie gęstości, $d^{20}$ [kg/dm <sup>3</sup> ]	PN-C-82057:2000
Oznaczenie temperatury zapłonu, $T_{zapł}$ [°C]	Q/ZF/10/A:2010

### Część doświadczalna

Próbki gliceryny technicznej, które wykorzystano do badań, pochodziły z dostaw dla odbiorców przemysłowych. Prawidłowość zastosowanych procedur badawczych dotyczących oceny parametrów energetycznych gliceryny (biopaliwa ciekłego) uzyskano, analizując glicerynę cz.d.a. i porównując wyniki analiz z wartościami z certyfikatu jakości ww. gliceryny. Duża zgodność otrzymanych wyników analiz próbek czystej gliceryny świadczyła o uzyskaniu biegłości w wykonywaniu badań [2].

#### Oznaczenie zawartości wody

*Oznaczenie wody metodą destylacyjną.* Zasada oznaczania polega na oddestylowaniu zawartej w badanym produkcie niezwiązanej wody z dodanym rozpuszczalnikiem, który współdestyluje z wodą z próbki. Skroplony rozpuszczalnik i woda są cały czas oddzielane w odbieralniku. Woda zbiera się w skalowanej części odbieralnika, a rozpuszczalnik powraca do kolby destylacyjnej.

Analizę zawartości wody wykonano, stosując poniższe rozpuszczalniki aromatyczne, wolne od wody (o maksymalnej zawartości wody 0,02%):

- ksylen o technicznym stopniu czystości (mieszanina izomerów);
- mieszanina 20% (V/V) toluenu o technicznym stopniu czystości i 80% (V/V) ksyleno o technicznym stopniu czystości (mieszanina izomerów);
- toluen o technicznym stopniu czystości.

Na podstawie wykonanych analiz porównawczych [13] stwierdzono, że najodpowiedniejszym rozpuszczalnikiem do wykorzystania w metodzie destylacyjnej jest ksylen o technicznym stopniu czystości.

*Oznaczenie wody metodą Karla Fischera* jest metodą miareczkowania przeznaczoną do ilościowego oznaczania zawartości wody. Wolometryczne oznaczenie zawartości wody metodą Karla Fischera polega na stopniowym dodawaniu titrantu zawierającego jod do próbki zawierającej wodę do momentu, w którym cała woda zostanie całkowicie związana. Sygnałem tego jest pojawienie się wolnego jodu w roztworze miareczkowanym. Punkt końcowy miareczkowania jest określany za pomocą detekcji biwoltametrycznej [14].

*Oznaczenia zawartości popiołu ( $A^d$ )* w próbkach gliceryny prowadzono z zastosowaniem metody powolnego spopielenia. Zasada metody polega na odgazowaniu próbki gliceryny w piecu muflowym przez stopniowy wzrost temperatury pieca,

całkowitym jej spalaniu, wyprażaniu w temperaturze  $600 \pm 15^\circ\text{C}$ , a po ostudzeniu pozostałości - wagowym oznaczeniu pozostałej masy.

W trakcie prowadzonych analiz ustalono optymalną odważkę dla badanych próbek gliceryny wynoszącą  $4 \div 5$  g i optymalny program przyrostu temperatury pieca muflowego, pozwalający na odgazowanie i spopielenie próbek. Szczegóły dotyczące programu temperaturowego podano w procedurze Q/ZF/12/A:2010 [15].

*Oznaczania ciepła spalania.* Metoda polega na całkowitym spalaniu odważki gliceryny w kapsułce, o znanej wartości ciepła spalania, w atmosferze tlenu, pod ciśnieniem, w bombie kalorymetrycznej (przy stałej objętości), w izotermicznym lub adiabatycznym układzie i pomiarze przyrostu temperatury wody w naczyniu kalorymetrycznym, a także na wyznaczeniu poprawek na ciepło wydzielające się przy tworzeniu kwasu siarkowego, spalaniu drutu, nitki i kapsułki.

Po zakończeniu pomiaru od uzyskanego wyniku należy odjąć poprawkę związaną z ciepłem tworzenia się kwasu siarkowego wynoszącą  $94,6 \times S_i^a$ , gdzie:  $S_i^a$  - zawartość siarki w badanej próbce [% m/m], 94,6 - ciepło tworzenia kwasu siarkowego, odpowiadające 1% m/m siarki w badanej próbce.

#### *Obliczanie wartości opałowej*

Wartość opałową gliceryny oblicza się wg wzoru:

$$Q_i^a = Q_s^a - 24,42 \cdot (8,94H_i^a + W) \quad [\text{J/g}] \quad (3)$$

$$Q_s^a = Q^a - (94,6 \times S_i^a) \quad [\text{J/g}] \quad (4)$$

gdzie:  $Q_s^a$  - ciepło spalania gliceryny w stanie analitycznym z poprawką na tworzenie się kwasu siarkowego [J/g],  $Q^a$  - ciepło spalania gliceryny w stanie analitycznym bez poprawki na tworzenie się kwasu siarkowego [J/g], 94,6 - ciepło tworzenia kwasu siarkowego, odpowiadające 1% m/m siarki w próbce,  $S_i^a$  - zawartość siarki całkowitej w próbce gliceryny [% m/m], 24,42 - ciepło parowania wody w temp.  $25^\circ\text{C}$ , odpowiadające 1% wody w próbce [J/g],  $W$  - zawartość wody w próbce gliceryny [% m/m], 8,94 - współczynnik przeliczania zawartości wodoru na wodę,  $H_i^a$  - zawartość wodoru w próbce gliceryny oznaczona metodą analizy elementarnej [% m/m].

Z uwagi na fakt, że nie wszystkie laboratoria przemysłowe posiadają analizatory umożliwiające oznaczanie zawartości siarki i wodoru, na podstawie wyników przebadanych próbek gliceryny różnego pochodzenia ustalono, że wartość opałową wykorzystywaną dla określenia poziomu emisji unikniętej  $\text{CO}_2$  związanej ze spalaniem gliceryny można obliczyć wg wzoru:

$$Q_i^a = Q_s^a - 24,42 \cdot (93,87 + W) \quad [\text{J/g}] \quad (5)$$

$$Q_s^a = Q^a - 94,6 \quad [\text{J/g}] \quad (6)$$

gdzie: 93,87 - poprawka stała odpowiadająca maksymalnej zawartości wodoru ( $H_i^a = 10,5\%$ ) w glicerynie do spalania, 94,6 - poprawka stała, odpowiadająca maksymalnej zawartości siarki całkowitej ( $S_i^a = 1\%$ ) w glicerynie do spalania [16].

### Wyniki badań próbek gliceryny

Zaprezentowano wyniki dla kilku wybranych próbek mających najbardziej zróżnicowane właściwości fizykochemiczne, pozwalające na możliwie szeroką charakterystykę potencjalnego paliwa biogenego w zakresie najważniejszych parametrów (tab. 3).

Tabela 3  
Zestawienie wartości wybranych parametrów analizy technicznej [2]

Overview of selected parameters of technical analysis

Table 3

	Gliceryna cz.d.a.	Gliceryna ER	Gliceryna ER	Gliceryna EK	Gliceryna RT	Gliceryna TE
$d^{20}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,261	1,279	1,063	1,269	1,273	1,283
pH	5,2	4,6	7,4	4,2	4,2	5,6
W [% V/V]	0,0	8,8	45,4	3,5	2,1	2,8
W [% m /m], KF	0,21	9,66	34,19	3,58	2,45	2,11
$A^d$ [% m/m]	0,001	7,77	7,21	1,25	1,98	3,54
$T$ zapłonu [°C]	174	147	86	188	186	162
$Q^a$ [J/g]	17 939	14 904	16 508	17 310	17 282	16 846

W IChPW w Zabrzu opracowano i zwalidowano następujące metody badań: oznaczanie zawartości wody, popiołu, ciepła spalania oraz metody obliczania wartości opałowej dla gliceryny czystej, technicznej oraz odpadowej.

Uzyskane wyniki badań gliceryny w laboratoriach IChPW oraz wyniki badań międzylaboratoryjnych były podstawą do opracowania 4 procedur badawczych, które zwalidowano i obliczono niepewność metody.

Walidacje metod wykonano zgodnie z normą PN-ISO 5725-2 „Dokładność metod pomiarowych i wyników pomiarów. Podstawowa metoda określania powtarzalności i odtwarzalności standardowej metody pomiarowej” [2].

### Podsumowanie

Gliceryna jako paliwo biogenne obecnie jest dostępna w dużych ilościach, a należy oczekiwać pojawienia się na rynku jeszcze odpadowej gliceryny pochodzącej z małych przetwórci olejów roślinnych na biodiesel. Wykorzystanie gliceryny jako paliwa neutralnego dla środowiska (wskaźnik emisji CO<sub>2</sub> = 0), głównie w charakterze paliwa rozpałowego, w opinii większości ekspertów wydaje się być bezpieczną alternatywą zarówno dla potencjalnych inwestorów, jak i środowiska.



Powstałe procedury pozwalają na prawidłową charakterystykę tego paliwa pod kątem oceny parametrów energetycznych i mogą być stosowane przez użytkowników w celu prawidłowego rozliczania ilości energii odnawialnej.

## Literatura

- [1] Kijeński J, Krawczyk Z. *Przem Chem.* 2007;86(4):273.
- [2] Topolnicka T, Tomaszewicz G, Świeca-Fabjańska G. Badania nad wykorzystaniem gliceryny do produkcji biopaliw. *Prace ICHPW. Sprawozdanie z realizacji tematu 1.19/2009.*
- [3] Miesiąc I. *Przem Chem.* 2003;2(8-9):1045.
- [4] Kijeński J, Jamróz ME, Tęcza W. *Przem Chem.* 2007;86(4):282.
- [5] Gabryszewska M, Owczuk M. Synteza kwasu akrylowego a dostępność surowców odnawialnych do jego produkcji - artykuł promocyjny Instytutu Paliw i Energii Odnawialnej, Warszawa, źródło elektroniczne.
- [6] Kijeński J, Jamróz ME i in. *Przem Chem.* 2006;85(8-9):594.
- [7] Jerzykiewicz W i in. *Przem Chem.* 2007;86(5):397.
- [8] Biernat K, Kulczycki A. *Przem Chem.* 2009;88(3):214.
- [9] Korytowski A, Inowolski A. *Przem Chem.* 2007;86(3):95.
- [10] Rosiński M, Furtka L, Luksa A, Stępień A. Właściwości fizykochemiczne gliceryny odpadowej pochodzącej od różnych producentów. Materiały konferencyjne I Międzynarodowej Konferencji Energii Słonecznej i Budownictwa Ekologicznego. Solina 2006.
- [11] Procedura „Oznaczanie zawartości wody metodą destylacyjną”.
- [12] Procedura „Oznaczanie zawartości wody metodą Karla Fischera”.
- [13] Procedura „Oznaczanie zawartości popiołu”.
- [14] Procedura „Biomasa ciekła - gliceryna do spalania. Oznaczanie ciepła spalania oraz obliczanie wartości opałowej.”
- [15] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 14 sierpnia 2008 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków uzyskania i przedstawienia do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczenia opłaty zastępczej, zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych w odnawialnych źródłach energii oraz obowiązku potwierdzania danych dotyczących ilości energii elektrycznej wytworzonej w odnawialnym źródle energii. *DzU 2008, Nr 156, poz. 969.*
- [16] Dyrektywa 2003/30/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 8 maja 2003 roku w sprawie wspierania użycia w transporcie biopaliw lub innych paliw odnawialnych.

## QUALITY PARAMETERS OF LIQUID BIOMASS FOR COMBUSTION

Center of the Accredited Testing, Institute for Chemical Processing of Coal, Zabrze

**Abstract:** Utilization of waste glycerine obtained in production of methyl esters from vegetable oils is presented. Nowadays it is possible to use it as a „green energy” carrier in the process of co-firing with coal. However characteristics of glycerine utilized as liquid biomass fuel have to be monitored. Therefore, analytical methods to determine water and ash content, heat of combustion as well as method to calculate calorific value of pure, technical and waste glycerine are also presented. Those parameters have a large impact on its combustion process.

**Keywords:** liquid biomass, quality parameters, combustion, glycerine



Katarzyna PAWĘSKA<sup>1</sup>, Beata MALCZEWSKA<sup>2</sup> i Barbara ZYGLIŃSKA<sup>3</sup>

## CHARAKTERYSTYKA WÓD ZE STUDNI ZE SZCZEGÓLNYM UWZGLĘDNIENIEM ZWIĄZKÓW AZOTU NA PRZYKŁADZIE WSI PRZEŹDZIEDZA

### CHARACTERISTIC OF WELLWATERS WITH PARTICULAR CONSIDERATION OF NITROGEN COMPOUNDS IN PRZEZDZIEDZA VILLAGE

**Abstrakt:** Celem pracy jest określenie dynamiki zmian stężeń związków azotu w wodach ujmowanych ze studni zlokalizowanych we wsi Przeździec. Okres badawczy obejmował okres od marca 2009 roku do lutego 2010 roku. Badaniami objęto 6 studni kopanych zbudowanych z kręgów betonowych lub z kamienia. W analizowanych próbkach każdorazowo wykonywano oznaczenia następujących wskaźników wody: azotu azotanowego(V), azotu azotanowego(III), azotu amonowego. Wyniki badań wskazują, iż słabo zabezpieczone studnie cechują się gorszą jakością wody. Dodatkowo studnie, w których zwierciadło wody zalegało nisko, również charakteryzowały się zdecydowanie gorszą jakością wody niż te, które zlokalizowane były wyżej. Spośród wszystkich analizowanych studni woda z dwóch z nich charakteryzowała się ponadnormatywnym stężeniem azotanów(V) i azotanów(III), natomiast pozostałe studnie spełniały ustawowe wymogi pod tym względem. Średnie stężenie amoniaku we wszystkich studniach było minimalne i w każdej studni odpowiadało ustawowym normom.

**Słowa kluczowe:** woda, studnie kopane, związki azotu, tereny wiejskie, ujęcie wody

Na terenach rolniczych studnie były jedynym źródłem wody do picia i pomimo znacznego postępu w wodociągowaniu obszarów wiejskich znaczna część mieszkańców nadal korzysta z wód pochodzących ze studni kopanych. Sytuacja ta związana jest z brakiem możliwości technicznych podłączenia do wodociągu bądź też uwarunkowana jest sytuacją ekonomiczną pojedynczych gospodarstw. Korzystanie z lokalnej sieci wodociągowej ma wiele zalet i wiąże się z odpowiednią jakością dostarczanej wody siecią wodociągową. Zakłady wodociągowe muszą dostarczać wodę spełniającą wymagania stawiane wodzie przeznaczonej do picia i na potrzeby gospodarcze. Natomiast w przypadku korzystania ze studni woda może mieć różny skład, znacznie odbiegający od wymagań stawianych jej do picia i na potrzeby gospodarcze.

Studnia jest stosunkowo tanim i prostym w wykonaniu źródłem wody podziemnej. Rodzaj własnego ujęcia zależy od warunków lokalnych, głównie od głębokości zalegania warstwy wodonośnej, ukształtowania terenu i rodzaju gruntu [1]. Zmiany jakości wód podziemnych występują najczęściej pod wpływem zanieczyszczeń antropogennych i są efektem migracji zanieczyszczeń wraz z infiltrującymi do gruntu wodami powierzchniowymi [2].

Studnie kopane, z uwagi na technologię wykonania, są studniami płytkimi, sięgającymi do 10 m pod powierzchnię terenu [3, 4]. Stąd pojawia się duże zagrożenie

<sup>1</sup> Instytut Inżynierii Środowiska, Wydział Inżynierii Kształtowania Środowiska i Geodezji, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, pl. Grunwaldzki 24, 50-365 Wrocław, tel. 71 320 55 56, email: katarzyna.paweska@up.wroc.pl

<sup>2</sup> tel. 71 320 55 19, email: beata.malczewska@up.wroc.pl

<sup>3</sup> Wojewódzki Inspektorat Ochrony Roślin i Nasiennictwa we Lwówku Śląskim, ul. Zwycięzców 24, 59-600 Lwówek Śląski

dotyczące odpowiedniej jakości wód ujmowanych za pomocą studni kopanych. Woda w studniach kopanych narażona jest na zanieczyszczenia pochodzące z powierzchni gleby, dotyczy to w szczególności zawartości związków azotu w wodzie. Źródła pochodzenia azotanów w studniach mogą być różne. Najczęstszym źródłem azotanów w wodzie do picia jest wylewanie na pola gnojownicy lub też nieszczelne szamba. Często taki proces zanieczyszczenia wody trwa latami. A przekroczenie obowiązującej normy ( $50 \text{ mg/dm}^3$ ) stanowi olbrzymie zagrożenie dla zdrowia zwłaszcza kobiet w ciąży i niemowląt. Jakość wody w studniach zależy w dużym stopniu od utrzymania w czystości samej studni i najbliższego otoczenia oraz zlokalizowania jej we właściwym oddaleniu od źródeł zanieczyszczenia gruntu (np. 15 m od szamba, dołu chłonnego itp.) [1, 5].

Istotnym problemem związanym z zaopatrzeniem w wodę na terenach wiejskich jest znaczna dysproporcja między zwodociągowaniem a podłączeniem ludności wiejskiej do kanalizacji. Do 2006 roku około 25% mieszkańców wsi korzystało z centralnej kanalizacji zakończonej zbiornicą oczyszczalnią ścieków [6, 7]. Dość powszechnym rozwiązaniem oczyszczania ścieków na terenach bez centralnej kanalizacji stały się kanalizacje lokalne oraz zbiorniki bezodpływowe. W związku z brakiem ewidencji małych, przydomowych oczyszczalni ścieków nie można realnie oszacować ładunku zanieczyszczeń, jaki może się przedostawać z nieszczelnych zbiorników do płytko zalegających wód gruntowych [8]. Staje się to problemem na terenach, na których woda pobierana na cele spożywcze pochodzi z płytkich studzien kopanych.

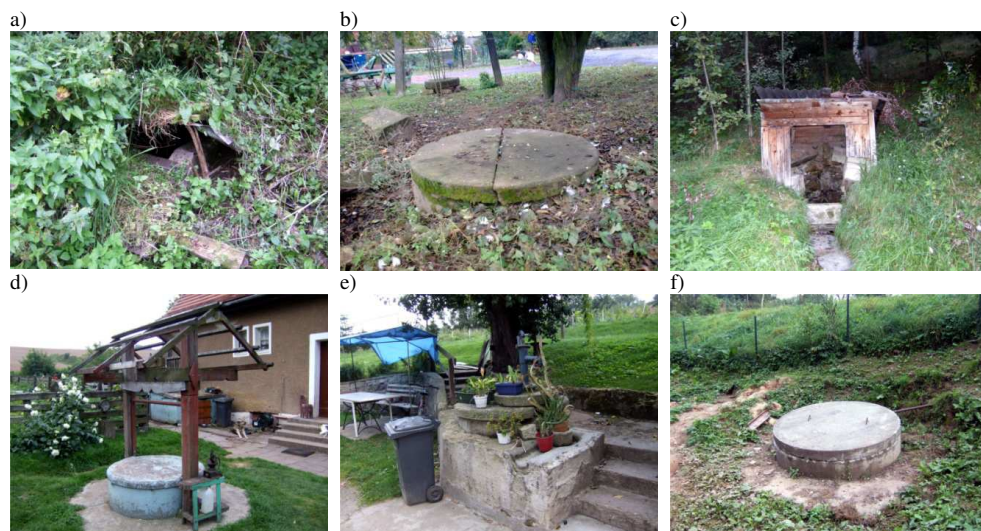
### Opis obiektów badawczych

Monitoringiem badań objęto sześć studni, służących do zaopatrywania w wodę do picia i na cele spożywcze. Studnie te należały do gospodarstw domowych położonych we wsi Przeździec w gminie Wleń. Obszar gminy charakteryzuje się urozmaiconą i bogatą rzeźbą terenu. Znaczną powierzchnię gminy stanowią obszary chronione, ponad 70% stanowi Park Krajobrazowy Doliny Bobru, dużą część powierzchni gminy przewidziano również pod projektowany obszar ochrony siedlisk NATURA 2000 (Ostoja nad Bobrem PLH020054). Wieś Przeździec jest to wieś typowo rolnicza, zamieszkiwana przez około 100 osób. Powierzchnia wsi wynosi 507,07 ha. Wieś ta nie jest podłączona do sieci kanalizacji sanitarnej ani do sieci wodociągowej. W najbliższych latach w gminie planowane jest skanalizowanie wsi oraz zwodociągowanie w przypadku znalezienia odpowiednich zasobów wodnych.

Przeprowadzone badania obejmowały analizę próbek wody pobieranej na cele spożywcze z sześciu studni kopanych zlokalizowanych na terenie wsi Przeździec (gmina Wleń).

Pierwszy obiekt badawczy (studnia nr 1) położony jest w południowej części wsi (działka nr 64/1), na wysokości około 230 m n.p.m. (rys. 1a). Studnia ta zbudowana jest z kamienia, z obudową o wysokości 22 cm, a od góry zabezpieczoną pokrywą z blachy. Studnia nr 2 położona jest w zachodniej części Przeździeca (działka nr 12). Zlokalizowana jest w obrębie terenu zabudowy mieszkaniowej zagrodowej oraz jednorodzinnej, znajduje się w bezpośrednim sąsiedztwie lokalnej drogi (rys. 1b). Studnia nr 2 jest najniżej położonym obiektem spośród analizowanych i zlokalizowana jest na wysokości poniżej 230 m n.p.m. Studnia nr 3 znajduje się w północnej części wsi Przeździec (działka nr 7),

zbudowana jest z kamienia, ma obudowę wysokości 34 cm (rys. 1c). Jest to najwyżej położony obiekt ze wszystkich analizowanych, znajduje się na wysokości około 240 m n.p.m. Studnia ta charakteryzuje się wysokim poziomem zwierciadła wody. Kolejny obiekt badawczy to studnia nr 4, zlokalizowana jest w środkowej części wsi Przeździeca (działka nr 17/1). Studnia ta jest najgłębszą ze wszystkich analizowanych studni. Zbudowana jest z kręgów betonowych, a górna część cembrowiny sięga 65 cm ponad powierzchnię ziemi (rys. 1d). Studnia ta jest dobrze zabezpieczona od góry (półokręgi betonowe), a powierzchnię otaczającą teren studni zajmuje nieprzepuszczalna powierzchnia (nawierzchnia betonowa). Studnia nr 5 zlokalizowana jest w środkowej części miejscowości Przeździeca (działka nr 186/1). Badany obiekt znajduje się na wysokości poniżej 230 m n.p.m. Studnia ta zbudowana jest z kamiennych bloków, a wysokość cembrowiny sięga 65 cm ponad powierzchnię terenu. Obiekt jest dobrze zabezpieczony od góry dwoma kręgami betonowymi, a najbliższe otoczenie studni zabezpieczone jest betonową powierzchnią nieprzepuszczającą (rys. 1e). Studnia 6 zlokalizowana jest we wschodniej części wsi Przeździeca (działka nr 196). Obiekt ten znajduje się na wysokości 240 m n.p.m. Studnia ta zbudowana jest z betonowych kręgów z cembrowiną o wysokości 22 cm. Od góry zabezpieczona jest ona masywną pokrywą betonową (rys. 1f).



Rys. 1. Widok na analizowane studnie - punkty pomiarowe [fot. Barbara Teżyk]

Fig. 1. View of analyzed wells - measuring points [photo Barbara Teżyk]

### Metodyka badań

W analizowanych próbkach oznaczono każdorazowo następujące wskaźniki: azot azotanowy(V), azot azotanowy(III), azot amonowy z jednoczesną kontrolą głębokości położenia zwierciadła wody.

Okres badawczy obejmował przedział czasowy od marca 2009 r. do lutego 2010 r. Próbkę wody były pobierane z częstotliwością 1 miesiąca ze studni kopanych zlokalizowanych na terenie wsi Przeździeca (gmina Wleń).

Jakość wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi reguluje Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 roku (DzU 2007 Nr 61, poz. 417) [9]. Rozporządzenie to obejmuje nie tylko wymagania stawiane wodom powierzchniowym, ale określa także częstotliwość pobierania próbek wody, metodyki referencyjne analiz i sposób oceny, czy wody odpowiadają wymaganiom parametrom. Uzyskane wyniki badań interpretowano, korzystając z tego rozporządzenia.

## Wyniki

Azot amonowy jest tą formą azotu, która pogarsza smak i zapach wody. Jon amonowy powstaje w wyniku przekształcenia związków organicznych azotu w procesie amonifikacji. Proces ten może przebiegać zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych. Ponadto obecność azotu amonowego w wodzie może świadczyć o zanieczyszczeniu wody ściekami gospodarczymi lub przemysłowymi.

Stężenia azotu amonowego w badanych próbkach wody w każdym powtórzeniu odpowiadały normom Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia. Stężenie amoniaku wahało się średnio od 0,030 mg/dm<sup>3</sup> w obiekcie badawczym nr 6 do 0,129 mg/dm<sup>3</sup> w obiekcie badawczym nr 1. Najwyższą wartość obserwowano w obiekcie nr 1. Zmiany stężenia amoniaku w poszczególnych punktach badawczych przebiegały podobnie.

Azot azotanowy(III) jest najbardziej niekorzystną formą związków azotowych w wodach podziemnych, gdyż wykazuje dużą toksyczność dla organizmów żywych. Azotany(III) powstają w pierwszym etapie redukcji azotanów(V) i mogą powodować potencjalnie śmiertelną chorobę - methemoglobinemię. Ponadto wysoka zawartość azotanów(III) w wodach podziemnych świadczy o bardzo intensywnych przemianach azotowych zachodzących najczęściej w warunkach niedotlenionych lub beztlenowych, czyli w warunkach niekorzystnych dla organizmów tlenowych (w tym dla człowieka) [10].

Stężenie azotu azotanowego(III) w wodach poszczególnych obiektów miało zróżnicowany przebieg i kształtowało się średnio od 0,348 mg/dm<sup>3</sup> w obiekcie badawczym nr 6 do 0,688 mg/dm<sup>3</sup> w obiekcie badawczym nr 2. Średnie stężenia azotanów(III) określone w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 r. zostały przekroczone w wodach z dwóch obiektów badawczych - ze studni nr 1 i nr 2.

Według Rozporządzenia Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 r., dla wody przeznaczonej do spożycia norma w przypadku zawartości azotanów wynosi 0,5 mg/dm<sup>3</sup>. Dopuszczalna wartość stężenia w wodach z obiektów nr 1 i nr 2 została przekroczona w sześciu miesiącach. W pozostałych obiektach badawczych przekroczenia normy były sporadyczne.

Azot azotanowy(V) jest tą formą azotu, która w zwykłych wodach podziemnych występuje w największych ilościach [11]. Toksyczność azotanów(V) dla człowieka jest stosunkowo mała i spowodowana jest przede wszystkim przez możliwość ich bakteryjnej redukcji w organizmie do azotanów(III). Azotany(V), przyjęte drogą doustną, mogą pod

wpływem flory jelitowej ulec redukcji do azotanów(III) oraz wywołać typowy obraz zatrucia azotanami(III) [12-16].

Średnie stężenie azotanów(V) kształtowało się w przedziale od 12,182 mg/dm<sup>3</sup> w obiekcie badawczym nr 1 do 103,367 mg/dm<sup>3</sup> w obiekcie badawczym nr 2. Analizując średnie stężenia azotanów, badane próbki wody charakteryzowały się dobrą jakością oprócz wody z obiektu nr 2, gdzie ustawowa norma została przekroczona ponad 2-krotnie. Charakterystykę statystyczną zawartości związków azotu dla poszczególnych obiektów badawczych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Charakterystyka statystyczna wyników badań próbek wody obiektów badawczych 1-6

Table 1

Statistic characteristic of water samples results from research objects 1-6

Wybrane parametry statystyczne	Stężenie amoniaku [mg/dm <sup>3</sup> ]	Stężenie azotanów(III) [mg/dm <sup>3</sup> ]	Stężenie azotanów(V) [mg/dm <sup>3</sup> ]	Głębokość zwierciadła wody [cm]
Obiekt badawczy nr 1				
minimum	0,023	0,299	4,43	14
maksimum	0,640	0,844	22,15	82
średnia	0,129	0,524	12,182	48,167
odchylenie standardowe	0,171	0,167	5,384	0,228
Obiekt badawczy nr 2				
minimum	0,023	0,258	62,02	253
maksimum	0,486	2,114	146,19	470
średnia	0,077	0,688	103,367	405,333
odchylenie standardowe	0,136	0,508	26,400	71,204
Obiekt badawczy nr 3				
minimum	0,023	0,210	13,29	1
maksimum	0,486	0,703	35,44	22
średnia	0,078	0,376	25,103	5,500
odchylenie standardowe	0,134	0,153	8,088	6,749
Obiekt badawczy nr 4				
minimum	0,023	0,210	17,72	795
maksimum	0,077	0,770	53,16	915
średnia	0,035	0,385	32,487	857,833
odchylenie standardowe	0,018	0,157	10,574	39,353
Obiekt badawczy nr 5				
minimum	0,023	0,256	10,63	151
maksimum	0,077	0,608	22,15	254
średnia	0,033	0,375	16,760	214,250
odchylenie standardowe	0,017	0,107	4,430	24,421
Obiekt badawczy nr 6				
minimum	0,023	0,200	17,72	448
maksimum	0,051	0,611	44,30	501
średnia	0,030	0,348	29,903	475,500
odchylenie standardowe	0,012	0,122	7,817	22,722

## Dyskusja

Przemieszczanie azotu dostarczanego do wód jest procesem ciągłym, zależnym w głównej mierze od warunków pogodowych, zwłaszcza od poziomu opadów

atmosferycznych. Istotną rolę odgrywają także: skład granulometryczny gleb, pokrywa roślinna, stopień odpływu wód oraz kierunek i intensywność użytkowania terenu [14, 15].

Z przeprowadzonych badań na obszarze Pojezierza Olsztyńskiego [14] wynika, że w największej ilości wymywany z gleb jest azot azotanowy(V), a w najmniejszej ilości azot azotanowy(III). Podobną tendencję da się wyodrębnić w przypadku wsi Przeździec, stężenie azotu azotanowego(V) w pobieranych próbkach wody było wyższe niż azotu azotanowego(III) (średnie stężenie azotu azotanowego(V): 12,183 mg/dm<sup>3</sup>, a średnie stężenie azotu azotanowego(III): 0,524 mg/dm<sup>3</sup>).

Otrzymane wyniki wskazują, że jakość wód w badanych studniach pod względem zawartości azotu jest zadowalająca z wyłączeniem wody w studni 1 i 2. Woda w tych studniach nie spełnia norm pod względem stężeń azotanów(III) (studnia numer 1) bądź azotanów(III) i azotanów(V) (studnia numer 2). Taki stan rzeczy w przypadku studni numer 2 może być spowodowany złą lokalizacją oraz brakiem strefy ochronnej. Studnia ta znajdowała się na obszarze o zabudowie mieszkalno-inwentarskiej i nie była dobrze zabezpieczona. Studnia numer 1 charakteryzowała się niskim poziomem zalegania zwierciadła wody (średnio 48 cm), nie miała dobrego zabezpieczenia od góry ani nie miała wytyczonej strefy ochronnej, co mogło mieć znaczący wpływ na jakość wody.

Najniższą zawartością form azotu charakteryzowały się studnie numer 5 i numer 6. Średnia zawartość azotanów(III) wynosiła odpowiednio 0,375 i 0,348 mg/dm<sup>3</sup>, a azotanów(V) 16,760 i 29,903 mg/dm<sup>3</sup>. Były to studnie o średniej głębokości zalegania zwierciadła wody 214 i 475 cm, zabezpieczone od góry betonową pokrywą, a w ich bezpośrednim sąsiedztwie nie prowadzono produkcji zwierzęcej.

W badanych próbkach wody nie odnotowano ani jednego przekroczenia normy w przypadku stężenia azotu amonowego. Średnie stężenia jonów amonowych zawierały się w przedziale 0,030÷0,129 mg/dm<sup>3</sup>.

Wyniki prezentowanych badań wskazują, że najgorszą jakością wody charakteryzowały się studnie o niższym zaleganiu zwierciadła wody, które były słabo zabezpieczone zarówno pod względem technicznym (brak obsypki i zabezpieczenia od góry), jak i pod względem wydzielenia strefy ochronnej na terenie gospodarstwa, zwłaszcza w przypadku produkcji zwierzęcej (studnia numer 1 i studnia numer 2). Ponadto studnie o największym stężeniu związków azotu usytuowane były w najniższych punktach terenu, co wskazywać może na dopływ zanieczyszczeń z obszarów położonych w wyższych częściach. Nie zaobserwowano istotnych różnic stężeń związków azotu i fosforu w studniach położonych na terenach o różnym zagospodarowaniu. Zarówno studnia w sąsiedztwie kompleksu leśnego (studnia numer 3), jak i studnie zlokalizowane w sąsiedztwie pól uprawnych (studnia numer 5 i studnia numer 6) charakteryzowały się dobrą jakością wody, co prawdopodobnie wynika z niskiej intensyfikacją produkcji roślinnej i racjonalnym nawożeniem.

## Wnioski

Problem jakości wód ujmowanych ze studni jest nadal istotny, jednakże na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, iż jakość wód ujmowanych w analizowanych studniach we wsi Przeździec jest stosunkowo dobra. Jakość wody pod względem zawartości związków azotowych w większości obiektów spełnia wymogi stawiane wodzie



przeznaczonej do picia i na cele spożywcze. Wśród azotu mineralnego w wodach z badanych studni dominowały azotany(V); które stanowiły średnio 98,2%. Stężenie azotu azotanowego wynosiło średnio 36,63 mg/dm<sup>3</sup>, natomiast stężenie azotu azotanowego(III) wynosiło średnio 0,449 mg/dm<sup>3</sup>. Obie te wartości mieszczą się w ustawowych normach. Jednakże, woda ze studni numer 1 i 2 charakteryzowała się ponadnormatywnym stężeniem azotanów(V) bądź azotanów(V) i azotanów(III), a woda w pozostałych studniach spełniała ustawowe wymogi pod tym względem.

Średnie stężenie amoniaku we wszystkich studniach było minimalne i wynosiło 0,064 mg/dm<sup>3</sup>; wartość ta odpowiada ustawowym normom.

## Literatura

- [1] Wojciechowski J. Jakość wody w studniach kopanych <http://www.technologia-wody.pl/index.php?req=praktyka&id=25> (25.10.2010).
- [2] Łomotowski J, Szpindor A. Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków. Warszawa: Wydawnictwo Arkady; 1999.
- [3] Hackett, G., Drilling and Constructing Monitoring Wells with Hollow-Stem Augers Part 2: Monitoring Well Installation. Ground Water Monitoring & Remediation. 1988;8:60-68. DOI: 10.1111/j.1745-6592.1988.tb00976.x.
- [4] Przewłocki O, Tkaczenko A, Czarnocki K. Studnie. Warszawa: Arkady; 1970.
- [5] Dubel K, Głowacki M, Gołuchowska B, Jabłoński W, Juszczyń-Pieczonka M, Kubok J, Mikołajewicz K. Zagrożenie jakości wód na obszarze Głównego Zbiornika Wód Podziemnych nr 333 spowodowane działalnością rolniczą (Monografia). Opole: Opolskie Centrum Edukacji Ekologicznej w Opolu; 2005;61-77.
- [6] Rocznik Statystyczny GUS. Ochrona Środowiska 2007.
- [7] Rocznik Statystyczny GUS. Ochrona Środowiska 2008.
- [8] Wałęga A, Chmielowski K, Satora S. Stan gospodarki wodno-ściekowej w Polsce w aspekcie wdrażania Ramowej Dyrektywy Wodnej. Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich. 2009;(4):57-72.
- [9] Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (DzU 2007 Nr 61, poz. 417) oraz Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (DzU 2010 Nr 72, poz. 466).
- [10] Chełmicki W. Woda. Zasoby, degradacja, ochrona. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2001.
- [11] Koc J, Koc-Jurczyk J, SolarSKI K. Wielkość i dynamika odpływu azotu z wodami z obszarów rolniczych. Polskie Towarzystwo Gleboznawcze. Rzeszów: Południowo-Wschodni Oddział Towarzystwa Inżynierii Ekologicznej z siedzibą w Rzeszowie. 2009;(11):121-128.
- [12] Raczuk J, Bieradzka E, Michalczyk M. Związki azotu w wodzie studziennej w świetle ryzyka zdrowotnego mieszkańców gminy Wodzinie (woj. mazowieckie). Woda - Środowisko - Obszary Wiejskie. Wydawnictwo IMUZ; 2009;(9):1-25.
- [13] Rauba M. Zawartość związków azotu i fosforu w wodach gruntowych zlewni użytkowanej rolniczo na przykładzie zlewni rzeki Śliny. Ochr Środow Zasob Natural. 2009;(40):505-512.
- [14] Sapek B. Wymywanie azotanów oraz zakwaszenie gleby i wód gruntowych w efekcie działalności rolniczej. Falenty: IMUZ. Materiały Informacyjne. 1995, (30), 31.
- [15] Sapek A, Sapek B. Strategia gospodarowania azotem i fosforem w rolnictwie w aspekcie ochrony wód morza. Zesz Eduk. 2005;1005(10):27-28.
- [16] Sapek B, Sapek A. Nagromadzenie składników nawozowych w glebie i wodzie gruntowej z zagrody i jej otoczenia w gospodarstwach demonstracyjnych w dwóch gminach województwa kujawsko-pomorskiego. Wiadomości Melioracyjne i Łąkarskie. 2006;(3):137-141.

## **CHARACTERISTIC OF WELLWATERS WITH PARTICULAR CONSIDERATION OF NITROGEN COMPOUNDS IN PRZEZDZIEDZA VILLAGE**

<sup>1</sup> Institute of Environmental Engineering, The Faculty of Environmental Engineering and Geodesy  
Wrocław University of Environmental and Life Sciences

<sup>2</sup> Voivodeship Inspectorate of Plant Health and Seed Inspection in Lwówek Śląski

**Abstract:** The main goal of this research has been determination of changes in concentrations of nitrogen compounds in water from wells located in the village Przezdziec. The research has covered the period from March 2009 until February 2010. The six wells constructed of concrete rings or from a stone have been analyzed. The following parameters have been determined: nitrate(V) nitrogen, nitrate(III) nitrogen, ammonia nitrogen. The results of this research indicate that, poorly protected wells are characterized by worse water quality. Additionally, wells in which the water level is located on low level, they are characterized by worse water quality than those which were located above. Among all analyzed object two of them have exceed the standard concerning the nitrate(V), nitrate(V) and nitrate(III) concentrations, while the remaining wells have satisfied the requirements in this matter. The average concentration of ammonia in all wells was at minimum level, which corresponds to the obligatory standards.

**Keywords:** water, wells, nitrogen compounds, rural areas, water intake

Andrzej PLAK<sup>1</sup>, Piotr BARTMIŃSKI<sup>1</sup>, Lesia LATA<sup>1</sup> i Ryszard DĘBICKI<sup>1</sup>

## AKUMULACJA METALI CIĘŻKICH W RUNI TRAWIASTEJ ROSNĄCEJ W SASIEDZTWIE GŁÓWNYCH ARTERII KOMUNIKACYJNYCH LUBLINA

### ACCUMULATION OF HEAVY METALS IN PLANTS FROM AREAS IN THE VICINITY OF THE MAIN THOROUGHFARES OF LUBLIN

**Abstrakt:** Tereny miejskie, a w szczególności zlokalizowane w sąsiedztwie ulic o największym natężeniu ruchu, są obszarami, na których mamy najwyższą formę degradacji środowiska przyrodniczego. Jednym ze znaczących przejawów tych procesów jest kumulacja metali ciężkich w wierzchnich warstwach profili glebowych oraz roślinach tam rosnących. Celem pracy była ocena stopnia zanieczyszczenia metalami ciężkimi Cu, Cd, Cr, Pb i Zn runi trawiastej pobranej z wybranych ciągów komunikacyjnych Lublina. Próbki roślinne pobrano z 18 stanowisk, zróżnicowanych zgodnie z założonymi celami badawczymi. W każdym z miejsc pobrano 2 reprezentatywne próbki (20÷30) cm od krawędzi jezdni i w odległości 2 m. Koncentracja metali ciężkich w badanych roślinach była zróżnicowana; stwierdzono znaczący wpływ zawartości metali ciężkich oznaczonych w glebach na ich koncentrację w runi trawiastej pobranej z wybranych ciągów komunikacyjnych Lublina.

**Słowa kluczowe:** metale ciężkie, zanieczyszczenia komunikacyjne

Tereny zieleni miejskiej, a w szczególności te zlokalizowane w sąsiedztwie ulic o największym natężeniu ruchu, są obszarami, na których mamy najwyższą formę degradacji środowiska przyrodniczego. Pomimo ciągłego wdrażania nowych technologii, ograniczających szkodliwe oddziaływanie spalin na środowisko, nadal istnieje duże ryzyko wystąpienia zagrożeń komunikacyjnych, związane m.in. z rosnącą liczbą pojazdów [1]. Zanieczyszczeniami mającymi największy ujemny wpływ na wzrost i plonowanie roślin są przede wszystkim metale ciężkie. Zawartość tych zanieczyszczeń w glebach przyległych do tras komunikacyjnych i parkingów jest uzależniona głównie od natężenia ruchu, odległości od jezdni, ukształtowania terenu oraz zawartości zabudowy. Ponadto skład chemiczny paliw i materiałów eksploatacyjnych stosowanych w samochodach ma decydujący wpływ na rodzaj i stopień zanieczyszczenia gleb i roślin położonych przy trasach komunikacyjnych. Także z pyłu atmosferycznego i opadu deszczowego rośliny mogą przyswajać znaczne ilości niektórych pierwiastków przez blaszki liściowe [2].

Jednym ze znaczących przejawów tych procesów jest kumulacja metali ciężkich w wierzchnich warstwach profili glebowych oraz roślinach tam rosnących. Na obszarach, gdzie istnieje duży ruch samochodowy, obserwuje się nie tylko znaczne stężenie tlenków węgla, tlenków azotu oraz siarki, węglowodorów, sadzy, ale także metali ciężkich. Specyfiką tego zagrożenia jest pasmowy układ obszarów zanieczyszczonych [3, 4]. Zagrożenie stwarzane przez spaliny silników jest tym większe, kiedy ich toksyczne składniki są wydalane do atmosfery, często na obszarach gęsto zaludnionych, gdzie zabudowa ogranicza naturalną wymianę powietrza. Ponadto, pyły pochodzące ze źródeł motoryzacyjnych zawierają cząstki materiałów ściernych zużywających się w wyniku eksploatacji pojazdu, bogate w Cd, Zn, Cr (okładziny hamulców i tarcz sprzęgłowych,

<sup>1</sup> Zakład Gleboznawstwa i Ochrony Gleb, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, al. Kraśnicka 2cd, 20-718 Lublin, tel. 81 537 68 95, email: andrzej.plak@umcs.lublin.pl

materiał opon i nawierzchnia jezdni). Emisja metali ciężkich wokół dróg ma na ogół ograniczony zasięg przestrzenny. Najwyższą kumulację stwierdza się w glebach i roślinach w odległości (20÷40) m od jezdni. Przy większych oddaleniach terenów rolniczych od jezdni następuje zmniejszenie emisji metali ciężkich, a przy odległości (100÷150) m jest już niewielkie [5].

Metale zawarte w pyłach, dostając się do gleb i roślin wraz z opadem atmosferycznym, a także opadem suchym, przechodzą do różnych ogniw łańcucha pokarmowego. Ponieważ metale ciężkie bardzo wolno migrują w glebie i są silnie kumulowane przez rośliny, należą do najtrwalszych zanieczyszczeń. Bez względu na źródło pochodzenia metale ciężkie w nadmiernych ilościach stwarzają poważne zagrożenie dla roślin, zwierząt i człowieka [6, 7].

W związku z dużym zagrożeniem, jakie niesie ze sobą transport, na terenach zurbanizowanych nasadzanie roślinności przydrożnej stanowi barierę ochronną, która zatrzymuje różne zanieczyszczenia przedostające się z atmosfery, ale jednocześnie istnieje potrzeba oceny zawartości metali ciężkich w roślinach rosnących w bezpośrednim sąsiedztwie szlaków komunikacyjnych.

Celem pracy była ocena stopnia zanieczyszczenia metalami ciężkimi Cu, Cd, Cr, Pb i Zn runi trawiastej pobranej z wybranych ciągów komunikacyjnych Lublina.

### **Materiał i metody badań**

Próbki roślinne pobrano z 18 stanowisk, wyznaczonych wg kryterium największego natężenia ruchu samochodowego, miejsc, gdzie tworzą się zatory komunikacyjne, pod koniec okresu wegetacyjnego. W każdym z miejsc pobrano 2 reprezentatywne próbki (20÷30) cm od krawędzi jezdni i w odległości 2 m. Materiał roślinny został 3-krotnie wypłukany w wodzie destylowanej, a następnie wysuszony w temp. 65°C i homogenizowany przy użyciu młyna agatowego. Materiał roślinny został zmineralizowany przy użyciu wody królewskiej zgodnie z metodą ISO 11466, zawartość metali ciężkich oznaczono techniką AAS przy użyciu spektrometru AAS 3300 Perkin Elmer.

### **Wyniki i ich omówienie**

Naturalna koncentracja cynku w roślinach może wahać się w granicach od 15 do 150 mg/kg s.m. [2, 8]. W analizowanej runi trawiastej stężenia cynku zmieniały się w przedziale (61,21÷254,6) mg/kg ze średnią zawartością 133,4 mg/kg (tab. 1). Średnia koncentracja cynku w próbkach zlokalizowanych w odległości 2 m od krawędzi jezdni była mniejsza od próbek runi trawiastej pobranych w odległości (20÷30) cm. Zakres naturalnej zawartości ołowiu w roślinach wynosi od 1 do 5 mg/kg s.m. W większości badanych próbek stężenia tego metalu znacznie przekroczyły podany zakres, wahając się w przedziale (4,44÷133,4) mg/kg przy średniej zawartości 15,03 mg/kg. Porównanie zawartości ołowiu próbek roślinnych pobranych w odległości 2 m od krawędzi jezdni w stosunku do pobranych w odległości (20÷30) cm wykazuje większą koncentrację. Średnia koncentracja miedzi wyniosła 46,04 mg/kg s.m., wahając się w przedziale od 13,72 do 80,9 mg/kg przekroczyła w większości punktów zawartości naturalne (3÷15) mg/kg s.m.

Tabela 1

Zawartość metali ciężkich w roślinach w poszczególnych punktach badawczych

Table 1

Heavy metals content in plants in research sites

Ulica / Road	Odległość od jezdni/ Distance from a road	Cu [mg/kg]	Zn [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Cr [mg/kg]
Unii Lubelskiej/ Zygmuntowskie	(20÷30) cm	70,64	101,80	17,65	1,32	8,47
	2 m	41,96	75,64	11,42	1,44	7,25
Dworcowa	(20÷30) cm	39,14	254,60	11,46	1,57	17,21
	2 m	76,21	228,80	31,59	2,01	10,55
Orkana/ Armii Krajowej	(20÷30) cm	25,76	107,50	7,79	1,33	9,60
	2 m	20,91	67,11	5,51	1,29	10,68
Orkana/Zwycięska	(20÷30) cm	15,87	88,31	7,30	0,96	1,08
	2 m	13,72	89,60	5,15	1,08	21,94
Krasnicka/ Bohaterów M. Cassino	(20÷30) cm	63,22	132,70	6,29	1,44	8,47
	2 m	29,41	163,30	11,89	1,53	7,71
Kraśnicka/ Nałęczowska	(20÷30) cm	19,26	61,21	4,44	0,94	6,92
	2 m	72,53	139,30	9,56	1,34	16,64
Wileńska	(20÷30) cm	24,59	167,30	9,81	1,29	9,99
	2 m	22,37	96,86	7,74	1,22	6,61
Męczenników Majdanka	(20÷30) cm	54,32	96,68	9,92	1,30	6,07
	2 m	47,70	157,00	9,17	1,82	20,92
Kunickiego	(20÷30) cm	45,03	117,90	7,70	1,23	9,12
	2 m	61,63	227,40	9,98	1,55	35,79
Głęboka/Narutowicza	(20÷30) cm	26,22	193,00	133,40	1,49	24,62
	2 m	16,56	132,80	6,01	1,50	4,46
al. Raławickie	(20÷30) cm	80,92	124,40	13,53	1,48	14,91
	2 m	80,75	113,20	20,02	1,61	19,85
al. Raławickie/ Sikorskiego	(20÷30) cm	73,64	192,90	16,18	1,52	39,80
	2 m	42,47	101,40	13,39	1,43	39,54
Zana	(20÷30) cm	77,11	121,40	7,32	1,20	6,01
	2 m	59,01	170,80	10,56	1,76	7,28
Głęboka/Pagi	(20÷30) cm	23,27	100,40	12,12	1,52	5,39
	2 m	54,41	134,20	19,61	1,97	9,86
Chodźki	(20÷30) cm	52,57	126,60	9,24	1,41	7,71
	2 m	38,85	109,20	8,21	1,30	18,12
Unii Lubelskiej/ Lwowska	(20÷30) cm	45,88	179,60	10,07	1,41	14,40
	2 m	38,27	181,20	9,16	1,49	11,76
Zamojska	(20÷30) cm	45,00	175,40	12,01	1,27	17,01
	2 m	31,68	79,20	21,10	1,30	8,26
Piłsudskiego	(20÷30) cm	76,81	81,50	15,57	1,33	25,79
	2 m	49,69	110,90	19,37	1,29	29,94

Średnia koncentracja miedzi w próbkach zlokalizowanych w odległości 2 m od krawędzi jezdni była większa od próbek runi trawiastej pobranych w odległości (20÷30) cm. Podobne tendencje stwierdzono dla kadmu przy średniej zawartości tego pierwiastka wynoszącej 1,41 mg/kg s.m. i zakresie stężeń od 0,94 do 2,01 mg/kg s.m. przy naturalnej zawartości (0.04÷0,5) mg/kg s.m. Naturalna koncentracja chromu w roślinach może się wahać w granicach (1÷20) mg/kg s.m. W analizowanej runi trawiastej średnie stężenie chromu wyniosło 14,44 mg/kg s.m. w zakresie (1,07÷39,8) mg/kg s.m. Średnia koncentracja chromu w próbkach zlokalizowanych w odległości 2 m od krawędzi jezdni była większa od próbek runi trawiastej pobranych w odległości (20÷30) cm (tab. 1).

### Wnioski

1. Stwierdzono znaczący wpływ zanieczyszczeń komunikacyjnych na zawartości metali ciężkich w runi trawiastej pobranej z wybranych ciągów komunikacyjnych Lublina.
2. Zawartość Zn w próbach roślinnych wykazuje wyraźną tendencję spadku koncentracji wraz z oddalaniem od krawędzi jezdni, natomiast pozostałe badane pierwiastki Cu, Cd, Cr i Pb wykazywały w próbkach pobranych 2 m od krawędzi jezdni większą koncentrację od próbek pobranych w odległości (20÷30) cm.
3. Akumulacja metali ciężkich w runi trawiastej kształtowała się w następującym porządku Zn > Cu > Pb > Cr > Cd.

### Literatura

- [1] Kaniczuk J, Trąba C, Godzisz J. Zawartość ołowiu i kadmu w glebach i roślinach przy wybranych szlakach komunikacyjnych regionu zamojskiego. Zesz Probl Post Nauk Roln. 2003;421a:361-365.
- [2] Kabata-Pendias A, Pendias H.: Biogeochemia pierwiastków śladowych. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1999.
- [3] Ayodele JT, Oluoyomi CD. Grass contamination by trace metals from road traffic. J Environ Chem Ecotoxicol. 2011;3(3):60-67.
- [4] Filipek-Mazur B, Gondek K, Mazur K. Zawartość metali ciężkich w glebach i roślinach z terenów zlokalizowanych wzdłuż odcinka drogi krajowej nr 4 w granicach powiatu Ropczycko-sędziszowskiego, cz.3. Zawartość metali ciężkich w runi łąkowej. Ecol Chem Eng A. 2007;14(5-6):445-449.
- [5] Wiater J, Sikorska J. Influence of traffic pollution on heavy metals content in soils and plants. Pol J Soils Sci. 2011;44(1):63-73.
- [6] Zakrzewski SF. Podstawy toksykologii środowiska. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1997.
- [7] Siemiński M. Środowiskowe zagrożenia zdrowia. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2001.
- [8] Madej M, Siuta J, Wasiek G. Zieleń Warszawy źródłem surowca do produkcji kompostu. Inż Ekol. 2010;23:22-36.

## ACCUMULATION OF HEAVY METALS IN PLANTS FROM AREAS IN THE VICINITY OF THE MAIN THOROUGHFARES OF LUBLIN

Department of Soil Science and Protection, Maria Curie-Skłodowska University in Lublin

**Abstract:** Urban areas, in particular, located in the vicinity of streets with the highest traffic areas, are areas where we have the highest form of environmental degradation. One significant manifestation of these processes is the accumulation of heavy metals in the upper layers of soil profiles and the plants growing there. In areas where there is a high traffic is observed not only significant concentration of carbon oxides, nitrogen oxides, sulfur oxides, hydrocarbons, soot but also heavy metals. Therefore, there is a need to assess the content of heavy metals in soil, which was the subject of previous research and their contents in plants. The aim of this study was to assess the degree of contamination with heavy metals Cu, Cd, Cr, Pb and Zn of grass sward taken from selected routes of Lublin. Plant samples were collected from 18 sites, varying in accordance with the objectives of research. In each position, two representative samples were collected (20÷30 cm and 2 m from the edge of the carriageway). The plant material was mineralized using aqua regia, the heavy metals content was determined using the AAS technique spectrometer Perkin Elmer 3300 AAS. The concentration of heavy metals in the studied plants was varied and ranged for Cu (13.72÷80.92) mg/kg, Cd (0.94÷2.01) mg/kg, Cr (1.07÷56.04) mg/kg, Pb (4.44÷133.4) mg/kg, Zn (44.85÷254.6) mg/kg. It was found that heavy metals in soils significantly influenced their concentration in the grass sward taken from the selected routes of Lublin.

**Keywords:** heavy metals, transport pollution, plants





Monika SKOWROŃSKA<sup>1</sup> i Tadeusz FILIPEK<sup>1</sup>

## NAWAZOWE WYKORZYSTANIE WYWARU GORZELNIANEGO FERTILIZING USE OF STILLAGE

**Abstrakt:** W pracy przedstawiono ocenę wartości nawozowej wywarów pochodzących z różnych gorzelnii położonych we wschodniej Polsce. W doświadczeniu polowym badano wpływ stosowania wywaru gorzelnianego na wybrane właściwości gleby lekkiej (pH, kwasowość hydrolityczną i zawartość przyswajalnych form P i K). Kationową pojemność wymienną (CEC) obliczono przez zsumowanie kationów zasadowych i kwaśnych. Schemat doświadczenia obejmował 3 bloki, w których wyodrębniono losowo 6 obiektów: obiekt kontrolny, bez nawożenia (0), nawożenie mineralne NPK (NPK), słoma + azot (S+N), słoma + wywar gorzelniany melasowy (S+W), wywar gorzelniany melasowy (W), obornik (FYM). Aplikacja wywaru gorzelnianego na glebie lekkiej miała korzystny wpływ na CEC, zawartość wymiennych kationów i dostępnych form P i K. Stwierdzono, że wywar oddziaływał podobnie na właściwości chemiczne gleby jak nawozy mineralne; w przypadku kształtowania niektórych parametrów, takich jak CEC, dorównywał tradycyjnym nawozom naturalnym. W warunkach nawożenia wywarem nie obserwowano poważnego ryzyka zakwaszenia gleby.

**Słowa kluczowe:** wywar gorzelniany, pH, kationowa pojemność wymienna, przyswajalne formy P i K

Wywary gorzelniane są produktem ubocznym w procesie wytwarzania alkoholu etylowego z surowców bogatych w węglowodany proste i złożone (zboża, ziemniaki, buraki cukrowe, melasa). W Polsce głównym substratem wykorzystywanym do produkcji etanolu jest żyto, pszenica i kukurydza. Jednak w obecnej sytuacji rynkowej tanie surowce (np. odpady z przemysłu rolno-spożywczego) zyskują również na znaczeniu. Najwygodniejszymi substratami fermentacji etanolowej są surowce cukrowe, zawierające składniki przyswajane przez drożdże, a więc w przeciwieństwie do surowców skrobiowych, niewymagające przeprowadzania hydrolizy chemicznej lub enzymatycznej. W skali globalnej udział etanolu wytwarzanego z surowców cukrowych kształtuje się na poziomie 47%. W Polsce około 25% produkcji alkoholu etylowego otrzymuje się z melasy buraczanej.

Na jeden litr wytworzonego spirytusu powstaje od 9 do 14 dm<sup>3</sup> wywaru gorzelnianego. Charakteryzuje się on się wysoką zawartością substancji organicznej podatnej na biodegradację (wskaźnik ChZT waha się w granicach 15÷176 g O<sub>2</sub> dm<sup>-3</sup>) [1, 2]. Wywary gorzelniane zawierają, oprócz związków organicznych węgla (C<sub>t</sub>), mineralne składniki pokarmowe niezbędne dla roślin, co pozwala na ich wykorzystywanie za pomocą procesu odzysku R10 - rozprowadzanie na powierzchni ziemi w celu nawożenia lub ulepszenia gleby. Cechą wspólną wywarów jest zbyt mała zawartość fosforu w stosunku do azotu i potasu oraz stosunkowo duża zawartość C<sub>t</sub> [3]. Niektórzy autorzy zwracają uwagę na niebezpieczeństwo związane z nadmierną kumulacją potasu w przypadku nawożenia tym odpadem roślin uprawianych na cele paszowe.

Azot występuje w wywarach głównie w formie białkowej i jego przyswajalność dla roślin zależy przede wszystkim od tempa procesów mineralizacji w glebie [4, 5]. Porównując wartość nawozową 3 wywarów gorzelnianych: żytniego, ziemniaczanego

<sup>1</sup> Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Akademicka 15, 20-950 Lublin, tel. 81 445 69 95, fax 81 445 66 64, email: monika.skowronska@up.lublin.pl

i melasowego, należy stwierdzić, że największą zawartość węgla organicznego oraz najszerszy stosunek C:N obserwowano w glebach nawożonych wywarem z melasy, następny w kolejności był wywar żytni i ziemniaczany. Ograniczeniem w stosowaniu wywaru gorzelnianego może być jego niskie pH. Odpad ten ma odczyn kwaśny z tendencją do bardzo kwaśnego w miarę rozwoju fermentacji. Obecne w wywarach kwasy organiczne odpowiedzialne za kwaśny odczyn ulegają w glebach biodegradacji, której produktami końcowymi są  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Stąd też przy częstym stosowaniu tego odpadu zaleca się jego stabilizację za pomocą mleczka wapiennego [3, 6, 7].

Doglebowe stosowanie wywarów gorzelnianych stwarza warunki do recyklingu składników mineralnych w części sektora rolniczego, co z jednej strony może przyczynić się do poprawy bezpieczeństwa środowiska rolniczego i estetyki krajobrazu, a z drugiej zredukować w skali lokalnej koszty związane ze stosowaniem nawozów mineralnych.

Celem pracy była ocena wartości nawozowej wywarów pochodzących z różnych gorzelni położonych we wschodniej Polsce.

### **Materiał i metody**

W okresie zimowym 2008 roku pobrano próbki wywarów gorzelnianych (melasowych z dodatkiem zbożowych) z Podlaskich Gorzelni Sp. z o.o. i Gorzelni Leopoldów Sp. z o.o. i oznaczono w nich: pH metodą potencjometryczną oraz zawartość makroelementów i pierwiastków śladowych po uprzednim zmineralizowaniu na mokro. Całkowitą zawartość azotu w wywarach oznaczono metodą destylacyjną po wcześniejszej mineralizacji w stężonym  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Ścisłe trzyletnie doświadczenie polowe założono metodą bloków losowych na glebie bielcowej właściwej o składzie granulometrycznym piasku gliniastego według klasyfikacji PTG z 2008 roku. Schemat doświadczenia obejmował 3 bloki, w których wyodrębniono losowo 6 obiektów: obiekt kontrolny, bez nawożenia (0); nawożenie mineralne NPK (NPK); słoma + azot (S+N); słoma + wywar gorzelniany melasowy (S+W); wywar gorzelniany melasowy (W); obornik (FYM). Substancje odpadowe zastosowano na początku doświadczenia raz na trzy lata. Słomę i obornik przyorano jesienią, natomiast wywar i nawozy mineralne wniesiono do gleby wiosną. Dawki odpadów organicznych obliczono na podstawie ilości azotu ogólnego wnoszonego z dawką obornika  $25 \text{ Mg ha}^{-1}$ , tj. ok.  $125 \text{ kg N}_t \text{ ha}^{-1}$ . Dawka azotu mineralnego dodanego do słomy stanowiła 1,2% suchej masy zastosowanego odpadu. Dawki nawożenia mineralnego ustalono na podstawie zaleceń nawozowych. Roślinami testowanymi były w I roku - owies bezplewkowy odmiany *Akt* (po zbiorze owsa wysiano łubin żółty odmiany *Juna*, który przyorano późną jesienią), w II roku ziemniaki jadalne odmiany *Sante*, w III roku pszenica ozima odmiany *Mewa*.

W próbkach glebowych pobranych po zbiorach roślin testowych oznaczono: *pH* w  $1 \text{ mol KCl dm}^{-3}$  ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$ ) metodą potencjometryczną, *kwasowość hydrolityczną* (Hh) metodą Kappena, *kationową pojemność wymienną* (CEC) (na podstawie kwasowości hydrolitycznej i zawartości kationów wymiennych oznaczonych w wyciągu octanu amonu), zawartość przyswajalnego fosforu i potasu metodą Egnera-Riehma.

Uzyskane dane opracowano statystycznie za pomocą analizy wariancji z półprzedziałami ufności Tukeya przy poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ .

## Wyniki i ich analiza

Obecność w wywarze licznych związków mineralnych oraz substancji organicznej umożliwia jego nawozowe wykorzystanie. Analiza zawartości makroelementów w wywarach wskazuje na różnice w ich składzie chemicznym; największym wahaniom podlegała zawartość azotu i magnezu (tab. 1). Cechą charakterystyczną badanych materiałów odpadowych był stosunkowo niski udział aktywnej formy azotu mineralnego N-NH<sub>4</sub>, stanowiącej od 5 do 12% zawartości azotu ogólnego. Z uwagi na potrzeby pokarmowe roślin wszystkie analizowane wywary wykazywały niską zawartość fosforu.

Tabela 1  
Zawartość podstawowych składników pokarmowych oraz pH w wywarach gorzelnianych

Content of essential nutrients and pH in stillage

Table 1

	pH	N <sub>NH4</sub>	N	P	Ca	Mg
	[kg m <sup>-3</sup> ]					
GB*	4,01	0,18	1,90	0,30	1,03	0,16
GL	4,70	0,09	2,48	0,12	0,88	0,03
GS	4,32	0,16	2,61	0,20	1,44	0,07
GW	3,85	0,28	3,33	0,30	1,12	0,16
DL	3,4÷5,4	0,3÷0,8	3,0÷5,3	0,3÷0,6	0,9÷2	0,03÷0,5

\*GB: Gorzelnia Bojanówka; Bojanówka Distillery, GL: Gorzelnia Leopoldów; Leopoldów Distillery, GS: Gorzelnia Suchowola; Suchowola Distillery, GW: Gorzelnia Witulin; Witulin Distillery, DL: Dane literatrowe; Literature data \*\*brak danych, (...) no available data

Badane wywary gorzelniane cechowały się również niskimi zawartościami metali ciężkich (tab. 2), które nie przekraczały dopuszczalnych zawartości ustanowionych dla odpadów wykorzystywanych zgodnie z procesem odzysku R10 (Rozprowadzanie na powierzchni ziemi w celu nawożenia lub ulepszenia gleby) [8].

Tabela 2  
Zawartość pierwiastków śladowych w wywarach gorzelnianych

Content of trace elements in stillage

Table 2

	Cd	Pb	Ni	Zn	Cu	Cr	Hg
	[g m <sup>-3</sup> ]						
GB*	< 0,08	< 0,40	< 0,40	3,23	0,92	0,49	0,0015
GL	< 0,08	< 0,43	0,81	8,65	0,40	b.d.	b.d.
GS	< 0,08	< 0,40	< 0,40	3,64	0,93	0,49	0,0012
GW	< 0,08	< 0,40	< 0,40	5,37	1,29	0,92	0,0012
DL	ślady	ślady	ślady	5,5	2,6	0,80	ślady

\*GB: Gorzelnia Bojanówka; Bojanówka Distillery, GL: Gorzelnia Leopoldów; Leopoldów Distillery, GS: Gorzelnia Suchowola; Suchowola Distillery, GW: Gorzelnia Witulin; Witulin Distillery, DL: Dane literatrowe; Literature data

Doglebowe stosowanie wywaru samego i z dodatkiem słomy oddziaływało na zmiany właściwości fizykochemicznych i chemicznych gleby lekkiej (tab. 3).

Wywar, uznawany za odpad zakwaszający, nie wywierał wyraźnego wpływu na wartość wskaźnika pH. Stosunkowo niskim wartościom pH gleby odpowiadały większe wartości kwasowości hydrolytycznej, nie stwierdzono przy tym istotnego wpływu wywaru.

Najprawdopodobniej było to związane ze znacznymi zdolnościami buforowymi substancji organicznej wprowadzanej wraz z nim i ze słomą. Według niektórych autorów [9, 10], kierunek i zakres wpływu zewnętrznej substancji organicznej na zakwaszenie gleb uzależniony jest od ilości i jakości stosowanych materiałów i od właściwości gleb.

Pojemność sorpcyjna gleby nawożonej wywarem była istotnie większa w porównaniu z obiektem kontrolnym. Dodatkowe ilości związków humusowych, wnoszone wraz z tym odpadem i/lub pojawiające się w glebie jako produkt nowej ich syntezy (humifikacji), niewątpliwie odegrały rolę w kształtowaniu właściwości sorpcyjnych gleby.

Znaczna część fosforu i potasu wniesiona w wywarze pozostawała w puli łatwo dostępnej dla roślin, o czym może świadczyć wzrost zawartości dostępnych form fosforu i potasu w glebie nawożonej wywarem.

Tabela 3

Właściwości gleby podczas doświadczenia (średnie z trzech lat)

Table 3

Soil properties during experiment (mean values for three years)

	0*	NPK	FYM	S + N	S + W	W
pH	5,0 <sup>a</sup>	4,5 <sup>a</sup>	4,6 <sup>a</sup>	4,6 <sup>a</sup>	4,7 <sup>a</sup>	4,8 <sup>a</sup>
Hh** [cm <sub>(+)</sub> kg <sup>-1</sup> ]	2,050 <sup>a</sup>	2,649 <sup>a</sup>	2,690 <sup>b</sup>	2,717 <sup>a</sup>	2,488 <sup>a</sup>	2,593 <sup>a</sup>
CEC*** [cm <sub>(+)</sub> kg <sup>-1</sup> ]	3,683 <sup>a</sup>	4,166 <sup>ab</sup>	4,935 <sup>c</sup>	4,454 <sup>bc</sup>	4,108 <sup>ab</sup>	4,546 <sup>bc</sup>
ISOC**** [g kg <sup>-1</sup> ]	1,1 <sup>a</sup>	2,5 <sup>a</sup>	5,0 <sup>a</sup>	3,4 <sup>a</sup>	3,0 <sup>a</sup>	4,3 <sup>a</sup>
Available-P [mg kg <sup>-1</sup> ]	40,80 <sup>a</sup>	44,53 <sup>a</sup>	43,40 <sup>b</sup>	47,10 <sup>a</sup>	46,77 <sup>a</sup>	44,60 <sup>a</sup>
Available-K [mg kg <sup>-1</sup> ]	56,17 <sup>a</sup>	82,67 <sup>a</sup>	118,43 <sup>a</sup>	91,83 <sup>a</sup>	115,17 <sup>a</sup>	109,33 <sup>a</sup>

\*0: obiekt kontrolny; control treatment; NPK: nawożenie mineralne NPK; NPK mineral fertilization; FYM: obornik; farmyard manure; S + N: słoma + azot; straw + mineral nitrogen; S + W: słoma + wywar; straw + beet vinasse; W: wywar; beet vinasse. \*\*Hh: kwasowość hydrolytyczna; hydrolytic acidity, \*\*CEC: Kationowa pojemność wymienna; Cation Exchange Capacity \*\*\* ISOC:- Przyrost zawartości węgla organicznego w glebie w stosunku do wartości początkowej; The increase of organic carbon in the soil related to its initial value. Oznaczenie wartości różnymi literami wskazuje na istotne różnice statystyczne między liczbami przy  $P < 0,05$ ; Different letters following the figures indicate a significant difference at  $P < 0,05$

## Wnioski

1. Wywary gorzelniane charakteryzowały się zróżnicowaniem składu chemicznego i niskimi zawartościami metali ciężkich, które nie przekraczały dopuszczalnych zawartości ustanowionych dla odpadów wykorzystywanych zgodnie z procesem odzysku R10.
2. Aplikacja wywaru gorzelnianego na glebie lekkiej miała korzystny wpływ na kationową pojemność wymienną i zawartość dostępnych form fosforu i potasu.
3. Wywar oddziaływał podobnie na właściwości chemiczne gleby jak nawozy mineralne, a w przypadku kształtowania niektórych parametrów, takich jak CEC, dorównywał tradycyjnym nawozom naturalnym.
4. W warunkach nawożenia wywarem nie obserwowano poważnego ryzyka zakwaszenia gleby.

## Literatura

- [1] Ryznar-Luty A, Cibis E, Krzywonos M. Metody zagospodarowania wywaru melasowego - praktyka gospodarcza i badania laboratoryjne. Arch Gosp Odpad Ochr Środow. 2009;11(2):19-32.

- [2] Bustamante MA, Pèrez-Murcia MD, Paredes C, Moral R, Pèrez-Espinosa A, Moreno-Caselles J. Short-term carbon and nitrogen mineralization in soil amended with winery and distillery organic wastes. *Bioresour Technol.* 2007;98:3269-3277. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.07.013.
- [3] Łabętowicz J, Stępień W, Gutowska A. Porównanie wartości nawozowej trzech wywarów gorzelnianych: ziemniaczanego, żytniego i melasowego w doświadczeniach mikropoletkowych. *Fol Univ Agric Stetin.* 2000 *Agricult.* 1999;77:213-218.
- [4] Gemtos TA, Chouliaras N, Marakis S. Vinasse rate, time of application and compaction effect on soil properties and durum wheat crop. *J Agric Eng Res.* 1999;73:283-296. DOI: 10.1006/jaer.1999.0419.
- [5] Milewski J, Sarnecka J, Zalewska T, Łabętowicz J. Wywar z gorzelnicy rolniczej - wartościowy produkt uboczny czy odpad? *Przem Ferment Owoc - Warzyw.* 2001;7:23-25.
- [6] Parnaudeau V, Condom N, Oliver R, Cazevieuille P, Recous S. Vinasse organic matter quality and mineralization potential, as influenced by raw material, fermentation and concentration processes. *Bioresour Technol.* 2008;99:1553-1562. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.04.012.
- [7] Tejada M, Moreno JL, Hernandez MT, Garcia C. Application of two beet vinasse forms in soil restoration: effects on soil properties in an arid environment in southern Spain. *Agricult Ecosyst Environ.* 2007;119:289-298. DOI: 10.1016/j.agee.2006.07.019.
- [8] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 5 kwietnia 2011 r. w sprawie odzysku R10. *DzU* 2011, Nr 56, poz. 476.
- [9] Whalen JK, Chang C, Clayton GW, Carefoot JP. Cattle manure amendments can increase the pH of acid soils. *Soil Sci Soc Am J.* 2000;64:962-966.
- [10] Robles-González V, Galíndez-Mayer J, Rinderknecht-Seijas N, Poggi-Valardo HM. Treatment of mezcals vinasses: A review. *J. Biotechnol.* 2012;157:524-546. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2011.09.006.

## FERTILIZING USE OF STILLAGE

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

**Abstract:** The paper presents an assessment of the fertilizing value of stillage originated from different distilleries located in eastern Poland. On the basis of a field experiment, the influence of beet molasses stillage (*beet vinasse* - BV) application on the selected properties (pH, the hydrolytic acidity, the concentration of available forms of P and K) of light soil was investigated. The cation exchange capacity (CEC) was calculated by summation of the base and acidic cations. The scheme of the experiment consisted of three blocks with 6 randomized treatments each: control treatment, without fertilization (0), NPK mineral fertilization (NPK), farmyard manure (FYM), straw + mineral nitrogen (S + N), straw + beet vinasse (S + W) and beet vinasse (W). The application of beet vinasse to the light soil had a positive effect on CEC, exchangeable cations and available P and K contents. It was found that BV application had a similar effect on chemical properties of soils to those caused by inorganic fertilizers; in the case of some properties such as CEC it was equivalent to traditional organic fertilizers. Serious risks of acidification under conditions of BV application were not observed.

**Keywords:** stillage, pH, cation exchange capacity, available forms of P and K



Barbara SYMANOWICZ<sup>1</sup> i Stanisław KALEMBASA<sup>1</sup>

## DYNAMIKA POBIERANIA WAPNIA I MAGNEZU PRZEZ BIOMASĘ RUTWICY WSCHODNIEJ (*Galega orientalis* Lam.)

### DYNAMIC OF CALCIUM AND MAGNESIUM UPTAKE BY BIOMASS OF GOAT'S RUE (*Galega orientalis* Lam.)

**Abstrakt:** Wapń i magnez należą do makroelementów, których optymalna zawartość w paszy korzystnie wpływa na jej jakość. Celem przeprowadzonych badań było prześledzenie zmian w zawartości wapnia i magnezu w biomacie rutwicy wschodniej w zależności od roku uprawy i fazy rozwojowej. Wyniki badań uzyskano na podstawie dwóch doświadczeń polowych prowadzonych trzeci i siódmy rok. Podczas zbioru pobrano próbki z 1 m<sup>2</sup> w następujących fazach rozwojowych: pąkowanie, początek kwitnienia, pełnia kwitnienia, koniec kwitnienia i dojrzałość pełna. Następnie próbki te wysuszono i rozdrobniono. Wapń i magnez oznaczono metodą ICP-AES po mineralizacji „na sucho”. Obliczenia statystyczne wykazały istotne zróżnicowanie w zawartości wapnia i magnezu w biomacie rutwicy wschodniej (*Galega orientalis* Lam.) w zależności od roku uprawy i fazy rozwojowej. Średnia zawartość wapnia w suchej masie rośliny testowej wynosiła 15,57 g · kg<sup>-1</sup>, a magnezu 2,54 g · kg<sup>-1</sup>. Rozpatrując poszczególne fazy rozwojowe rutwicy wschodniej, należy stwierdzić, że w fazie koniec kwitnienia oznaczono najwięcej wapnia, natomiast magnezu w fazie dojrzałości pełnej.

**Słowa kluczowe:** rutwica wschodnia (*Galega orientalis* Lam.), wapń, magnez, rok uprawy, faza rozwojowa, biomasa

Rutwica wschodnia (*Galega orientalis* Lam.) jest wieloletnią rośliną bobowatą o dużych zdolnościach i możliwościach biologicznej redukcji azotu molekularnego, średnio 379,7 kg N · ha<sup>-1</sup> [1]. Uzyskanie wysokich plonów biomasy wskazuje na wysoką opłacalność i możliwość uprawy tej rośliny na cele paszowe. W rolnictwie może być wykorzystywana jako pasza dla zwierząt w formie zielonki, siana, suszu, kiszonki i koncentratu białkowego [2]. W roślinach przeznaczonych na paszę ważne jest monitorowanie zawartości poszczególnych pierwiastków, ponieważ ich niedobór lub nadmiar wpływa ujemnie na jakość uzyskanej paszy, a także na stan zdrowia zwierząt.

Celem przeprowadzonych badań było prześledzenie zmian w zawartości wapnia i magnezu w biomacie rutwicy wschodniej (*Galega orientalis* Lam.) w zależności od roku uprawy i fazy rozwojowej.

### Materiał i metody

Doświadczenia polowe prowadzono na glebie wytworzonej z piasku gliniastego, która zawierała 11,5 g · kg<sup>-1</sup> węgla w związkach organicznych, 0,1 g · kg<sup>-1</sup> azotu całkowitego, pH w 1 mol KCl · dm<sup>-3</sup> - 6,6. Zasobność gleby w przyswajalne formy fosforu i potasu oznaczoną metodą Egnera-Riehma określono jako wysoką (80 mg · kg<sup>-1</sup>P i 140 mg · kg<sup>-1</sup>K), a magnezu oznaczoną metodą Schachtschabela jako średnią (50 mg · kg<sup>-1</sup>). Ogólna zawartość Ca w glebie, na której uprawiano rutwicę trzeci rok

<sup>1</sup> Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, ul. B. Prusa 14, 08-110 Siedlce, tel. 25 643 13 84, fax 25 643 13 52, email: bsymanowicz@uph.edu.pl, kalembasa@uph.edu.pl

wynosiła  $7,88 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , natomiast w siódmym roku uprawy  $5,61 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Zawartość magnezu w wierzchniej warstwie gleby wynosiła  $0,84 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  pod rutwicą uprawianą w trzecim roku i  $0,68 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  w siódmym roku uprawy. Siew rutwicy wschodniej wykonywano w maju 1997 i 2001 roku na głębokość ( $2 \div 3$ ) cm w ilości  $24 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$  w rzędy (12-15) cm. Skaryfikowane nasiona wysiano do gleby zainfekowanej szczepem bakterii *Rhizobium galegae*. W czasie wegetacji prowadzono zabiegi pielęgnacyjne związane z niszczeniem chwastów oraz utrzymywano optymalną wilgotność (deszczowanie). Podczas zbioru zielonej masy rutwicy w 2003 roku z obu pól (3 i 7 rok prowadzenia doświadczenia) pobierano próbki z powierzchni  $1 \text{ m}^2$  w następujących fazach rozwojowych: pąkowanie, początek kwitnienia, pełnia kwitnienia, koniec kwitnienia i dojrzałość pełna. Pobrane próbki wysuszone, w części oddzielono liście i łodygi, następnie zmielono. W tak przygotowanym materiale zawartość wapnia i magnezu oznaczono po mineralizacji na „sucho” metodą ICP-AES [3]. Wyniki oznaczeń opracowano statystycznie, wykorzystując analizę wariancji, a istotne różnice obliczono, wykorzystując test Tukeya przy poziomie istotności  $p = 0,05$ .

## Wyniki i dyskusja

Warunki pogodowe w tym sezonie wegetacyjnym 2003 (tab. 1) były niesprzyjające dla upraw polowych. Na szczególną uwagę zasługuje bardzo mała ilość opadów. Była ona około 3-krotnie niższa od średniej z wielolecia. Miało to istotny wpływ na zmiany zawartości wapnia i magnezu w badanych fazach rozwojowych rutwicy wschodniej (*Galega orientalis* Lam.).

Tabela 1

Opady atmosferyczne i temperatura powietrza w 2003 roku (dane z punktu pomiarowego w Siedlcach)

Table 1

Rainfall and air temperature in 2003. Measurement point in Siedlce

Maj	Czerwiec	Lipiec	Sierpień	Wrzesień	Suma lub średnia
Miesięczna suma opadów [mm]					
37,2	26,6	26,1	4,7	24,3	118,9
Suma miesięczna wieloletnia opadów [mm]					
50,0	75,0	80,0	68,0	47,3	320,3
Średnia miesięczna temperatura [°C]					
15,6	18,4	20,0	18,4	13,5	18,5
Średnia wieloletnia temperatura [°C]					
12,6	16,6	17,7	26,9	12,7	17,3

Średnia zawartość wapnia w suchej masie rutwicy wschodniej wynosiła  $15,57 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  (tab. 2) i była istotnie zróżnicowana pod wpływem badanych czynników oraz ich współdziałania. Uzyskane wyniki mieściły się w zakresie dopuszczalnych liczb granicznych dla pasz [4]. Istotnie największą zawartość wapnia oznaczono w biomase rośliny testowej w trzecim roku prowadzenia badań ( $17,99 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  s.m.). Rozpatrując wpływ fazy rozwojowej na poziom Ca w suchej masie badanej rośliny, należy uznać, że w okresie dojrzałości pełnej rutwica nagromadziła największe ilości wapnia ( $23,10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Obliczenia statystyczne wykazały istotne różnice w zawartości wapnia pomiędzy kolejnymi fazami rozwojowymi i fazą pełnej dojrzałości. Uzyskane wyniki



analiz w fazie pąkowania znalazły potwierdzenie w badaniach [5], w których analizowano wpływ nawożenia fosforowo-potasowego na plon i zawartość makroelementów w biomase rutwicy wschodniej. Decydujący wpływ na duże pobranie wapnia przez biomasę rośliny testowej miały również warunki pogodowe, odczyn gleby oraz zawartość wapnia w glebie.

Tabela 2

Zawartość wapnia [ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  s.m.] w biomase rutwicy wschodniej

Table 2

The content of calcium [ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  d.m.] in biomass of goat's rue

Kolejny rok badań (A)	Faza rozwojowa (B)					Średnia
	pąkowanie	początek kwitnienia	pełnia kwitnienia	koniec kwitnienia	dojrzałość pełna	
Trzeci	10,97	15,27	17,53	23,09	23,10	17,99
Siódmy	10,28	9,44	10,42	18,10	17,56	13,16
Średnia	10,62	12,35	13,98	20,59	20,33	15,57

NIR<sub>0,05</sub> dla: - lat (A) - 0,61; - fazy rozwojowej (B); - interakcji (AxB) - 1,36; - interakcji (BxA) - 1,94

Średnia zawartość magnezu w suchej masie rutwicy wschodniej wynosiła  $2,54 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  (tab. 3) i była istotnie zróżnicowana pod wpływem badanych czynników oraz ich współdziałania. Istotnie największą zawartość magnezu oznaczono w biomase rośliny testowej w trzecim roku prowadzenia badań ( $2,74 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  s.m.). Rozpatrując wpływ fazy rozwojowej na poziom zawartości Mg w suchej masie badanej rośliny, stwierdzono, że w fazie dojrzałości pełnej rutwica nagromadziła największe ilości magnezu ( $2,87 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Obliczenia statystyczne wykazały istotne różnice w zawartości magnezu pomiędzy fazą pąkowania i fazą pełnia kwitnienia, koniec kwitnienia, dojrzałość pełna. Uzyskane wyniki były wyższe od tych, jakie uzyskali autorzy w badaniach nad wpływem szczepienia nasion rutwicy wschodniej na zawartość makroelementów [6]. Na duży stopień uruchamiania magnezu z gleby i włączania jego do obiegu w uprawie roślin wieloletnich, w tym również rutwicy wschodniej wskazują badania innych autorów [7, 8].

Tabela 3

Zawartość magnezu [ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  s.m.] w biomase rutwicy wschodniej

Table 3

The content of magnesium [ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  d.m.] in biomass of goat's rue

Kolejny rok badań (A)	Faza rozwojowa (B)					Średnia
	pąkowanie	początek kwitnienia	pełnia kwitnienia	koniec kwitnienia	dojrzałość pełna	
Trzeci	2,18	2,45	3,01	2,93	3,15	2,74
Siódmy	2,40	2,09	2,26	2,36	2,60	2,34
Średnia	2,29	2,27	2,63	2,64	2,87	2,54

NIR<sub>0,05</sub> dla: - lat (A) - 0,07; - fazy rozwojowej (B) - 0,16; - interakcji (AxB) - 0,22; - interakcji (BxA) - 0,15

Średni stosunek wapnia do magnezu w roślinie testowej kształtował się na poziomie 6,12:1 (tab. 4) i mieścił się w zakresie dopuszczalnym dla pasz, który wynosi od 3:1 do 6,5:1 [4, 9]. W trzecim roku badań stosunek Ca do Mg nieznacznie przekroczył dopuszczalny zakres. Rozpatrując poszczególne fazy rozwojowe rutwicy wschodniej, należy stwierdzić, że oznaczona zawartość wapnia i magnezu w fazie pąkowania ukształtowała stosunek Ca do Mg na optymalnym poziomie (4,64:1). Jest to zjawisko

korzystne, ponieważ w fazie pąkowania powinno się zbierać rutwicę z przeznaczeniem na bezpośrednie skarmianie lub produkcję suszu. Znacznie niższy stosunek Ca do Mg (2,7:1) uzyskał w swoich badaniach Ignaczak [10], w których badał jakość plonu zielonki z pierwszego pokosu zebranego wiosną w fazie pąkowania.

Tabela 4

Stosunki molarne Ca : Mg w biomase rutwicy wschodniej

Table 4

The values of molar ratio Ca : Mg in biomass of goat's rue

Kolejny rok badań (A)	Faza rozwojowa (B)					Średnia
	pąkowanie	początek kwitnienia	pełnia kwitnienia	koniec kwitnienia	dojrzałość pełna	
Trzeci	5,03 : 1	6,23 : 1	5,82 : 1	7,88 : 1	7,33 : 1	6,56 : 1
Siódmy	4,28 : 1	4,52 : 1	4,62 : 1	7,67 : 1	6,75 : 1	5,62 : 1
Średnia	4,64 : 1	5,44 : 1	5,31 : 1	7,80 : 1	7,08 : 1	6,12 : 1

Szeroki stosunek wapnia do magnezu obliczony dla rutwicy wschodniej zebranej w fazach koniec kwitnienia i dojrzałość pełna wskazuje na brak możliwości stosowania takiej paszy w żywieniu zwierząt [4].

## Wnioski

1. Istotnie największe ilości badanych pierwiastków zawierała rutwica wschodnia w trzecim roku trwania plantacji.
2. Największą zawartość wapnia stwierdzono w fazie dojrzałości pełnej, a magnezu w fazie pełni kwitnienia badanej rośliny.
3. Duża zawartość wapnia w biomase rutwicy wschodniej (*Galega orientalis* Lam.) ukształtowała na wysokim poziomie stosunek Ca:Mg.

## Literatura

- [1] Symanowicz B, Pala J, Kalembsa S. Wpływ procesu biologicznej redukcji N<sub>2</sub> na pobranie azotu przez rutwicę wschodnią (*Galega orientalis* Lam.). Acta Sci Pol Agricultura. 2005;4(2):93-99.
- [2] Kalembsa S, Symanowicz B. Quantitative abilities of biological nitrogen reduction for *Rhizobium galegae* cultures by goat's rue. Ecol Chem Eng A. 2010;17(7):757-764.
- [3] Szczepaniak W. Metody instrumentalne w analizie chemicznej. Warszawa; Wyd Nauk PWN; 2005.
- [4] Jamroz D, Buraczewski S, Kamiński J. Żywienie zwierząt i paszoznawstwo. Cz. 1 Fizjologiczne i biochemiczne podstawy żywienia zwierząt. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2001.
- [5] Symanowicz B, Kalembsa S. Wpływ nawożenia fosforowo-potasowego na plon i zawartość makroelementów w biomase rutwicy wschodniej (*Galega orientalis* Lam.). Fragm Agron. 2010;27(1):177-185.
- [6] Symanowicz B, Appel Th, Kalembsa S. „Goat's rue” (*Galega orientalis* Lam.) - a plant with many agricultural uses. Part II. The influence of inoculation on the seed of *Galega orientalis* vis-à-vis the content of their macroelements and mutual ratios. Polish J Soil Sci. 2004;XXXVII(1):11-20.
- [7] Raig H, Nõmmsalu H, Meripõld H, Metlitskaja J. Fodder Galega. Monographia, Saku; 2001.
- [8] Żarczyński P, Sienkiewicz P, Krzebietke S. Accumulation of macroelements in plants on newly established fallows. J Elementol. 2008;13(3):455-461.
- [9] Grynia M. Łąkarstwo. Poznań: Wyd AR; 1995.
- [10] Ignaczak S. Wartość zielonki z rutwicy wschodniej (*Galega orientalis* Lam.) jako surowca dla różnych form pasz. Zesz Probl Post Nauk Roln. 1999;468:145-157.

## **DYNAMIC OF CALCIUM AND MAGNESIUM UPTAKE BY BIOMASS OF GOAT'S RUE (*Galega orientalis* Lam.)**

Department of Soil Science and Plant Nutrition, Siedlce University of Natural Sciences and Humanities

**Abstract:** The calcium and magnesium belong to the macroelements which the optimal content in the fodder have positive influence on their quality. The aim of this investigation was estimation of the year of cultivation and the growth phase. The presented results were obtained on the base of two field experiment carried out in the third and seventh year of cultivation. During the harvesting samples of the goat rue biomass were taken from the area of 1 m<sup>2</sup> in the following growth phase: budding, begin of flowering, full flowering and of flowering and full ripeness. After that the samples were dried and crushed. Calcium and magnesium were determined by ICP-EAS method in solution obtained after dry combination method of biomass. The content of calcium and magnesium were significantly differentiated in the biomass of goat rue upon the influence of year cultivation and the growth phase. Statistical calculations showed significant differences in calcium and magnesium content in the biomass goat's rue east, depending on the year of cultivation and development phase. The mean content of calcium in the dry mass of goat rue biomass reached 15.57 g · kg<sup>-1</sup> and magnesium 2.54 g · kg<sup>-1</sup>. Considering the different development phases eastern goat's rue, you should say in the end of flowering phase, marked the largest calcium and magnesium in the phase of full ripeness.

**Keywords:** goat's rue, calcium, magnesium, year of cultivation, development stage, biomass



Ilona Joanna ŚWITAJSKA<sup>1</sup> i Sławomir SZYMCZYK<sup>1</sup>

## OBCIĄŻENIE BIOGENAMI WÓD GRUNTOWYCH PO PRZYWRÓCENIU GLEB DO UŻYTKOWANIA ROLNICZEGO

### GROUNDWATER LOAD OF BIOGENIC COMPOUNDS AFTER RESTORING THE SOIL TO AGRICULTURAL USE

**Abstrakt:** W latach 1996-2008 na Pojezierzu Olsztyńskim we wsi Knopin prowadzono badania nad wpływem przywrócenia do produkcji rolniczej gleb odlogowanych i ugorowanych na jakość wód gruntowych. Badane gleby zostały wyłączone z użytkowania rolniczego w 1996 roku w postaci odłogi klasycznego oraz ugorów: czarnego oraz obsianych rośliną jednoroczną, wieloletnią motylkowatą (rutwica wschodnia - *Galega orientalis Lam.*), mieszańką rośliny motylkowatej z trawą (rutwica wschodnia ze stokłosą bezostną), trawą (stokłosą bezostną - *Bromus inermis Leyss.*). W pobieranych raz w miesiącu wodach gruntowych oznaczono: azot mineralny (suma N-NH<sub>4</sub>, N-NO<sub>3</sub> i N-NO<sub>2</sub>), fosfor ogólny oraz potas. Stwierdzono, że na zawartość związków azotu mineralnego, fosforu i potasu w wodach gruntowych znacząco wpływał sposób wieloletniego wyłączenia gleb z uprawy rolniczej oraz warunki meteorologiczne, w tym głównie opady atmosferyczne i temperatura powietrza, które modyfikowały obieg wody i składników pokarmowych w środowisku glebowym. Badania wykazały, że wpływ sposobu wieloletniego wyłączenia gleb z produkcji rolniczej był widoczny jeszcze w trzecim roku po ponownym ich zagospodarowaniu. Stwierdzono również, że największe zagrożenie zanieczyszczenia wód gruntowych azotem mineralnym stwarzało utrzymanie gleb w postaci ugoru czarnego i obsianego rośliną jednoroczną. Ze względu zaś na ochronę wód gruntowych przed zanieczyszczeniami fosforu ogólnego zaleca się stosowanie rutwicy wschodniej jako formę wyłączenia gleb z produkcji rolniczej.

**Słowa kluczowe:** wody gruntowe, gleby odlogowane i ugorowane, azot, fosfor, potas

Sposób zagospodarowania terenu wpływa na skład, a tym samym na jakość wód gruntowych. Szczególne znaczenie w kształtowaniu jakości wód gruntowych mają opady atmosferyczne oraz intensywność produkcji rolniczej [1]. Grunty, które wyłącza się z użytkowania rolniczego, przechodzą w odłogi lub ugory, stanowiąc grupę nieużytków. Odlogowaniu powinny podlegać gleby najmniej urodzajne, tzn. takie, na których uprawa roślin stała się nieopłacalna. Jednak zarówno ze względu na ochronę jakości wód gruntowych oraz na ewentualną konieczność ponownego zagospodarowania rolniczego należy dążyć do utrzymania tych gleb w dobrej kondycji agrotechniczno-ekologicznej [2] Prowadzone działania na gruntach ugorowanych powinny sprowadzać się do stworzenia i utrzymania pokrywy roślinnej o odpowiednim składzie gatunkowym i strukturze, aby zapobiec obniżeniu żyzności ugorowanej gleby. Odłogi natomiast powinny być chronione przed degradacją i mogą być wykorzystywane jako zapory biologiczne, użytki czy korytarze ekologiczne [3, 4]. W celu takiej ochrony można zastosować trwałe, wieloletnie rośliny motylkowe jak rutwica wschodnia, która przyczynia się do poprawy żyzności gleby [5]. Podstawowym źródłem wody w glebie są opady atmosferyczne. Ich ilość, intensywność, a także rozkład w roku znacząco wpływają na procesy glebowe, w tym głównie na uruchamianie (mineralizacja) i przyswajalność (bioakumulacja) składników pokarmowych. Jest to ważne, ponieważ woda opadająca podczas splotu powierzchniowego i podpowierzchniowego w profilu glebowym zostaje wzbogacona w składniki pokarmowe,

<sup>1</sup> Katedra Melioracji i Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, pl. Łódzki 2, 10-719 Olsztyn, email: ilona.switajska@uwm.edu.pl, szymek@uwm.edu.pl

będących jednocześnie formą zanieczyszczenia wód gruntowych [6]. Należący do składników biogennych azot łatwo ulega migracji do wód gruntowych. Na szybkość jego przemieszczania się w profilu glebowym mają wpływ zarówno rodzaj, jak i zwięzłość gleby, a także sposób ich użytkowania oraz wielkość, natężenie i skład chemiczny opadów [7-9]. Na gruntach ornych największe stężenia fosforu w wodach gruntowych występują w okresie zimowym, co związane jest z brakiem pobierania go przez rośliny. Wzrost stężenia fosforu w wodach gruntowych obserwuje się również w okresie letnim, co wiąże się z obniżeniem się poziomu wód gruntowych, a w efekcie ograniczeniem dostępności wody dla roślin, skutkującym zmniejszeniem bioakumulacji składników.

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu sposobu wieloletniego odłogowania i ugorowania gleb na zmienność stężeń najważniejszych składników biogennych (azot mineralny, fosfor oraz potas) w wodach gruntowych po przywróceniu ich do użytkowania rolniczego.

## Metodyka

W okresie od kwietnia 2005 r. do marca 2008 r. przeprowadzono badania dotyczące jakości wód gruntowych gleb przywróconych do użytkowania rolniczego. Badania prowadzono na obiekcie badawczym zlokalizowanym na gruntach wsi Knopin położonej w okolicach Dobrego Miasta na Pojezierzu Olsztyńskim. Badania obejmowały ostatni etap doświadczenia polowego, które zostało założone w 1996 roku na glebie brunatnej właściwej, wytworzonej z gliny lekkiej. W pierwszym etapie badań (lata 1996-2005) gleby wyłączono z użytkowania rolniczego w postaci 6 różnych form: odłóg klasyczny, ugor czarny oraz odłogi obsiane rośliną jednoroczną, trawą (stokłosa bezostna - *Bromus inermis*), wieloletnią rośliną motylkowatą (rutwica wschodnia - *Galega orientalis*) i mieszańką motylkowatej z trawą (rutwica wschodnia i stokłosa bezostna). Poletka doświadczalne miały jednakowe powierzchnie (18 x 90 m każde). W celu monitorowania zmienności jakości wód gruntowych na każdym z nich zainstalowano po dwa piezometry. Następnie wiosną 2005 roku połowę obiektu doświadczalnego zaorano, powstało w ten sposób 6 poletek doświadczalnych (18 x 45 m każde), reprezentujących różne stanowisko (sposób wyłączenia z produkcji rolniczej) z centralnie położonym piezometrem. Następnie, stosując jednakowe nawożenie NPK na wszystkich 6 częściach, w ciągu 3 kolejnych lat obsiewano: pszenicą jara, rzepakiem ozimym oraz pszenicą ozimą, przygotowując uprzednio glebę do siewu poprzez uprawę i nawożenie mineralne. W przypadku pszenicy jarej przedsięwzięcie zastosowano: N - 78 kg·ha<sup>-1</sup>; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 36 kg·ha<sup>-1</sup>; K<sub>2</sub>O - 36 kg·ha<sup>-1</sup>, zaś pod rzepak (wrzesień 2005 r. - sierpień 2006 r.) zastosowano przedsięwzięcie nawozy: N - 24 kg·ha<sup>-1</sup>; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 72 kg·ha<sup>-1</sup>; K<sub>2</sub>O - 72 kg·ha<sup>-1</sup> oraz pogłównie N - 102 kg·ha<sup>-1</sup>. Od września 2006 r. do sierpnia 2007 r. pod uprawianą pszenicę ozimą zastosowano przedsięwzięcie nawozy: N - 16 kg·ha<sup>-1</sup>; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 48 kg·ha<sup>-1</sup>; K<sub>2</sub>O - 48 kg·ha<sup>-1</sup> oraz pogłównie N (wiosna 2007 r.) - 56 kg·ha<sup>-1</sup>.

Wody gruntowe do analiz chemicznych pobierano raz w miesiącu za pomocą pompy zanurzeniowej z odwiertów piezometrycznych, zlokalizowanych na każdym z poletek i oznaczono w nich: fosfor ogólny (P<sub>og.</sub>) metodą kolorymetryczną z molibdenianem amonowym; potas (K) metodą emisyjnej spektrometrii atomowej, azot amonowy - N-NH<sub>4</sub> kolorymetrycznie z odczynnikiem Nesslera, azot azotanowy(III) - N-NO<sub>2</sub> kolorymetrycznie

z kwasem sulfanilowym; azot azotanowy(V) -  $N-NO_3$  kolorymetrycznie z kwasem fenolodisulfonowym. W omawianych wodach obliczono stężenie azotu mineralnego ( $N_{min.}$ ) -  $[N_{min.} = N-NH_4 + N-NO_3 + N-NO_2]$ .

Prowadzone badania w okresie od kwietnia 2005 r. do marca 2008 r. wskazują na znaczne zróżnicowanie warunków meteorologicznych zarówno w zakresie ilości i rozkładu opadów, jak i temperatury powietrza, co wywierało znaczący wpływ na obieg materii i przepływ energii w środowisku przyrodniczym, a także na wzrost, rozwój i plonowanie roślin. W trakcie realizacji badań wystąpił rok suchy (kwiecień 2005 r. - marzec 2006 r.) z łączną sumą opadów wynoszącą 453,7 mm oraz dwa lata wilgotne, w których roczne sumy opadów wynosiły odpowiednio 769,0 mm dla okresu kwiecień 2006 r. - marzec 2007 r. oraz 682,7 mm dla okresu kwiecień 2007 r. - marzec 2008 r. W każdym kolejnym roku badań największe opady występowały w okresach późnowiosennych i letnich (kwiecień-sierpień), stanowiąc jednocześnie największy procentowy udział sumy rocznej opadów (rok I - 59%; rok II - 57%; rok III - 74%) [10].

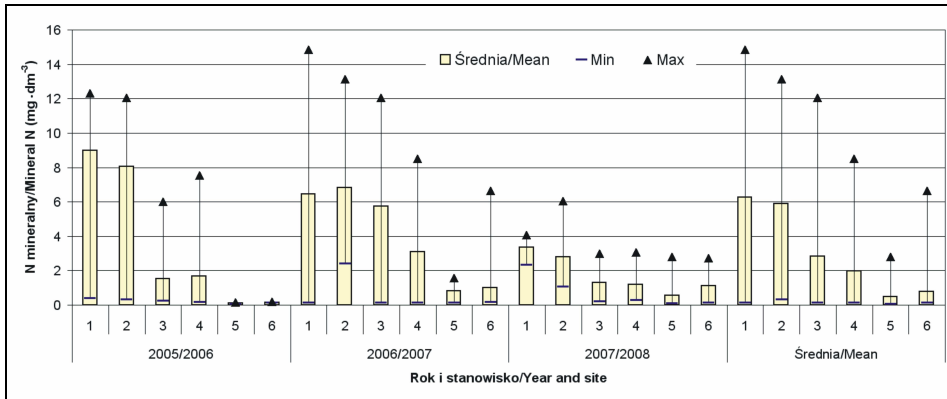
### Wyniki i ich omówienie

Sposób wyłączenia gleb z produkcji powodował znaczną zmienność plonotwórczości jako skutek żyzności gleb na poszczególnych stanowiskach, co z kolei miało wpływ na intensywność przemian fizykochemicznych oraz wykorzystywanie przez rośliny uprawne dostarczanego azotu. Szczególnie duże znaczenie miały panujące warunki meteorologiczne, które wpływały na intensywność przemian w glebie, co z kolei powodowało zróżnicowanie w stężeniach azotu mineralnego w wodach gruntowych.

Największe stężenia azotu mineralnego (średnio  $6,253 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) odnotowano na stanowisku po wieloletnim ugorze czarnym oraz niewiele mniejsze (średnio  $5,885 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) po ugorze obsiewanym rośliną jednoroczną, na co niewątpliwie wpływ miały stężenia  $N-NO_3$ , który łatwo migrował do wód gruntowych (rys. 1). Niewątpliwie miała tu wpływ najmniejsza żyzność gleb na tych stanowiskach, która bezpośrednio rzutowała na najmniejsze plony roślin uprawnych oraz związaną z tym znacznie mniejszą bioakumulacją azotu. Podczas ugorowania na obydwu obiektach wykonywane były zabiegi uprawowe w celu poprawy warunków tlenowych w warstwie ornej. Taki stan rzeczy sprzyjał mineralizacji materii organicznej i intensywniejszemu ługowaniu wodami opadowymi składników pokarmowych w głębi profilu glebowego.

W trzyletnim okresie badań - po przywróceniu gleb do użytkowania rolniczego największe stężenia azotu mineralnego w wodach gruntowych (średnio  $8,976 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) stwierdzono na stanowisku po ugorze czarnym oraz ugorze obsianym rośliną jednoroczną (średnio  $8,037 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) w pierwszym roku badań. W kolejnych latach badań stężenia te systematycznie malały, jednocześnie charakteryzując się jednymi z największych różnic pomiędzy wartością minimalną a maksymalną. Duże stężenia azotu mineralnego w wodach gruntowych w pierwszym roku związane były z niewielkimi opadami (rok suchy) i ograniczeniem pobierania azotu pochodzącego zarówno z mineralizacji substancji organicznej nagromadzonej w okresie wieloletniego ugorowania, jak i zastosowanego nawożenia mineralnego N. Najmniejsze zaś stężenia azotu mineralnego w badanych wodach gruntowych zaobserwowano na stanowiskach obsianych mieszanką rutwicy ze stokłosą (średnio  $0,503 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) oraz samą stokłosą bezostną (średnio  $0,767 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ).

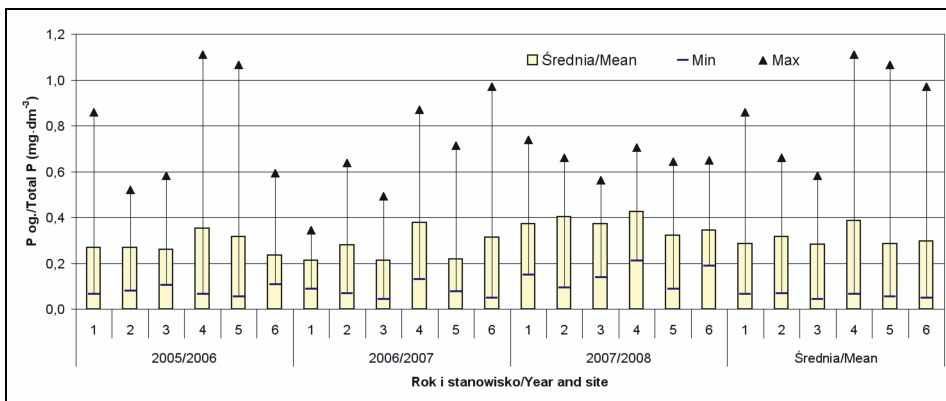
Tak małe stężenia w przypadku mieszanki rośliny motylkowej z trawą sugerują dużą fitosorpcję azotu, przekładając się na obfity plon, niewielkie zaś wartości na stanowisku ze stokłosą mogą wskazywać na niewielką zasobność gleb w azot.



1 - Po ugorze czarnym/ After bare fallow; 2 - Po roślinie jednorocznej/ After annual plant; 3 - Po rutwicy wschodniej/ After goat rue; 4 - Po odłogu klasycznym/ After abandoned land; 5 - Po rutwicy ze stokłosą/ After mixture of goat rue and bromegrass; 6 - Po stokłosie bezostnej/ After bromegrass

Rys. 1. Stężenie azotu mineralnego ( $N_{\min}$ ) w wodach gruntowych po przywróceniu do użytkowania rolniczego gleb wyłączonych z produkcji rolniczej [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]

Fig. 1. Mineral Nitrogen ( $N_{\min}$ ) concentrations [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ] in groundwater after soil recovery for agricultural production



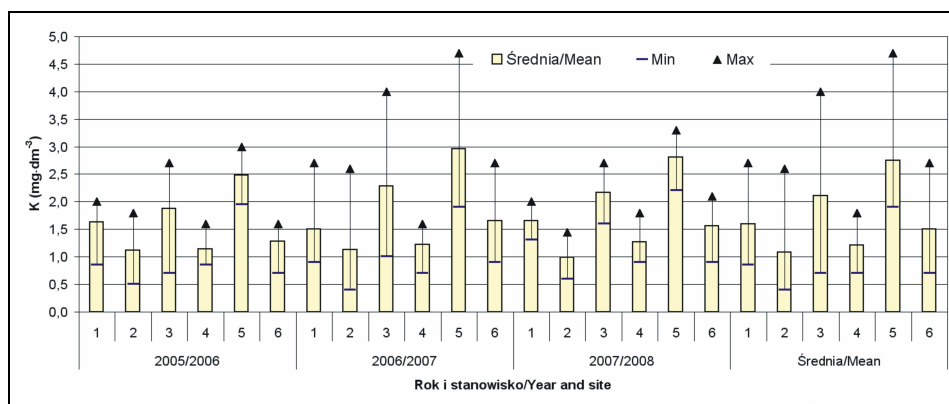
1 - Po ugorze czarnym/ After bare fallow; 2 - Po roślinie jednorocznej/ After annual plant; 3 - Po rutwicy wschodniej/ After goat rue; 4 - Po odłogu klasycznym/ After abandoned land; 5 - Po rutwicy ze stokłosą/ After mixture of goat rue and bromegrass; 6 - Po stokłosie bezostnej/ After bromegrass

Rys. 2. Stężenie fosforu ogólnego ( $P_{\text{og}}$ ) w wodach gruntowych po przywróceniu do użytkowania rolniczego gleb wyłączonych z produkcji rolniczej [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]

Fig. 2. Total Phosphorus (P) concentrations [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ] in groundwater after soil recovery for agricultural production



W badanych wodach gruntowych stężenie  $P_{og}$  było w znacznej mierze uzależnione od opadów atmosferycznych. Najmniejsze jego stężenie ( $0,043 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) wystąpiło w roku najwilgotniejszym (2006), największe zaś ( $0,424 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) w nieznacznie suchszym trzecim roku badań (rys. 2). Stwierdzono, że najniższymi stężeniami (średnia roczna) w pierwszym roku charakteryzowały się wody gruntowe na stanowisku po stokłosie bezostnej, co może świadczyć o zubożeniu w fosfor gleb na skutek ich wieloletniego ugorowania, zaś w drugim roku po ugorze czarnym  $0,212 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  i w trzecim po rutwicy ze stokłosą  $0,320 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Najmniejsze średnie stężenia  $P_{og}$  z wielolecia wystąpiły na stanowiskach po rutwicy wschodniej ( $0,282 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) oraz po ugorze czarnym ( $0,284 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) i po rutwicy ze stokłosą ( $0,285 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Powyższy układ wynikał zapewne z największej bioakumulacji fosforu w największych plonach roślin uzyskiwanych na stanowiskach po rutwicy wschodniej i mieszance rutwicy ze stokłosą, w przypadku ugoru czarnego zaś świadczy o znacznym zubożeniu gleb w fosfor na skutek wieloletniego utrzymania gleby bez okrywy roślinnej. Niezależnie od roku badań największe stężenia  $P_{og}$  (średnio  $0,385 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) stwierdzano w wodach gruntowych w stanowisku po odłogu klasycznym, gdzie wahały się one od  $0,353 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  w pierwszym roku badań do  $0,424 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  w roku ostatnim.



1 - Po ugorze czarnym/ After bare fallow; 2 - Po roślinie jednorocznej/ After annual plant; 3 - Po rutwicy wschodniej/ After goat rue; 4 - Po odłogu klasycznym/ After abandoned land; 5 - Po rutwicy ze stokłosą/ After mixture of goat rue and bromegrass; 6 - Po stokłosie bezostnej/ After bromegrass

Rys. 3. Stężenie potasu (K) w wodach gruntowych po przywróceniu do użytkowania rolniczego gleb wyłączonych z produkcji rolniczej [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]

Fig. 3. Potassium (K) concentrations [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ] in groundwater after soil recovery for agricultural production

Na stężenia potasu analizowanych w wodach gruntowych również znaczący wpływ wywarły warunki meteorologiczne oraz sposób wyłączenia gleb z produkcji rolniczej. Największa zmienność stężeń K (rys. 3) wystąpiła w roku najwilgotniejszym na stanowisku po mieszance rutwicy ze stokłosą (różnica między min. i max -  $2,8 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) oraz po rutwicy w czystym siewie (różnica między min. i max -  $3,0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Spośród gleb ponownie zagospodarowanych najmniejsze stężenia K występowały w wodach gruntowych na stanowisku po roślinie jednorocznej - minimalne  $0,4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  (rok 2006/2007), średnie

roczne (w kolejnych latach odpowiednio: 1,1; 1,1; 1,0 mg·dm<sup>-3</sup>) oraz średnio z 3 lat (1,1 mg·dm<sup>-3</sup>). Taki sposób ugorowania pozostawia stosunkowo dobre stanowisko, lecz w przypadku ponownego zagospodarowania wymaga większego nawożenia potasem. Podobnie małe stężenia K wystąpiły w wodach gruntowych na stanowisku po odłogu klasycznym - średnie roczne (w kolejnych latach: 1,1; 1,2; 1,3 mg·dm<sup>-3</sup>) i średnio z 3 lat (1,2 mg·dm<sup>-3</sup>). Zaś największe stężenia K zarówno maksymalne (odpowiednio w kolejnych latach: 3,0; 4,7; 3,3 mg·dm<sup>-3</sup>), jak i średnie z wielolecia wystąpiły po ugorze obsianym mieszkanką rutwicy i stokłosa (2,8 mg·dm<sup>-3</sup>), wskazuje to na największe jego zakumulowanie w glebie w okresie wieloletniego ugorowania w tej formie, a następnie po ponownym zagospodarowaniu rolniczym uwalnianie go w ilościach większych niż potrzeby pokarmowe uprawianych roślin.

### Wnioski

1. Poziom zanieczyszczenia wód gruntowych w glebach przywróconych do ponownego użytkowania rolniczego związkami azotu, fosforu i potasu był ściśle uzależniony od sposobu ich ugorowania i odłogowania oraz od aktualnych warunków meteorologicznych.
2. Przedplonowy wpływ na jakość wód gruntowych (stężenie NPK) testowanych sposobów odłogowania i ugorowania gleb był widoczny jeszcze w trzecim roku po ponownym ich zagospodarowaniu.
3. W pierwszym, drugim oraz trzecim roku po ponownym zagospodarowaniu gleb największe zagrożenie zanieczyszczenia wód gruntowych azotem mineralnym stwierdzono na stanowiskach po ugorach czarnym i po obsiewanym rośliną jednoroczną.
4. Stosowanie odłogu klasycznego jako formy wyłączenia gleb z użytkowania rolniczego, po przywróceniu ich uprawy powoduje największe obciążenie fosforem wód gruntowych, najmniejsze zaś w przypadku wyłączenia w formie odłogu obsianego rośliną jednoroczną.
5. Stwierdzenie największych stężeń potasu w wodach gruntowych na stanowiskach po wieloletnim utrzymaniu gleb w postaci ugorów obsianych rutwicą wschodnią oraz mieszkanką trawy i rośliny motylkowatej sugeruje możliwość zmniejszenia nawożenia tym składnikiem w porównaniu do innych form wyłączenia gleb z użytkowania rolniczego.

### Podziękowania



KAPITAŁ LUDZKI  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Badania realizowano w ramach projektu badawczego MNiI nr 2 P06R 061 28. Autorka Ilona Joanna Świtajaska otrzymała stypendium współfinansowane przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego. / The research was a part of a research project MNiI nr 2 P06R 061 28.

Autorka Ilona Joanna Świtajaska otrzymała stypendium współfinansowane przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego. / Author Ilona Joanna Świtajaska was supported by the European Union within the European Social Fund.

## Literatura

- [1] Koc J, Szymczyk S, Wojnowska T, Szyperek U, Skwierawski A, Ignaczak S, Sienkiewicz S. Zesz Probl Post Nauk Roln. 2002;484:265-274.
- [2] Chylińska E. Zesz Probl Post Nauk Roln. 2003;492:47-58.
- [3] Nowicki J, Marks M, Makowski P. Fragm Agron. 2007;24(4):48-57
- [4] Marks M, Nowicki J. Fragm Agron. 2002;2(74) XIX: 79-86
- [5] Ignaczak S, Wojciechowska W. Post Nauk Roln. 1992;4:21-32.
- [6] Ilnicki P. Przegl Komunal. 2002;2:35-45.
- [7] Cymes I, Szymczyk S. Nawozy i Nawożenie. 2004;2(19):9-19.
- [8] Szymczyk S. Chem Inż Ekol. 2004;11(S4):399-406.
- [9] Szymczyk S. J Elementol. 2010;15(1):189-211.
- [10] Szymczyk S. Ecol Chem Eng. 2010;17(2-3):233-247.

## GROUNDWATER LOAD OF BIOGENIC COMPOUNDS AFTER RESTORING THE SOIL TO AGRICULTURAL USE

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

**Abstract:** In 1996-2008 years on the Olsztyn Lakeland in the village of Knopin were carrying out research above the influence of restoring the agricultural production the fallow and abandoned soils to the quality of groundwaters. The research of soil, which was excluded from agricultural use in 1996 in various forms as abandoned land, as bare fallow and fallow sown with annual plant, perennial legumes (goat rue - *Galega orientalis*), a mixture of legumes and grass (goat rue and bromegrass) and grass (bromegrass - *Bromus inermis* Leyss.). Groundwater samples were collected once a month and analyzed to determine: mineral nitrogen (total of N-NO<sub>3</sub>, N-NH<sub>4</sub> and N-NO<sub>2</sub>), phosphorus and potassium. As a result of examinations carried out, it was found that mineral nitrogen, total phosphorus and potassium concentration in groundwaters was affected the method of long-term exclusion of soils from agricultural use and meteorological conditions especially precipitations and the air temperature, which modified the water cycle and of nutrients in the soil environment. The obtained results indicate that the income of long-term excluding the soil from the agricultural production had been visible still in the third year after another for developing them. It also detected that the biggest groundwaters pollution with mineral nitrogen was on the soil in various forms of bare fallow and fallow sown with annual plant. The sowing of a perennial legumes (goat rue) as form excluded from agricultural use proved to be the most effective method of protecting groundwaters before total phosphorus.

**Keywords:** groundwater, fallowed land, nitrogen, phosphorus, potassium



Stefan TUCHOLSKI<sup>1</sup> i Marcin SIDORUK<sup>1</sup>

## WPLYW ZASILANIA STAWÓW HODOWLANYCH BIOLOGICZNIE OCZYSZCZONYMI ŚCIEKAMI NA JAKOŚĆ WODY W STAWACH

### EFFECT OF FEEDING FISH PONDS WITH BIOLOGICALLY TREATED WASTEWATER ON POND WATER QUALITY

**Abstrakt:** Badania dotyczące wpływu zasilania stawów hodowlanych biologicznie oczyszczonymi ściekami na jakość wody w stawach przeprowadzono w 2008 roku. Badaniami objęto trzy stawy doświadczalne o powierzchni od 0,94 do 1,04 ha i maksymalnej głębokości w okresie letnim 1,5 m, położonych na terenie Oczyszczalni Ścieków w Olsztynku. Stawy doświadczalne napełniono wodą wybierającą ze źródeł i okresowo używano ściekami biologicznie oczyszczonymi, stanowiącymi mieszaninę ścieków bytowo-gospodarczych i z przetwórstwa owoców i warzyw, i nie stosowano dodatkowego dokarmiania ryb paszą. Woda w stawach doświadczalnych charakteryzowała się niskim stopniem eutrofizacji, była dobrze natleniona, o niskich stężeniach azotu amonowego i amoniaku niezjonizowanego niestanowiących zagrożenia dla zdrowia i życia ryb. Jakość wody w stawach używanych oczyszczonymi ściekami umożliwiała tarło, rozwój embrionalny, szybki wzrost stadiów młodocianych i pełny rozwój osobniczy cennych gatunków ryb.

**Słowa kluczowe:** stawy hodowlane, ścieki, jakość wody

Wykorzystanie ścieków w hodowli ryb może być ukierunkowane na produkcję pokarmu dla ryb - fito- i zooplanktonu [1-4], ale częściej ścieki wprowadza się bezpośrednio do stawów w celu intensyfikacji łańcucha troficznego i wzrostu produkcji ryb [5-7]. W stawach rybnych wykorzystuje się ścieki o różnym stopniu oczyszczenia: od ekskrementów składowanych w latrynach wiszących nad stawami poprzez ścieki surowe po sedymentacji [8], ścieki po oczyszczaniu osadem czynnym [2, 6] po zanieczyszczoną wodę rzeczną [9].

Celem pracy była ocena wpływu zasilania stawów hodowlanych biologicznie oczyszczonymi ściekami na jakość wody w stawach.

#### Materiał i metody badań

Badania terenowe przeprowadzono w sezonie hodowlanym 2008 w trzech stawach doświadczalnych o powierzchni od 0,94 ha - staw nr 2 do 1,04 - staw nr 3 i maksymalnej głębokości w okresie letnim 1,5 m, położonych na terenie Oczyszczalni Ścieków w Olsztynku (N:53°36'15.29", E:20°17'20.66"). Ścieki surowe dopływające do oczyszczalni stanowiły mieszaninę ścieków bytowo-gospodarczych i z przetwórstwa owoców i warzyw. Po oczyszczaniu wstępnym oczyszczano je *biologicznie w sekwencyjnych reaktorach* (SBR).

Stawy doświadczalne napełniono wodą wybierającą ze źródeł w dniu stawu 2 oraz 3 i okresowo używano ściekami biologicznie oczyszczonymi. Ścieki do stawu 1 wpływały

<sup>1</sup> Katedra Melioracji i Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, pl. Łódzki 2, 10-756 Olsztyn, tel. 89 523 43 51, fax 89 523 43 51, email: marcin.sidoruk@uwm.edu.pl

bocznym odgałęzieniem kanału odprowadzającego z oczyszczalni, natomiast do stawów 2 i 3 doprowadzono je przy użyciu pompy.

Tabela 1

Zakres i metodyka analiz laboratoryjnych

Table 1

The scope and methodology of laboratory analysis

Lp.	Oznaczenie		Metoda
1	BZT <sub>5</sub>	biochemiczne zapotrzebowanie tlenu	Respirometrycznie w aparacie OXI-top
2	N-NO <sub>3</sub>	azot azotanowy	Kolorymetrycznie z kwasem fenolodisulfonowym
3	N-NO <sub>2</sub>	azot azotynowy	Kolorymetrycznie z kwasem sulfanilowym
4	N-NH <sub>4</sub>	azot amonowy	Metoda Nesslera
5	N <sub>og</sub>	azot ogólny	Metodą Kjeldahla
6	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	fosfor fosforanowy	Kolorymetrycznie z molibdenianem amonu i chlorkiem cyny(II)
7	P <sub>og</sub>	fosfor ogólny	Kolorymetrycznie z molibdenianem amonu i chlorkiem cyny(II) po mineralizacji

Pomiary terenowe i badania laboratoryjne wykonywano raz w miesiącu w okresie od kwietnia do października. Badaniami objęto ścieki surowe, ścieki biologicznie oczyszczone i wody stawowe. Bezpośrednio w terenie przy użyciu wieloparametrycznego miernika multi 350 firmy WTW mierzono: temperaturę [°C], pH, zawartość tlenu rozpuszczonego [ $\text{mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ ], nasycenie tlenem [%] i przewodność elektrolityczną [ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]. Analizy laboratoryjne wykonano powszechnie stosowanymi metodami (tab. 1).

## Wyniki

Ścieki biologicznie oczyszczone cechowała zmienność składu chemicznego dotycząca głównie związków azotowych i fosforowych. Wynikało to ze zróżnicowanej na ogół większej skuteczności usuwania azotu i fosforu ze ścieków w okresie pozakampanijnym przy niższym wówczas udziale ścieków z przetwórstwa owoców i warzyw.

Ścieki surowe dopływające do Oczyszczalni Ścieków w Olsztynku charakteryzowała temperatura od 12,4 do 24,8°C, pH kształtujące się w zakresie od 7,2 do 7,9 i niska zawartość tlenu rozpuszczonego od 0,03  $\text{mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ , czyli praktycznie braku tlenu do 0,60  $\text{mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  (tab. 2). Zawierały one duży ładunek materii organicznej o wartości BZT<sub>5</sub> od 400 do 720  $\text{mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ , średnio 527,86  $\text{mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Azot w ściekach surowych występował głównie w formie amonowej - 57,5% (44,02±12,42  $\text{mg N-NH}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$ ) i organicznej 42,3% (32,38±19,59  $\text{mg N-N}_{\text{org}} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) (tab. 2). Azot azotanowy stanowił zaledwie 0,18%, czyli 0,14±0,03  $\text{mg N-NO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$ . Powyższy udział form azotu jest potwierdzeniem reguły, według której azot ogólny w ściekach surowych to azot Kjeldahla.

Fosfor w ściekach surowych występował w formie mineralnej 56,7%, czyli 9,67±3,05  $\text{mg P-PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$ . Fosfor organiczny stanowił 43,2%, czyli 7,37±2,81  $\text{mg P}_{\text{org}} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Ścieki surowe zawierały znaczne ilości składników mineralnych, stymulując przewodność elektrolityczną od 1291 do 2300  $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , średnio 1856±334  $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (tab. 2).

Biologiczne oczyszczanie ścieków w sekwencyjnych reaktorach (SBR) umożliwiło usunięcie ze ścieków związków organicznych. Stężenie BZT<sub>5</sub> zmniejszyło się do 10,43±3,69 mg O<sub>2</sub> · dm<sup>-3</sup> (tab. 2). Ścieki biologicznie oczyszczone zawierały tlen w ilości od 2,55 do 4,57 mg O<sub>2</sub> · dm<sup>-3</sup>, charakteryzowały się lekko zasadowym pH i temperaturą stosowną do pory roku.

Tabela 2  
Skład fizykochemiczny ścieków surowych i oczyszczonych Oczyszczalni Ścieków w Olsztynku - sezon hodowlany 2008

Table 2  
Physico-chemical composition of raw and purified wastewater treatment plants in the breeding season Olsztynek - 2008

Lp.	Wyszczególnienie	Jednostka	Ścieki surowe				Ścieki oczyszczone			
			$\bar{x}$	min	max	SD	$\bar{x}$	min	max	SD
1	Temperatura	[°C]	20,5	12,9	24,8	4,3	20,1	14,2	25,4	4,0
2	pH		7,6	7,2	7,9	0,2	7,7	7,3	7,9	0,2
3	Tlen rozpuszczony	[mg O <sub>2</sub> dm <sup>-3</sup> ]	0,17	0,03	0,60	0,22	3,54	2,55	4,57	0,82
4	Nasycenie tlenem	[%]	1,76	0,30	5,60	1,84	38,97	29,30	49,40	6,86
5	Przewodność elektrolityczna	[μS cm <sup>-1</sup> ]	1856	1291	2300	334	1885	978	2600	549
6	BZT <sub>5</sub>	[mg O <sub>2</sub> dm <sup>-3</sup> ]	572,86	400,00	720,0	120,10	10,43	5,00	16,00	3,69
7	Azot amonowy	[mg N-NH <sub>4</sub> dm <sup>-3</sup> ]	44,02	32,75	65,41	12,42	2,70	0,18	5,60	1,72
8	Amoniak niezjonizowany	[mg N-NH <sub>3</sub> dm <sup>-3</sup> ]	0,5945	0,2015	1,6399	0,4861	0,0664	0,0015	0,1600	0,0564
9	Azot azotanowy	[mg N-NO <sub>2</sub> dm <sup>-3</sup> ]	0,0043	0,0014	0,0100	0,0028	0,4687	0,2200	0,9240	0,2259
10	Azot azotanowy	[mg N-NO <sub>3</sub> dm <sup>-3</sup> ]	0,14	0,08	0,17	0,03	4,67	3,04	5,60	0,85
11	Azot organiczny	[mg N <sub>org.</sub> dm <sup>-3</sup> ]	32,38	12,27	60,18	19,59	2,62	1,10	4,81	1,45
12	Azot ogólny	[mg N <sub>og.</sub> dm <sup>-3</sup> ]	76,55	46,35	122,38	26,30	10,47	8,21	12,88	1,80
13	Fosforany	[mg P-PO <sub>4</sub> dm <sup>-3</sup> ]	9,67	5,87	14,06	3,05	2,48	1,09	4,95	1,45
14	Fosfor ogólny	[mg P <sub>og.</sub> dm <sup>-3</sup> ]	17,05	10,62	22,79	4,99	5,26	2,36	7,76	2,30
15	Fosfor organiczny	[mg P <sub>org.</sub> dm <sup>-3</sup> ]	7,37	3,42	11,08	2,81	2,78	0,91	6,04	1,80

$\bar{x}$  - średnia, SD - odchylenie standardowe

Usuwanie ze ścieków związków azotu i fosforu było znacznie mniej efektywne aniżeli związków węgla. Zawartość azotu ogólnego zmniejszyła się o 86%. W ściekach oczyszczonych występował głównie azot azotanowy - 44%, azot amonowy - 26%, azot organiczny - 25%, a także azot azotanowy - 5% (tab. 2) jako efekt procesu nitrifikacji. Stężenie amoniaku niezjonizowanego kształtowało się w zakresie od 0,0015 do 0,1600 mg · dm<sup>-3</sup>, okresowo stanowiąc zagrożenie dla zdrowia i życia ryb.

Zawartość fosforu ogólnego zmniejszyła się z 17,05 ± 4,99 mg · dm<sup>-3</sup> w ściekach surowych do 5,26 ± 2,30 mg · dm<sup>-3</sup> w ściekach biologicznie oczyszczonych, czyli o 69%, w tym 47% stanowił fosfor mineralny (tab. 2). Ścieki oczyszczone charakteryzowały się podobnie dużą jak ścieki surowe przewodnością elektrolityczną.

Należy sądzić, iż użyźnianie stawów narybkowych tak oczyszczonymi ściekami nie spowoduje nagłych ubytków tlenu, a lekko zasadowy odczyn i temperatura zbliżona do temperatury wody stawowej również nie stanowią zagrożenia dla ryb.

Wody stawów w sezonie hodowlanym 2008 charakteryzowały się podwyższonym pH - do 9,3, wysoką zawartością tlenu rozpuszczonego kształtującą się w stawie 1 na poziomie  $10,70 \pm 4,42 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ , stawie 2 -  $14,07 \pm 4,35 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  i  $10,57 \pm 4,37 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  w stawie 3. Efektem intensywnej fotosyntezy było stosownie wysokie wartości BZT<sub>5</sub>, będące średnio na poziomie od 6,3 do 8,0 i maksymalnie osiągając wartość  $23,0 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  w stawie 3 (tab. 3).

Tabela 3

Skład fizykochemiczny wody w stawach w Oczyszczalni Ścieków w Olsztynku - sezon hodowlany 2008

Table 3

Physico-chemical composition of water in the ponds at wastewater treatment plants in Olsztyn - 2008 breeding season

Lp.	Wyszczególnienie	Jednostka	Staw 1				Staw 2				Staw 3			
			$\bar{x}$	min.	max.	SD	$\bar{x}$	min.	max.	SD	$\bar{x}$	min.	max.	SD
1	Temperatura	[°C]	17,2	9,4	24,3	4,6	16,9	9,5	23,5	4,5	16,6	9,6	23,2	4,3
2	pH		8,4	7,6	9,3	0,5	8,6	7,7	9,2	0,4	8,1	7,6	9,3	0,5
3	Tlen rozpuszczony	[mg O <sub>2</sub> dm <sup>-3</sup> ]	10,70	2,75	21,80	4,42	14,07	6,14	23,30	4,35	10,57	5,53	20,80	4,37
4	Nasylenie tlenem	[%]	111,9	29,2	255,0	47,7	147,6	67,9	242,9	48,6	108,4	58,2	202,3	40,6
5	Przewodność elektrolityczna	[μS cm <sup>-1</sup> ]	415	354	529	47	398	288	474	45	401	255	502	62
6	BZT <sub>5</sub>	[mg O <sub>2</sub> dm <sup>-3</sup> ]	6,7	2,0	17,0	4,0	8,0	1,0	21,0	4,7	6,3	1,0	23,0	4,5
7	Azot amonowy	[mg N-NH <sub>4</sub> dm <sup>-3</sup> ]	0,16	0,01	1,00	0,25	0,10	0,01	0,82	0,17	0,06	0,01	0,18	0,05
8	Amoniak niezjonizowany	[mg N-NH <sub>3</sub> dm <sup>-3</sup> ]	0,0114	0,0007	0,1197	0,0259	0,008	0,0006	0,0538	0,0120	0,004	0,0002	0,0513	0,0109
9	Azot azotynowy	[mg N-NO <sub>2</sub> dm <sup>-3</sup> ]	0,0132	0,0016	0,0310	0,0090	0,0160	0,0012	0,0286	0,0084	0,006	0,0020	0,0142	0,0028
10	Azot azotanowy	[mg N-NO <sub>3</sub> dm <sup>-3</sup> ]	0,23	0,04	0,80	0,22	0,48	0,08	1,34	0,42	0,12	0,04	0,35	0,09
11	Azot organiczny	[mg N <sub>org.</sub> dm <sup>-3</sup> ]	1,46	0,36	2,58	0,60	1,52	0,34	3,88	0,76	1,11	0,34	2,59	0,53
12	Azot ogólny	[mg N <sub>og.</sub> dm <sup>-3</sup> ]	1,87	0,72	2,71	0,52	2,11	0,66	4,17	0,74	1,30	0,56	2,73	0,51
13	Fosforany	[mg P-PO <sub>4</sub> dm <sup>-3</sup> ]	0,05	0,00	0,26	0,07	0,03	0,00	0,07	0,02	0,02	0,00	0,04	0,01
14	Fosfor ogólny	[mg P <sub>og.</sub> dm <sup>-3</sup> ]	0,28	0,08	0,60	0,17	0,27	0,06	0,72	0,16	0,24	0,04	0,55	0,14
15	Fosfor organiczny	[mg P <sub>org.</sub> dm <sup>-3</sup> ]	0,22	0,04	0,58	0,15	0,24	0,03	0,70	0,16	0,22	0,04	0,53	0,14

Azot w wodzie stawowej w każdym stawie występował głównie w formie organicznej (tab. 3) i stanowił od 72,0% azotu ogólnego w stawie 2 do 85,4% w stawie 3. Było to efektem intensywnej fotosyntezy i wysokiej produkcji biomasy fitoplanktonu. Woda stawowa charakteryzowała się niskim stężeniem amoniaku niezjonizowanego i nieznaczną zmiennością stężeń we wszystkich zbiornikach.



Fosfor w wodzie stawów występował głównie w formie organicznej i stanowił od 78,6% w stawie 1 do 91,7% w stawie 3 fosforu ogólnego. Stwierdzono okresowe „wyczerpanie” fosforu mineralnego, co mogło być skutkiem intensywnej fotosyntezy i wykorzystaniem go przez makrofity.

Wyniki badań składu fizykochemicznego wody w stawach doświadczalnych używanych biologicznie oczyszczonymi ściekami wskazują, iż charakteryzowały się one lepszą jakością aniżeli wody w stawach o konwencjonalnych warunkach chowu ryb.

Średnie stężenie azotu amonowego w wodzie stawów doświadczalnych było od 4- do 18-krotnie niższe w porównaniu do najniższych średnich wartości, podanych w [10-13], w stawach zasilanych wodą, nawożonych lub nienawożonych, w których ryby żywiono paszą zbożową lub mieszkanką granulowaną.

Można sądzić, iż napełnienie stawu wodą ze źródeł i okresowe dozowanie biologicznie oczyszczonych ścieków stymulowało bieżące wykorzystanie mineralnych form azotu i fosforu przez glony i kształtowało niskie ich zawartości w wodzie stawowej. Można zatem stwierdzić, iż metoda okresowego dozowania biologicznie oczyszczonych ścieków do stawów rybnych umożliwia bieżące wykorzystanie wprowadzonych składników, doczyszczanie ścieków i odnowę wody w ekosystemie stawu rybnego.

Nasylenie wody tlenem w stawach doświadczalnych było większe w relacji do średniej 68 i 90% nasycenia w stawach o konwencjonalnych warunkach chowu ryb [13]. Nadto, jak podaje autor, minimalne nasycenie wody tlenem wynosiło 14%. W świetle danych piśmiennictwa [14-16] przy tak niskim natlenieniu następuje nie tylko ograniczenie tempa wzrostu, ale w zależności od wartości pH i poziomu niezjonizowanego amoniaku śnięcie ryb [16]. Średnia zawartość tlenu w stawach doświadczalnych przekraczała nawet ponad 2-krotnie średni poziom tlenu w wodzie stawów nawożonych organicznie i mineralnie [11], a także była wyższa aniżeli w stawach nienawożonych przy stosowaniu żywienia karpia śrutą jęczmienną [16].

## **Wnioski**

1. Biologicznie oczyszczone ścieki pochodzenia bytowo-gospodarczego i z przetwórstwa owoców i warzyw mogą być wykorzystane do użytku stawów narybkowych.
2. Niskie wartości BZT<sub>5</sub> ścieków biologicznie oczyszczonych wskazywały na podobnie niską zawartość materii organicznej, natomiast stosunkowo wysokie zawartości azotu i fosforu świadczą o ich znaczącej wartości nawozowej.
3. Stężenia składników mineralnych w biologicznie oczyszczonych ściekach mogą korzystnie kształtować skład mineralny wody w stawach rybnych.
4. Woda w stawach doświadczalnych zasilanych biologicznie oczyszczonymi ściekami była dobrze natleniona, o niskich stężeniach azotu amonowego i amoniaku niezjonizowanego niestanowiących zagrożenia dla zdrowia i życia ryb.

## **Literatura**

- [1] Dave G. Experiences with wastewater - culture a Daphnia in the start - feeding rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *Aquaculture*. 1989;79:337-343.
- [2] Tucholski S. Chów ryb w stawach zasilanych biologicznie oczyszczonymi ściekami. Olsztyn: Wydawnictwo IRŚ; 1994.

- [3] Golder D, Rana S, Sarkar D, Jana BB. Human urine is an excellent liquid waste for the culture of fish food organism, *Moina micrura*. *Ecol Eng.* 2007;30:326-332.
- [4] Tucholski S, Niewola S. Stawy rybne jako III stopień oczyszczania w małej biologicznej oczyszczalni ścieków. *Zesz Nauk AR Wrocław.* 1994;246:179-189.
- [5] Tucholski S. Wartość nawozowa ścieków wiejskich odpływających z oczyszczalni mechaniczno-biologicznej. *Zesz Probl Post Nauk Roln.* 2001;475:87-94.
- [6] Kuczyński M, Kolasa-Jamińska B, Lewkowicz S, Pilarczyk M. Production of the two-years old carp in ponds supplied with biologically pre-treated municipal sewage. *Acta Sci Pol.* 2003;2(1):159-168.
- [7] Edwards P. Development status of, and prospects for, wastewater-fed Aquaculture in urban environments: In: Costa-Pierce B, Desbonnet A, Edwards P, Baker D, editors. *Urban Aquaculture*, Wallingford UK: CABI Publishing; 2005:45-59.
- [8] Olah J, Sharangi N, Datta NC. City sewage fish ponds in Hungary and India. *Aquaculture.* 1986;54:129-134.
- [9] Liang Y, Cheung RYH, Everitt S, Wong MH. Reclamation of wastewater for polyculture of freshwater fish: wastewater treatment in ponds. *Water Res.* 1998;32 (6):1864-1880.
- [10] Wojda R. Ilość i jakość wody jako kryterium gęstości obsad stawów karpowych. *Rozpr Nauk 116 Zesz Nauk SGGW.* 1979.
- [11] Rahman MM, Verdegem M, Nagelkerke L, Wahab MA, Milstein A, Verreth J. Effects of common carp *Cyprinus carpio* (L.) and feed addition in rohu *Labeo rohita* (Hamilton) ponds on nutrient partitioning among fish, plankton and benthos. *Aquacult Res.* 2008;39: 85-95.
- [12] Kolasa-Jamińska B, Kuczyński M, Lewkowicz S, Pilarczyk M. Elimination of nitro gen compounds in carp ponds fertilized with the biologically treated municipal sewage. *Acta Sci Pol.* 2003;2(1):105-114.
- [13] Szumiec J. Effects of diversified pond carp culture. 1. Impact of different feeding and stock density on fish production. *Acta Hydrobiol.* 1995;37:131-138.
- [14] Boyd CE. *Water quality management for pond fish culture.* Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier Scientific Publishing Company; 1982.
- [15] Bieniarz K, Kownacki A, Epler P. *Ekologia stawów rybnych.* W: *Biologia stawów rybnych.* Olsztyn: Wydawnictwo IRŚ; 2003;1:5-100.
- [16] Wojda R. Karp. Chów i hodowla. *Poradnik hodowcy.* Olsztyn: Wydawnictwo IRŚ; 2009.
- [17] Karpiński A. *Jakość wody w intensywnej gospodarce rybackiej.* Olsztyn: Wydawnictwo IRŚ; 1994.

## EFFECT OF FEEDING FISH PONDS WITH BIOLOGICALLY TREATED WASTEWATER ON POND WATER QUALITY

Department of Land Improvement and Environmental Management  
University of Warmia and Mazury in Olsztyn

**Abstract:** The objective of this study was to determine the effect of feeding fish ponds with biologically treated wastewater on pond water quality. The study was conducted in 2008, on three experimental fish ponds on the premises of the Wastewater Treatment Plant in Olsztynek. Water in the experimental ponds was characterized by a low degree of eutrophication, was well oxygenated, with low concentrations of ammonium and non-ionised ammonia, it poses no-risk to health and fish life. Water quality in ponds fertilized with treated wastewater was sufficiently high to support spawning, embryonic development, fast growth of juveniles and maturation of commercially valuable fish species.

**Keywords:** fish ponds, wastewater, water quality

Joanna MATUSKA-ŁYŻWA<sup>1</sup>, Stanisław HURUK<sup>1</sup> i Monika WIATR<sup>1</sup>

## MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA RODZIMYCH POPULACJI NICIENI ENTOMOPATOGENNYCH W ZWALCZANIU PĘDRAKÓW CHRABĄSZCZOWATYCH (*Melolonthinae*)

### POTENTIAL OF AUTOCHTHONIC POPULATION OF ENTOMOPATHOGENIC NEMATODES IN APPLICATION TO CONTROL OF COCKCHAFER GRUBS (*Melolonthinae*)

**Abstrakt:** Podczas przeprowadzonych badań faunistycznych odłowiono z terenu Polski nicienie entomopatogenne. Długość i szerokość geograficzną analizowanych stanowisk występowania nicieni oznaczono za pomocą programu komputerowego Gnomon. Próby glebowe, z których wyizolowano nicienie, zostały zbadane pod względem fizykochemicznym (całkowita zawartość ołowiu(II), pH oraz podgrupa granulometryczna). Nicienie wyizolowano z próbek glebowych w warunkach laboratoryjnych, metodą Beddinga i Akhursta (1975). Badane nicienie oznaczono za pomocą klucza do oznaczania gatunku (Lacey 1997) oraz za pomocą analiz molekularnych. Do doświadczeń wykorzystano larwy pędraków chrabąszczowatych odłowionych z terenów województwa świętokrzyskiego, na których obecnie notuje się gradację tego szkodnika. Nicienie pochodzące z tego terenu charakteryzują się dużą aktywnością biologiczną względem pędraków chrabąszczowatych.

**Słowa kluczowe:** nicienie entomopatogenne, pędraki chrabąszczowate, *Steinernema*, *Galleria mellonella*, *Melolonthinae*

Obecnie największym problemem dla szkółek i upraw leśnych w Polsce są dwa gatunki szkodników: chrabąszcz majowy (*Melolontha melolontha* L.) i chrabąszcz kasztanowiec (*Melolontha hippocastani* Fabr.). Po wylęgu larwy chrabąszczy (pędraki) w pierwszym roku życia odżywiają się przede wszystkim próchnicą oraz drobnymi korzeniami roślin, głównie traw. Szczególnie niebezpieczne są pędraki 3-4-letnie, gdyż są one najbardziej żarłoczne. Żerując, uszkadzają system korzeniowy siewek i sadzonek prawie wszystkich gatunków drzew i krzewów [1].

Zapotrzebowanie na biologiczne środki ochrony roślin wzrasta na całym świecie. Jednak w wielu przypadkach badania naukowe nie mogą sprostać oczekiwaniom producentów. W celu opracowania nowych technik biologicznej ochrony roślin konieczne jest poznanie środowiska życia i biologii wielu gatunków oraz ras potencjalnych organizmów, które mogą być do tego wykorzystane. Spośród badanych sposobów zwalczania larw chrabąszczy bardzo obiecująco przedstawiają się nicienie entomopatogenne [2-4].

### Materiał i metody

Badania prowadzono w latach 2009-2011. Nicienie entomopatogenne odłowiono z czterech różnych środowisk na terenie Polski (okolice miast: Wieluń, Katowice, Opole, Kielce). Długość i szerokość geograficzną analizowanych stanowisk oznaczono za pomocą programu komputerowego Gnomon. Próbkę glebowe, z których odłowiono nicienie, zostały

<sup>1</sup> Zakład Zoologii, Instytut Biologii, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Świętokrzyska 15, 25-406 Kielce, tel. 41 349 63 53, email: joannaujk@op.pl

również zbadane pod względem fizykochemicznym. Oznaczono całkowitą zawartość ołowiu(II), odczyn oraz podgrupę granulometryczną. Nicienie wyizolowano z próbek glebowych w warunkach laboratoryjnych metodą Beddinga i Akhursta [5]. Gatunki nicieni określono, korzystając z klucza do oznaczania gatunku [6] oraz za pomocą analiz molekularnych. Do zarażenia owadów użyto larw inwazyjnych nicieni między drugim a trzecim tygodniem od momentu opuszczenia ciała żywiciela. Jako kontrolę wykorzystano nicienie pochodzące z biopreparatu „Owinema”. Do doświadczeń posłużyły pędraki chrabąszczowatych trzeciego i czwartego stadium zebrane z terenów województwa świętokrzyskiego, na których obecnie notuje się gradację tego szkodnika. Badania prowadzono na szalkach Petriego w temperaturze 20°C. Do zarażania owadów wykorzystano dawkę 100 larw inwazyjnych nicieni na jedną larwę owada. Oznaczono ekstensywność inwazji, rozrodczość nicieni i przeżywalność larw, które opuściły ciało żywiciela. Doświadczenie powtórzono dwukrotnie.

### Wyniki, ich analiza i wnioski

Przeprowadzona analiza fizykochemiczna próbek glebowych wykazała naturalną i lekko podwyższoną zawartość ołowiu(II) (od 7,21 do 64 ppm) oraz odczyn kwaśny (od 4,39 do 6,06). Podgrupę granulometryczną gleb określono jako glina piaszczysta i piasek słabogliniasty. Wartości wymienionych powyżej parametrów określają środowiska jako odpowiednie do występowania nicieni owadobójczych. Znajduje to także potwierdzenie w wynikach innych badaczy [7-9].

Tabela 1

Charakterystyka analizowanych środowisk i aktywności biologicznej nicieni

Table 1

Characteristics of the analyzed habitats and biological activity of nematodes

Gatunek nicienia	<i>S. feltiae</i>	<i>S. feltiae</i>	<i>S. feltiae</i>	<i>S. feltiae</i>	<i>S. kraussei</i>
Środowisko pochodzenia	biopreparat „Owinema” (kontrola)	Wieluń	Katowice	Opole	Kielce
Długość geograficzna	-	18°40'32"	19°11'50"	17°44'12"	20°49'22"
Szerokość geograficzna	-	51°14'26"	50°13'46"	50°41'11"	50°56'18"
Śmiertelność ogólna owadów [%]	100	100	100	100	100
Ekstensywność inwazji [%]	100	90	100	100	90
Czas uśmiercenia owada przez nicienie [dni]	2-3	4-5	4-5	4-5	4-5
Pierwszy dzień migracji larw inwazyjnych z owada-żywiciela do środowiska zewnętrznego [dni]	8	17	19	19	18
Liczba migrujących larw z 1 owada [szt.]	75 000	85 000	88 900	97 000	87 500
Przeżywalność larw w 2 tygodniu od migracji [%]	93	97	97	96	97
Przeżywalność larw w 4 tygodniu od migracji [%]	90	95	96	94	95

Przeprowadzone pomiary morfometryczne wszystkich stadiów rozwojowych odłowionych nicieni i przyrównanie ich do klucza wykazały, że badane nicienie należą do gatunków *Steinernema feltiae* i *S. kraussei*. Otrzymane wyniki zostały potwierdzone także

poprzez analizy molekularne (sekwencjonowanie produktu reakcji łańcuchowej polimerazy ze starterami komplementarnymi do genów kodujących rybosomalny RNA gatunku).

Ekstensywność inwazji nicieni pochodzących z terenu charakteryzowała się dużymi wartościami i była zbliżona do ekstensywności inwazji nicieni z biopreparatu (tab. 1).

Śmierć owadów spowodowaną przez nicienie notowano w 4 i 5 dniu od zarażenia w przypadku nicieni odłowionych ze środowiska naturalnego, natomiast w próbie kontrolnej do śmierci owadów dochodziło między 2 a 3 dniem od zarażenia (tab. 1). Podobne zależności zaobserwowali także inni autorzy, którzy wykazali, że do uśmiercenia pędraków chrabąszczowatych przez nicienie z rodzaju *Steinernema* dochodzi między 4 a 8 dniem od zarażenia [4].

Do rozpoczęcia migracji larw inwazyjnych nicieni z owada-żywicielela dochodziło między 17 a 19 dniem od zarażenia. W próbie kontrolnej pierwsze migrujące larwy zaobserwowano już w 8 dniu od zarażenia (tab. 1).

Analizując rozrodczość nicieni pochodzących ze środowiska naturalnego oraz przeżywalność ich larw po migracji, zaobserwowano, że liczba larw, które zdołały opuścić ciało żywiciela oraz ich przeżywalność w czasie, jest większa niż w populacji nicieni pochodzących z biopreparatu (tab. 1).

Badania nad skutecznością nicieni pochodzących ze środowiska naturalnego wobec pędraków chrabąszczowatych są jednym z aktualnych zagadnień badawczych w Europie. Dotychczas dowiedziono, że najbardziej efektywne w stosunku do pędraków *Melolonthinae* są nicienie należące do rodzin *Steinernematidae* i *Heterorhabditidae* [2-4, 10].

Otrzymane wyniki badań także dowodzą, że nicienie entomopatogenne są nie tylko skuteczne wobec larw chrabąszczy, ale charakteryzują się również wysoką rozrodczością i przeżywalnością. Przeprowadzone doświadczenie stanowi wstęp do szerokich badań nad biologicznym zwalczaniem pędraków chrabąszczowatych na terenie Polski.

## Podziękowania

Projekt zrealizowano przy wsparciu finansowym Samorządu Województwa Świętokrzyskiego.

## Literatura

- [1] Kowalska J. Sylwan. 2001;145(2):89-95.
- [2] Peters A. Susceptibility of *Melolontha melolontha* to *Heterorhabditis bacteriophora*, *H. megidis* and *Steinernema glaseri*. IOBC WPRS BULL. 2000;23:39-45.
- [3] Lakatos T, Tóth T. J. Fruit Ornament Plant Res. 2006;14(3):73-78.
- [4] Lortkipanidze M, Gorgadze O, Kokhia M, Melashvili N, Kuchava M. Bull Georg Natl Acad Sci Zoology-Nematology. 2011;5(1):155-157.
- [5] Bedding RA, Akhurst RJ. Nematologica. 1975;21(1):109-110.
- [6] Lacey LA. Manual of Techniques in Insect Pathology. New York: Academic Press (Elsevier); 1997; 288-294.
- [7] Jarmuł J. Praca doktorska. Warszawa: SGGW; 2002, 130.
- [8] Jaworska M, Dudek B. Zesz Nauk Akad Roln Kraków. 1992;20:131-147.
- [9] Gaugler R, Kaya HK. Entomopathogenic nematodes in biological control. CRC Press; Boca Raton: 1990, 93-116.
- [10] Szostak H. Wojna nicienia z pędrakiem. Echa Leśne. 2001;11:22-24.

**POTENTIAL OF AUTOCHTHONIC POPULATION  
OF ENTOMOPATHOGENIC NEMATODES IN APPLICATION TO CONTROL  
OF COCKCHAFFER GRUBS (*MELOLONTHINAE*)**

Department of Zoology, Institute of Biology, Faculty of Mathematics and Science  
The Jan Kochanowski University, Kielce

**Abstract:** During faunistic studies entomopathogenic nematodes were isolated from samples selected in territory of Poland. Latitude and longitude of the sampling site was determined with the Gnomon software. Physico-chemical properties of samples were also performed. Nematodes were isolated from the soil samples in the laboratory conditions, using method described by Bedding and Akhurst (1975). Selected nematodes were determined using the key for the determination of the species (Lacey 1997) and by molecular analysis. For investigations were used grubs of cockchafer (*Melolonthinae*) isolated from areas of the Świętokrzyskie province, Poland, where at present there has been a gradation of this pest. It was shown that autochthonic nematodes have significant biological activity against cockchafer grubs present in the territory of Poland.

**Keywords:** entomopathogenic nematodes, cockchafer grubs, *Steinernema*, *Galleria mellonella*, *Melolonthinae*

Grzegorz ŁAGÓD<sup>1</sup>, Roman BABKO<sup>2</sup>, Katarzyna JAROMIN<sup>1</sup> i Tatyana KUZMINA<sup>3</sup>

## ZMIANY W STRUKTURZE ZBIOROWISKA PIERWOTNIAKÓW OSADU CZYNNEGO W ZRÓŻNICOWANYCH WARUNKACH TLENOWYCH

### CHANGES IN STRUCTURE OF ACTIVATED SLUDGE PROTOZOA COMMUNITY AT THE DIFFERENT OXYGEN CONDITION

**Abstrakt:** Praca przedstawia wyniki badań prowadzonych w laboratoryjnym bioreaktorze SBR, symulującym warunki występujące w przypadku awarii urządzeń stanowiących wyposażenie bioreaktora (systemu mieszania i systemu napowietrzania). Analizowano skład chemiczny ścieków, w tym stężenia związków azotu (azot amonowy, azotany(III) i azotany(V)), a także stężenia związków organicznych wyrażanych jako ogólny węgiel organiczny (OWO) i węgiel całkowity. Oprócz wskaźników chemicznych analizowany był również zespół organizmów osadu czynnego. W pobieranych próbkach określano ilość pierwotniaków (ameby nagie, ameby skorupkowe, wiciowce i orzęski) oraz sumaryczną ilość osobników w wymienionych grupach morfologiczno-funkcjonalnych. Każdą z trzech serii pomiarowych prowadzonych dla różnych warunków procesowych powtarzono trzykrotnie. W eksperymencie wykorzystano osad czynny pobierany z oczyszczalni ścieków Hajdów w Lublinie. Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że liczebności analizowanych zbiorowisk orzęsków oraz ameb nągich wykazują związek ze stężeniem tlenu, pH oraz wartością OWO. Jednakże reakcje poszczególnych grup morfologiczno-funkcjonalnych oraz gatunków wchodzących w skład badanych grup na te czynniki są różne, co przejawia się w dodatnim lub ujemnym związkiem.

**Słowa kluczowe:** bioreaktor typu SBR, bioindykatory, pierwotniaki, oczyszczanie ścieków, stężenie tlenu, wskaźniki zanieczyszczeń

Bioreaktory do oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego, funkcjonujące w warunkach laboratoryjnych, umożliwiają prowadzenie eksperymentów dla standardowych warunków technologicznych. W układach ze zintegrowanym usuwaniem węgla, azotu i fosforu zapewniają naprzemienne warunki beztlenowe, anoksyczne i tlenowe [1-3]. Umożliwiają również prowadzenie badań w warunkach, do których eksploatacyjni starają się nie dopuszczać w oczyszczalniach ścieków, gdyż mogą one wywołać zaburzenia procesów oczyszczania biologicznego. Należą do nich sytuacje awaryjne, np. uszkodzenie mieszadeł lub wyłączenie systemu napowietrzania. Takie warunki, rzadko występujące w urządzeniach w skali technicznej i charakteryzujące się znacznym przekroczeniem standardowych wartości ważniejszych parametrów procesowych, są interesujące z naukowego punktu widzenia i pozwalają uzyskać informacje na temat wpływu wybranych czynników na organizmy osadu czynnego. Stąd też w laboratoryjnym bioreaktorze SBR prowadzony był cykl eksperymentów symulujących sytuacje występujące w przypadku awarii urządzeń stanowiących wyposażenie bioreaktora (systemu mieszania i systemu napowietrzania). W trakcie trwania eksperymentu temperatura

<sup>1</sup> Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, Polska, tel. 81 538 43 22, email: G.Lagod@wis.pol.lublin.pl

<sup>2</sup> Instytut Zoologii im. I.I. Schmalhausena Narodowej Akademii Nauk Ukrainy, ul. B. Chmielnickiego 15, Kijów, 01601, Ukraina, email: rbabko@ukr.net

<sup>3</sup> Sumski Uniwersytet Państwowy, ul. M. Rymskiego-Korsakowa 2, Sumy, 40007, Ukraina, email: kuzmina\_tm@ukr.net

utrzymywana była w zakresie 20÷21°C. Badane było również stężenie związków azotu (azot amonowy, azotany(III) i azotany(V)), a także ogólny węgiel organiczny (OWO) i węgiel całkowity oraz pH. Oprócz wskaźników fizykochemicznych badany był zespół organizmów osadu czynnego. W pobieranych próbkach zliczana była ilość przedstawicieli gatunków pierwotniaków (ameby nagie, ameby skorupkowe, wiciowce i orzęski) oraz sumaryczna ilość osobników w wymienionych grupach morfologiczno-funkcjonalnych [4, 5]. Każda z trzech serii pomiarowych, prowadzonych dla różnych warunków procesowych, powtarzana była trzykrotnie - jednakże kolejny cykl eksperymentu rozpoczynał się przy podobnych ilościowych i jakościowych charakterystykach osadu czynnego pobieranego z kanału recyrkulacji miejskiej oczyszczalni ścieków Hajdów w Lublinie. Eksperyment prowadzono, korzystając ze ścieków komunalnych po wstępnym oczyszczeniu w części mechanicznej - punkt pobrania usytuowany był na wylocie z osadnika wstępnego wspomnianej oczyszczalni.

### **Materiał i metody**

Materiałem wykorzystywanym w analizach biologicznych był osad czynny pobierany z komór bioreakcji typu SBR pracujących w warunkach laboratoryjnych. Objętość czynna każdej z trzech termostatowanych komór SBR wynosiła 8 dm<sup>3</sup>. Zliczanie organizmów następowało bezpośrednio po pobraniu próbek osadu z komór bioreakcji. Zliczenia prowadzone były co najmniej w trzech powtórzeniach, subpróbki analizowane były dla objętości 50 mm<sup>3</sup> (czyli razem 150 mm<sup>3</sup>). Pięć lub siedem powtórzeń wykonywano w przypadkach, gdy znacznie spadała ilość organizmów w próbce. Po wykonaniu zliczeń obliczano ilość organizmów przypadających na 1 cm<sup>3</sup>.

Każdą z trzech serii powtórzeń, które dotyczyły trzech komór bioreakcji, prowadzono dla różnych warunków procesowych. W trakcie trwania eksperymentu nie dostarczano do układu laboratoryjnego nowych porcji ścieków. Otrzymane wyniki końcowe stanowią uśrednienie rezultatów trzech powtórzeń dla każdej serii eksperymentu.

Trzy równoległe prowadzone serie eksperymentu realizowane były w termostatowanych bioreaktorach typu SBR opisanych jako:

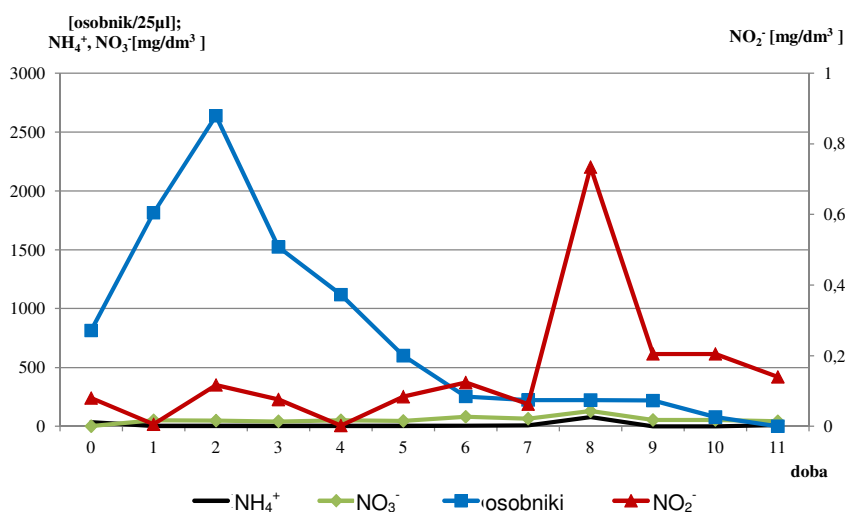
1. Komora napowietrzana. W trakcie trwania eksperymentu pierwsza komora SBR była ciągle napowietrzana (utrzymywano bardzo wysokie stężenie tlenu, w granicach około 90% saturacji).
2. Komora mieszana. Druga komora SBR pozbawiona była napowietrzania sprężonym powietrzem i następowało w niej tylko mieszanie mechaniczne. Powodowało ono utrzymywanie się stężenia tlenu rozpuszczonego w przedziale 0,5÷1 mg/dm<sup>3</sup>.
3. Komora kontrolna. Trzecia komora SBR pozbawiona była zarówno napowietrzania, jak i mieszania mechanicznego. Osad pozostawał w warunkach zbliżonych do beztlenowych i mieszany był w objętości komory na czas pobierania próbek w celu homogenizacji całej objętości.

### **Wyniki i ich omówienie**

Zwykle szybkość zmiany liczebności organizmów jest funkcją dwu procesów - namnażania i obumierania. Co do pierwotniaków, to ich liczebność zmienia się nie tylko na skutek namnażania bądź śmierci komórek, lecz także w rezultacie zwolnienia komórek



z cyst oraz przechodzenia komórek w stan cyst. Stąd też szybkość zmiany liczebności aktywnych przedstawicieli tych organizmów jest zależna nie tylko od czasu podziału komórki, ale także od czasu tworzenia cyst oraz powrotu komórki do stanu aktywnego [6, 7]. W związku z powyższym pierwotniaki zdolne są szybko reagować zmianą liczebności na zmiany parametrów środowiska ich życia.



Rys. 1. Zmiana średniej liczby organizmów w trakcie eksperymentu na tle zmian stężenia związków azotu (komora napowietrzana)

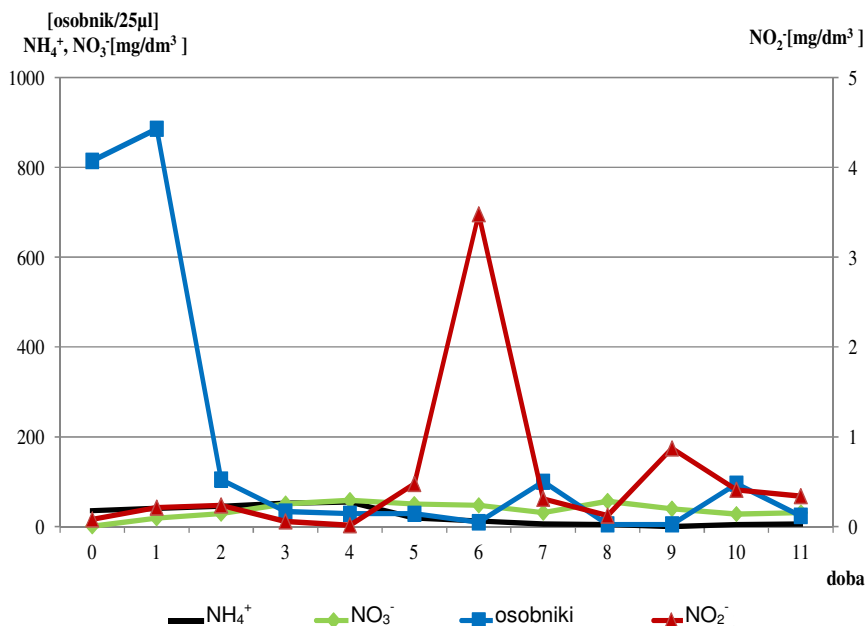
Fig. 1. Changes in average number of organisms during the experiment comparing to changes in concentration of nitrogen compounds (tank with mixing and air supply)

Na podstawie prowadzonego eksperymentu można stwierdzić, że zmiany stężenia poszczególnych związków azotu, które są odzwierciedleniem działalności bakterii w różnych warunkach procesowych, odbywają się niezależnie od zmian w ilości pierwotniaków. Wnioskując na podstawie badań ilościowych organizmów w natlenianej komorze SBR, udało się stwierdzić, iż pierwotniaki w warunkach wysokich stężeń tlenu pomimo braku dostarczanych nowych porcji substancji pokarmowych w ciągu 48 godzin znacznie zwiększają swoją liczebność (rys. 1). Natomiast w kolejnych dobach spostrzegano ciągłe zmniejszanie ich liczby. Około 4 doby liczba pierwotniaków powracała do poziomu z początku eksperymentów (dla wszystkich serii).

W warunkach komory napowietrzania liczba fizjologicznie aktywnych osobników pierwotniaków pozostawała w układzie na wysokim poziomie do około 6 doby, po czym stabilizowała się i pozostawała na niskim poziomie aż do 9 doby. Stabilna pozostawała w tym czasie zarówno liczba występujących gatunków, jak i liczba osobników w ich obrębie. Ostateczny zanik fizjologicznie aktywnych komórek pierwotniaków rozpoczął się około dziewiątej i dziesiątej doby.

W tym samym czasie co eksperyment w komorze napowietrzanej prowadzono również analogiczne badania w komorze mieszanej (początkowy zespół organizmów we wszystkich komorach był taki sam). Jednakże ze względu na parametry procesowe zmiany w zespołach organizmów w każdej z analizowanych komór przebiegały w inny sposób, co potwierdza możliwość wykorzystania analizowanych grup pierwotniaków jako organizmów wskaźnikowych [8-17].

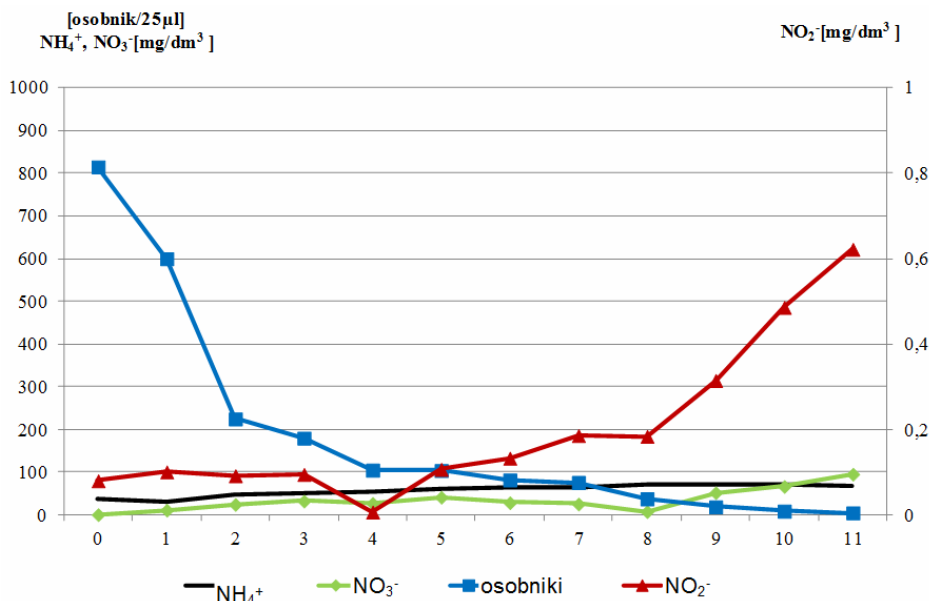
Zmiany następujące w komorze mieszanej wskazują na inną reakcję zespołu organizmów w porównaniu do komory napowietrzanej. Analogiczna tendencja wzrostu liczby pierwotniaków jak w komorze napowietrzanej utrzymywała się tylko w ciągu pierwszej doby, jednakże z mniejszą intensywnością (rys. 2). W ciągu następnej doby w warunkach komory mieszania następował gwałtowny spadek liczby aktywnych osobników pierwotniaków, osiągając minimum w piątej lub szóstej dobie eksperymentów.



Rys. 2. Zmiana średniej liczby organizmów w trakcie eksperymentu na tle zmian stężenia związków azotu (komora mieszana bez napowietrzania)

Fig. 2. Changes in average number of organisms during the experiment comparing changes in concentration of nitrogen compounds (tank with mixing but without of air supply)

W tym samym czasie w komorze bez mieszania i napowietrzania (komorze kontrolnej), gdzie osad czynny pozostawał w postaci zsedymetowanych kłaczków, nie następowała faza wzrostu liczebności pierwotniaków, zaś w ciągu dwu dni ilość osobników w obrębie analizowanych gatunków malała czterokrotnie. W kolejnych dobach eksperymentu następowało powolne zmniejszanie zarówno liczby osobników, jak i gatunków (rys. 3). Ostateczny zanik aktywnych komórek pierwotniaków w komorze kontrolnej następował, podobnie jak w komorze napowietrzania, na przełomie dziewiątej i dziesiątej doby.



Rys. 3. Zmiana średniej liczby organizmów w trakcie eksperymentu na tle zmian stężenia związków azotu (komora kontrolna bez mieszania i napowietrzania)

Fig. 3. Changes in average number of organisms during the experiment comparing changes in concentration of nitrogen compounds (control tank without mixing and without air supply)

Podczas badań analizowano wiele grup organizmów, jednakże tylko orzęski i ameby nagie w trakcie trwania eksperymentu wykazywały korelacje z mierzonymi parametrami procesowymi. Na podstawie obliczeń wykonanych w programie STATISTICA stwierdzono, iż dla zależności pomiędzy liczebnością orzęsków a stężeniem tlenu rozpuszczonego wskaźnik korelacji  $r$  wynosi 0,853 przy  $r^2$  równym 0,728 oraz  $p$  równym 0,0146. Dla tej samej grupy organizmów związek pomiędzy ich liczebnością a pH charakteryzowany jest przez wartość  $r = 0,877$  przy  $r^2 = 0,769$  oraz  $p = 0,0096$ , zaś pomiędzy liczebnością a OWO  $r = 0,758$  przy  $r^2 = 0,574$  oraz  $p = 0,0484$ . Biorąc pod uwagę stężenia związków azotu, występowała wysoka korelacja tylko pomiędzy liczebnością orzęsków a stężeniem  $\text{NO}_2^-$  przy wartości  $r = 0,699$ ,  $r^2 = 0,489$  oraz  $p = 0,0801$ .

Dla ameb nagich związek pomiędzy ich liczebnością a stężeniem tlenu rozpuszczonego określa wskaźnik korelacji  $r$  na poziomie  $-0,990$  przy  $r^2$  równym 0,981 oraz  $p$  równym 0,00002. Dla tej samej grupy ameb związek pomiędzy ich liczebnością a pH charakteryzowany jest przez wartości  $r = -0,927$  przy  $r^2 = 0,860$  oraz  $p = 0,0026$ , zaś pomiędzy liczebnością a OWO  $r = 0,843$  przy  $r^2 = 0,711$  oraz  $p = 0,0172$ . Analizując stężenia związków azotu, można stwierdzić, iż występowała zauważalna korelacja tylko pomiędzy liczebnością ameb nagich a stężeniem  $\text{NO}_2^-$  przy wartości  $r = 0,762$ , przy  $r^2 = 0,581$  oraz  $p = 0,0463$ .

## Podsumowanie

Na podstawie wyników uzyskanych podczas trzech serii eksperymentów, wykonanych w trzech powtórzeniach, prowadzonych dla różnych warunków procesowych, można stwierdzić, iż przy braku napływu substancji pokarmowych i w razie awarii systemu napowietrzania większość osobników pierwotniaków w osadzie czynnym incystuje się lub wymiera w ciągu drugiej doby. W tym samym czasie, przy działającym napowietrzaniu, w ciągu pierwszych dwu dób następuje znaczne zwiększenie liczebności pierwotniaków. Po takim wzroście zachodzącym w warunkach dostępności tlenu obserwowany jest z kolei spadek liczebności do poziomu startowego w ciągu kolejnych dwu dób. Jak można wnioskować na podstawie badań organizmów osadu czynnego pobieranych w komorze bez mieszania i napowietrzania brak zasilania składnikami odżywczymi skutkuje znacznym zmniejszeniem liczebności pierwotniaków już po dwu dobach. W trakcie eksperymentu struktura gatunkowa zespołu pierwotniaków pozostawała stabilna przez cztery doby.

## Podziękowania

Środki finansowe, które pozwoliły na wykonanie badań pochodziły z Grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr 4949/B/T02/2008/34.

## Literatura

- [1] Zhukova V, Sabliy L, Łągód G. Biotechnology of the food industry wastewater treatment from nitrogen compounds. *Proc ECOpole*. 2011;5(1):133-138.
- [2] Głębiński T, Jaromin KM, Kopertowska A, Łągód G. Bioreaktor laboratoryjny typu SBR do badania właściwości osadu czynnego i procesów oczyszczania ścieków. *TH!NK*. 2011;2(6):120-128.
- [3] Jaromin K, Łągód G. Laboratory Sequencing Bath Reactor for purification of wastewater with activated sludge. *Visnyk RDTU Vypusk, Rivne*. 2011;6:301-303.
- [4] Fiałkowska E, Fyda J, Pajdak-Stós A, Wiąckowski K. *Osad czynny: biologia i analiza mikroskopowa*. Kraków: Oficyna Wydawnicza „Impuls”; 2005.
- [5] Klimowicz H. *Znaczenie mikrofauny przy oczyszczaniu ścieków osadem czynnym*. Warszawa: IKS; 1983.
- [6] Zaika VE. *Sravnitel'naja produktivnost' hydrobiontov*. Kiev: Naukova dumka; 1983. [Ros.].
- [7] Fenchel T. *Ecology of Protozoa*. Madison (Wisconsin): Springer-Verlag Science Tech Publishers; 1987.
- [8] Madoni P. A sludge biotic index (SBI) for evaluation of biological performance of activated sludge plants based on the microfauna analysis. *Water Res*. 1994;28(1):67-75. DOI: 10.1016/0043-1354(94)90120-1.
- [9] Salvadó H. *Protozoos y metazoos indicadores de los parámetros operacionales W: Microbiología de los fangos activados, Formació Continuada, Les Heures, Universitat de Barcelona*, 2000.
- [10] Curds CR, Cockburn A. Protozoa in biological sewage treatment processes. II. Protozoa as indicators in the activated sludge process. *Water Res*. 1970;4(3):237-249. DOI: 10.1016/0043-1354(70)90070-9.
- [11] AlShahwani SM, Horan NJ. The use of protozoa to indicate changes in the performance of activated sludge plants. *Water Res*. 1991;25(6):633-638. DOI: 10.1016/0043-1354(91)90038-R.
- [12] Martín-Cereceda M, Serrano S, Guinea A. A comparative study of ciliated protozoa communities in activated-sludge plants. *FEMS Microbiol Ecol*. 1996;21:267-276.
- [13] Madoni P, Ghetti PF. The structure of Ciliated Protozoa communities in biological sewage-treatment plants. *Hydrobiologia*. 1981;83(2):207-215. DOI: 10.1007/BF00008268.
- [14] Esteban G, Téllez C, Bautista LM. Dynamics of ciliated protozoa communities in activated-sludge process. *Water Res*. 1991;25(8):967-972. DOI: 10.1016/0043-1354(91)90145-G.
- [15] Jaromin K, Babko R, Łągód G. Liczebność pierwotniaków w poszczególnych urządzeniach oczyszczalni ścieków „Hajdów” na tle zmian stężeń azotu. *Proc ECOpole*. 2010;4(2):403-408.
- [16] Chomczynska M, Montusiewicz A, Malicki J, Łągód G. Application of saprobes for bioindication of wastewater quality. *Environ Eng Sci*. 2009;26(2):289-295. DOI: 10.1089/ees.2007.0311.

- [17] Łagód G, Chomczynska M, Montusiewicz A, Malicki J, Bieganski A. Proposal of measurement and visualization methods for dominance structures in the saprobe communities. *Ecol Chem Eng S.* 2009;16(3):369-377.

## CHANGES IN STRUCTURE OF ACTIVATED SLUDGE PROTOZOA COMMUNITY AT THE LOW LEVEL OF OXYGEN CONCENTRATION

<sup>1</sup> Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology

<sup>2</sup> Schmalhausen Institute of Zoology NAS of Ukraine

<sup>3</sup> Sumy State University, Ukraine

**Abstract:** The several experiments in laboratory environment using SBR bioreactor modeling the conditions expected by certain bioreactor elements malfunction were performed. In the course of experiments the concentrations of ammonia nitrogen, nitrates(III), nitrates(V), TOC and TC were systematically measured. Besides physico-chemical parameters, the structure of activated sludge microorganisms was analyzed. In taken samples the number of protozoa groups (ciliates, flagellates, testate and naked amoebas) and total number of specimens in selected morphological-functional groups was calculated. Each one of the three measuring series, conducted for various types of process conditions, was repeated three times, activated sludge was sampled at Hajdów WWTP in Lublin. The obtained final results are the average of three repetitions of every experiments series. On this ground, we may conclude, that the number of ciliates and naked amoebas shows high correlation to O<sub>2</sub> concentration, pH and TOC, however different species and morphological-functional groups of organisms present different reaction to these factors.

**Keywords:** SBR bioreactor, bioindicators, protozoa, sewage purification, oxygen concentration, pollution indicators



Marek TARNAWSKI<sup>1</sup>, Agnieszka BARAN<sup>2</sup> i Czesława JASIEWICZ<sup>2</sup>

## OCENA WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNO-CHEMICZNYCH OSADÓW DENNYCH ZBIORNIKA CHAŃCZA

### ASSESSMENT OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE BOTTOM SEDIMENTS CHAŃCZA RESERVOIR

**Abstrakt:** Celem badań była ocena wybranych właściwości fizycznych i chemicznych osadów dennych zbiornika Chańcza zlokalizowanego na rzece Czarnej Staszowskiej (woj. świętokrzyskie). W powietrznie suchym materiale oznaczono skład granulometryczny, pH, zawartość węglanów, materii organicznej, węgla organicznego, azotu ogólnego oraz całkowitą zawartość wybranych pierwiastków (P, Ca, K, Mg, Mn i Fe).

**Słowa kluczowe:** osady denne, zbiornik właściwości fizyczne, chemiczne

Nagromadzone w zbiornikach wodnych osady denne stanowią bardzo ważną część ekosystemów, odgrywając szczególną rolę w ich funkcjonowaniu oraz w obiegu pierwiastków pomiędzy poszczególnymi komponentami systemu wodno-gruntowego [1]. Właściwości fizyczno-chemiczne osadów dennych kształtują się w wyniku procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych zachodzących zarówno w zbiorniku wodnym, jak i w obrębie jego zlewni, będąc często ważnym wskaźnikiem antropopresji. Znajomość składu chemicznego osadów ma znaczenie nie tylko w ocenie degradacji zbiorników wodnych, ale również w celu określenia potencjalnych możliwości wykorzystania wydobytego osadu.

Celem badań była ocena wybranych właściwości fizyczno-chemicznych osadów dennych zbiornika Chańcza zlokalizowanego na rzece Czarnej Staszowskiej (woj. świętokrzyskie).

### Materiał i metodyka

Zbiornik retencyjny Chańcza zlokalizowany jest na rzece Czarna Staszowska nieopodal miasta Staszowa, w południowo-wschodniej części województwa świętokrzyskiego. Obszar ten należy do makroregionu Wyżyny Kieleckiej, a szczegółowo do makroregionu Nicki Nidziańskiej i mezoregionów Pogórza Szydłowskiego i Pasma Orłowskiego. Dno doliny wyścielają aluwia zbudowane z gruntów spoistych (pyły, gliny, iły) oraz piasków kwarcowych drobno- i średnioziarnistych. Rzeka Czarna Staszowska jest lewobrzeżnym dopływem Wisły, a jej wody oraz zbiornika Chańcza zaliczane są do III klasy czystości [2]. Do głównych zadań oddanego do eksploatacji w 1984 roku zbiornika należą: zaspokojenie potrzeb wodnych użytkowników przemysłowych i komunalnych, redukcja fali powodziowej, wyrównanie przepływów oraz turystyka i rekreacja. Zapora ziemna z betonowym blokiem przelewowo-spustowym zamyka zlewnię rzeki

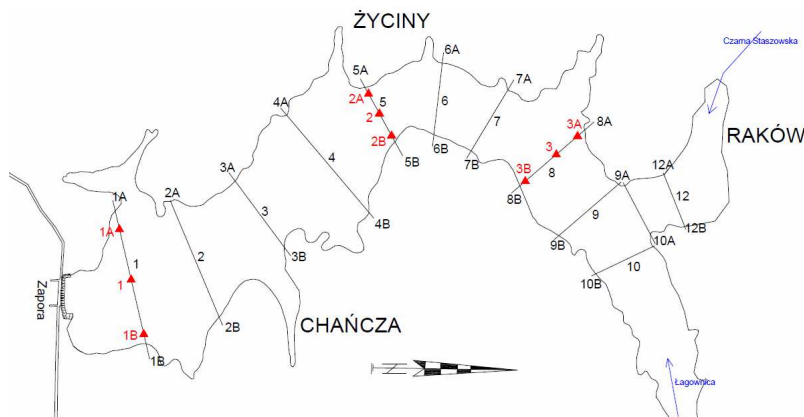
<sup>1</sup> Katedra Inżynierii Wodnej i Geotechniki, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, al. A. Mickiewicza 24/28, 30-059 Kraków, tel. 12 662 40 52, email: mtarnaw@cyf-kr.edu.pl

<sup>2</sup> Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, al. A. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków, tel. 12 662 43 41, email: Agnieszka.Baran@ur.krakow.pl

o powierzchni 475 km<sup>2</sup>, umożliwiając powstanie zbiornika o pojemności 24 mln m<sup>3</sup> i głębokości 11 m.

Prace terenowe zostały przeprowadzone we wrześniu 2009 roku. Próbkę osadu dennego pobrano z wyznaczonych wcześniej przekrojów, będących charakterystycznymi dla danej strefy zbiornika: wlotowej - przekrój 8, środkowej - przekrój 5, przy zaporowej - przekrój 1 (rys. 1). Wzdłuż każdego z przekrojów pobrano osad denny w trzech punktach w okolicach brzegów (prawego, lewego) oraz w środku przekroju. W celu uśrednienia pobranego materiału próbki pobrane były z 6 miejsc w promieniu 5-8 metrów od wyznaczonej lokalizacji. Pobranie osadu wykonano za pomocą próbnika Ekmana.

Pobrane próbki osadu dennego zostały przewiezione do laboratorium. Badania fizyczne zostały przeprowadzone w laboratorium geotechnicznym, należącym do Katedry Inżynierii Wodnej i Geotechniki, a pozostałe analizy wykonano w laboratorium Katedry Chemii Rolnej i Środowiskowej.



Rys. 1. Schemat zbiornika Chańcza z zaznaczonymi przekrojami poprzecznymi i miejscami pobrania osadu

Fig. 1. Chańcza water reservoir with marked measuring cross-sections and the places of collected bottom sediment

W powietrze suchym materiale oznaczono skład granulometryczny metodą Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego, pH w wodzie destylowanej i 1 mol KCl · dm<sup>-3</sup>. Następnie materiał homogenizowano w moździerzu agatowym i określono w nim zawartość węglanów metodą klas wg PN-88/B-0448 [3], materii organicznej metodą wyżarzania, węgla organicznego metodą Tiurina, azotu ogólnego metodą Kjeldahla oraz całkowitą zawartość wybranych pierwiastków (Ca, Mg, P, K, Fe, Mn). Zawartość całkowitą pierwiastków oznaczono po uprzedniej mineralizacji w piecu muflowym, a następnie w mieszaninie HNO<sub>3</sub> i HClO<sub>4</sub> (3:2). W uzyskanych roztworach stężenia wybranych pierwiastków oznaczono metodą ISP-AES w aparacie JY 238 ULTRACE Jobin Von Emission. Uzyskane wyniki opracowano statystycznie, obliczając: średnią arytmetyczną, odchylenie standardowe wartość minimalną i maksymalną oraz współczynniki zmienności (V%). Ponadto na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono współczynniki korelacji pomiędzy poszczególnymi parametrami.



## Wyniki

Wybrane parametry fizyczno-chemiczne osadów podano w tabelach 1-3. Analiza składu granulometrycznego osadów metodą Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego zakłada wielkość dodatku węglanu sodu wynoszącą 1,5 g. W badaniach zastosowano modyfikację tej metody uwzględniającej zerowy dodatek oraz po dodaniu 0,2 i 0,5 g węglanu wapnia [4, 5]. W przypadku próbki pierwszej (przekrój 1) przy zerowym dodatku stwierdzono, że osad stanowi pył piaszczysty, a przy wymaganym dodatku (1,5 g) osad wykazuje cechy piasku gliniastego, w próbce drugiej (przekrój 2) przy dodatku zerowym węglanu sodu osad zakwalifikowano jako pył piaszczysty, a przy maksymalnym dodatku jako glinę (tab. 1). W próbce trzeciej (przekrój 3) przy braku węglanu sodu sklasyfikowano osad jako pył piaszczysty, a przy wymaganej jego ilości jako glinę zwięzłą. Zatem zwiększenie dodatku węglanu sodu powoduje przesunięcie krzywej uziarnienia w kierunku zmniejszania się udziału frakcji piaszczystej i zwiększania się udziału frakcji iłowej. Otrzymane wyniki potwierdzają wcześniej opisywane prawidłowości, że użycie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w analizie Prószyńskiego zmienia kształt krzywych uziarnienia [4, 6].

Skład granulometryczny osadów dennych

Tabela 1

Granulometric formation bottom sediment

Table 1

Przekrój Cross-section	Frakcje i utwór granulometryczny [%] Granulometric fractions and formation				
	>2	2÷0,05	0,05÷0,002	< 0,002	Wg polskiej normy
1	0,04	92,16	6,83	0,97	Piasek gliniasty
2 (5)	0	39,50	55,50	5,00	Gлина
3 (8)	0	30,00	58,00	12,00	Gлина zwięzła

pH, zawartość  $\text{CaCO}_3$ , materii organicznej, C-organicznej, N-ogólnego w osadach dennych

Tabela 2

pH, content of  $\text{CaCO}_3$ , organic matter, C-organic, N-total in bottom sediment

Table 2

Przekrój Cross-section	pH		$\text{CaCO}_3$	Materia org. Organic matter	C - org.	N-ogólny N-total	C:N	
	$\text{H}_2\text{O}$	KCl						[%]
1	1	7,23	7,09	3,20	12,66	57,81	4,26	14
	1B	7,15	6,89		7,75	21,82	1,52	14
	1A	7,09	7,05		9,50	36,34	2,83	13
2 (5)	2	7,40	7,25	2,10	5,24	35,61	2,44	15
	2B	7,35	7,27		6,00	39,81	2,16	18
	2A	7,18	7,13		7,00	34,52	2,09	17
3 (8)	3	7,05	6,80	2,30	15,67	32,43	4,36	7
	3B	7,07	6,88		9,98	40,51	3,24	13
	3A	7,00	6,91		8,00	21,16	2,32	9
Średnia ±SD Average ±SD		7,17	7,03	-	9,09±3,26	35,38±11,3	2,69±1,20	13±3,5
Zakres Range		6,73÷7,46		-	4,48÷16,00	18,0÷66,0	0,45÷4,93	7÷18
V%		-		-	36	32	45	26

Zawartość węglanów w badanych osadach wahała się od 2,10 do 3,20% i była największa w próbkach pobranych z przekroju 1 (tab. 2). Otrzymane wyniki pozwoliły na zaklasyfikowanie osadów z przekroju 1 do klasy III, a osady z przekrojów 2 i 3 do klasy II [3]. Można stwierdzić, że osady te są ubogie w węglany. Odczyn osadów we wszystkich badanych przekrojach był obojętny, a pH zawierało się w granicach od 6,73 do 7,46 (tab. 2). Najniższą wartością pH charakteryzowały się próbki osadów pobrane z przekroju 3, nieco większym z przekroju 1, a najwyższym z przekroju 2. Odwrotną zależność zaobserwowano w przypadku zawartości materii organicznej, tj. największą jej zawartość stwierdzono w próbkach osadów pobranych z przekroju 3, następnie 1 i 2 (tab. 2). Zawartość oraz jakość materii organicznej jest ważną cechą osadów dennych z punktu widzenia warunków fizykochemicznych panujących na dnie zbiornika. Głównym składnikiem materii organicznej jest węgiel organiczny. Zatem orientacyjną wartością co do jakości materii organicznej w osadach względnie warunkach jej rozkładu ma oznaczenie w nich stosunku zawartości węgla organicznego do zawartości azotu ogółem C:N [7].

Stosunek C:N określa tempo mineralizacji materii organicznej, im ten stosunek jest mniejszy, tym stopień mineralizacji wyższy [8, 9]. Ponadto, jak podkreślają Herczeg i in. [10], wartość stosunku C:N w osadach może być wskaźnikiem czasowych zmian w cyklach materii organicznej w systemach wodnych. Januszkiewicz [11], badając skład przestrzenny substancji organicznej w osadach dennych, stwierdził, że zachodzące w nich przemiany powodują znacznie większy ubytek węgla niż azotu. W niniejszych badaniach największą zawartość C-org. wykazano w osadach z przekroju 1 - średnio 38,25 g, a najmniej w namulach przekroju 3 - średnio 31,30 g · kg<sup>-1</sup> s.m. Badane osady charakteryzowały się stosunkowo dużą zawartością azotu wynoszącą od 0,45 do 4,93 g · kg<sup>-1</sup> (tab. 2). Najwyższą zawartość azotu stwierdzono w przekroju 3, mniejszą w przekroju 1, a najmniejszą w osadach pobranych z przekroju 2. Dla porównania osady zbiornika Dobczyckiego (ujęcie wody dla miasta Krakowa) w 2003 roku zawierały od 2,06 do 2,44 g N · kg<sup>-1</sup>, zbiornika Zesławice od 1,02 do 1,08 g N, osady jezior Wielkopolskiego Parku Narodowego (WPN) od 1,5 do 19,5 N g, jeziora Długie Wielkie od 2,2 do 14,4 g N i jeziora Gardno 12,4 g · kg<sup>-1</sup> s.m. [8, 9, 12, 13]. Zróżnicowanie zawartości C-org. i N-ogółem w badanych osadach odzwierciedlają obliczone stosunki C:N. Osady, dla których udział materii organicznej pochodzącej z roślin lądowych jest względnie mały w porównaniu z udziałem materii organicznej produkowanej w słupie wody, charakteryzują się niższym stosunkiem C:N niż osady zasilane znacznymi ilościami detrytusu pochodzącego z roślin naczyniowych. W osadach dennych zbiornika Chańcza stwierdzono wartość stosunku C:N w przekroju 1 o zakresie 13-14, w przekroju 2 w zakresie 15-18, a z przekroju 3 w zakresie 7-13. Wskazuje to na jednakowy udział szczątków roślin naczyniowych i nienaczyniowych w badanych osadach. Jest to sytuacja charakterystyczna dla większości jezior [14]. W badaniach innych autorów stosunek zawartości C:N był na zbliżonym poziomie i zmieniał się od 12,44 do 35,43 w zbiorniku Krempna oraz od 12,85 do 15,34 w zbiorniku Zesławice [15] oraz od 2 do 27,5 w osadach jeziora Długie Wielkie [9]. Warto zaznaczyć, że optymalny dla mikroorganizmów stosunek C:N wynosi 17, a niskie jego wartości powodują, że w procesie mikrobiologicznego rozkładu zawartej w osadzie materii organicznej wystąpi uwalnianie azotu do toni wodnej [13]. Taką sytuację w niniejszych badaniach zaobserwowano w strefie wylotowej zbiornika (przekroju 3). Mianowicie osady z tego przekroju charakteryzowały się najmniejszą wartością stosunku

C:N i zarazem największą zawartością azotu. Ponadto niską wartość stosunku C:N stwierdzono dla materii organicznej bogatej w białka - wartości pomiędzy 4-10, natomiast wysoką wartość C:N > 20 charakteryzuje się materia organiczna, której źródłem są makrofity i rośliny wyższe bogate w celulozę [7]. Biologiczna przemiana fosforu zależy w dużej mierze od biochemicznych przemian węgla i azotu. Tendencja zmian zawartości fosforu ogólnego w badanych osadach kształtowała się odmiennie niż zawartości węgla i podobnie do azotu. Największą zawartość tego pierwiastka stwierdzono w osadach pobranych z przekroju 3 (tab. 3). Osady pobrane w przekrojach 1 i 2 miały odpowiednio ponad 2-krotnie i 3-krotnie mniejszą zawartość fosforu w stosunku do osadów pochodzących z przekroju 3. Zawartość fosforu w próbkach innych osadów wahała się od 0,22 do 0,44 g P · kg<sup>-1</sup> w zbiorniku Krempna oraz od 0,37 do 0,40 g P · kg<sup>-1</sup> w zbiorniku Zesławice, w osadach zbiornika Dobczyckiego zawartość fosforu wyniosła 0,34 g P · kg<sup>-1</sup>, a w osadach jeziornych WPN od 0,04 do 1,82 g P · kg<sup>-1</sup> [15, 13]. Porównując powyższe wyniki, można stwierdzić, że badane osady cechowała nieznacznie podwyższona zawartość fosforu, wynikająca z presji antropogennej w zlewniach rzeki Czarnej Staszowskiej. Zawartość pozostałych pierwiastków w osadach wahała się od 27,64 do 46,08 g Ca, od 0,23 do 0,80 g Mg, od 0,11 do 0,33 g K, od 0,23 do 0,90 g Mn oraz od 8,95 do 22,75 g Fe · kg<sup>-1</sup> s.m. Największą zawartość Ca, K, Mn i Fe stwierdzono w osadach pobranych z przekroju 3, a najmniejszą w osadach z przekroju 1 (tab. 3). Jedynie dla magnezu wykazano inną zależność, najwięcej tego pierwiastka oznaczono w osadach z przekroju 1, mniejszą z przekroju 3, a najmniejszą w strefie środkowej - przekroju 2 (tab. 3). Pod względem ilościowym analizowane pierwiastki tworzyły następujący szereg: Ca > Fe > N > P > Mg > Mn > P. Ponadto największym zróżnicowaniem zawartości w osadach dennych charakteryzował się fosfor (V = 68%), a najmniejszym żelazo (V = 25%).

Tabela 3

Średnia w przekroju zawartość pierwiastków w osadach dennych

Table 3

The average content of elements in cross-section in the bottom sediments

Przekrój Cross-section	Ca	Mg	K	P	Mn	Fe
	[g · kg <sup>-1</sup> s.m. (d.m.)]					
1	36,11	0,62	0,20	0,56	0,36	14,54
2 (5)	30,94	0,32	0,15	0,35	0,26	11,30
3 (8)	40,57	0,49	0,27	1,21	0,62	18,92
Średnia ±SD Average ±SD	35,90 ±5,63	0,48 ±0,15	0,21±0,06	0,70±0,48	0,41±0,19	14,93±3,74
Zakres Range	27,64÷46,08	0,23÷0,80	0,11÷0,33	0,25÷1,93	0,23÷0,90	8,95÷22,75
V%	16	32	28	68	47	25

Interesującym uzupełnieniem powyższych danych są obliczone współczynniki korelacji między badaniami parametrami osadów dennych (tab. 4). Statystyczna analiza

wykazała wysokie współczynniki korelacji między poszczególnymi parametrami badanych osadów.

Tabela 4  
Współczynniki korelacji pomiędzy zawartością pierwiastków, materią organiczną oraz pH w osadach dennych

Table 4  
The correlation coefficients between the content of elements, organic matter and pH in bottom sediment

Parametr	Ca	Mg	K	P	Mn	Fe	N	C	Materia org.
Mg	0,69**								
K	0,90***	0,55*							
P	0,80***	0,29	0,92***						
Mn	0,83***	0,34	0,93***	0,90***					
Fe	0,77***	0,44	0,87***	0,62***	0,91***				
N	0,69**	0,56*	0,60**	0,84**	0,65**	0,71***			
C	0,23	0,40	-0,08	-0,09	-0,06	0,01	0,39		
Materia org.	0,91***	0,71***	0,86***	0,84***	0,86***	0,84***	0,81***	0,25	
pH <sub>KCl</sub>	-0,61**	-0,37	-0,79***	-0,72***	-0,73***	-0,75***	-0,30	0,33	-0,60**

Istotne przy \*  $p \leq 0,05$ , \*\*  $p \leq 0,01$ , \*\*\*  $p \leq 0,001$

## Podsumowanie

Podsumowując, wykonane analizy uziarnienia metodą Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego wykazały, że w przekroju 1, a więc w osadzie znajdującym się najbliżej zapory, największy procentowy udział miała frakcja piaskowa (ok. 92%). W przypadku pozostałych przekrojów największy udział miała frakcja pylasta (prawie 60%). Analizując otrzymane wartości, stwierdzono, że w części wlotowej zbiornika (przekrój 3) był to utwór pylasty. W części środkowej zbiornika (przekrój 2) osady miały strukturę gliny, a największe średnice ziaren występowały w części przyzaporowej badanego obiektu (przekrój 1). Otrzymane wyniki świadczą o tym, że w zbiorniku nie zachodzi typowe zjawisko segregacji ziarnowej, z którym spotkano się, badając inne obiekty. Może to być spowodowane dużym wypłyceniem części wlotowej zbiornika, zarośnięciem roślinnością wodną oraz brakiem przygotowania czaszy, polegającym na nieusunięciu roślinności, w tym pni i korzeni drzew oraz krzewów. Częste utrzymywanie się niskich stanów wody powoduje zatrzymanie dostarczanego rumowiska przed wlotem do zbiornika. Sytuacja się zmienia podczas dużych wezbrań, kiedy to fala powodziowa wnosi w dalsze strefy zbiornika grubszy materiał denny, unosząc równocześnie drobne frakcje mineralne. Utwory piaszczyste w strefie przy zaporowej mogą stanowić również produkty abrazji (brzegi stanowią piaszczyste plaże) oraz utwory rodzime wyścielające dolinę rzeki Czarna Staszowska. Analizując zawartość części organicznych badanych osadów, we wszystkich próbkach przekraczały one wartość 5%, ale mieściły się w przedziale do 20%, dlatego można zakwalifikować je do osadów mineralno-organicznych. Jak podają Dąbkowski i Pawła-Zawrzykraj [16], takie zawartości substancji organicznych różnicują zawartość oznaczonych składników chemicznych, takich jak: wapń, magnez, fosfor czy azot ogólny. Występujące zawartości części organicznych dostarczane są do zbiornika z powierzchni całej zlewni, a przede wszystkim z lasów porastających brzeg prawy. Zawartość materii organicznej w osadzie zbiornika Chańcza była większa od określonej dla innych obiektów

zbiornikowych (Zesławice, Cierpisz, Wilcza Wola, Krempna, Besko) [5, 6], a także niektórych stawów rybnych [4]. Analizując zawartość pierwiastków, stwierdzono największą ich zawartość w próbkach, które charakteryzowały się największą zawartością materii organicznej. Otrzymaną zależność potwierdzają istotnie dodatnie współczynniki korelacji pomiędzy zawartością materii organicznej i analizowanymi pierwiastkami w badanych osadach dennych.

### Literatura

- [1] Aleksander-Kwaterniak U. Rozmieszczenie metali śladowych w rdzeniach osadów wybranych rzek Polski. Kraków: Wyd AGH; 2007; 114.
- [2] WIOŚ Kielce; 2009. <http://kielce.pios.gov.pl/raporty/rocz/2009/raport%202009.pdf>
- [3] PN-88/B-0448.
- [4] Madeyski M. Zesz Nauk AR Kraków. 1998;236, ser. Rozprawy:94.
- [5] Tarnawski M.: Charakterystyka osadów dennych w niektórych małych zbiornikach wodnych. Rozprawa doktorska, Kraków: AR; 2003, s. 160.
- [6] Madeyski M, Tarnawski M. Infrastrukt Ekol Terenów Wiejsk. 2007;4(1):101-110.
- [7] Meyers PA. Org Geochem. 1997;27(5/6):13-250.
- [8] Trojanowska J, i in. Słupskie Prace Mat-Przyr. 1993;9b:261-291.
- [9] Trojanowska J, Antonowicz J. Słupskie Prace Biol. 2005;2:123-127.
- [10] Herczeg AL, Smith AK, Dighton JC. Appl Geochem. 2001;16:73-84.
- [11] Januszkiewicz T. Arch Hydrobiol. 1980;26:475-493.
- [12] WIOŚ Kraków; 2003. <http://www.krakow.pios.gov.pl/access/dostep03/zbior03.pdf>.
- [13] Sobczyński T, Zerbe J, Elbanowska H, Sajewska K, Siepak J. Ekol i Tech. 1996;5(7):17-22.
- [14] Cieślęwicz J. Parametry jakościowe kwasów huminowych osadów dennych jezior o zróżnicowanym zagospodarowaniu zlewni. Praca doktorska. ATR w Bydgoszczy; 1999; 134.
- [15] Jasiewicz C, Baran A. J Elementol. 2006;11(3):367-377.
- [16] Dąbkowski SL, Pawła-Zawrzykraj A. Woda - Środowisko - Obszary Wiejskie. 2003;3(6):141-148.

## ASSESSMENT OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE BOTTOM SEDIMENTS CHAŃCZA RESERVOIR

<sup>1</sup>Department of Hydraulic Engineering and Geotechnics, University of Agriculture in Krakow

<sup>2</sup>Department of Agricultural and Environmental Chemistry, University of Agriculture in Krakow

**Abstract:** The research aimed at an assessment of selected physical and chemical properties of bottom sediments with the reservoir Chańcza located on the river Chańcza Staszowska (Świętokrzyskie province). The air-dry material was determined granulometric composition, pH, the contents of carbonates, organic matter, organic carbon, total nitrogen and total content of selected elements (P, Ca, K, Mg, Mn and Fe).

**Keywords:** bottom sediment, reservoir, physical and chemical properties

